

# Química Enginyeria de l'Automoció: Exercicis

Jordi Villà i Freixa (jordi.villa@uvic.cat)

Curs 2024-2025

(darrera actualització: 14 de març de 2025)

## Índex

<b>1 Els gasos i el seu comportament</b>	<b>2</b>
<b>2 Combustió</b>	<b>24</b>
<b>3 Piles i bateries</b>	<b>41</b>

## 1 Els gasos i el seu comportament

### Exercici 1. Pressió pneumàtics

Un conductor comprova la pressió dels pneumàtics pel matí aviat, quan la temperatura és de  $15^{\circ}\text{C}$ , i és de  $1,3 \times 10^5 \text{ Pa}$ . Al migdia la temperatura és 15 graus més elevada. Quina és la pressió dels pneumàtics ara?

### Resposta

Les dades són:

- Pressió inicial:  $P_1 = 1,3 \times 10^5 \text{ Pa}$
- Temperatura inicial:  $T_1 = 15^{\circ}\text{C} = 288 \text{ K}$
- Temperatura final:  $T_2 = 30^{\circ}\text{C} = 303 \text{ K}$
- Suposem que el volum dels pneumàtics es manté constant.

Com que el volum no canvia, podem utilitzar la llei de Gay-Lussac per determinar la pressió final:

$$\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2}$$

Aïllant  $P_2$ :

$$P_2 = P_1 \times \frac{T_2}{T_1} = (1,3 \times 10^5 \text{ Pa}) \times \frac{303 \text{ K}}{288 \text{ K}} = (1,3 \times 10^5 \text{ Pa}) \times 1.0521 = 1,37 \times 10^5 \text{ Pa}$$

### Exercici 2.

Dalt de l'Everest, la pressió atmosfèrica és de  $0,33 \text{ atm}$  i la temperatura de  $50$  sota zero. Quina és la densitat de l'aire si en CN és de  $1.29 \text{ g dm}^{-3}$ ?

**Resposta**

Sabem que la densitat de l'aire en condicions normals (CN) és:

$$\rho_{\text{CN}} = 1,29 \text{ g dm}^{-3}$$

Les condicions a dalt de l'Everest són:

- Pressió atmosfèrica:  $P = 0,33 \text{ atm}$
- Temperatura:  $T = -50^\circ\text{C} = 223 \text{ K}$
- Condicions normals (CN):
  - Pressió normal:  $P_{\text{CN}} = 1 \text{ atm}$
  - Temperatura normal:  $T_{\text{CN}} = 273 \text{ K}$

Sabem que la densitat d'un gas està relacionada amb la pressió i la temperatura segons l'expressió:

$$\frac{\rho}{\rho_{\text{CN}}} = \frac{P}{P_{\text{CN}}} \times \frac{T_{\text{CN}}}{T}$$

Aïllant  $\rho$ :

$$\rho = \rho_{\text{CN}} \times \frac{P}{P_{\text{CN}}} \times \frac{T_{\text{CN}}}{T}$$

Substituïm els valors donats:

$$\rho = (1,29 \text{ g dm}^{-3}) \times \frac{0,33 \text{ atm}}{1 \text{ atm}} \times \frac{273 \text{ K}}{223 \text{ K}} = 0,52 \text{ g dm}^{-3}$$

**Exercici 3. Gas ideal en CN**

Calcular el volum molar d'un gas ideal a condicions normals (1 atm i  $0^\circ\text{C}$ ).

**Resposta**

Les condicions normals (CN) per a un gas ideal són:

- Pressió:  $P = 1 \text{ atm}$
- Temperatura:  $T = 0^\circ\text{C} = 273,15 \text{ K}$
- Constant dels gasos:  $R = 0,0821 \text{ L atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

L'equació dels gasos ideals és:

$$PV = nRT$$

Aillem el volum molar  $V_m$ , considerant  $n = 1 \text{ mol}$ :

$$V_m = \frac{RT}{P}$$

Substituïm les dades:

$$V_m = \frac{(0,0821 \text{ L atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \times (273,15 \text{ K})}{1 \text{ atm}} \approx 22,4 \text{ L mol}^{-1}$$

**Exercici 4.**

Quant gas hi ha en una mostra de volum  $0,5 \text{ dm}^3$ , a  $80^\circ\text{C}$  i  $800 \text{ Torr}$  de pressió?

**Exercici 5.**

Pots calcular el volum ocupat per molècula en un gas ideal a CN?. Es troben dues molècules molt freqüentment en un gas a baixa pressió?

**Exercici 6.**

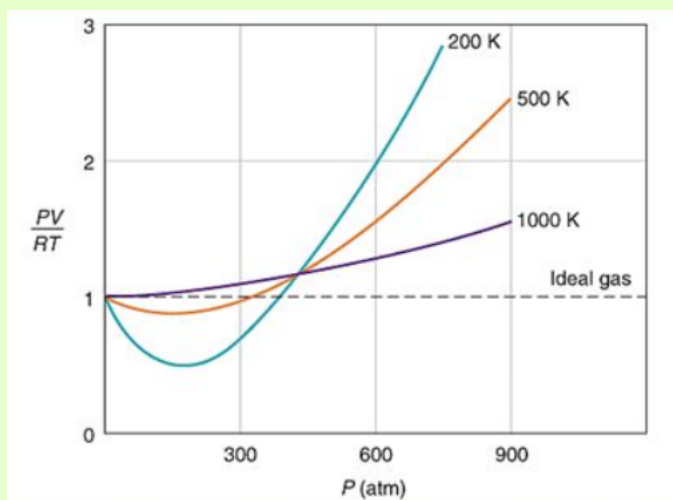
Si a CN la densitat d'un gas ideal és de  $2,62 \text{ g dm}^{-3}$ , quina és la seva massa molar? i quina densitat tindrà a  $300 \text{ K}$  i  $2,4 \times 10^5 \text{ Pa}$   $2.4 \times 10^5 \text{ Pa}$ ?

**Exercici 7.**

Quant gas hi ha en una mostra de volum  $0.5 \text{ dm}^3$ , a  $80$  graus Celsius i  $800$  Torr de pressió?.

**Exercici 8.**

Què passa segons l'Equació de van der Waals si la pressió es fa propera a zero o bé la temperatura es fa molt gran per a un gas real? La figura mostra el factor de compressibilitat per a un mateix gas a diferents temperatures

**Exercici 9. Comparativa TCG per a  $\text{H}_2$  i He**

Es prepara una mescla de gasos d'hidrogen ( $\text{H}_2$ ) i heli (He) tal que les molècules de cada gas produeixin el mateix nombre de col·lisions amb la paret per unitat de temps. Determinem quin gas té la concentració més alta.

**Resposta****Consideració com a gasos ideals**

L'energia cinètica translacional d'un mol de gas és

$$\langle E_c \rangle = N_0 \frac{m \langle c^2 \rangle}{2} = \frac{3}{2} RT$$

on  $M = N_0 m$  és la massa molecular del gas en  $\text{kg mol}^{-1}$ .

Per tant, la velocitat quadràtica mitjana és:

$$c_{\text{rms}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} \quad (1)$$

Com que la taxa de col·lisions amb la paret és proporcional a  $nv_{\text{rms}}$ , imposem la condició d'igualtat:

$$n_{\text{H}_2} \cdot \sqrt{\frac{3RT}{M_{\text{H}_2}}} = n_{\text{He}} \cdot \sqrt{\frac{3RT}{M_{\text{He}}}} \quad (2)$$

A l'Eq. 2 hem usat que el nombre de col·lisions és proporcional al producte del nombre de molècules per la velocitat promig a la que es mouen. Per a entendre-ho, imaginem un cas simple de tres pilotes que es mouen a 10 m/s en línia recta i fan rebots entre dues parets d'una habitació. Si l'habitació fa 10 metres de llarg, en 10 segons cada pilota haurà tocat les parets 10 cops. Per tant, el nombre de xocs haurà estat 30. Si enlloc de 3 pilotes en tinguéssim 10 que es mouen a 3 metres per segon, haurien tocat les parets també 30 cops (cada pilota, en 10 segons, hauria recorregut 30 metres, i per tant hauria xocat 3 cops contra les parets; com que tenim 10 pilotes, el nombre total de xocs és 30).

Substituint masses moleculars  $M_{\text{H}_2} = 2 \text{ g/mol}$  i  $M_{\text{He}} = 4 \text{ g/mol}$  a l'Eq. 2:

$$n_{\text{H}_2} \cdot \sqrt{\frac{1}{2}} = n_{\text{He}} \cdot \sqrt{\frac{1}{4}} \quad (3)$$

$$n_{\text{H}_2} \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} = n_{\text{He}} \cdot \frac{1}{2} \quad (4)$$

Resolent per  $n_{\text{H}_2}$ :

$$n_{\text{H}_2} = \frac{n_{\text{He}}}{\sqrt{2}} \quad (5)$$

Per tant, la concentració de  $\text{H}_2$  ha de ser més baixa que la de He. És a dir, si volem igualar les vegades que xoquen contra les parets d'un volum les molècules d'He i d' $\text{H}_2$ , hem de plantejar l'expressió d'igualtat de l'Eq. 2 on la partícula amb més massa, pel fet d'anar més lenta, necessitarà més partícules en moviment, és a dir, més concentració.

### Consideració com a gasos no ideals

Si considerem gasos reals, hem de corregir la velocitat mitjana tenint en compte el factor de compressibilitat  $Z$ :

$$v_{\text{rms}} = \sqrt{\frac{3ZRT}{M}} \quad (6)$$

Ara, l'Eq. 2 es transforma en:

$$n_{\text{H}_2} \cdot \sqrt{\frac{3Z_{\text{H}_2}RT}{M_{\text{H}_2}}} = n_{\text{He}} \cdot \sqrt{\frac{3Z_{\text{He}}RT}{M_{\text{He}}}}$$

d'on

$$\frac{n_{\text{H}_2}}{n_{\text{He}}} = \sqrt{\frac{\frac{3Z_{\text{He}}RT}{M_{\text{He}}}}{\frac{3Z_{\text{H}_2}RT}{M_{\text{H}_2}}}} = \sqrt{\frac{Z_{\text{He}}M_{\text{H}_2}}{Z_{\text{H}_2}M_{\text{He}}}}$$

A pressions altes,  $Z_{\text{H}_2} > Z_{\text{He}}$  per les interaccions intermoleculars més fortes d'hidrogen (veure la Fig. ?? del tema 1), la qual cosa encara reforça més la diferència entre les concentracions de les dues espècies químiques.

### Exercici 10. Pressions parcials aire

La composició percentual, en massa, de l'aire sec al nivell del mar és, aproximadament,  $\text{N}_2/\text{O}_2/\text{Ar}=75.5/23.2/1.3$ . Quina és la pressió parcial de cada component quan la pressió total és 1.20 atm?

**Resposta**

En 100gr d'aire tindrem 75.5, 23.2 i 1.3 gr de N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> i Ar, respectivament. Podem calcular la seva fracció molar calculant el número de mols de cadascun i dividint pel total. Després, només cal multiplicar per la pressió corresponent i sabrem la pressió parcial de cada component:

$$n_{\text{N}_2} = 75.5g \cdot \frac{1\text{mol}}{28.02g} = 2.69\text{mol}$$

$$n_{\text{O}_2} = 23.2g \cdot \frac{1\text{mol}}{32.00g} = 0.725\text{mol}$$

$$n_{\text{Ar}} = 1.3g \cdot \frac{1\text{mol}}{39.95g} = 0.033\text{mol}$$

	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	Ar
Fracció molar	0.780	0.210	0.0096
Pressió parcial (nivell del mar)/atm	0.780	0.210	0.0096
Pressió parcial ( $P_T = 1.20\text{atm}$ )/atm	0.936	0.252	0.012

**Exercici 11. Fracció metà en una mescla**

Una barreja de metà CH<sub>4</sub> i d'acetilè C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> ocupava un cert volum a una pressió total de 63 mmHg. La mostra es va cremar a CO<sub>2</sub> i H<sub>2</sub>O. Se'n va recollir el CO<sub>2</sub> en el mateix volum inicial i la mateixa temperatura inicial, i es va veure que la seva pressió era de 96 mmHg. Quina era la fracció de metà a la mescla de gasos inicials?

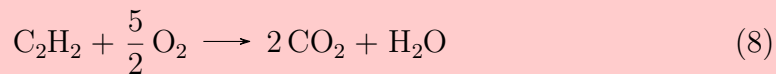
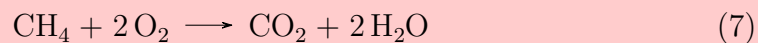
**Resposta****OPCIÓ 1:**

Definim  $x$  com la fracció molar de metà (CH<sub>4</sub>) i  $y$  com la fracció molar d'acetilè (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>):

$$x + y = 1$$



Les reaccions de combustió són:



on veiem que 1 mol de  $\text{CH}_4$  produeix 1 mol de  $\text{CO}_2$  i que 1 mol de  $\text{C}_2\text{H}_2$  produeix 2 mols de  $\text{CO}_2$ . Si tenim un nombre total de mols  $n$ , llavors:

- Mols de metà:  $xn$
- Mols d'acetilè:  $yn$

Els mols de  $\text{CO}_2$  formats són:

$$n_{\text{CO}_2} = xn + 2yn$$

Com que el volum i la temperatura es mantenen constants, segons la llei dels gasos ideals la pressió és directament proporcional als mols:

$$P_{\text{CO}_2} = (xn + 2yn) \cdot \frac{P_{\text{total}}}{n}$$

Substituint els valors donats:

$$96 = (x + 2y) \cdot 63$$

d'on

$$x + 2y = \frac{32}{21}$$

Ara ja podem resoldre el sistema:

$$x + y = 1 \quad (9)$$

$$x + 2y = \frac{32}{21} \quad (10)$$

i obtenim

$$x = 1 - \frac{11}{21} = \frac{10}{21}$$

Per tant, la fracció de metà en la mescla inicial és:

$$\frac{10}{21} \approx 0.476 \quad \text{o} \quad 47.6\%$$

### OPCIÓ 2:

Definim les pressions parcials inicials com  $P_{\text{CH}_4}^i = x$  i  $P_{\text{C}_2\text{H}_2}^i = y$ . Segons les Equacions 7 i 8, les pressions finals seran  $P_{\text{CH}_4}^f = x$  i  $P_{\text{C}_2\text{H}_2}^f = 2y$ . Sabent que la pressió total inicial és 63 mmHg i que la final és 96 mmHg, obtenim el sistema:

$$\begin{cases} x + y = 63 \\ x + 2y = 96 \end{cases}$$

Solucionant-lo, obtenim que  $x = 30$  mmHg i  $y = 33$  mmHg que impliquen fraccions molars inicial de  $\chi_{\text{CH}_4}^i = 30/63 = 0.476$  i  $\chi_{\text{C}_2\text{H}_2}^i = 33/63 = 0.523$ .

Notar que usar la llei dels gasos ideals i, per tant, observar que podem treballar indistintament amb nombre de mols o pressions parcials sempre que la reacció involcri gasos, simplifica la resolució de l'exercici.

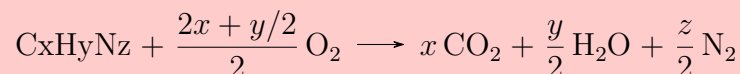
### Exercici 12. Fòrmula molecular d'un compost gasós

Un compost gasós que se sap que conté només carboni, hidrogen i nitrogen es barreja amb el volum d'oxigen exactament necessari per a la seva combustió completa a  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  i  $\text{N}_2$ . La combustió de 9 volums de la mescla gasosa produeix 4 volums de  $\text{CO}_2$ , 6 volums de vapor d'aigua i 2 volums de  $\text{N}_2$ , tots a la mateixa temperatura i pressió.

Quants volums d'oxigen es necessiten per a la combustió? Quina és la fórmula molecular del compost?

**Resposta**

Sigui la fórmula molecular del compost gasós,  $C_xH_yN_z$ . La seva combustió completa segueix l'equació general:

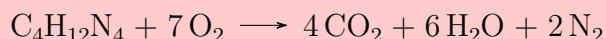


Sabem que la combustió de 9 volums de la mescla gasosa produeix:

- 4 volums de  $CO_2 \Rightarrow x = 4$ .
- 6 volums de  $H_2O \Rightarrow y = 12$  (perquè cada mol d'aigua conté 2 àtoms d'hidrogen).
- 2 volums de  $N_2 \Rightarrow z = 4$  (perquè cada mol de  $N_2$  prové de 2 àtoms de nitrogen).

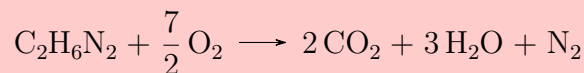
Dividint tots els valors pel més petit, obtenim la fórmula empírica del compost:  $[C_1H_3N_1]_n$ . Realment no sabem si és  $C_1H_3N_1$ ,  $C_2H_6N_2$ ,  $C_4H_{12}N_4$ , etc. Per tal de determinar-ho, mirem quina de les fórmules moleculars compleix les restriccions del nombre de volums inicials i finals.

- Suposem que la molècula sigui  $C_4H_{12}N_4$ . En aquest cas, la reacció de combustió és:



que, si agafem els coeficients directament com a nombre de volums ens diu que de 8 volums a reactius es generen 12 volums a productes. Per tant, aquesta opció no compleix les restriccions.

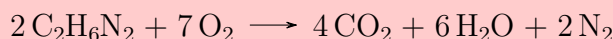
- Suposem que sigui  $C_2H_6N_2$ . En aquest cas, la reacció seria:



En aquest cas, el nombre de mols a esquerra i dreta és, respectivament, 4.5 i 6 que sí compleixen la proporció de volums donada en l'enunciat.

Per tant, la fórmula molecular del compost és  $\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_2$ .

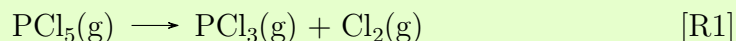
Per tal que el nombre de volums de productes sigui 12, com ens demana l'enunciat, hem de multiplicar per 2 tota l'expressió i així trobem els volums que hem de tenir d'oxigen:



És a dir, que per obtenir 12 volums de productes a partir de 9 de reactius, la proporció compost:oxigen ha de ser 2:7. Necessitem, doncs, 7 volums d'oxigen i 2 de compost per fer la reacció amb les dades donades.

### Exercici 13. Pressió parcial $\text{PCl}_5$ en una mescla (adaptat de [4])

Una mostra de  $\text{PCl}_5$ , que pesa 2,69 g, es va col·locar en un flascó d'1,00 L i es va evaporar completament a una temperatura de  $250^\circ\text{C}$ . La pressió observada a aquesta temperatura va ser 1,00 atm. Existeix la possibilitat que una part del  $\text{PCl}_5$  s'hagi dissociat d'acord amb l'equació:



Quines són les pressions parcials del  $\text{PCl}_5$ ,  $\text{PCl}_3$  i  $\text{Cl}_2$  en aquestes condicions experimentals?

### Resposta

La solució d'aquest problema implica diverses etapes. Per determinar si s'ha dissociat una part del  $\text{PCl}_5$ , calculem primerament la pressió que s'hauria observat si no s'hagués dissociat el  $\text{PCl}_5$ . Això es pot calcular a partir del nombre de mols de  $\text{PCl}_5$  utilitzats, juntament amb el volum i la temperatura del flascó. Com que el pes molecular del  $\text{PCl}_5$  és  $208 \text{ g mol}^{-1}$ , el nombre de mols de  $\text{PCl}_5$  inicialment presents en el flascó és:

$$n = 2,69 \text{ g} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{208 \text{ g}} = 0.0129 \text{ mol}.$$

La pressió corresponent a aquest nombre de mols seria:

$$P = \frac{nRT}{V} = \frac{(0.0129 \text{ mol})(0.082 \text{ L atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(523,15 \text{ K})}{1,00 \text{ L}} = 0,553 \text{ atm.}$$

Com que la pressió observada és superior a aquesta, s'ha de produir certa dissociació del  $\text{PCl}_5$ . Aplicant la llei de les pressions parcials, podem escriure:

$$P_{\text{PCl}_5} + P_{\text{PCl}_3} + P_{\text{Cl}_2} = P_t = 1,00 \text{ atm.} \quad (11)$$

Ara observem que:

Atès que es produeix un mol de  $\text{PCl}_3$  i un mol de  $\text{Cl}_2$  per cada mol de  $\text{PCl}_5$  dissociat,

$$P_{\text{Cl}_2} = P_{\text{PCl}_3}, \quad P_{\text{PCl}_5} = 0,553 \text{ atm} - P_{\text{Cl}_2}.$$

i podem reescriure l'Equació 11 com:

$$0,553 \text{ atm} - P_{\text{Cl}_2} + P_{\text{Cl}_2} + P_{\text{Cl}_2} = 1,00 \text{ atm.}$$

Resolent, obtenim:

$$P_{\text{Cl}_2} = 0,447 \text{ atm,}$$

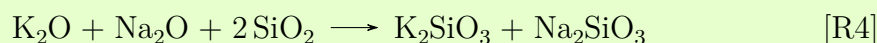
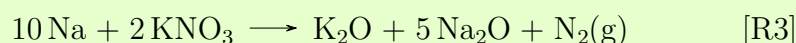
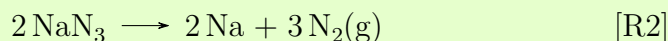
i

$$P_{\text{PCl}_3} = 0,447 \text{ atm,} \quad P_{\text{PCl}_5} = 0,106 \text{ atm.}$$

#### Exercici 14. Airbag (adaptat de [1])

Els coixins de seguretat (*airbag*) dels cotxes s'inflen mitjançant una sèrie de

reaccions químiques ràpides que produeixen gas en menys de 0,04 s. En les seves primeres versions, la reacció es basava en la descomposició de  $\text{NaN}_3$  (extremadament tòxic), seguida de dues reaccions addicionals per neutralitzar els subproductes perillosos. Les equacions químiques d'aquest procés són:



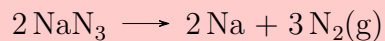
Un coixí de seguretat de conductor té un volum aproximat de 65 L i la pressió final dins del coixí és de 1,35 atm. La temperatura dins del coixí just després de la reacció és 300 °C (573 K). Suposem que s'utilitzen 65 g de  $\text{NaN}_3$ .

1. Quina quantitat de nitrogen gas ( $\text{N}_2$ ) es genera en mols només en la primera reacció?
2. Quin volum ocuparà aquest gas dins del coixí de seguretat segons la llei dels gasos ideals? És suficient aquest volum per inflar completament el coixí de seguretat?
3. Si considerem també la segona reacció, que genera més nitrogen gas, com afectaria això el volum total de gas produït?
4. Quan el gas s'expandeix a l'exterior a través dels orificis del coixí, la seva pressió baixa de 1,35 atm a 1,00 atm. Quin percentatge de reducció de temperatura es produeix durant aquesta expansió?

## Resposta

1. La quantitat de nitrogen gas ( $\text{N}_2$ ) generada a R2 ve donada per la

descomposició de  $\text{NaN}_3$ :



Primer, calculem el nombre de mols de  $\text{NaN}_3$  disponibles:

$$n_{\text{NaN}_3} = \frac{65 \text{ g NaN}_3}{65,019 \text{ g mol}^{-1} \text{NaN}_3} = 1,00 \text{ mol NaN}_3 \quad (12)$$

De l'estequiometria de la reacció, per cada 2 mol de  $\text{NaN}_3$ , es formen 3 mol de  $\text{N}_2$ :

$$n_{\text{N}_2} = 1,00 \text{ mol NaN}_3 \times \frac{3}{2} = 1,50 \text{ mol N}_2 \quad (13)$$

2. Per a calcular el volum ocupat pel gas, segons la llei dels gasos ideals:

$$V = \frac{nRT}{P} \quad (14)$$

on:

- $n = 1,50 \text{ mol}$
- $R = 0,0821 \text{ L atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
- $T = 573 \text{ K}$
- $P = 1,35 \text{ atm}$

$$V = \frac{1,50 \text{ mol} \times 0,0821 \text{ L atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 573 \text{ K}}{1,35 \text{ atm}} = 52,3 \text{ L} \quad (15)$$

El volum necessari per inflar el coixí de seguretat és d'uns 65 L. Atès que només la primera reacció genera 52,3 L, sembla que no és suficient. No obstant això, la segona reacció també genera gas  $\text{N}_2$ , augmentant el volum total.

3. Calculem ara la contribució de la reacció R3. Cada 10 mol de Na reacciona per produir 1 mol de  $N_2$ . És fàcil veure que 1 mol de  $NaN_3$  a la primera reacció va generar 1,00 mol de Na. Per tant, la segona reacció produeix:

$$n_{N_2,2} = 1,00 \text{ mol Na} \times \frac{1}{10} = 0,10 \text{ mol } N_2 \quad (16)$$

Afegint aquest nitrogen al total:

$$n_{N_2,\text{total}} = 1,50 \text{ mol} + 0,10 \text{ mol} = 1,60 \text{ mol} \quad (17)$$

El nou volum total serà:

$$V_{\text{total}} = \frac{1,60 \text{ mol} \times 0,0821 \text{ L atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 573 \text{ K}}{1,35 \text{ atm}} = 55,7 \text{ L} \quad (18)$$

Aquest volum segueix estant per sota del mínim requerit (65 L), però cal recordar que les reaccions són fortament exotèrmiques, la qual cosa elevarà la temperatura i, en conseqüència, augmentarà el volum de gas.

4. Refredament del gas en expandir-se fora del coixí:

Segons la llei de Gay-Lussac:

$$\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2} \quad (19)$$

On:

- $P_1 = 1,35 \text{ atm}$ ,  $T_1 = 573 \text{ K}$
- $P_2 = 1,00 \text{ atm}$ ,  $T_2$  és la temperatura final

$$T_2 = T_1 \times \frac{P_2}{P_1} = 573 \text{ K} \times \frac{1,00 \text{ atm}}{1,35 \text{ atm}} = 424 \text{ K} \quad (20)$$

El percentatge de reducció de temperatura és:

$$\frac{T_1 - T_2}{T_1} \times 100 = \frac{573 \text{ K} - 424 \text{ K}}{573 \text{ K}} \times 100 = 25.9\% \quad (21)$$



Així, la temperatura del gas disminueix aproximadament un 26 % quan s'expandeix fora del coixí de seguretat, ajudant a evitar cremades als passatgers.

**Exercici 15. Relació  $\frac{C_P}{C_V}$** 

Perquè hi ha diferències entre els quocients de capacitat calorífica ( $C_P/C_V$ ) de gasos monoatòmics respecte els diatòmics? (Adona't que si un gas monoatòmic ideal, pel fet d'estar només augmentant la seva energia cinètica translacional té una  $C_V = \frac{3}{2}R$ , es pot entendre que per a cada component (eix) necessita  $\frac{1}{2}R$ )

**Resposta**

Els quocients de la capacitat calorífica dels gasos diatòmics són molt menors que 1,67, i hem d'esbrinar la raó d'aquestes desviacions.

Primerament, notem que  $C_V$ , la capacitat calorífica deguda al moviment de translació de les molècules, és igual a  $\frac{3}{2}R$ , i que hi ha tres components independents de velocitat associats amb el moviment de translació. Per tant, podem inferir que cadascun dels tres moviments de translació independents contribueix amb  $\frac{1}{2}R$  a la capacitat calorífica molar. Sobre aquesta base, podríem esperar que, si algun altre tipus de moviment fos accessible a les molècules de gas, hi hauria més contribucions a la capacitat molar i aquestes entrarien en unitats de  $\frac{1}{2}R$ .

A més de tenir els tres moviments de translació, una molècula diatòmica pot rotar al voltant del seu centre de massa segons dos modes mútuament perpendiculars i independents. Assignant  $\frac{1}{2}R$  com la contribució de cadascun d'aquests moviments a la capacitat calorífica, tenim:

$$C_V = \underbrace{\frac{3}{2}R}_{\text{traslació}} + \underbrace{\frac{1}{2}R + \frac{1}{2}R}_{\text{rotació}} = \frac{5}{2}R,$$

$$C_P = C_V + R = \frac{7}{2}R,$$

$$\frac{C_P}{C_V} = \frac{\frac{7}{2}R}{\frac{5}{2}R} = \frac{7}{5} = 1,40.$$

**Exercici 16.**

Qui es mou més ràpid, una molècula d'oxigen o una de nitrogen en dues mostres d'aquests gasos a la mateixa temperatura? Pots explicar perquè la pressió és independent de la natura de les molècules?

**Exercici 17.**

Calcula la velocitat mitjana de les molècules d'hidrògen a 25°C.

**Resposta**

La velocitat mitjana de les molècules d'un gas es pot calcular a partir de la distribució de Maxwell-Boltzmann. Utilitzant la distribució de Maxwell com a distribució de probabilitats, es pot determinar la velocitat mitjana molecular en una mostra de gasos:

$$\langle v \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} v f(v) dv$$

Substituint la funció de distribució de Maxwell-Boltzmann:

$$\langle v \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} v \cdot 4\pi \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} v^2 \exp \left( -\frac{mv^2}{2k_B T} \right) dv$$

Aplicant la següent integral coneguda de les taules d'integrals:

$$\int_0^\infty x^{2n+1} e^{-ax^2} dx = \frac{n!}{2a^{n+1}}$$

i agafant  $n = 1$ , s'obté:

$$\langle v \rangle = 4\pi \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot \frac{1}{2} \left( \frac{m}{2k_B T} \right)^{-2}$$

Finalment, simplificant,

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}} \quad (22)$$

Substituint les dades a l'Eq. 22::

$$R = 8.314 \text{ J/mol} \cdot \text{K}, \quad T = 298 \text{ K}, \quad M = 2.016 \times 10^{-3} \text{ kg/mol} \quad (23)$$

$$v_{mitjana} = \sqrt{\frac{8 \times 8.314 \times 298}{\pi \times 2.016 \times 10^{-3}}} \quad (24)$$

$$v_{mitjana} \approx 1.57 \times 10^3 \text{ m/s} \quad (25)$$

### Exercici 18.

Considerant que no es comporta idealment, calcula la temperatura de 10 mol de monòxid de carboni (CO) sotmesos a una pressió de 5 kPa en un volum de 2 m<sup>3</sup>.

### Resposta

L'equació de Van der Waals per gasos reals és:

$$\left( P + \frac{n^2 a}{V^2} \right) (V - nb) = nRT$$

on  $a$  i  $b$  són constants que depenen de la naturalesa del gas. En el nostre cas:

- Nombre de mols:  $n = 10 \text{ mol}$
- Pressió:  $P = 5 \text{ kPa} \cdot \frac{1 \text{ atm}}{101,325 \text{ kPa}} = 0,0493 \text{ atm}$
- Volum:  $V = 2 \text{ m}^3 = 2000 \text{ L}$
- Constants de Van der Waals per CO:
  - $a = 1,4850 \text{ L}^2 \text{ atm mol}^{-2}$
  - $b = 0,03985 \text{ L mol}^{-1}$
- Constant dels gasos:  $R = 0,0821 \text{ L atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

Calculem el terme de correcció de la pressió:

$$P + \frac{an^2}{V^2} = 0,0493 + \frac{(1,4850)(10)^2}{(2000)^2} = 0,0493 \text{ atm}$$

Calculem el volum corregit:

$$V - nb = 2000 - (10 \times 0,03985) = 2000 - 0,3985 = 1999,6 \text{ L}$$

Es pot veure com l'efecte de la no idealitat en aquest gas és molt reduït. Substituïm a l'equació:

$$(0,0493)(1999,6) = (10)(0,0821)T$$

$$T = \frac{98,57}{0,821} = 120 \text{ K}$$

**Exercici 19. Comportament no ideal d'un gas**

Perquè  $\text{CO}_2$  i  $\text{O}_2$  tenen una desviació negativa respecte al comportament del gas ideal a pressions i temperatures moderades, mentre que l'He i el  $\text{H}_2$  presenten una desviació positiva en les mateixes condicions?

**Resposta**

Els gasos  $\text{CO}_2$  i  $\text{O}_2$  presenten una desviació negativa respecte al comportament ideal perquè tenen interaccions intermoleculars atractives significatives. Aquestes forces atractives fan que, a pressions i temperatures moderades, les molècules s'acostin més del que prediu l'equació del gas ideal, reduint així el volum efectiu i fent que el factor de compressibilitat  $z = \frac{PV}{RT}$  sigui menor que 1.

D'altra banda, els gasos com l'heli (He) i l'hidrogen ( $\text{H}_2$ ) presenten una desviació positiva perquè tenen interaccions intermoleculars molt febles i, a mesura que augmenta la pressió, dominen els efectes de repulsió a causa del volum finit de les molècules. Això fa que el gas ocupi un volum lleugerament superior al que prediu el model ideal, fent que  $z > 1$  en aquestes condicions.

**Exercici 20. Vaporització del clorur de mercuri (Parcial 1, 2024-2025)**

El mercuri (Hg) és un metall traça natural i àmpliament distribuït, però es considera un contaminant prioritari, especialment la seva forma orgànica, el metilmercuri (MMHg), a causa de l'exposició humana al MMHg mitjançant el consum de peix.

En un laboratori d'anàlisi, es vaporitzen, a 680 K, 2,96 g d'un compost que conté clor i mercuri en una ampolla tancada d'un litre on s'hi ha fet prèviament el buit, la pressió arriba als 458 mmHg.

1. Quin és el pes molecular del compost? (1 punt)
2. Quina és la fórmula molecular del compost? (1,5 punts)

(adaptat de [4])

**Resposta**

- Massa de  $[\text{Hg}_x\text{Cl}_y]_n$  evaporada:  $m = 2,96 \text{ g}$
- Volum de l'ampolla:  $V = 1 \text{ L}$
- Temperatura:  $T = 680 \text{ K}$
- Pressió:  $P = 458 \text{ mmHg}$

Convertim la pressió a atmosferes:

$$P = 458 \text{ mmHg} \times \frac{1 \text{ atm}}{760 \text{ mmHg}} = 0,603 \text{ atm}$$

Utilitzem l'equació dels gasos ideals:

$$PV = nRT$$

On  $R = 0,0821 \text{ L atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ . Aïllem  $n$ :

$$n = \frac{PV}{RT} = \frac{(0,603 \text{ atm})(1 \text{ L})}{(0,0821 \text{ L} \cdot \text{atm/mol/K})(680 \text{ K})} = 0,0108 \text{ mol de } [\text{Hg}_x\text{Cl}_y]_n$$

El pes molecular es determina a partir del nombre de mols i de la massa:

$$M = \frac{m}{n} = \frac{2,96 \text{ g}}{0,0108 \text{ mol}} = 273,7 \text{ g mol}^{-1}$$

tenint en compte els pesos atòmics:

Element	Pes atòmic ( $\text{g mol}^{-1}$ )
Hg	200.6
Cl	35.45

veiem que l'única opció és que **la molècula tingui la fórmula  $\text{HgCl}_2$** :

$$M_{\text{HgCl}_2} = 200,6 \text{ g mol}^{-1} + 2 \cdot 35,45 \text{ g mol}^{-1} = 271,5 \text{ g mol}^{-1}$$

Les diferències entre la massa molecular calculada i la obtinguda a través de l'experiment es poden associar a errades en les mesures, a la no idealitat del gas, etc.

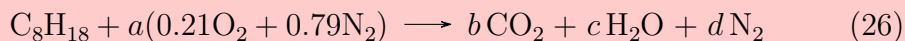
## 2 Combustió

### Exercici 21. Reacció de combustió de l'octà

Determina la reacció de combustió de l'octà en presència d'aire.

#### Resposta

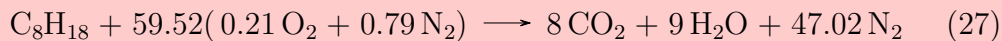
La base de càlcul és 1 mol de  $\text{C}_8\text{H}_{18}$ . Plantegem la reacció de combustió de 1 mol amb  $a$  mol d'aire:



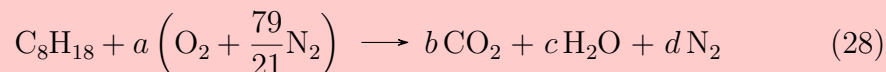
Els coeficients estequiomètrics  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $d$  es calculen mitjançant el balanç de les espècies atòmiques C, H, O i N:

- Balanç de C:  $8 = b \Rightarrow b = 8 \text{ mol CO}_2 / 1 \text{ mol C}_8\text{H}_{18}$
- Balanç de H:  $18 = 2c \Rightarrow c = 9 \text{ mol H}_2\text{O} / 1 \text{ mol C}_8\text{H}_{18}$
- Balanç de  $\text{O}_2$ :  $0.21a = b + \frac{c}{2} \Rightarrow a = 59,52 \text{ mol aire} / 1 \text{ mol C}_8\text{H}_{18}$
- Balanç de  $\text{N}_2$ :  $0.79a = d \Rightarrow d = 47,02 \text{ mol N}_2 / 1 \text{ mol C}_8\text{H}_{18}$

Així, la reacció teòrica de combustió és:



Un mètode alternatiu és plantejar la reacció de combustió en funció només de l'oxigen:



Els balanços es fan com segueix:

- Balanç de C:  $8 = b \Rightarrow b = 8 \text{ mol CO}_2 / 1 \text{ mol C}_8\text{H}_{18}$



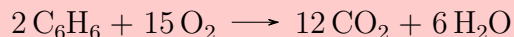
- Balanç de H:  $18 = 2c \Rightarrow c = 9 \text{ mol H}_2\text{O}/1 \text{ mol C}_8\text{H}_{18}$
- Balanç de O<sub>2</sub>:  $a = b + \frac{c}{2} \Rightarrow a = 12,5 \text{ mol O}_2/1 \text{ mol C}_8\text{H}_{18}$
- Balanç de N<sub>2</sub>:  $\frac{79}{21}a = d \Rightarrow d = 47,02 \text{ mol N}_2/1 \text{ mol C}_8\text{H}_{18}$

**Exercici 22. Combustió del benzè**

Si 8,20 g de C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> (benzè) es combinen amb oxigen en una reacció de combustió, quants grams d'H<sub>2</sub>O es produiran?

**Resposta**

Equació química equilibrada:



Massa molar de C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> = 6(12,01) + 6(1,008) = 78,11 g/mol

Massa molar d'H<sub>2</sub>O = 2(1,008) + 16,00 = 18,016 g/mol

$$8,20 \text{ g C}_6\text{H}_6 \times \frac{1 \text{ mol C}_6\text{H}_6}{78,11 \text{ g C}_6\text{H}_6} \times \frac{6 \text{ mols H}_2\text{O}}{2 \text{ mols C}_6\text{H}_6} \times \frac{18,016 \text{ g H}_2\text{O}}{1 \text{ mol H}_2\text{O}} = 5,68 \text{ g H}_2\text{O}$$

**Exercici 23. Fòrmula empírica d'un compost petroquímic**

Després de la combustió en excés d'oxigen, 12,501 g d'un compost petroquímic van produir 38,196 g de diòxid de carboni i 18,752 g d'aigua. Una anàlisi prèvia va determinar que el compost no conté oxigen. Estableix la seva fórmula empírica.

**Resposta**

Sabem que el compost només conté carboni i hidrogen. L'objectiu és determinar les masses d'aquests elements i trobar la seva relació molar.

Cada mol de  $\text{CO}_2$  conté 1 mol de carboni, per tant, utilitzem un factor de conversió:

$$\text{Massa molar de } \text{CO}_2 = 12,01 + 2(16,00) = 44,01 \text{ g/mol}$$

$$38,196 \text{ g } \text{CO}_2 \times \frac{1 \text{ mol } \text{CO}_2}{44,01 \text{ g } \text{CO}_2} \times \frac{1 \text{ mol } \text{C}}{1 \text{ mol } \text{CO}_2} \times \frac{12,01 \text{ g } \text{C}}{1 \text{ mol } \text{C}} = 10,426 \text{ g de } \text{C}$$

Cada mol de  $\text{H}_2\text{O}$  conté 2 mols d'hidrogen:

$$\text{Massa molar de } \text{H}_2\text{O} = 2(1,008) + 16,00 = 18,016 \text{ g/mol}$$

$$18,752 \text{ g } \text{H}_2\text{O} \times \frac{1 \text{ mol } \text{H}_2\text{O}}{18,016 \text{ g } \text{H}_2\text{O}} \times \frac{2 \text{ mols } \text{H}}{1 \text{ mol } \text{H}_2\text{O}} \times \frac{1,008 \text{ g } \text{H}}{1 \text{ mol } \text{H}} = 2,100 \text{ g de } \text{H}$$

$$\text{Massa total calculada} = 10,426 \text{ g C} + 2,100 \text{ g H} = 12,526 \text{ g}$$

Podem comprovar que el pes de C i H en els productes iguala el pes dels mateixos elements en els reactius. Com que el valor inicial és de 12,501 g, la diferència es deu a errors d'arrodoniment.

Ara ens interessa veure en quina proporció estan els mols de C i H en el compost inicial:

$$\frac{10,426 \text{ g C}}{12,01 \text{ g/mol}} = 0,868 \text{ mols C}$$

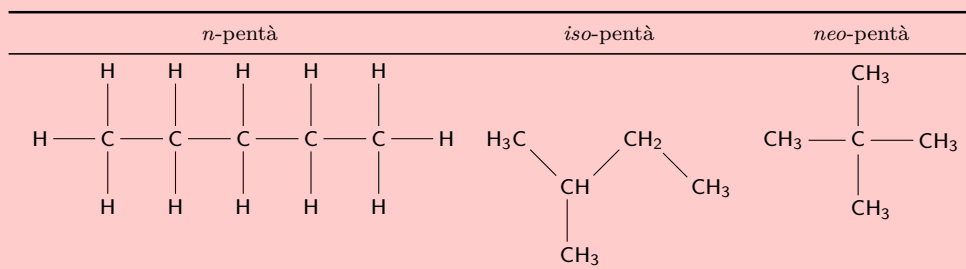
$$\frac{2,100 \text{ g H}}{1,008 \text{ g/mol}} = 2,083 \text{ mols H}$$

a partir d'aquests valors podem calcular la fórmula empírica, dividint per qualsevol dels dos i aleshores fent que els valors obtinguts siguin nombres enters:

$$\frac{0,868}{0,868} = 1$$

$$\frac{2,083}{0,868} = 2,4$$

Per obtenir nombres enters, multipliquem per 5, i obtenim la fórmula empírica del compost:  $C_5H_{12}$  (pentà). No sabem en quina forma es presentarà, però, el pentà de totes les mostrades a la taula:

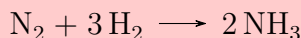
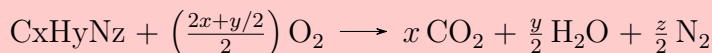


#### Exercici 24. Fórmula empírica d'un compost $C_xH_yN_z$

Durant l'anàlisi per combustió d'un compost desconegut que conté només carboni, hidrogen i nitrogen, es van mesurar 12,923 g de diòxid de carboni ( $CO_2$ ) i 6,608 g d'aigua ( $H_2O$ ). El tractament del nitrogen amb gas  $H_2$  va donar com a resultat 2,501 g d'amoníac ( $NH_3$ ). La combustió completa de 11,014 g del compost va necessitar 10,573 g d'oxigen ( $O_2$ ). Quina és la fórmula empírica del compost?

#### Resposta

Escrivim primer les equacions químiques:



L'important és veure que tot el carboni (en forma de  $\text{CO}_2$ ) que apareix a la primera equació prové del contingut al compost problema, com també passa amb tot l'hidrogen (en forma de  $\text{H}_2\text{O}$ ) i tot el nitrogen en forma de  $\text{NH}_3$ . Per tant, només ens cal trobar els mols generats de cadascun dels tres elements i la seva proporció en els productes serà la que existia als reactius.

Càlcul del nombre de mols de carboni

$$\begin{aligned} 12,923 \text{ g CO}_2 &\times \frac{1 \text{ mol CO}_2}{44,011 \text{ g CO}_2} \times \frac{1 \text{ mol C}}{1 \text{ mol CO}_2} \\ &= \frac{12,923}{44,011} = 0,29363 \text{ mols de C} \end{aligned}$$

Càlcul del nombre de mols d'hidrogen (notar que la segona reacció és a part de la primera; en la segona reacció usem un excés d'hidrogen *addicional* per transformar el nitrogen en un altre compost: amoníac):

$$\begin{aligned} 6,608 \text{ g H}_2\text{O} &\times \frac{1 \text{ mol H}_2\text{O}}{18,02 \text{ g H}_2\text{O}} \times \frac{2 \text{ mols H}}{1 \text{ mol H}_2\text{O}} \\ &= \frac{6,608 \times 2}{18,02} = 0,7334 \text{ mols de H} \end{aligned}$$

Càlcul del nombre de mols de nitrogen:

$$\begin{aligned} 2,501 \text{ g NH}_3 &\times \frac{1 \text{ mol NH}_3}{17,04 \text{ g NH}_3} \times \frac{1 \text{ mol N}}{1 \text{ mol NH}_3} \\ &= \frac{2,501}{17,04} = 0,1468 \text{ mols de N} \end{aligned}$$

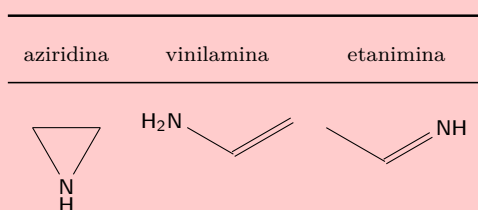
Dividim tots els valors entre el menor nombre de mols (0,1468):

$$\frac{0,29363}{0,1468} = 2 \quad (\text{mol C})$$

$$\frac{0,7334}{0,1468} = 5 \quad (\text{mol H})$$

$$\frac{0,1468}{0,1468} = 1 \quad (\text{mol N})$$

La fórmula empírica del compost és  $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}$ , que pot correspondre a diversos isòmers:



### Exercici 25. Fonent gel

Calcula l'increment d'energia i d'entalpia en fondre 1 mol de gel. Els volums molars del gel i l'aigua són 0.0196 L/mol i 0.0180 L/mol, respectivament. La calor de fusió de l'aigua és  $\Delta H_f = 6.01$  kJ/mol.

### Resposta

L'increment d'entalpia ( $\Delta H$ ) en fondre 1 mol de gel és simplement la calor de fusió:

$$\Delta H = \Delta H_f = 6.01 \text{ kJ/mol}$$

Els volums molars del gel i l'aigua són 0.0196 L/mol i 0.0180 L/mol, respectivament. L'increment d'energia interna ( $\Delta U$ ) es pot calcular utilitzant la

relació entre entalpia i energia interna:

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V$$

On  $P$  és la pressió i  $\Delta V$  és el canvi de volum. El canvi de volum  $\Delta V$  es pot calcular com:

$$\Delta V = V_{\text{líquid}} - V_{\text{sòlid}} = 0.0180 \text{ L/mol} - 0.0196 \text{ L/mol} = -0.0016 \text{ L/mol}$$

Convertint el canvi de volum a metres cúbics:

$$\Delta V = -0.0016 \text{ L/mol} \times \frac{1 \text{ m}^3}{1000 \text{ L}} = -1.6 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$$

Assumint que la pressió és 1 atm (101.3 kPa):

$$P\Delta V = 101.3 \text{ kPa} \times (-1.6 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}) = -0.000162 \text{ kJ/mol}$$

Així doncs, l'increment d'energia interna és:

$$\Delta U = \Delta H - P\Delta V = 6.01 \text{ kJ/mol} - (-0.000162 \text{ kJ/mol}) = 6.010162 \text{ kJ/mol}$$

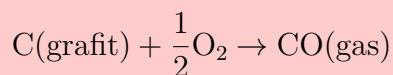
Per tant, l'increment d'energia interna en fondre 1 mol de gel és aproximadament 6.01 kJ/mol, no significativament diferent de l'increment d'entalpia.

### Exercici 26. Energia interna de la combustió del grafit

Càlcul de  $\Delta U$  per a la combustió del grafit a CO (gas) en condicions estàndard (298 K i 1 atm), si l'entalpia de combustió del grafit a CO ( $\Delta H$ ):  $-110,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ . El grafit té un volum molar de  $0,0053 \text{ L mol}^{-1}$ .

### Resposta

La reacció de combustió del grafit a CO (gas) es pot escriure com:



Per calcular el canvi d'energia interna ( $\Delta U$ ) per a aquesta reacció, utilitzarem la relació entre  $\Delta U$  i  $\Delta H$  (entalpia de reacció):

$$\Delta U = \Delta H - \Delta(PV) = \Delta H - \Delta n_g RT$$

on:

- $\Delta H$  és l'entalpia de combustió del grafit a CO.
- $\Delta n_g$  és el canvi en el nombre de mols de gasos.
- $R$  és la constant dels gasos ideals ( $8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ).
- $T$  és la temperatura en Kelvin.

Per a la reacció de combustió del grafit a CO:

$$\Delta n_g = n_{\text{productes}} - n_{\text{reactius}} = 1 - \frac{1}{2} = \frac{1}{2}$$

Un mol de gas a condicions estàndard ocupa un volum de 22,4L. Per tant, el canvi de 11.2 litres de gas a 298 K fa que la desaparició del grafit ( $0,0053 \text{ L mol}^{-1}$ ) sigui menyspreable.

Així doncs,  $\Delta U$  es calcula com:

$$\Delta U = \Delta H - \frac{1}{2} RT$$

L'entalpia de combustió del grafit a CO ( $\Delta H$ ) és aproximadament  $-110,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Agafant la temperatura de 298 K:

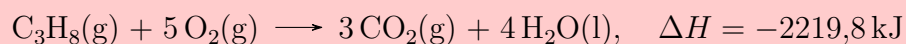
$$\begin{aligned}\Delta U &= -110,5 \text{ kJ mol}^{-1} - \frac{1}{2} \cdot 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 298 \text{ K} \times 10^{-3} \text{ kJ J}^{-1} \\ &= -110,5 \text{ kJ mol}^{-1} - 1,239 \text{ kJ mol}^{-1} \\ &= -111,739 \text{ kJ mol}^{-1}\end{aligned}$$

**Exercici 27. Energia interna de la combustió del propà**

Determinar la variació d'energia interna per al procés de combustió d'1 mol de propà a 25 °C i 1 atm, si la variació d'entalpia, en aquestes condicions, val  $-2219,8 \text{ kJ}$ .

**Resposta**

Escrivim primer la reacció igualada



Increment de mols de gasos:

$$n_{\text{reactius}} = 1 + 5 = 6; \quad n_{\text{productes}} = 3 \quad \Rightarrow \Delta n = -3$$

$$\begin{aligned} \Delta U &= \Delta H - \Delta n R T \\ &= -2219,8 \text{ kJ} + 3 \text{ mol} \times 8,3145 \times 10^{-3} \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 298 \text{ K} = -2212 \text{ kJ} \end{aligned}$$

**Exercici 28. Calor normal de reacció**

Calcula la calor normal de la reacció  $\text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{s})} + 3 \text{H}_{2(\text{g})} \longleftrightarrow 2 \text{Fe}_{(\text{s})} + 3 \text{H}_2\text{O}_{(\text{aq})}$

**Resposta**

La reacció donada és:



Per calcular la calor normal de reacció, fem servir les entalpies de formació estàndard  $\Delta H_f^\circ$  de les substàncies implicades. Els valors típics són:

Compost	$\Delta H_f^\circ \text{ (kJ mol}^{-1}\text{)}$
$\text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{s})}$	$-824,2 \text{ kJ mol}^{-1}$
$\text{H}_{2(\text{g})}$	$0 \text{ kJ mol}^{-1}$
$\text{Fe}_{(\text{s})}$	$0 \text{ kJ mol}^{-1}$
$\text{H}_2\text{O}_{(\text{aq})}$	$-285,8 \text{ kJ mol}^{-1}$



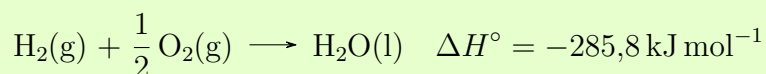
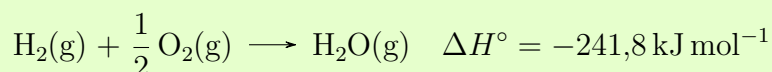
L'entalpia de reacció es calcula com:

$$\begin{aligned}\Delta H^\circ &= \sum \Delta H_f^\circ(\text{productes}) - \sum \Delta H_f^\circ(\text{reactius}) \\ &= [2 \times 0 \text{ kJ mol}^{-1} + 3 \times -285,8 \text{ kJ mol}^{-1}] - [-824,2 \text{ kJ mol}^{-1} + 3 \times 0 \text{ kJ mol}^{-1}] \\ &= [-857,4 \text{ kJ mol}^{-1}] - [-824,2 \text{ kJ mol}^{-1}] \\ &= -33,2 \text{ kJ mol}^{-1}\end{aligned}$$

Per tant, la calor normal de la reacció és  $-33,2 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

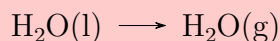
### Exercici 29. Entalpia de vaporització de l'aigua

Determineu l'entalpia de vaporització de l'aigua en condicions estàndard a partir de les següents reaccions:



### Resposta

L'entalpia de vaporització de l'aigua en condicions estàndard es defineix com:



i es pot obtenir restant les dues equacions:

$$\Delta H_{\text{vap}}^\circ = \Delta H^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{g})) - \Delta H^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{l}))$$

$$\Delta H_{\text{vap}}^\circ = -241,8 \text{ kJ mol}^{-1} - (-285,8 \text{ kJ mol}^{-1}) = \Delta H_{\text{vap}}^\circ = 44,0 \text{ kJ mol}^{-1}$$

### Exercici 30. Entalpia de reacció

Tenint en compte aquestes energies d'enllaç:

	$E_b / \text{kJ mol}^{-1}$
C-O al monòxid de carboni	+1077
C-O al diòxid de carboni	+805
O-H	+464
H-H	+436

Calcula l'entalpia de la reacció:  $\text{CO}_{(g)} + \text{H}_2\text{O}_{(g)} \longrightarrow \text{CO}_{2(g)} + \text{H}_{2(g)}$

### Resposta

La reacció donada és:



on el CO té un triple enllaç  $\text{C}\equiv\text{O}$  i el  $\text{CO}_2$  té dos dobles enllaços  $\text{O}=\text{C}=\text{O}$  (és a dir, estem parlant d'enllaços diferents amb diferents energies d'enllaç). a la molècula d'aigua, per la seva banda, hi ha dos enllaços  $\text{O}-\text{H}$ . Per calcular l'entalpia de reacció, utilitzem les energies d'enllaç proporcionades.

### Trencament d'enllaços (requereix energia):

- 1 enllaç C-O a CO:  $1077 \text{ kJ mol}^{-1}$
- 2 enllaços O-H a  $\text{H}_2\text{O}$ :  $2 \times 464 \text{ kJ mol}^{-1} = 928 \text{ kJ mol}^{-1}$

### Formació d'enllaços (allibera energia):

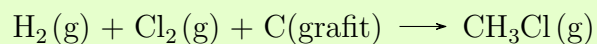
- 2 enllaços C-O a  $\text{CO}_2$ :  $2 \times 805 \text{ kJ mol}^{-1} = 1610 \text{ kJ mol}^{-1}$
- 1 enllaç H-H en  $\text{H}_2$ :  $436 \text{ kJ mol}^{-1}$

El càlcul de l'entalpia alliberada durant la reacció és (notar els signes):

$$\begin{aligned}\Delta H &= \text{energia trencament} - \text{energia formació} \\ &= (1077 \text{ kJ mol}^{-1} + 928 \text{ kJ mol}^{-1}) - (1610 \text{ kJ mol}^{-1} + 436 \text{ kJ mol}^{-1}) \\ &= 2005 \text{ kJ mol}^{-1} - 2046 \text{ kJ mol}^{-1} \\ &= -41 \text{ kJ mol}^{-1}\end{aligned}$$

**Exercici 31. Entalpia de reacció**

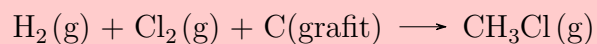
Fent servir les dades de la taula d'energies d'enllaç, estima la calor alliberada a pressió constant en la reacció:



si la calor de vaporització del grafit a àtoms de carboni és de  $170.9 \text{ kcal mol}^{-1}$ .

**Resposta**

La reacció donada és:



Per calcular l'entalpia de reacció, utilitzem les energies d'enllaç de la taula corresponent i la calor de vaporització del grafit.

**Trencament d'enllaços (requereix energia):**

- H–H:  $104,2 \text{ kcal mol}^{-1}$
- Cl–Cl:  $57,8 \text{ kcal mol}^{-1}$
- C(grafit  $\longrightarrow$  àtoms):  $170,9 \text{ kcal mol}^{-1}$

**Formació d'enllaços (allibera energia):**

- 3 enllaços C–H:  $3 \times 98,7 \text{ kcal mol}^{-1} = 296,1 \text{ kcal mol}^{-1}$
- 1 enllaç C–Cl:  $80 \text{ kcal mol}^{-1}$

El càlcul de l'entalpia de reacció és:

$$\begin{aligned}
 \Delta H &= \text{energia trencament} - \text{energia formació} \\
 &= (104,2 \text{ kcal mol}^{-1} + 57,8 \text{ kcal mol}^{-1} + 170,9 \text{ kcal mol}^{-1}) \\
 &\quad - (296,1 \text{ kcal mol}^{-1} + 80 \text{ kcal mol}^{-1}) \\
 &= 332,9 \text{ kcal mol}^{-1} - 376,1 \text{ kcal mol}^{-1} \\
 &= -43,2 \text{ kcal mol}^{-1}
 \end{aligned}$$

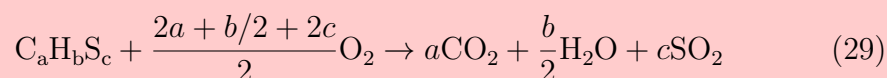
### Exercici 32. Fòrmula compost amb sofre (Parcial 1, 2024-2025)

Un compost gasós que conté solament carboni, hidrogen i sofre es crema amb oxigen sota condicions tals que els volums individuals dels reactius i dels productes poden ser mesurats a la mateixa temperatura i pressió. Es troba que 3 volums del compost reaccionen amb oxigen per donar 3 volums de  $\text{CO}_2$ , 3 volums de  $\text{SO}_2$  i 6 volums de vapor d'aigua.

1. Quin volum d'oxigen es requereix per a la combustió? *(1 punt)*
2. Quina és la fórmula del compost? *(1 punt)*
3. És una fórmula empírica o molecular? *(0,5 punts)*

### Resposta

Plantegem i igulem la reacció general de combustió:



Compost	$\text{C}_x\text{H}_y\text{S}_z$	$\text{O}_2$	$\text{CO}_2$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{SO}_2$
Inicial	3	X	0	0	0
Final	0	0	3	6	3

Relació estequiomètrica		1	$\frac{2a+b/2+2c}{2}$		$a$	$\frac{b}{2}$	$c$
-------------------------	--	---	-----------------------	--	-----	---------------	-----

Per trobar els valors de  $a$ ,  $b$  i  $c$ , utilitzem els volums proporcionats i les relacions estequiomètriques. Segons les dades, a partir de 3 volums de  $C_aH_bS_c$  obtenim

1. 3 volums de  $CO_2$ ; això implica que la relació entre les dues molècules a la reacció 29 és 1:1. Per tant,  $a = 1$ .
2. 6 volums de  $H_2O$ ; això implica que la relació entre les dues molècules a la reacció 29 és 1:2. Per tant,  $\frac{b}{2} = 2 \Rightarrow b = 4$ .
3. 3 volums de  $SO_2$ ; això implica que la relació entre les dues molècules a la reacció 29 és 1:1. Per tant,  $c = 1$ .

Finalment, podem calcular el valor del coeficient de l'oxigen fent  $\frac{2a+b/2+2c}{2} = \frac{2+2+2}{2} = 3$ . Així, la fórmula del compost és  $CH_4S$ , i reescrivim la reacció química com:



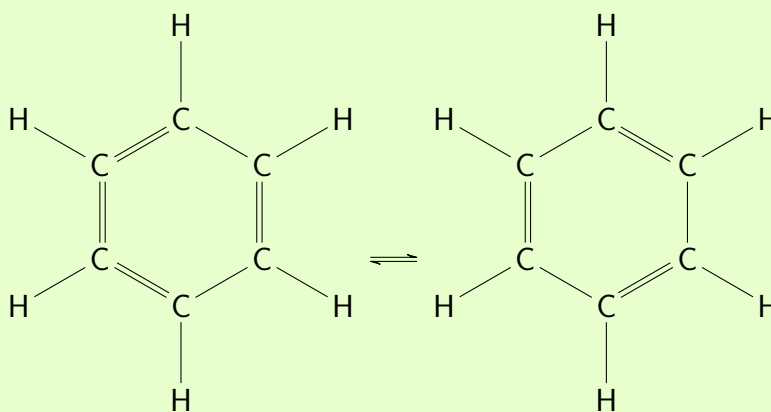
Calculem el volum d'oxigen necessari a partir de qualsevol de les dades. Per exemple, veiem a l'equació que la relació dels volums del compost amb els d'oxigen és 1:3. Per tant, per a 3 volums del compost necessitem 9 volums d' $O_2$ .

Finalment:

- El volum d'oxigen requerit és 9 volums.
- La fórmula del compost és  $CH_4S$ .
- La fórmula empírica i molecular són idèntiques.

**Exercici 33. Energia de formació del benzè (Parcial 1, 2024-2025)**

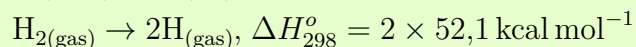
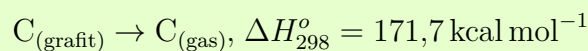
La molècula de benzè gas es pot representar per diverses formes equivalents, anomenades de Kekulé, com per exemple:



Tenint en compte les dades de la taula:

	$E_b / \text{kcal mol}^{-1}$
C-H	98,8
C-C	83,1
C=C	147

1. Calcula l'energia total d'enllaç per mol de benzè gas per a una de les estructures de Kekulé. *(2 punts)*
2. Usant el resultat anterior, i sabent que les entalpies de formació dels àtoms  $\text{C}_{(\text{gas})}$  i  $\text{H}_{(\text{gas})}$  venen donades per les reaccions:



troba  $\Delta H_{298}^{\circ}$  de la reacció de formació del benzè. *(2 punts)*

3. Compara el resultat obtingut per aquest mètode amb el valor experimental de l'entalpia de formació del benzè: de  $\Delta H_{298}^{\circ} = 19,82 \text{ kcal mol}^{-1}$ . Pots explicar les diferències? *(1 punts)*

(Adaptat de [3])

**Resposta****1. Energia total d'enllaç per mol de benzè**

Usant la hipotètica reacció:



podem explorar l'energia d'enllaç total del benzè  $\text{C}_6\text{H}_6$  a partir d'una de les dues estructures de Kekulé proposades, que conté:

- 6 enllaços C-H
- 3 enllaços C-C
- 3 enllaços C=C

Utilitzant les dades de la taula:

$$E_b(\text{C-H}) = 98,8 \text{ kcal mol}^{-1}, \quad E_b(\text{C-C}) = 83,1 \text{ kcal mol}^{-1}, \quad E_b(\text{C=C}) = 147 \text{ kcal mol}^{-1}$$

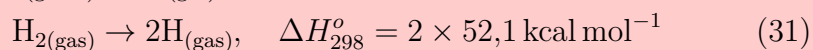
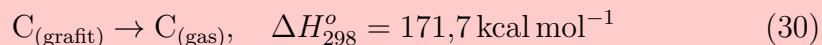
L'energia total dels enllaços és:

$$\begin{aligned} E_{\text{total}} &= (6 \times E_b(\text{C-H})) + (3 \times E_b(\text{C-C})) + (3 \times E_b(\text{C=C})) \\ &= (6 \times 98,8) + (3 \times 83,1) + (3 \times 147) \\ &= 592,8 + 249,3 + 441 = 1283,1 \text{ kcal mol}^{-1} \end{aligned}$$

És a dir, que en formar 1 mol de benzè en estat gas a partir d'àtoms individuals de carboni i oxigen per tal de formar una de les estructures de Kekulé, es desprendrien 1283,1 kcal mol.

**2. Entalpia de formació del benzè**

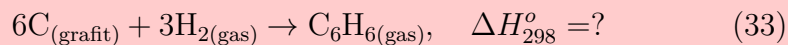
L'energia necessària per obtenir els àtoms en estat gasós és:



Podem usar aquestes reaccions, junt amb la Reacció 32:



i tancar un cicle termodinàmic, on volem calcular l'entalpia de formació del benzè:



Per tant, l'entalpia buscada és:

$$\begin{aligned} \Delta H_{298}^{\circ} (33) &= 6\Delta H_{298}^{\circ} (30) + 3\Delta H_{298}^{\circ} (31) - \Delta H_{298}^{\circ} (32) \\ &= (6 \times 171.7) + (3 \times 2 \times 52.1) - 1283.1 = 59,7 \text{ kcal mol}^{-1} \end{aligned}$$

### 3. Comparació amb el valor experimental

El valor experimental de l'entalpia de formació del benzè és:

$$\Delta H_{298}^{\circ} = 19,82 \text{ kcal mol}^{-1}$$

La gran diferència amb el nostre càlcul es deu a l'**energia de resonància** del benzè, que estabilitza la molècula i redueix la seva energia real (en prop de  $40 \text{ kcal mol}^{-1}$ ). L'enllaç químic en el benzè no es comporta com una alternança d'enllaços simples i dobles, sinó que està deslocalitzat, que el fa més estable.

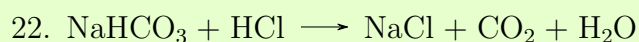
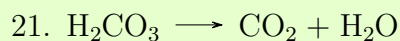
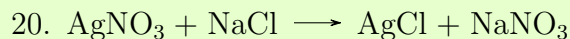


### 3 Piles i bateries

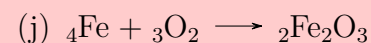
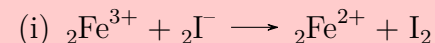
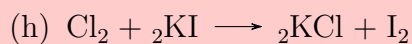
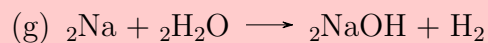
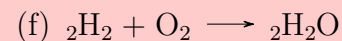
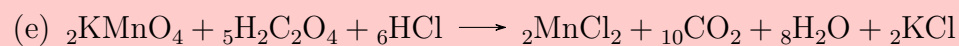
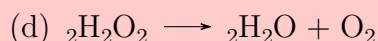
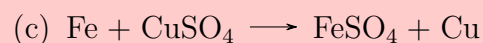
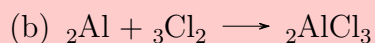
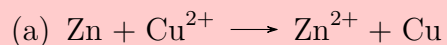
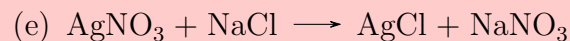
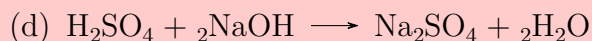
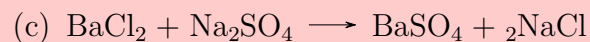
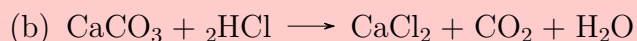
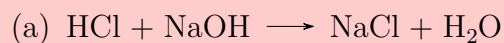
**Exercici 34. Identificar reaccions REDOX**

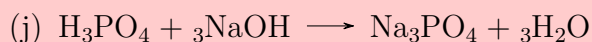
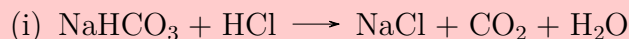
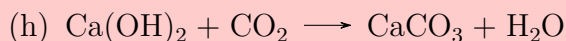
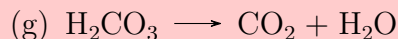
Indica quines d'aquestes reaccions és REDOX

1.  $\text{ClO}^- + \text{NO}_2^- \rightleftharpoons \text{NO}_3^- + \text{Cl}^-$
2.  $2 \text{CCl}_4 + \text{K}_2\text{CrO}_4 \rightleftharpoons 2 \text{Cl}_2\text{CO} + \text{CrO}_2\text{Cl}_2 + 2 \text{KCl}$
3.  $\text{HCl} + \text{NaOH} \longrightarrow \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$
4.  $\text{H}_3\text{PO}_4 + 3 \text{NaOH} \longrightarrow \text{Na}_3\text{PO}_4 + 3 \text{H}_2\text{O}$
5.  $\text{Zn} + \text{Cu}^{2+} \longrightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}$
6.  $2 \text{Al} + 3 \text{Cl}_2 \longrightarrow 2 \text{AlCl}_3$
7.  $\text{Fe} + \text{CuSO}_4 \longrightarrow \text{FeSO}_4 + \text{Cu}$
8.  $2 \text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow 2 \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$
9.  $2 \text{KMnO}_4 + 5 \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 6 \text{HCl} \longrightarrow 2 \text{MnCl}_2 + 10 \text{CO}_2 + 8 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{KCl}$
10.  $\text{CaCO}_3 + 2 \text{HCl} \longrightarrow \text{CaCl}_2 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
11.  $2 \text{H}_2 + \text{O}_2 \longrightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$
12.  $\text{Cl}_2 + 2 \text{KI} \longrightarrow 2 \text{KCl} + \text{I}_2$
13.  $\text{NH}_3 + \text{HCl} \longrightarrow \text{NH}_4\text{Cl}$
14.  $2 \text{Na} + 2 \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2 \text{NaOH} + \text{H}_2$
15.  $2 \text{Fe}^{3+} + 2 \text{I}^- \longrightarrow 2 \text{Fe}^{2+} + \text{I}_2$
16.  $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{CO}_2 \longrightarrow \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
17.  $4 \text{Fe} + 3 \text{O}_2 \longrightarrow 2 \text{Fe}_2\text{O}_3$
18.  $\text{BaCl}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{BaSO}_4 + 2 \text{NaCl}$
19.  $\text{H}_2\text{SO}_4 + 2 \text{NaOH} \longrightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$

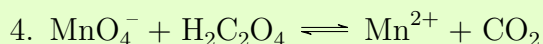
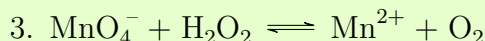
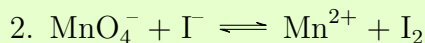
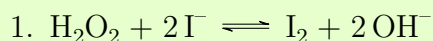
**Resposta**

## 1. subsection\*1. Reaccions Redox

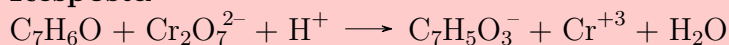
**2. Reaccions No Redox**

**Exercici 35. Equilibrant reaccions REDOX**

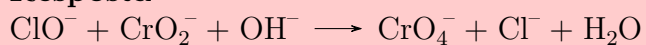
Iguala les següents reaccions. Pista: quan hakis d'afegir hidrogen, fes-ho en forma de protons  $\text{H}^+$ .

**Exercici 36. Igualar reaccions REDOX**

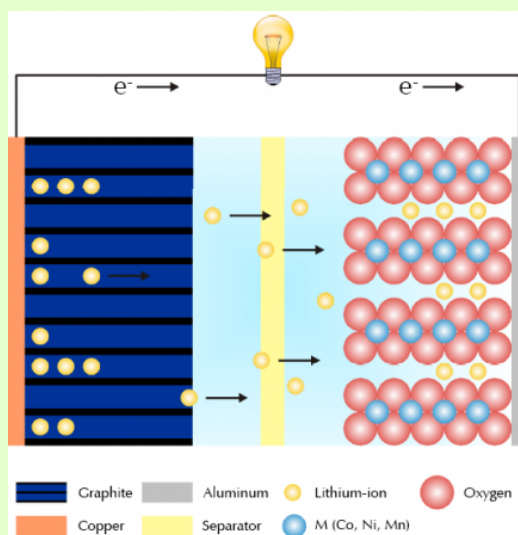
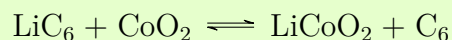
Iguala la reacció entre en benzaldehid i l'ió  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  per donar àcid benzoïc i ió  $\text{Cr}^{+3}$ . Pista: on calguin oxigens, afegeix molècules d'aigua; on calguin hidrogens, afegeix protons.

**Resposta****Exercici 37. Igualar reaccions REDOX**

Iguala la reacció  $\text{ClO}^- + \text{CrO}_2^- \rightleftharpoons \text{CrO}_4^- + \text{Cl}^-$  en una dissolució bàsica. Pista: fes com sempre però al final tingues en compte que els reactius han d'incorporar l'ió  $\text{OH}^-$ .

**Resposta****Exercici 38. Potencial de cel · la**

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

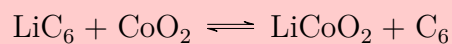


Escriu les dues mitges reaccions i fes-hi el balanç. Calcula el potencial de cel · la a partir de la  $\Delta\varepsilon^\circ$  del  $\text{Li}^+$  (-3.0V) i del  $\text{CoO}_2$  (+1.1V).

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

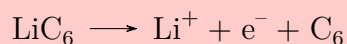
**Resposta**

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

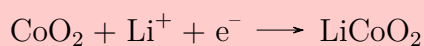


Les semireaccions són:

- Oxidació del liti en el grafit ( $\text{LiC}_6$ ):



- Reducció del cobalt ( $\text{CoO}_2$ ):



El potencial estàndard de cel · la es calcula com:

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

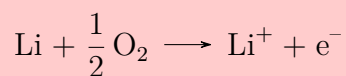
Els valors donats són:

- Potencial de reducció de  $\text{CoO}_2$  (càtode):  $E^{\circ} = +1.1V$
- Potencial de reducció del  $\text{Li}^+$  (ànode):  $E^{\circ} = -3.0V$

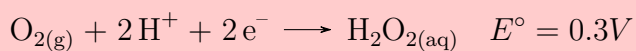
Així doncs:

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

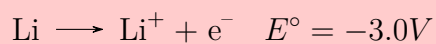
Per a una bateria de liti i oxigen, la reacció global és:



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:

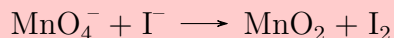
Reacció	$E_{\text{cel} \cdot \text{la}}^{\circ}$
$\text{LiC}_6 + \text{CoO}_2 \rightleftharpoons \text{LiCoO}_2 + \text{C}_6$	4.1V
$\text{Li} + \text{O}_2 \longrightarrow \text{Li}^+ + \text{e}^-$	3.3V

### Exercici 39. Balanç d'equacions REDOX

Escriu la equació iònica balancejada per representar la oxidació del iodur ( $\text{I}^-$ ) per el ió permanganat ( $\text{MnO}_4^-$ ) en una dissolució bàsica per formar iode molecular ( $\text{I}_2$ ) i òxid de manganès(IV) ( $\text{MnO}_2$ ). (Adaptat de [5]).

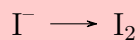
### Resposta

L'equació sense balancejar és

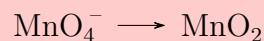


Les dues semireaccions són:

- Oxidació:**



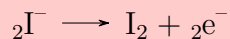
- Reducció:**



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:



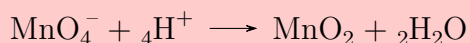
Per balancejar les càrregues, afegim dos electrons al costat dret:



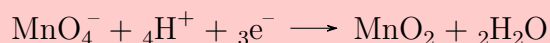
Ara, en la semireacció de reducció, afegim dues molècules d'aigua per balancejar els àtoms d'oxigen:



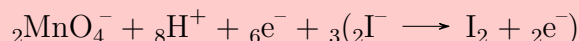
Per balancejar els àtoms d'hidrogen, afegim quatre ions  $\text{H}^+$  al costat esquerre:



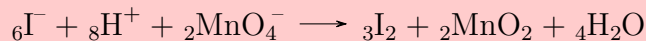
Ara ajustem les càrregues: com hi ha càrrega neta 4+ a l'esquerra, afegim tres electrons:



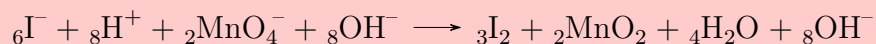
Sumem les semireaccions d'oxidació i reducció. Multipliquem la d'oxidació per 3 i la de reducció per 2 per igualar els electrons:



Finalment, sumant termes comuns obtenim la reacció global balancejada:



Notem que aquesta reacció necessita protons per balancejar les càrregues. Per tal de balancejar-la en una dissolució bàsica, afegim ions hidròxid ( $\text{OH}^-$ ) a banda i banda de la reacció per neutralitzar els protons:



Simplificant:

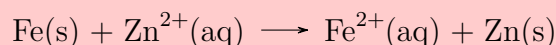


**Exercici 40. Equació de Nernst**

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

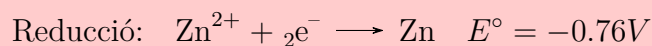
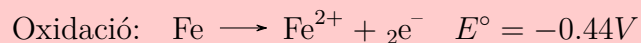
**Resposta**

La reacció que té lloc és:



Inicialment tenim 1 M de  $\text{Zn}^{2+}$  i 0 M de  $\text{Fe}^{2+}$ . En l'equilibri, tenim  $1 - x$  M de  $\text{Zn}^{2+}$  i  $x$  M de  $\text{Fe}^{2+}$ .

Les semireaccions corresponents són:



El potencial estàndard de la cel·la es calcula com:

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

L'equació de Nernst és:

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln Q$$

On:

- $E^\circ = 0.32\text{V}$
- $R = 8.314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$
- $T = 298\text{K}$
- $n = 2$  (electrons intercanviats)
- $F = 96485 \text{ C/mol}$
- $Q = \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Zn}^{2+}]} = \frac{x}{1-x}$



Substituïm els valors:

$$E = 0.32 - \frac{8.314 \cdot 298}{2 \cdot 96485} \ln \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Zn}^{2+}]}$$

En l'equilibri, tenim  $E = 0$ . Per tant:

$$0 = 0.32 - \frac{8.314 \cdot 298}{2 \cdot 96485} \ln \frac{x}{1-x}$$

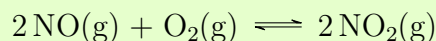
Llavors:

$$0.32 = 0.0128 \ln \frac{x}{1-x} \Rightarrow x = \frac{e^{25}}{1 + e^{25}} \approx 1$$

És a dir, que pràcticament tot el  $\text{Zn}^{2+}$  s'ha reduït i ha apwragut la mateixa concentració de  $\text{Fe}^{2+}$ .

#### Exercici 41. Equilibri NO[5]

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:

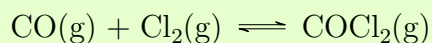
$$K_c = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{NO}]^2[\text{O}_2]}$$

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 42. Equilibri $\text{COCl}_2$

El clorur de carbonil ( $\text{COCl}_2$ ), també anomenat fosgen, es va utilitzar a la Primera Guerra Mundial com a gas verinós. Les concentracions d'equilibri a  $74^\circ\text{C}$  per a la reacció entre monòxid de carboni i clor molecular que produeix clorur de carbonil són:



Les concentracions d'equilibri són:

$$[\text{CO}] = 1,2 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}, \quad [\text{Cl}_2] = 0,054 \text{ mol L}^{-1}, \quad [\text{COCl}_2] = 0,14 \text{ mol L}^{-1}$$

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:

$$K_c = \frac{[\text{COCl}_2]}{[\text{CO}][\text{Cl}_2]}$$

Substituïm les concentracions donades:

$$K_c = \frac{0,14 \text{ mol L}^{-1}}{(1,2 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1})(0,054 \text{ mol L}^{-1})} = 216(\text{mol L}^{-1})^{-1}$$

**Exercici 43. Equilibri  $\text{PCl}_5$ [5]**

La constant d'equilibri  $K_p$  obtinguda per a la descomposició del pentaclorur de fòsfor en triclorur de fòsfor i clor molecular és 1,05 a 250 °C:



Si les pressions parcials en l'equilibri de  $\text{PCl}_5$  i  $\text{PCl}_3$  són de 0,875 atm i 0,463 atm, respectivament, quina és la pressió parcial a l'equilibri del  $\text{Cl}_2$  a aquesta temperatura?

**Resposta**

Segons l'expressió de la constant d'equilibri en termes de pressions parcials:

$$K_p = \frac{P_{\text{PCl}_3} P_{\text{Cl}_2}}{P_{\text{PCl}_5}}$$

Aïllant  $P_{\text{Cl}_2}$ :

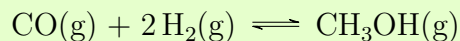
$$P_{\text{Cl}_2} = \frac{K_p P_{\text{PCl}_5}}{P_{\text{PCl}_3}}$$

Substituint els valors donats:

$$P_{\text{Cl}_2} = \frac{(1.05)(0.875)}{0.463} = 1,98 \text{ atm}$$

**Exercici 44. Equilibri  $\text{CH}_3\text{OH}$ [5]**

El metanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) s'elabora industrialment mitjançant la reacció:



La constant d'equilibri ( $K_c$ ) per a la reacció és de 10,5 a 220 °C. Quin és el valor de  $K_p$  a aquesta temperatura?

**Resposta**

La relació entre  $K_c$  i  $K_p$  està donada per l'equació:

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

- $R = 0,0821 \text{ L atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  (constant dels gasos)
- $T = 220^\circ\text{C} + 273,15 \text{ K} = 493,15 \text{ K}$
- $\Delta n = \text{mols de productes gasosos} - \text{mols de reactius gasosos}$

Calculant  $\Delta n$ :

$$\Delta n = (1) - (1 + 2) = 1 - 3 = -2$$

Substituint els valors:

$$K_p = (10.5) \times (0.0821 \times 493.15)^{-2} = 0,00639 \text{ atm}^{-2}$$

**Exercici 45. Equilibri  $\text{CaCO}_3$ [5]**

En el següent equilibri heterogeni:



La pressió de  $\text{CO}_2$  és de  $0,236 \text{ atm}$  a  $800^\circ\text{C}$ . 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  $\text{CO}_2$  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  $\text{CO}_2$  és gasós)

Aïllant  $K_c$ :

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

Substituint els valors:

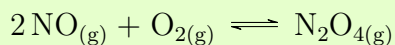
$$K_c = \frac{0.236}{(0.0821 \times 1073.15)} = 0,00268 \text{ mol L}^{-1}$$

#### Exercici 46.

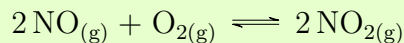
Quina és la relació entre la constant d'equilibri d'una reacció i la de la seva inversa?

#### Exercici 47.

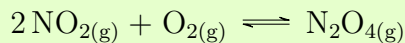
Escriu la constant d'equilibri de la reacció



a partir de les de les reaccions



i

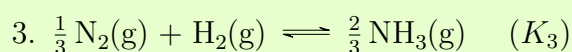
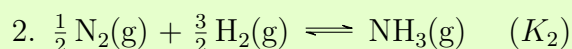
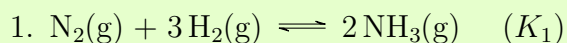


**Exercici 48.**

La constant d'equilibri de la reacció d'isomerització entre l'*n*-butà i l'isobutà és 2.5. Representa gràficament la tendència del sistema en funció de diverses concentracions inicials de cadascuna de les dues substàncies.

**Exercici 49. 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:

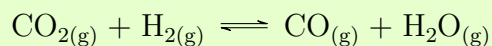
$$K_2 = \sqrt{K_1}, \quad K_3 = K_1^{1/3}$$

#### Exercici 50.

La constant d'equilibri de la dissociació del  $\text{NH}_4\text{HS}$  sòlid en amoniac i sulfur d'hidrogen és de  $0.11 \text{ atm}^2$ . Si posem una mica d'aquest sòlid en un recipient tancat que conté amoniac a una pressió de  $0.5 \text{ atm}$ . Quina és la pressió final del sistema un cop assolit l'equilibri?

#### Exercici 51.

La constant d'equilibri de la reacció



a  $690\text{K}$  és  $0.10$ . Quina és la pressió d'equilibri del sistema si barregem  $0.5$  mol de  $\text{CO}_2$  i  $0.5$  mol de  $\text{H}_2$  en un recipient de  $5 \text{ l}$  a  $690\text{K}$ ? Si augmentéssim la  $T$ , la pressió augmentaria o disminuiria?

#### Exercici 52.

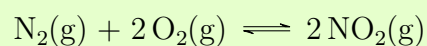
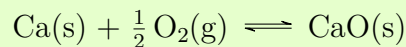
Escriu la reacció àcid-base de l'ió carbonat en aigua en equilibri amb l'ió bicarbonat. Qui té el rol d'àcid i de base en la reacció directa i la inversa?

#### Exercici 53.

Per a cadascuna de les següents reaccions, realitza les següents tasques:

1. Predir quin serà el signe de  $\Delta S_m^\circ$  per a la reacció.

2. Calcular el valor de  $\Delta S_m^\circ$  a partir de les dades de la taula.



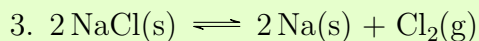
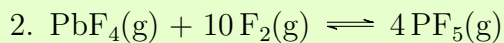
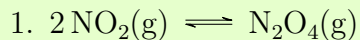
#### Exercici 54.

Classifica les següents reaccions segons si són espontànies a qualsevol temperatura, només a baixa temperatura, només a alta temperatura o mai espontànies:

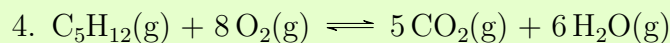
Reacció	$\Delta H_m^\circ$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S_m^\circ$ (J K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> )
$\text{N}_2(\text{g}) + 3 \text{F}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NF}_3(\text{g})$	+249	-277.8
$\text{N}_2(\text{g}) + 3 \text{Cl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NCl}_3(\text{g})$	+460	-275
$\text{N}_2(\text{g}) + 2 \text{F}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NF}_2(\text{g})$	+93.3	+198.3
$\text{C}_5\text{H}_{12}(\text{g}) + 8 \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 5 \text{CO}_2(\text{g}) + 6 \text{H}_2\text{O}(\text{g})$	-2044.7	+101.3

#### Exercici 55.

Sense consultar cap taula, prediu quines de les següents reaccions seran espontànies:





**Exercici 56.**

Es considera la funció  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ , anomenada entalpia lliure. Respon:

1. Què li succeeix a l'entalpia lliure d'un sistema en un procés irreversible quan només es realitza treball  $pV$ ?
2. De quina manera pot tenir lloc una reacció no espontània?

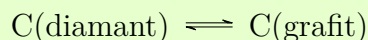
**Exercici 57.**

En una reacció  $A \rightarrow B$  a pressió constant d'1 atm i 298 K, es despren 40 kJ mol<sup>-1</sup> de calor sense realitzar treball útil. En un segon cas, la mateixa reacció es realitza de forma que s'obté un màxim treball útil i es desprenen 1,6 kJ mol<sup>-1</sup> menys.

Calcula per a cada procés:  $q$ ,  $w$ ,  $\Delta E$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta S$  i  $\Delta G$ .

**Exercici 58.**

Calcula  $\Delta G_m^\circ$  per a la reacció:



Explica per què el diamant no es converteix espontàniament en grafit.

**Exercici 59.**

Un mol d'aigua s'evapora a les temperatures de 70°C i 100°C, a pressió

constant d'1 atm. Es coneix que l'entalpia normal de vaporització de l'aigua és  $41,1 \text{ kJmol}^{-1}$ .

Calcula:

1.  $\Delta S_m^\circ$  del procés de vaporització a les dues temperatures.
2.  $\Delta G_m^\circ$  del procés de vaporització a les dues temperatures.

Interpreta els resultats.

### Exercici 60.

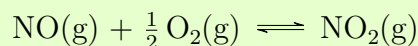
Calcula la constant d'equilibri  $K_p$  a 298 K per a la reacció:



Utilitza les dades de la taula 9.7.

### Exercici 61.

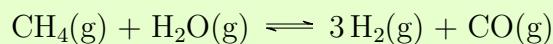
La constant d'equilibri de la reacció:



és  $K = 1.3 \times 10^6$  a 298 K. Si l'entalpia normal de la reacció és  $\Delta H_m^\circ = -56,48 \text{ kJmol}^{-1}$ , calcula la constant d'equilibri a 598 K.

### Exercici 62.

Calcula el valor aproximat de  $\Delta G_m^\circ$  a 600 K i 1200 K per a la reacció:



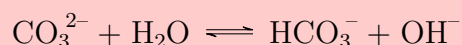
Determina si la reacció és espontània a cada temperatura. Suposa que  $\Delta H_m^\circ$  i  $\Delta S_m^\circ$  de la reacció no varien apreciablement amb la temperatura.

### Exercici 63. 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 64. 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

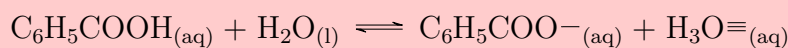
Per a calcular el pH d'una dissolució d'àcid fort, com el clorur d'hidrogen, podem utilitzar la fórmula:

$$pH = -\log [H^+]$$

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

$$pH = -\log 0.1 = 1$$

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  $\text{H}_3\text{O}^+$  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  $\text{H}_3\text{O}^+$  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  $\text{H}_3\text{O}^+$  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:

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

### Exercici 65. 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  $\text{Zn}^{2+}$  queda a una concentració de 0.5 M?

### Resposta

Els productes de solubilitat donats són:

$$K_{\text{Fe(OH)}_3} = [\text{Fe}^{3+}][\text{OH}^-]^3 = 4 \cdot 10^{-38}$$
$$K_{\text{Zn(OH)}_2} = [\text{Zn}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = 4.5 \cdot 10^{-17}$$

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

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

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  $\text{OH}^-$ , la precipitació de  $\text{Fe(OH)}_3$  és gairebé completa.

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

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  $\text{Fe}^{3+}$  és extremadament baixa, la qual cosa indica que la precipitació de  $\text{Fe(OH)}_3$  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  $\text{Fe(OH)}_3$  és pràcticament completa mentre que l'ió  $\text{Zn}^{2+}$  queda a una concentració de 0.5 M.

**Exercici 66. Dissolucions amortidores[2]**

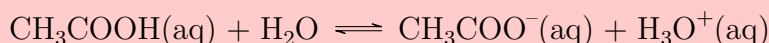
Calcular el pH d'una dissolució obtinguda quan 3,0 mol de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  i 2,0 mol de  $\text{CH}_3\text{COONa}$  es dissolen en aigua fins a completar  $1 \text{ dm}^3$  de dissolució.

**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  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  i  $\text{CH}_3\text{COOH}$  són:

$$\begin{aligned}[\text{H}_3\text{O}^+] &= x \text{ mol dm}^{-3} \\[\text{CH}_3\text{COO}^-] &= 2 + x \text{ mol dm}^{-3} \\[\text{CH}_3\text{COOH}] &= 3 - x \text{ mol dm}^{-3}\end{aligned}$$

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 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:

$$1.8 \times 10^{-5} = \frac{2x}{3}$$

$$\text{d'on } x = 2,7 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$$

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.

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.
2. en una dissolució reguladora, les concentracions de  $\text{H}_3\text{O}^+$  i  $\text{OH}^-$  són molt més petites que les de l'àcid i la base conjugada.

## Referències

- [1] Geoffrey M. Bowers i Ruth A. Bowers. *Understanding Chemistry through Cars*. en. CRC Press, nov. de 2014. ISBN: 978-1-4665-7184-6. DOI: [10.1201/b17581](https://doi.org/10.1201/b17581). URL: <https://www.taylorfrancis.com/books/9781466571846>.
- [2] 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).
- [3] Richard E. Dickerson et al. *Principios de química*. Español. Trad. per Vicente Iranzo Rubio. 1993. ISBN: 978-84-291-7175-4.
- [4] Bruce H. Mahan. *QUIMICA Curso Universitario*. Español. 1977.

- [5] 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](https://www-ingebook-com.biblioremot.uvic.cat/ib/NPcd/IB_BooksVis?cod_primaria=1000187&codigo_libro=10619) (cons. 09-03-2025).