

# Química Enginyeria de l'Automoció: Exercicis

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

Curs 2024-2025

(darrera actualització: 22 de maig de 2025)



# Índex

<b>1</b>	<b>Els gasos i el seu comportament</b>	<b>5</b>
<b>2</b>	<b>Combustió</b>	<b>27</b>
<b>3</b>	<b>Piles i bateries</b>	<b>51</b>
<b>4</b>	<b>Forces intermoleculars</b>	<b>87</b>
<b>5</b>	<b>Controlant la temperatura</b>	<b>115</b>
<b>6</b>	<b>Química de materials</b>	<b>125</b>
<b>7</b>	<b>Llum i química</b>	<b>137</b>



# Capítol 1

## Els gasos i el seu comportament

### Exercici 1.1. 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 1.2.

Dalt de l'Everest, la pressió atmosfèrica és de 0,33 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 1.3. Gas ideal en CN

Calcular el volum molar d'un gas ideal a condicions normals (1 atm i 0°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 1.4.**

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

**Exercici 1.5.**

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 1.6.**

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 K i  $2,4 \times 10^5 \text{ Pa}$   $2,4 \times 10^5 \text{ Pa}$ ?

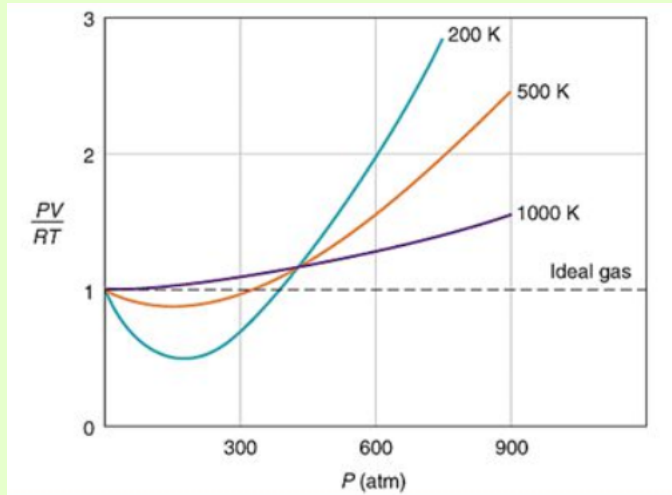
**Exercici 1.7.**

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

**Exercici 1.8.**

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 1.9. Comparativa TCG per a H<sub>2</sub> i He

Es prepara una mescla de gasos d'hidrogen (H<sub>2</sub>) 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 kg mol<sup>-1</sup>.

Per tant, la velocitat quadràtica mitjana és:

$$c_{\text{rms}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} \quad (1.1)$$

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

$$n_{\text{H}_2} \cdot \sqrt{\frac{3RT}{M_{\text{H}_2}}} = n_{\text{He}} \cdot \sqrt{\frac{3RT}{M_{\text{He}}}} \quad (1.2)$$

A l'Eq. 1.2 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. 1.2:

$$n_{\text{H}_2} \cdot \sqrt{\frac{1}{2}} = n_{\text{He}} \cdot \sqrt{\frac{1}{4}} \quad (1.3)$$

$$n_{\text{H}_2} \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} = n_{\text{He}} \cdot \frac{1}{2} \quad (1.4)$$

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

$$n_{\text{H}_2} = \frac{n_{\text{He}}}{\sqrt{2}} \quad (1.5)$$

Per tant, la concentració de  $\text{H}_2$  ha de ser més baixa que la de  $\text{He}$ . És a dir, si volem igualar les vegades que xoquen contra les parets d'un volum les molècules d' $\text{He}$  i d' $\text{H}_2$ , hem de plantejar l'expressió d'igualtat de l'Eq. 1.2 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  $Z$ :

$$v_{\text{rms}} = \sqrt{\frac{3ZRT}{M}} \quad (1.6)$$

Ara, l'Eq. 1.2 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 1.10. 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  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$  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:

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

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

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

	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 1.11. Fracció metà en una mescla**

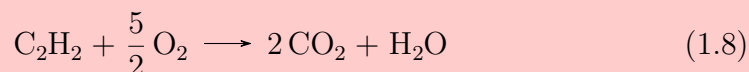
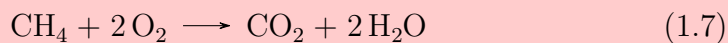
Una barreja de metà  $\text{CH}_4$  i d'acetilè  $\text{C}_2\text{H}_2$  ocupava un cert volum a una pressió total de 63 mmHg. La mostra es va cremar a  $\text{CO}_2$  i  $\text{H}_2\text{O}$ . Se'n va recollir el  $\text{CO}_2$  en el mateix volum inicial i la mateixa temperatura inicial, i es va veure 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 ( $\text{CH}_4$ ) i  $y$  com la fracció molar d'acetilè ( $\text{C}_2\text{H}_2$ ):

$$x + y = 1$$

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:

$$x + y = 1 \quad (1.9)$$

$$x + 2y = \frac{32}{21} \quad (1.10)$$

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 1.7 i 1.8, 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.

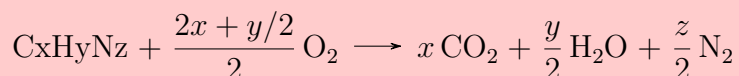
### Exercici 1.12. Fòrmula molecular d'un compost gasós

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,  $\text{C}_x\text{H}_y\text{N}_z$ . La seva combustió completa segueix l'equació general:



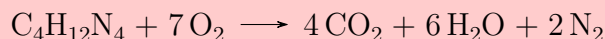
Sabem que la combustió de 9 volums de la mescla gasosa produeix:

- 4 volums de  $\text{CO}_2 \Rightarrow x = 4$ .

- 6 volums de  $\text{H}_2\text{O} \Rightarrow y = 12$  (perquè cada mol d'aigua conté 2 àtoms d'hidrogen).
- 2 volums de  $\text{N}_2 \Rightarrow z = 4$  (perquè cada mol de  $\text{N}_2$  prové de 2 àtoms de nitrogen).

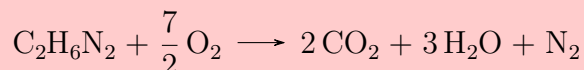
Dividint tots els valors pel més petit, obtenim la fórmula empírica del compost:  $[\text{C}_1\text{H}_3\text{N}_1]_n$ . Realment no sabem si és  $\text{C}_1\text{H}_3\text{N}_1$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_2$ ,  $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_4$ , etc. Per tal de determinar-ho, mirem quina de les fòrmules moleculars compleix les restriccions del nombre de volums inicials i finals.

- Suposem que la molècula sigui  $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_4$ . 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  $\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_2$ . 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  $\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_2$ .

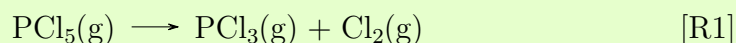
Per tal que el nombre de volums de productes sigui 12, com ens demana l'enunciat, hem de multiplicar per 2 tota l'expressió i així trobem els volums que hem de tenir d'oxigen:



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 1.13. Pressió parcial  $\text{PCl}_5$  en una mescla (adaptat de [6])**

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 °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:

$$P_{\text{PCl}_5} + P_{\text{PCl}_3} + P_{\text{Cl}_2} = P_t = 1,00 \text{ atm}. \quad (1.11)$$



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 1.11 com:

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

Resolent, obtenim:

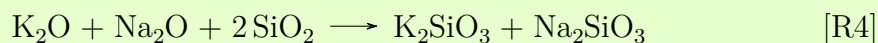
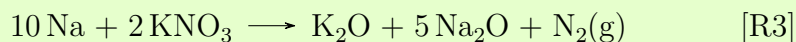
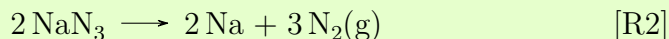
$$P_{\text{Cl}_2} = 0,447 \text{ atm},$$

i

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

### Exercici 1.14. Airbag (adaptat de [2])

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:



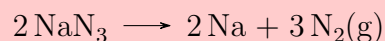
Un coixí de seguretat de conductor té un volum aproximat de 65 L i la pressió

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:

$$n_{\text{NaN}_3} = \frac{65 \text{ g NaN}_3}{65,019 \text{ g mol}^{-1} \text{ NaN}_3} = 1,00 \text{ mol NaN}_3 \quad (1.12)$$

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

$$n_{\text{N}_2} = 1,00 \text{ mol NaN}_3 \times \frac{3}{2} = 1,50 \text{ mol N}_2 \quad (1.13)$$

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

$$V = \frac{nRT}{P} \quad (1.14)$$

on:

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

$$V = \frac{1,50 \text{ mol} \times 0,0821 \text{ L atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 573 \text{ K}}{1,35 \text{ atm}} = 52,3 \text{ L} \quad (1.15)$$

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  $\text{N}_2$ . És fàcil veure que 1 mol de  $\text{NaN}_3$  a la primera reacció va generar 1,00 mol de Na. Per tant, la segona reacció produeix:

$$n_{\text{N}_2,2} = 1,00 \text{ mol Na} \times \frac{1}{10} = 0,10 \text{ mol N}_2 \quad (1.16)$$

Afegint aquest nitrogen al total:

$$n_{\text{N}_2,\text{total}} = 1,50 \text{ mol} + 0,10 \text{ mol} = 1,60 \text{ mol} \quad (1.17)$$

El nou volum total serà:

$$V_{\text{total}} = \frac{1,60 \text{ mol} \times 0,0821 \text{ L atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 573 \text{ K}}{1,35 \text{ atm}} = 55,7 \text{ L} \quad (1.18)$$

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:

$$\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2} \quad (1.19)$$

On:

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

$$T_2 = T_1 \times \frac{P_2}{P_1} = 573 \text{ K} \times \frac{1,00 \text{ atm}}{1,35 \text{ atm}} = 424 \text{ K} \quad (1.20)$$

El percentatge de reducció de temperatura és:

$$\frac{T_1 - T_2}{T_1} \times 100 = \frac{573 \text{ K} - 424 \text{ K}}{573 \text{ K}} \times 100 = 25.9\% \quad (1.21)$$

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

### Exercici 1.15. 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 1.16.**

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 1.17.**

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,

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}} \quad (1.22)$$

Substituint les dades a l'Eq. 1.22::

$$R = 8.314 \text{ J/mol} \cdot \text{K}, \quad T = 298 \text{ K}, \quad M = 2.016 \times 10^{-3} \text{ kg/mol} \quad (1.23)$$

$$v_{mitjana} = \sqrt{\frac{8 \times 8.314 \times 298}{\pi \times 2.016 \times 10^{-3}}} \quad (1.24)$$

$$v_{mitjana} \approx 1.57 \times 10^3 \text{ m/s} \quad (1.25)$$

**Exercici 1.18.**

A partir de l'expressió de l'energia cinètica mitja de les molècules d'un gas ideal, calcula l'energia de translació que tindrà aquest gas a 298 K.

**Exercici 1.19.**

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 1.20. 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 desvi-



ació 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 prediria el model ideal, fent que  $z > 1$  en aquestes condicions.

### Exercici 1.21. 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 [6])

### 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.

## Capítol 2

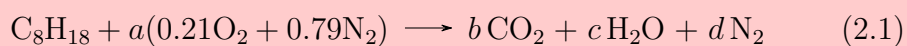
## Combustió

### Exercici 2.1. Reacció de combustió de l'octà

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

#### Resposta

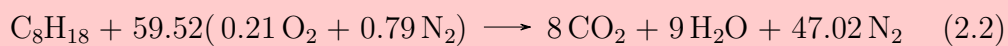
La base de càlcul és 1 mol de  $\text{C}_8\text{H}_{18}$ . Plantegem la reacció de combustió de 1 mol amb  $a$  mol d'aire:



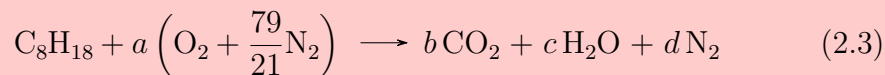
Els coeficients estequiomètrics  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $d$  es calculen mitjançant el balanç de les espècies atòmiques C, H, O i N:

- 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:

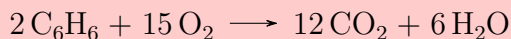
- Balanç de C:  $8 = b \Rightarrow b = 8 \text{ mol CO}_2 / 1 \text{ mol C}_8\text{H}_{18}$
- Balanç de H:  $18 = 2c \Rightarrow c = 9 \text{ mol H}_2\text{O} / 1 \text{ mol C}_8\text{H}_{18}$
- Balanç de O<sub>2</sub>:  $a = b + \frac{c}{2} \Rightarrow a = 12,5 \text{ mol O}_2 / 1 \text{ mol C}_8\text{H}_{18}$
- 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 2.2. 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 2.3. 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:

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

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

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

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

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

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

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:

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

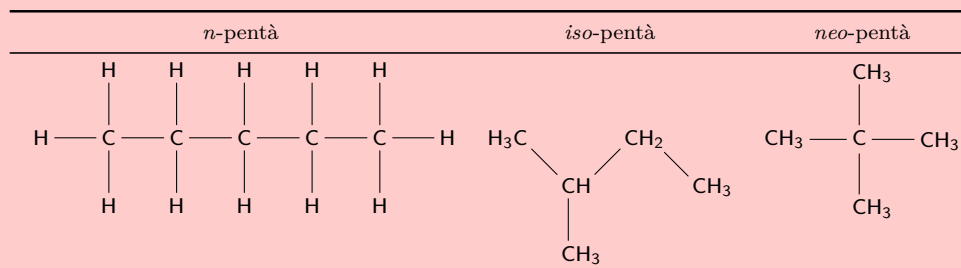
$$\frac{2,100 \text{ g H}}{1,008 \text{ g/mol}} = 2,083 \text{ mols H}$$

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:  $\text{C}_5\text{H}_{12}$  (pentà). No sabem en quina forma es presentarà, però, el pentà de totes les mostrades a la taula:



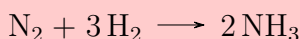
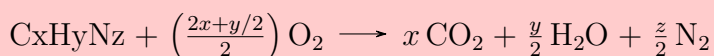
### Exercici 2.4. Fórmula empírica d'un compost $\text{C}_x\text{H}_y\text{N}_z$

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 ( $\text{CO}_2$ ) i 6,608 g d'aigua ( $\text{H}_2\text{O}$ ). El tractament del nitrogen amb gas  $\text{H}_2$  va donar com a resultat 2,501 g d'amoníac ( $\text{NH}_3$ ). 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  $CO_2$ ) que apareix a la primera equació prové del contingut al compost problema, com també passa amb tot l'hidrogen (en forma de  $H_2O$ ) i tot el nitrogen en forma de  $NH_3$ . 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):

$$\begin{aligned} 6,608 \text{ g } H_2O &\times \frac{1 \text{ mol } H_2O}{18,02 \text{ g } H_2O} \times \frac{2 \text{ mols } H}{1 \text{ mol } H_2O} \\ &= \frac{6,608 \times 2}{18,02} = 0,7334 \text{ mols de } H \end{aligned}$$

Càlcul del nombre de mols de nitrogen:

$$2,501 \text{ g } NH_3 \times \frac{1 \text{ mol } NH_3}{17,04 \text{ g } NH_3} \times \frac{1 \text{ mol } N}{1 \text{ mol } NH_3}$$

$$= \frac{2,501}{17,04} = 0,1468 \text{ mols de } N$$

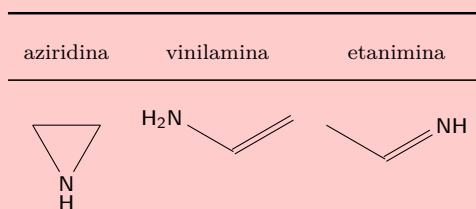
Dividim tots els valors entre el menor nombre de mols (0,1468):

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

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

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

La fórmula empírica del compost és  $C_2H_5N$ , que pot correspondre a diversos isòmers:



### Exercici 2.5. 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:

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

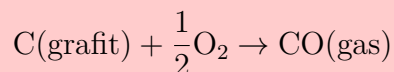
Per tant, l'increment d'energia interna en fondre 1 mol de gel és aproximadament 6.01 kJ/mol, no significativament diferent de l'increment d'entalpia.

### Exercici 2.6. 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 22,4 L. 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:

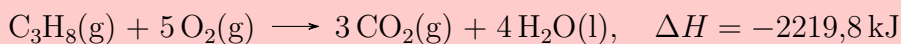
$$\begin{aligned}\Delta U &= -110,5 \text{ kJ mol}^{-1} - \frac{1}{2} \cdot 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 298 \text{ K} \times 10^{-3} \text{ kJ J}^{-1} \\ &= -110,5 \text{ kJ mol}^{-1} - 1,239 \text{ kJ mol}^{-1} \\ &= -111,739 \text{ kJ mol}^{-1}\end{aligned}$$

**Exercici 2.7. 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 kJ.

**Resposta**

Escrivim primer la reacció igualada



Increment de mols de gasos:

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

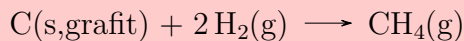
$$\begin{aligned} \Delta U &= \Delta H - \Delta n R T \\ &= -2219,8 \text{ kJ} + 3 \text{ mol} \times 8,3145 \times 10^{-3} \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 298 \text{ K} = -2212 \text{ kJ} \end{aligned}$$

**Exercici 2.8. Entalpia de formació del metà**

Troba la calor normal de formació del metà, a partir dels valors de les calors estàndar de combustió del C (grafit), l'H<sub>2</sub> i el CH<sub>4</sub> que tenim al formulari del curs.

**Resposta**

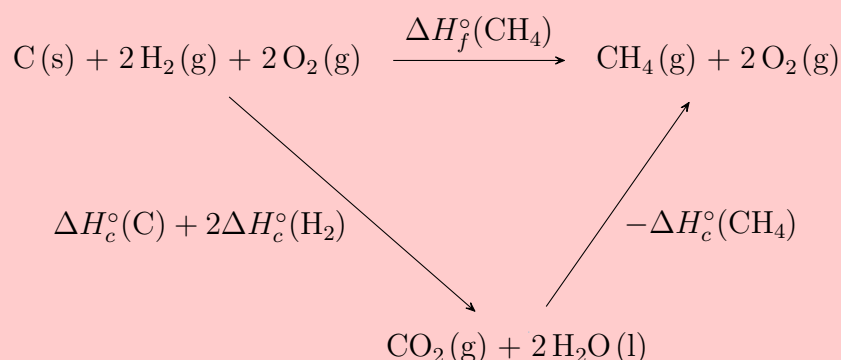
La reacció de formació estàndar del metà és:



Utilitzem els valors estàndar de les calors de combustió (tots en kJ mol<sup>-1</sup>) que trobem a la taula de calor estàndar de combustió del formulari del curs:

$$\begin{aligned} \Delta H_c^\circ(\text{C}) &= -393,5 \text{ kJ mol}^{-1} \\ \Delta H_c^\circ(\text{H}_2) &= -285,8 \text{ kJ mol}^{-1} \\ \Delta H_c^\circ(\text{CH}_4) &= -890,8 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

Notar que ens interessa l'entalpia despresada durant la reacció per poder aplicar bé la llei de Hess.



per tant, la formació de metà a partir dels seus elements és la reacció inversa de la combustió del metà, combinada amb les combustions del carboni i l'hidrogen:

$$\Delta H_f^\circ(\text{CH}_4) = \Delta H_c^\circ(\text{C}) + 2\Delta H_c^\circ(\text{H}_2) - \Delta H_c^\circ(\text{CH}_4)$$

Substituint els valors:

$$\Delta H_f^\circ(\text{CH}_4) = (-393.5) + 2 \cdot (-285.8) - (-890.8) = -74,3 \text{ kJ mol}^{-1}$$

### Exercici 2.9. Calor normal de reacció

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

### 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	$\Delta H_f^\circ$ (kJ mol <sup>-1</sup> )
Fe <sub>2</sub> O <sub>3(s)</sub>	-824,2 kJ mol <sup>-1</sup>
H <sub>2(g)</sub>	0 kJ mol <sup>-1</sup>
Fe <sub>(s)</sub>	0 kJ mol <sup>-1</sup>
H <sub>2</sub> O <sub>(aq)</sub>	-285,8 kJ mol <sup>-1</sup>

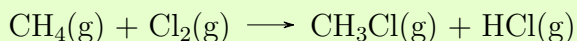
L'entalpia de reacció es calcula com:

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

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

### Exercici 2.10. Entalpia de reacció

Calcula l'entalpia estàndard de la reacció següent utilitzant energies d'enllaç del capítol 9, "Strengths of Chemical Bonds" del CRC Handbook of Chemistry and Physics[5]:



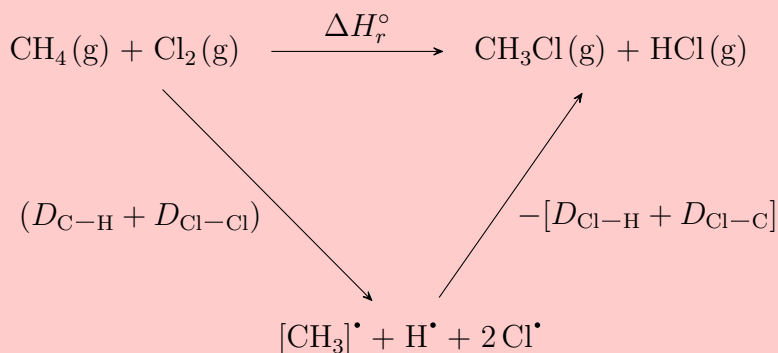
Dóna la resposta en kJ mol<sup>-1</sup>.

### Resposta

Per calcular l'entalpia estàndard de la reacció, utilitzem energies d'enllaç mitjanes segons la següent fórmula que considera els enllaços trencats i els formats:

$$\Delta H_r^\circ = \sum D_{\text{trencats}} - \sum D_{\text{formats}}$$

Amb el cicle de Hess, identifiquem els enllaços que es trenquen i es formen, i podem obtenir les energies d'enllaç de les taules 1 i 3 del Handbook:



- Enllaços trencats:

- C–H (1 enllaç, ja que  $\text{CH}_4$  té 4 enllaços i  $\text{CH}_3\text{Cl}$  en té 3):  $438,9 \text{ kJ mol}^{-1}$  (Taula 3)
- Cl–Cl:  $242,6 \text{ kJ mol}^{-1}$  (Taula 1)

$$\sum_{\text{trencats}} D_i = 438,9 \text{ kJ mol}^{-1} + 242,6 \text{ kJ mol}^{-1} = 681,5 \text{ kJ mol}^{-1}$$

- Enllaços formats:

- C–Cl:  $397 \text{ kJ mol}^{-1}$  (Taula 1, en primera i burda aproximació, ja que  $\text{CH}_3\text{Cl}$  no apareix en la Taula 3). També podríem agafar com a aproximació, encara millor, un valor promig entre els que apareixen a la Taula 3 per al trencament de l'enllaç Cl–C en molècules com  $\text{CCl}_4$  ( $305,9 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) o  $\text{CHCl}_3$  ( $338,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ ).
- H–Cl:  $431,6 \text{ kJ mol}^{-1}$  (Taula 1).

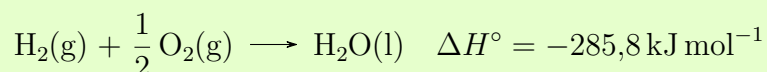
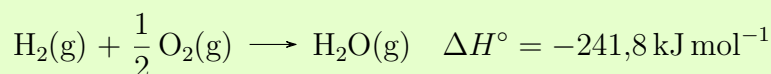
$$\sum_{\text{formats}} D_i = 397 \text{ kJ mol}^{-1} + 431,6 \text{ kJ mol}^{-1} = 828,6 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Finalment:

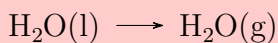
$$\Delta H_r^\circ = 681,5 \text{ kJ} - 828,6 \text{ kJ} = \boxed{-147,1 \text{ kJ mol}^{-1}}$$

**Exercici 2.11. 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 2.12. 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:  $\text{CO}_{(\text{g})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{g})} \longrightarrow \text{CO}_{2(\text{g})} + \text{H}_{2(\text{g})}$

**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  $\text{C}-\text{O}$  a CO:  $1077 \text{ kJ mol}^{-1}$
- 2 enllaços  $\text{O}-\text{H}$  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  $\text{C}-\text{O}$  a  $\text{CO}_2$ :  $2 \times 805 \text{ kJ mol}^{-1} = 1610 \text{ kJ mol}^{-1}$
- 1 enllaç  $\text{H}-\text{H}$  en  $\text{H}_2$ :  $436 \text{ kJ mol}^{-1}$

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

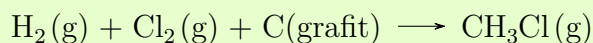
$$\begin{aligned}\Delta H &= \text{energia trencament} - \text{energia formació} \\ &= (1077 \text{ kJ mol}^{-1} + 928 \text{ kJ mol}^{-1}) - (1610 \text{ kJ mol}^{-1} + 436 \text{ kJ mol}^{-1}) \\ &= 2005 \text{ kJ mol}^{-1} - 2046 \text{ kJ mol}^{-1} \\ &= -41 \text{ kJ mol}^{-1}\end{aligned}$$

**Exercici 2.13. Entalpia de reacció**

Fent servir les dades de la taula d'energies d'enllaç, estima la calor alliberada



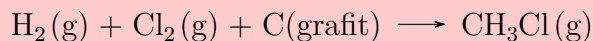
a pressió constant en la reacció:



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):

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

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

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

El càlcul de l'entalpia de reacció és:

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

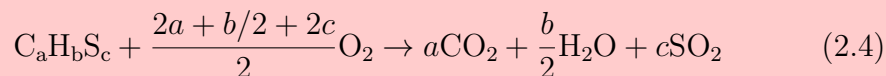
**Exercici 2.14. Fòrmula compost amb sofre (Parcial 1, 2024-2025)**

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 igualem 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 2.4 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 2.4 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 2.4 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' $O_2$ .

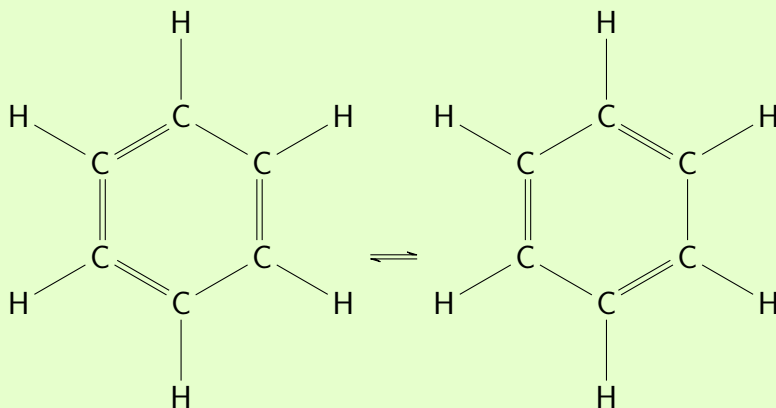
Finalment:

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

### Exercici 2.15. Energia de formació del benzè (Parcial 1, 2024-2025)

La molècula de benzè gas es pot representar per diverses formes equivalents,

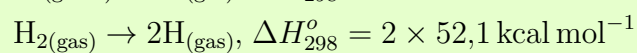
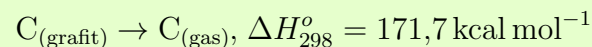
anomenades de Kekulé, com per exemple:



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 [4])

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

Usant la hipòtètica 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:

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

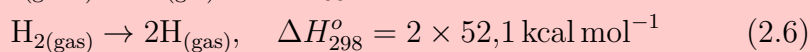
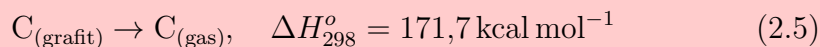
L'energia total dels enllaços és:

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

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**

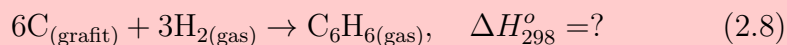
L'energia necessària per obtenir els àtoms en estat gasós és:



Podem usar aquestes reaccions, junt amb la Reacció 2.7:



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



Per tant, l'entalpia buscada és:

$$\begin{aligned} \Delta H_{298}^{\circ}(\text{2.8}) &= 6\Delta H_{298}^{\circ}(\text{2.5}) + 3\Delta H_{298}^{\circ}(\text{2.6}) - \Delta H_{298}^{\circ}(\text{2.7}) \\ &= (6 \times 171.7) + (3 \times 2 \times 52.1) - 1283.1 = 59,7 \text{ kcal mol}^{-1} \end{aligned}$$

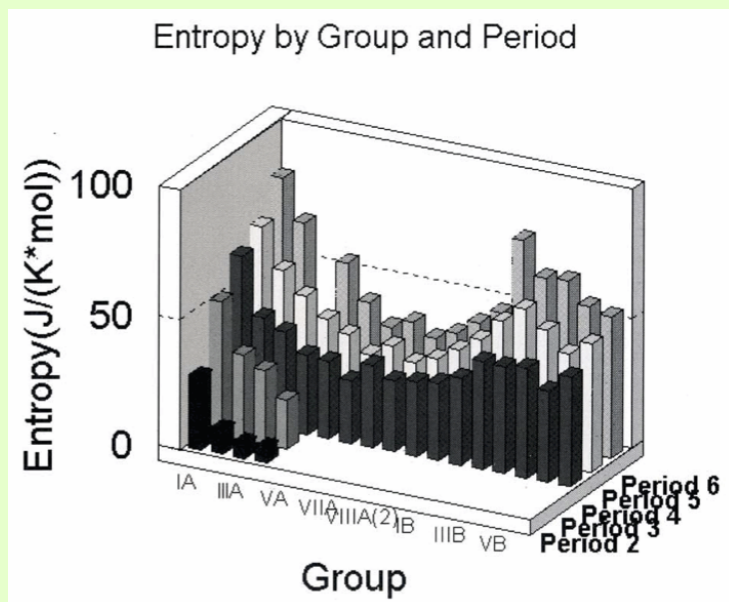
### 3. Comparació amb el valor experimental

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.

### Exercici 2.16. Entropia i taula periòdica



La Figura mostra l'entropia normal  $S_{298}^{\circ}$  per a elements de la taula periòdica, exclosos elements poliatòmics i que no formen sòlids.[8] Pots explicar:

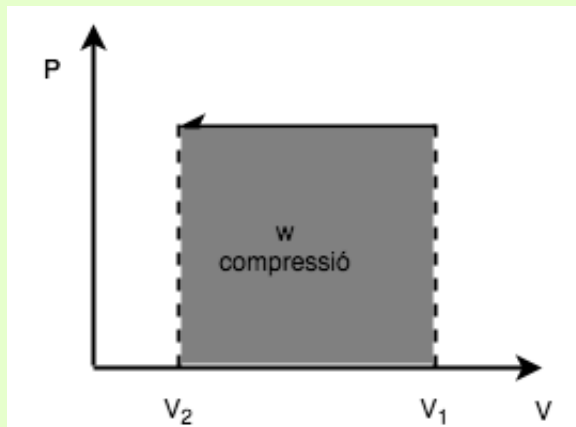
1. perquè l'entropia augmenta en augmentar el període ( $n$  més gran);
2. perquè l'entropia decreix al centre de cada període; i
3. quin és l'efecte d'un augment de l'empaquetament o del grau de coordinació dels elements en l'entropia?

### Exercici 2.17.

Calcula l'energia lliure, l'entalpia i l'entropia normals per a la reacció  $3 \text{H}_{2(g)} + \text{N}_{2(g)} \longrightarrow 2 \text{NH}_{3(g)}$ . Què afavoreix i què desfavoreix la reacció? Succediria igual a qualsevol temperatura?

**Exercici 2.18. Compressió isobàrica d'un gas**

Calcula el treball realitzat per comprimir un gas a pressió constant entre un volum inicial  $V_1$  i un volum final  $V_2$ .

**Exercici 2.19. Cicle de compressió**

Calcula el treball per dur un gas en un cilindre amb un èmbol des d'un estat de pressió 2 atm i volum 10 l fins a un estat de pressió 5 atm i volum 15 l per dos camins diferents:

1. Primer escalfant el gas a volum constant i després alliberant l'èmbol a pressió externa constant fins al volum desitjat.
2. Segon deixant l'èmbol lliure (pressió externa constant) mentre escalfem el gas, seguit de continuar escalfant fins que arribem a la pressió objectiu.

**Exercici 2.20. Compressió isotèrmica**

- Calcular el treball d'expansió reversible i isotèrmic, a 25 °C, de 3 mol



d'un gas ideal entre 2 L i 3 L de volum.

- I si es tracta d'un procés irreversible?
- Repeteix els dos apartats anteriors per a un procés de compressió entre 3 L i 2 L del mateix gas.

**Exercici 2.21. Expansió reversible**

Quina calor se li ha de donar a un gas ideal perquè s'expandeixi de manera reversible i isotèrmica de  $V_1$  a  $V_2$  ( $V_2 > V_1$ )?



# Capítol 3

## Piles i bateries

### Exercici 3.1. Identificar reaccions REDOX

Indica quines d'aquestes reaccions és REDOX

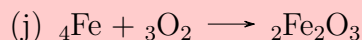
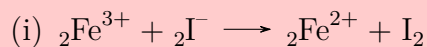
1.  $\text{ClO}^- + \text{NO}_2^- \rightleftharpoons \text{NO}_3^- + \text{Cl}^-$
2.  $2 \text{CCl}_4 + \text{K}_2\text{CrO}_4 \rightleftharpoons 2 \text{Cl}_2\text{CO} + \text{CrO}_2\text{Cl}_2 + 2 \text{KCl}$
3.  $\text{HCl} + \text{NaOH} \longrightarrow \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$
4.  $\text{H}_3\text{PO}_4 + 3 \text{NaOH} \longrightarrow \text{Na}_3\text{PO}_4 + 3 \text{H}_2\text{O}$
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.  $\text{H}_2\text{SO}_4 + 2 \text{NaOH} \longrightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$
20.  $\text{AgNO}_3 + \text{NaCl} \longrightarrow \text{AgCl} + \text{NaNO}_3$
21.  $\text{H}_2\text{CO}_3 \longrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
22.  $\text{NaHCO}_3 + \text{HCl} \longrightarrow \text{NaCl} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

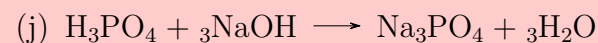
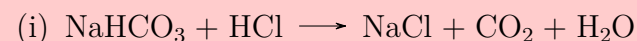
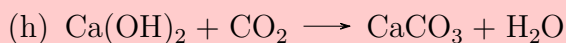
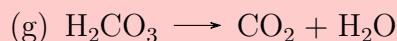
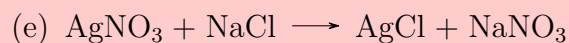
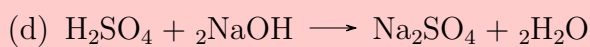
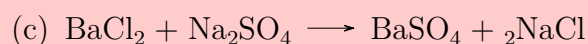
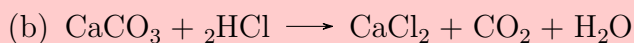
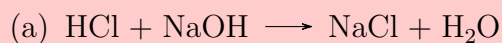
## Resposta

### 1. subsection\*1. Reaccions Redox

- (a)  $\text{Zn} + \text{Cu}^{2+} \longrightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}$
- (b)  $2 \text{Al} + 3 \text{Cl}_2 \longrightarrow 2 \text{AlCl}_3$
- (c)  $\text{Fe} + \text{CuSO}_4 \longrightarrow \text{FeSO}_4 + \text{Cu}$
- (d)  $2 \text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow 2 \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$
- (e)  $2 \text{KMnO}_4 + 5 \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 6 \text{HCl} \longrightarrow 2 \text{MnCl}_2 + 10 \text{CO}_2 + 8 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{KCl}$
- (f)  $2 \text{H}_2 + \text{O}_2 \longrightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$
- (g)  $2 \text{Na} + 2 \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2 \text{NaOH} + \text{H}_2$
- (h)  $\text{Cl}_2 + 2 \text{KI} \longrightarrow 2 \text{KCl} + \text{I}_2$

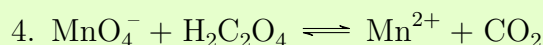
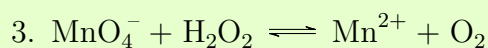
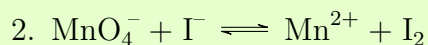
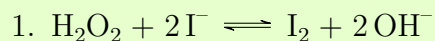


## 2. Reaccions No Redox



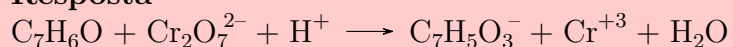
### Exercici 3.2. Equilibrant reaccions REDOX

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

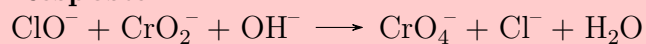


**Exercici 3.3. Igualar reaccions REDOX**

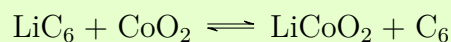
Iguala la reacció entre en benzaldehyd i l'ió  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  per donar àcid benzoïc i ió  $\text{Cr}^{+3}$ . Pista: on calguin oxigens, afegeix molècules d'aigua; on calguin hidrogens, afegeix protons.

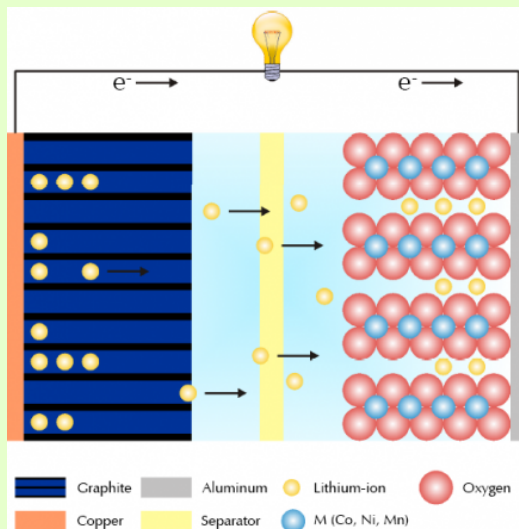
**Resposta****Exercici 3.4. Igualar reaccions REDOX**

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 3.5. Potencial de cel · la**

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



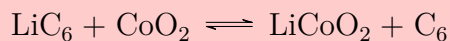


Escriu les dues mitges reaccions i fes-hi el balanç. Calcula el potencial de cel · la a partir de la  $\Delta\varepsilon^\circ$  del  $\text{Li}^+$  (-3.0V) i del  $\text{CoO}_2$  (+1.1V).

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  $\text{O}_{2(\text{g})} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2\text{O}_{2(\text{aq})}$  és 0.3V).

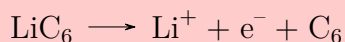
### Resposta

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

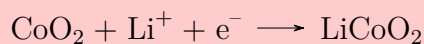


Les semireaccions són:

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



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



El potencial estàndard de cel · la es calcula com:

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

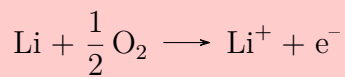
Els valors donats són:

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

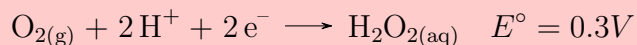
Així doncs:

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

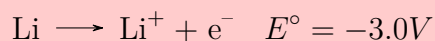
Per a una bateria de liti i oxigen, la reacció global és:



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

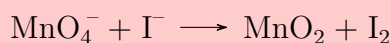


**Exercici 3.6. Balanç d'equacions REDOX**

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 [7]).

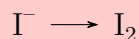
**Resposta**

L'equació sense balancejar és



Les dues semireaccions són:

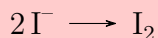
- **Oxidació:**



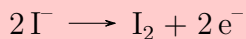
- **Reducció:**



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:



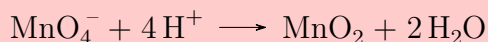
Per balancejar les càrregues, afegim dos electrons al costat dret:



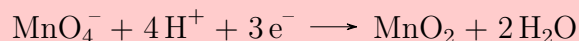
Ara, en la semireacció de reducció, afegim dues molècules d'aigua per balancejar els àtoms d'oxigen:



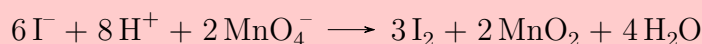
Per balancejar els àtoms d'hidrogen, afegim quatre ions  $\text{H}^+$  al costat esquerra:



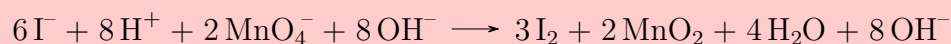
Ara ajustem les càrregues: com hi ha càrrega neta 3+ a l'esquerra, afegim tres electrons:



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 ( $\text{OH}^-$ ) a banda i banda de la reacció per neutralitzar els protons:



Simplificant:

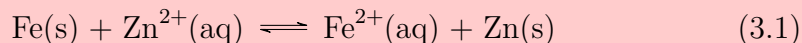


### Exercici 3.7. Equació de Nernst

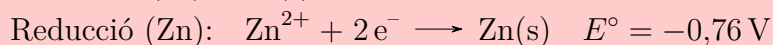
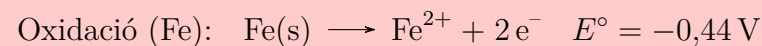
Quina és la concentració en equilibri de  $\text{Fe}^{2+}$  si posem una barra de ferro en una dissolució 1 M d'ions  $\text{Zn}^{2+}$ ?

### Resposta

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



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



En la forma de l'Eq. 3.1 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:

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

Com que  $E_{\text{cel} \cdot \text{la}}^{\circ} < 0$ , 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:

$$0 = -0.32 - \frac{0.0591}{2} \log \left( \frac{x}{1-x} \right) \stackrel{[x \approx 0]}{\approx} -0.32 - \frac{0.0591}{2} \log \left( \frac{x}{1} \right) \quad (3.2)$$

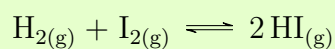
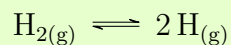
$$\log x = \frac{-0.32 \cdot 2}{0.0591} = -10.83 \Rightarrow x = 10^{-10.83} \approx \boxed{1.5 \times 10^{-11} \text{ mol L}^{-1}}$$

En equilibri, la concentració d'ions  $\text{Fe}^{2+}$  és extremadament petita, cosa que confirma l'aproximació feta a l'Eq. 3.2 i que, per tant, la reacció usada a l'Eq. 3.1 no és gens favorable en condicions estàndard.

### Exercici 3.8.

Pots racionalitzar qualitativament els quatre factors implicats en la descrip-

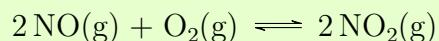
ció de l'equilibri químic en les reaccions:



? Per a les dues reaccions, calcula el valor de  $\Delta G^\circ$  a partir de dades obtingudes a la literatura (usa els enllaços de la Secció ??).

### Exercici 3.9. Equilibri NO[7]

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:

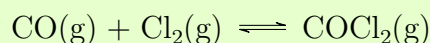
$$K_c = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{NO}]^2[\text{O}_2]}$$

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 3.10. 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 3.11. Equilibri  $\text{PCl}_5$  [7]**

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  $250^\circ\text{C}$ :



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  $P_{\text{Cl}_2}$ :

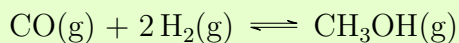
$$P_{\text{Cl}_2} = \frac{K_p P_{\text{PCl}_5}}{P_{\text{PCl}_3}}$$

Substituint els valors donats:

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

**Exercici 3.12. Equilibri  $\text{CH}_3\text{OH}$ [7]**

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)

- $T = 220\text{ }^{\circ}\text{C} + 273,15\text{ K} = 493,15\text{ K}$
- $\Delta n = \text{mols de productes gasosos} - \text{mols de reactius gasosos}$

Calculant  $\Delta n$ :

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

Substituint els valors:

$$K_p = (10.5) \times (0.0821 \times 493.15)^{-2} = 0,006\,39\text{ atm}^{-2}$$

### Exercici 3.13. Equilibri $\text{CaCO}_3$ [7]

En el següent equilibri heterogeni:



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

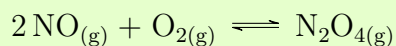
$$K_c = \frac{0.236}{(0.0821 \times 1073.15)} = 0,00268 \text{ mol L}^{-1}$$

### Exercici 3.14.

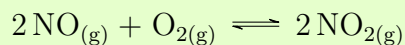
Quina és la relació entre la constant d'equilibri d'una reacció i la de la seva inversa?

### Exercici 3.15.

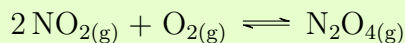
Escriu la constant d'equilibri de la reacció



a partir de les de les reaccions



i



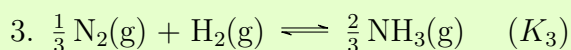
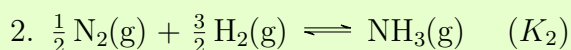
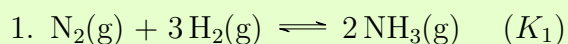
### Exercici 3.16.

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 3.17. 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:

$$K_2 = \sqrt{K_1}, \quad K_3 = K_1^{1/3} \quad (3.3)$$

Efectivament, les expressions de les constants en funció de les pressions parcials dels gasos implicats són, per a cada reacció donada:

$$K_1 = \frac{P_{\text{NH}_3}^2}{P_{\text{N}_2} \cdot P_{\text{H}_2}^3}$$
$$K_2 = \frac{P_{\text{NH}_3}}{P_{\text{N}_2}^{1/2} \cdot P_{\text{H}_2}^{3/2}}$$
$$K_3 = \frac{P_{\text{NH}_3}^{2/3}}{P_{\text{N}_2}^{1/3} \cdot P_{\text{H}_2}}$$

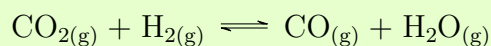
on es poden comprovar les relacions entre les constants d'equilibri de l'Eq. 3.3.

### Exercici 3.18.

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 3.19.

La constant d'equilibri de la reacció



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

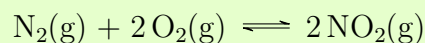
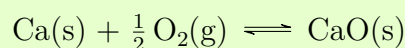
**Exercici 3.20.**

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 3.21.**

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 3.22.**

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 3.23.**

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

1.  $2\text{NO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$
2.  $\text{PbF}_4(\text{g}) + 10\text{F}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 4\text{PF}_5(\text{g})$
3.  $2\text{NaCl}(\text{s}) \rightleftharpoons 2\text{Na}(\text{s}) + \text{Cl}_2(\text{g})$
4.  $\text{C}_5\text{H}_{12}(\text{g}) + 8\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 5\text{CO}_2(\text{g}) + 6\text{H}_2\text{O}(\text{g})$

**Exercici 3.24.**

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?

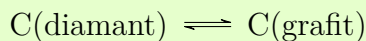
**Exercici 3.25.**

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 3.26.**

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



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

**Exercici 3.27.**

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 kJmol<sup>-1</sup>.

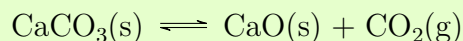
Calcula:

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 3.28.**

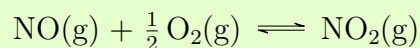
Calcula la constant d'equilibri  $K_p$  a 298 K per a la reacció:



Utilitza les dades de la taula 9.7.

**Exercici 3.29.**

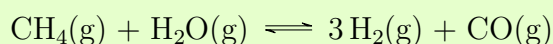
La constant d'equilibri de la reacció:



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 3.30.**

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



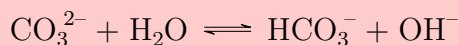
Determina si la reacció és espontània a cada temperatura. Suposa que  $\Delta H_m^\circ$  i  $\Delta S_m^\circ$  de la reacció no varien apreciablement amb la temperatura.

**Exercici 3.31. 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 3.32. 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**

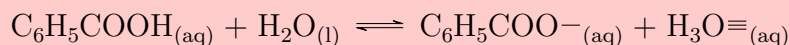
Per a calcular el pH d'una dissolució d'àcid fort, com el clorur d'hidrogen, podem utilitzar la fórmula:

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

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

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

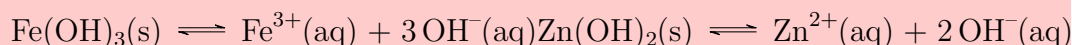
### Exercici 3.33. Solubilitat hidròxids

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**

Les reaccions de solubilitat són:



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

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

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



Per trobar el pH:

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

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

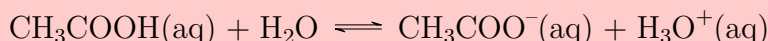
Per tant, a pH 6.13 la precipitació de  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  és pràcticament completa mentre que l'ió  $\text{Zn}^{2+}$  queda a una concentració de 0.5 M.

### Exercici 3.34. Dissolucions amortidores

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 dm<sup>3</sup> de dissolució. Dada:  $K_a$  de  $\text{CH}_3\text{COOH} = 1,8 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ . [3]

### Resposta

La reacció àcid/base en equilibri és:



La concentració inicial d'àcid acètic és 3,0 mol dm<sup>-3</sup> i la de l'acetat de sodi és 2,0 mol dm<sup>-3</sup>. Com a resultat de la barreja, les concentracions en equilibri de  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  i  $\text{CH}_3\text{COOH}$  evolucionen als valors següents en mol/dm<sup>3</sup> (en aquest cas és pràctic usar la taula de l'inici, canvi i final/equilibri (en mols), també anomenada **ICE**):

Espècie	Inicial	Canvi	Equilibri
$\text{CH}_3\text{COOH}$	3.0	-x	3.0 - x
$\text{CH}_3\text{COO}^-$	2.0	+x	2.0 + x
$\text{H}_3\text{O}^+$	0	+x	x

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, podem fer l'aproximació que  $x$  és menyspreable 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:

$$\text{pH} \approx \text{p}K_a + \log_{10} \left( \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \right) \quad (3.4)$$

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. 3.4:

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

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  $\text{H}_3\text{O}^+$  i  $\text{OH}^-$  són molt més petites que les de l'àcid i la base conjugada.

**Exercici 3.35. pH àcid feble**

Sabent que el  $pK_a$  de l'àcid acètic és 4,74, calcula el pH d'una dissolució preparada amb  $0,305 \text{ mol L}^{-1}$  d'àcid acètic i  $0,328 \text{ mol L}^{-1}$  d'acetat sòdic.

**Resposta**

Aquest és un sistema tampó àcid-base, i podem aplicar l'equació de Henderson-Hasselbalch:

$$\text{pH} = pK_a + \log_{10} \left( \frac{[\text{base}]}{[\text{àcid}]} \right)$$

On:

- $\text{CH}_3\text{COOH}$  és l'àcid ( $0,305 \text{ mol L}^{-1}$ )
- $\text{CH}_3\text{COO}^-$  (provinent de l'acetat sòdic) és la base ( $0,328 \text{ mol L}^{-1}$ )

Substituïm:

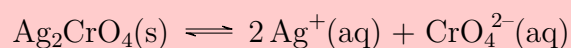
$$\text{pH} = 4.74 + \log_{10} \left( \frac{0.328}{0.305} \right) = \boxed{4.77}$$

**Exercici 3.36. Solubilitat  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$** 

Quina és la constant de solubilitat del cromat d'argent ( $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ ) si la concentració d'una dissolució saturada d'aquesta sal té una concentració de  $6.7 \times 10^{-5} \text{ M}$  d'ions cromat?

**Resposta**

La dissociació del cromat d'argent en aigua segueix la següent equació d'equilibri:



La constant de producte de solubilitat s'expressa com:

$$K_{sp} = [\text{Ag}^+]^2[\text{CrO}_4^{2-}]$$

Ens donen la concentració d'ions cromat en una dissolució saturada:

$$[\text{CrO}_4^{2-}] = 6,7 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

Atès que per cada mol de  $\text{CrO}_4^{2-}$  format es produeixen 2 mols d'ions  $\text{Ag}^+$ , la seva concentració serà:

$$[\text{Ag}^+] = 2 \times 6,7 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1} = 1,34 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$$

Substituïm aquestes dades a l'equació del producte de solubilitat:

$$K_{sp} = (1,34 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1})^2 \times (6,7 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1})$$

$$K_{sp} = 1,2 \times 10^{-12} \text{ mol}^3/\text{L}^3$$

### Exercici 3.37. Solubilitat AgCl

S'afegeix ió  $\text{Ag}^+$  a una dissolució que conté  $\text{Cl}^-$  i  $\text{I}^-$ , ambdós a una concentració de 0.01 M. Què precipita abans, AgCl o AgI? Quina és la concentració d'ions  $\text{Ag}^+$  quan la primera sal comença a precipitar? I quina és la concentració de l'anió del primer precipitat quan la segona sal comença a precipitar?

**Dades:**

$$K_{ps}(\text{AgCl}) = 1,8 \times 10^{-10}$$

$$K_{ps}(\text{AgI}) = 8,3 \times 10^{-17}$$

**Resposta**

1. Què precipita abans? Compareu la concentració d' $\text{Ag}^+$  necessària per començar a precipitar cada sal, amb:

$$[\text{Ag}^+] = \frac{K_{\text{ps}}}{[\text{anió}]}$$

Per AgCl:

$$[\text{Ag}^+] = \frac{1,8 \times 10^{-10}}{0.01} = 1,8 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$$

Per AgI:

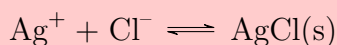
$$[\text{Ag}^+] = \frac{8,3 \times 10^{-17}}{0.01} = 8,3 \times 10^{-15} \text{ mol L}^{-1}$$

Com que AgI necessita una concentració molt més petita d' $\text{Ag}^+$  per precipitar, el primer precipitat serà AgI.

2. Concentració d' $\text{Ag}^+$  quan comença a precipitar el primer precipitat (AgI):

$$[\text{Ag}^+] = \boxed{8,3 \times 10^{-15} \text{ mol L}^{-1}}$$

3. Concentració d' $\text{I}^-$  quan comença a precipitar AgCl: Reacció de precipitació de AgCl:



La constant de solubilitat de AgCl és:

$$\begin{aligned} K_{\text{ps}} &= [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 0.01[\text{Ag}^+] = 1,8 \times 10^{-10} \Rightarrow \\ [\text{Ag}^+] &= \frac{1,8 \times 10^{-10}}{0.01} = 1,8 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1} \end{aligned}$$

En aquest moment, la concentració d' $\text{I}^-$  vindrà donada per la reacció de solubilitat de AgI:

$$\begin{aligned} K_{\text{ps}} &= [\text{Ag}^+][\text{I}^-] = 1,8 \times 10^{-8}[\text{I}^-] = 8,3 \times 10^{-17} \Rightarrow \\ [\text{I}^-] &= \frac{K_{\text{ps}}}{[\text{Ag}^+]} = \frac{8,3 \times 10^{-17}}{1,8 \times 10^{-8}} = 4,6 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1} \end{aligned}$$

És a dir, que haurem precipitat pràcticament tot el  $\Gamma^-$  quan comenci a precipitar el  $\text{Cl}^-$ .

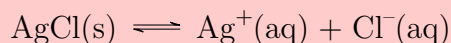
**Exercici 3.38. Solubilitat de AgCl**

A una dissolució saturada de AgCl, s'hi afegeix  $\text{AgNO}_3$  fins que la concentració d'ions  $\text{Ag}^+$  arriba a  $0,751 \text{ mol L}^{-1}$ . Quina serà la concentració resultant d'ions  $\text{Cl}^-$  a la dissolució, expressada com a pCl?

(Dades: el producte de solubilitat del AgCl és  $1,8 \times 10^{-10}$ .)

**Resposta**

Sabem que per a la dissolució de AgCl:



El producte de solubilitat és:

$$K_{\text{ps}} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 1,8 \times 10^{-10}$$

Si es fixa la concentració de  $\text{Ag}^+$  en  $0,751 \text{ mol L}^{-1}$ , podem calcular la concentració de  $\text{Cl}^-$ :

$$[\text{Cl}^-] = \frac{K_{\text{ps}}}{[\text{Ag}^+]} = \frac{1,8 \times 10^{-10}}{0,751} \approx 2,3968 \times 10^{-10}$$

Ara calculem el pCl:

$$\text{pCl} = -\log_{10}[\text{Cl}^-] = -\log_{10}(2,3968 \times 10^{-10}) \approx \boxed{9,621}$$

**Exercici 3.39. Relació entre energia lliure de Gibbs i potencial elèctric**

Si la variació de potencial elèctric en un procés químic és de  $0,49 \text{ V}$ , quina

serà la variació de l'energia lliure de Gibbs ( $\Delta G$ ) associada al procés? (Suposa que el procés transfereix 1 mol d'electrons.)

**Resposta**

La relació entre la variació d'energia lliure de Gibbs i el potencial elèctric és:

$$\Delta G = -nFE$$

On:

- $n = 1$  (mol d'electrons transferits)
- $F = 96\,485 \text{ C mol}^{-1}$  (constant de Faraday)
- $E = 0,49 \text{ V}$

$$\Delta G = -1 \cdot 96\,485 \text{ C mol}^{-1} \cdot 0,49 \text{ V} = -47\,277,65 \text{ J mol}^{-1}$$

Passem a  $\text{kJ mol}^{-1}$ :

$$\Delta G = \boxed{-47,3 \text{ kJ mol}^{-1}}$$

Reacció espontània, en tant que  $\Delta G < 0$ .

**Exercici 3.40. Pila de Fe i  $\text{I}_3^-$** 

Una pila està formada per un elèctrode de Pt submergit en una dissolució 0,05 M de  $\text{FeSO}_4$  i 0,1 M de  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ , i un altre amb un elèctrode de Pt submergit en una dissolució que conté 0,005 M de  $\text{I}_3^-$  i 0,1 M de KI. Entre les dues dissolucions es col·loca un pont salí.

- Dibuixar l'esquema de la pila indicant l'ànode, el càtode, la polaritat dels elèctrodes, com circulen els electrons i els ions, i la notació abreujada de la pila.
- Escriure la reacció ajustada, indicant l'agent oxidant i el reductor.
- Calcular la constant d'equilibri de la reacció redox.

- d) Calcular la força electromotriu de la pila a 25 °C.
- e) Si al càtode s'afegeix oxalat 1 M, calcular la força electromotriu (f.e.m).

Dades:

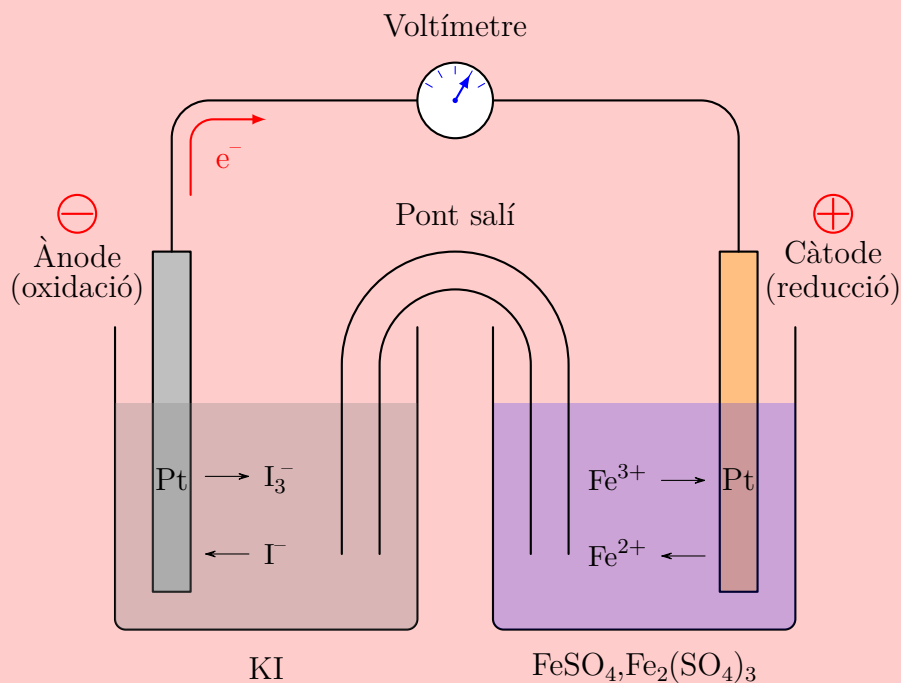
- $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$
- $E^\circ(\text{I}_3^-/\text{I}^-) = 0,55 \text{ V}$
- $\text{p}K_s(\text{FeC}_2\text{O}_4) = 6.7$

### Resposta

- a) El càtode és l'elèctrode amb potencial estàndard més gran, en aquest cas  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ .

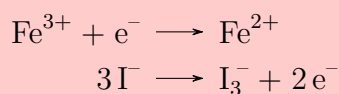




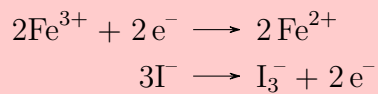


Els electrons circulen del costat de l'ió iode (ànode, potencial menor) cap al ferro (càtode, potencial major). Els cations migren cap al càtode i els anions cap a l'ànode a través del pont salí.

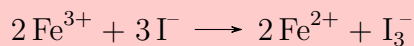
b) Semireaccions:



Multiplicant per tal d'igualar electrons:



Reacció global:



**Agent oxidant:**  $\text{Fe}^{3+}$ , **Agent reductor:**  $\text{I}^-$

c) Constant d'equilibri:

$$\Delta E^\circ = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^\circ - E_{\text{I}_3^-/\text{I}^-}^\circ = 0,77 \text{ V} - 0,55 \text{ V} = 0,22 \text{ V}$$

$$n = 2$$

$$\log K = \frac{n \cdot \Delta E^\circ}{0,059} = \frac{2 \cdot 0,22}{0,059} \approx 7,46$$

d) Força electromotriu de la pila a 25 °C. Concentracions:

- $[\text{Fe}^{3+}] = 2 \times 0,1 \text{ M} = 0,2 \text{ M}$
- $[\text{Fe}^{2+}] = 0,05 \text{ M}$
- $[\text{I}_3^-] = 0,005 \text{ M}$
- $[\text{I}^-] = 0,1 \text{ M}$

$$\Delta E = \Delta E^\circ - \frac{0,059}{n} \log \left( \frac{[\text{Fe}^{2+}]^2 [\text{I}_3^-]}{[\text{Fe}^{3+}]^2 [\text{I}^-]^3} \right)$$

$$\Delta E = 0,22 - \frac{0,059}{2} \log \left( \frac{(0,05)^2 \cdot 0,005}{(0,2)^2 \cdot (0,1)^3} \right) = 0,235 \text{ V}$$

e) Amb oxalat 1 M. El Fe(II) precipita com  $\text{FeC}_2\text{O}_4$ . Del producte de solubilitat:

$$[\text{Fe}^{2+}] = \frac{K_s}{[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]} = 10^{-6,7}$$

f.e.m actualitzada:

$$\Delta E = 0,22 - \frac{0,059}{2} \log \left( \frac{(10^{-6,7})^2 \cdot 0,005}{(0,2)^2 \cdot (0,1)^3} \right) = 0,553 \text{ V}$$

### Exercici 3.41. Pila de permanganat potàssic

Una pila voltaica consta d'una làmina de platí en una dissolució aquosa  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de permanganat potàssic i  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  de clorur de manganès (II) amb un pH igual a 2 en un compartiment, i d'una làmina de coure submergida en una dissolució  $0,02 \text{ mol L}^{-1}$  de sulfat de coure en l'altre.

- Dibuixa la pila indicant l'ànode, el càtode, la polaritat dels elèctrodes, com circulen els electrons i els ions. Indica també la notació simplificada de la pila.
- Calcula a 25 °C la f.e.m. de la pila.
- Calcula la variació d'energia lliure a 25 °C.
- Si el pH del compartiment del coure fos igual a 8, precipitaria l'hidròxid de coure (II)? Calcula la f.e.m. de la pila en aquest cas.

Dades:

$$E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1,51 \text{ V}$$

$$E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu(s)}) = 0,34 \text{ V}$$

$$F = 96\,485,3 \text{ C mol}^{-1}$$

$$K_{\text{ps}}(\text{Cu(OH)}_2) = 2.2 \times 10^{-20}$$

## Resposta

- Diagrama i notació de la pila:

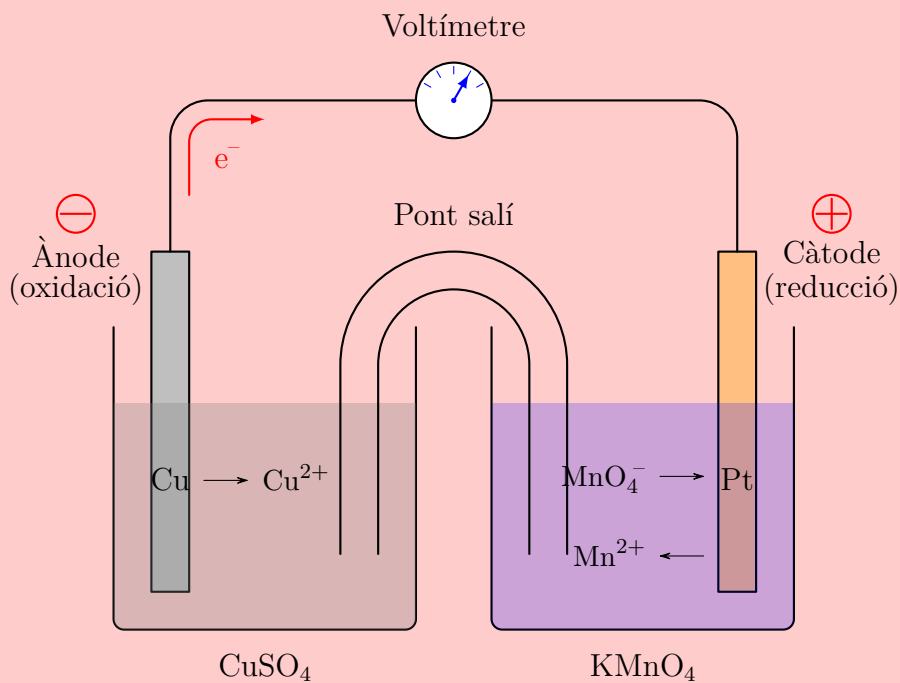
Semireaccions:



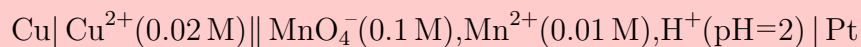
Ànode (oxidació):  $\text{Cu(s)} \longrightarrow \text{Cu}^{2+} + 2 \text{e}^-$

Càtode (reducció):  $\text{MnO}_4^- + 8 \text{H}^+ + 5 \text{e}^- \longrightarrow \text{Mn}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O}$

Electrons circulen del coure (ànode, negatiu) al platí (càtode, positiu).

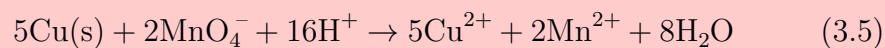


Notació de la pila:



b) Càlcul de la f.e.m. a 25 °C

Reacció global:



Fem servir l'equació de Nernst:

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

On:

$$- E^\circ = E_{\text{càtode}}^\circ - E_{\text{ànode}}^\circ = 1.51 - 0.34 = 1,17 \text{ V}$$

$$- n = 10 \text{ (perquè es transfereixen 10 electrons en total)}$$

$$- Q = \frac{[\text{Cu}^{2+}]^5 [\text{Mn}^{2+}]^2}{[\text{MnO}_4^-]^2 [\text{H}^+]^{16}}$$

$$- [\text{H}^+] = 10^{-2} \text{ (per pH} = 2\text{)}$$

Substituint:

$$Q = \frac{(0.02)^5 (0.01)^2}{(0.1)^2 (10^{-2})^{16}} = \frac{3.2 \times 10^{-13}}{10^{-2} \cdot 10^{-32}} = 3.2 \times 10^{21} \quad (3.6)$$

A 25 °C ( $T = 298 \text{ K}$ ), amb  $R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}$  i  $F = 96\,485,3 \text{ C mol}^{-1}$ :

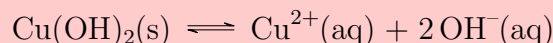
$$E = 1.17 - \frac{8.314 \times 298}{10 \times 96485.3} \ln(3.2 \times 10^{21}) = \boxed{1.04 \text{ V}}$$

c) Energia lliure a 25 °C

$$\Delta G = -nFE = -10 \cdot 96485.3 \cdot (1.04) = -1003 \text{ kJ} = -239,7 \text{ kcal mol}^{-1}$$

d) Precipita  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  a  $\text{pH} = 8$ ?

Dissociació de  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ :



$$K_{ps} = [\text{Cu}^{2+}][\text{OH}^{-}]^2 \Rightarrow [\text{Cu}^{2+}] = \frac{2.2 \times 10^{-20}}{(10^{-6})^2} = 2.2 \times 10^{-8}$$

Com que la  $[\text{Cu}^{2+}]$  necessària és menor que la  $[\text{Cu}^{2+}]$  inicial ( $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ ), sí que precipita.

Tenint en compte aquesta concentració de  $\text{Cu}^{2+}$ , podem calcular la f.e.m. de la pila. Respecte l'Eq. 3.6, només canviem la concentració de  $\text{Cu}^{2+}$ , tot assumint que el pont salí no ha tingut temps d'igualar les concentracions de  $\text{H}^{+}$  als dos compartiments. Per tant:

$$Q = \frac{[\text{Cu}^{2+}]^5 [\text{Mn}^{2+}]^2}{[\text{MnO}_4^-]^2 [\text{H}^+]^{16}} = \frac{(2.2 \cdot 10^{-8})^5 (0.01)^2}{(0.1)^2 (10^{-2})^{16}} = 5 \times 10^{-9}$$

i, per tant, la f.e.m. de la pila és:

$$E = 1.17 - \frac{8.314 \times 298}{10 \times 96485.3} \ln(5 \times 10^{-9}) = 1.17 + 0.049 = 1.22 \text{ V}$$

i l'energia lliure

$$\Delta G = -nFE = -10 \cdot 96485.3 \cdot 1.22 = -1176,05 \text{ kJ} = -281,4 \text{ kcal mol}^{-1}$$

El fet d'haver eliminat el producte de l'oxidació (l'ió  $\text{Cu}^{2+}$ ) ha augmentat la f.e.m. de la pila, i per tant, ha fet més negativa l'energia lliure, ja que ha desplaçat l'equilibri de la reacció global de l'Eq. 3.5 cap a la dreta.

# Capítol 4

## Forces intermoleculars

### Exercici 4.1. Ratio d'empaquetament

La ratio d'empaquetament d'una cel · la unitat es defineix com la fracció entre el volum omplert pels àtoms que la formen i el seu volum total. Calcula el RE de la cel · la unitat cúbica centrada en la cara i de la cel · la unitat cúbica centrada en el cos.

### Resposta

La ratio d'empaquetament (RE) es defineix com la fracció entre el volum ocupat pels àtoms en una cel · la unitat i el volum total de la cel · la.

#### 1. Cúbica Centrada en la Cara

- Conté 4 àtoms per cel · la unitat.
- Relació entre el costat de la cel · la  $a$  i el radi atòmic  $r$ :

$$a = \frac{4r}{\sqrt{2}} \quad (4.1)$$

- Volum de la cel · la unitat:

$$V_{\text{cel} \cdot \text{la}} = a^3 = \left( \frac{4r}{\sqrt{2}} \right)^3 \quad (4.2)$$

- Volum ocupat pels àtoms:

$$V_{\text{àtoms}} = 4 \cdot \frac{4}{3}\pi r^3 \quad (4.3)$$

- Ratio d'empaquetament:

$$RE = \frac{V_{\text{àtoms}}}{V_{\text{cel} \cdot \text{la}}} = \frac{4 \cdot \frac{4}{3}\pi r^3}{\left(\frac{4r}{\sqrt{2}}\right)^3} \approx 0.74 \quad (4.4)$$

## 2. Cúbica Centrada en el Cos

- Conté 2 àtoms per cel · la unitat.
- Relació entre el costat de la cel · la  $a$  i el radi atòmic  $r$ :

$$a = \frac{4r}{\sqrt{3}} \quad (4.5)$$

- Volum de la cel · la unitat:

$$V_{\text{cel} \cdot \text{la}} = a^3 = \left(\frac{4r}{\sqrt{3}}\right)^3 \quad (4.6)$$

- Volum ocupat pels àtoms:

$$V_{\text{àtoms}} = 2 \cdot \frac{4}{3}\pi r^3 \quad (4.7)$$

- Ratio d'empaquetament:

$$RE = \frac{V_{\text{àtoms}}}{V_{\text{cel} \cdot \text{la}}} = \frac{2 \cdot \frac{4}{3}\pi r^3}{\left(\frac{4r}{\sqrt{3}}\right)^3} \approx 0.68 \quad (4.8)$$

## Exercici 4.2. Interacció Coulòmbica



**Resposta**

L'energia potencial Coulòmbica entre dos ions es pot expressar com:

$$U = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (4.10)$$

on  $e$  és la càrrega de l'ió,  $\epsilon_0$  és la permitivitat del buit i  $r$  és la distància entre els ions.

Se sap que una molècula gasosa de NaCl té una distància interatòmica de 2,38 Å.

Calculant l'energia potencial per una parella d'ions:

$$U = \frac{(1.602 \times 10^{-19} \text{C})^2}{4\pi(8.854 \times 10^{-12} \text{F m}^{-1})(2.38 \times 10^{-10} \text{m})} = 9,69 \times 10^{-19} \text{ J} \quad (4.11)$$

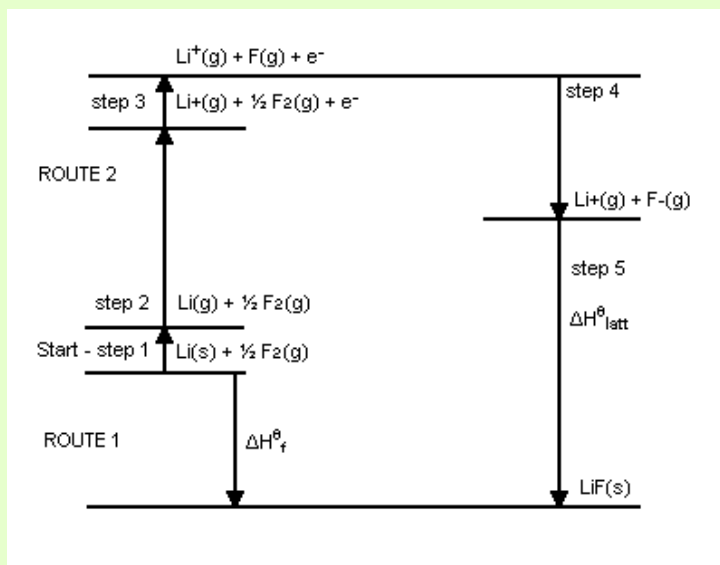
Multiplicant per un mol de molècules ( $6,022 \times 10^{23}$ ):

$$U_{\text{mol}} = U \times N_A = 583,76 \text{ kJ mol}^{-1} \quad (4.12)$$

**Exercici 4.3. Born-Haber**

Calcula l'energia reticular del Fluorur de Liti usant l'esquema del cicle de

Born-Haber que en trobaras a la [Wikipedia](#):



sabent que:

- L'energia de sublimació del liti és  $161 \text{ kJ mol}^{-1}$ .
- L'energia d'ionització del liti és  $520 \text{ kJ mol}^{-1}$ .
- L'energia de dissociació del fluor és  $158 \text{ kJ mol}^{-1}$ .
- L'afinitat electrònica del fluor és  $-328 \text{ kJ mol}^{-1}$ .
- L'energia de formació del compost és  $-617 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

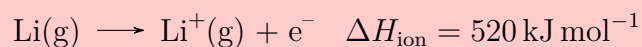
### Resposta

L'energia reticular ( $U_{\text{reticular}}$ ,  $\Delta H_{\text{lat}}$  a l'esquema) es pot calcular mitjançant el cicle de Born-Haber, tenint en compte les dades proporcionades:

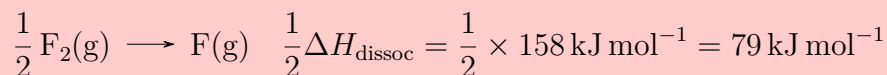
- Sublimació del liti:



- Ionització del liti:



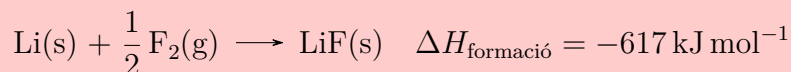
- Dissociació del fluor:



- Afinitat electrònica del fluor:



- Formació del compost iònic:



El cicle de Born-Haber en aquest cas estableix:

$$\Delta H_{\text{formació}} = \Delta H_{\text{sub}} + \Delta H_{\text{ion}} + \frac{1}{2} \Delta H_{\text{dissoc}} + \Delta H_{\text{afin}} + U_{\text{reticular}} \quad (4.13)$$

o bé:

$$U_{\text{reticular}} = \Delta H_{\text{formació}} - (\Delta H_{\text{sub}} + \Delta H_{\text{ion}} + \frac{1}{2} \Delta H_{\text{dissoc}} + \Delta H_{\text{afin}}) \quad (4.14)$$

Substituint els valors:

$$\begin{aligned} U_{\text{reticular}} &= -617 \text{ kJ mol}^{-1} - (161 \text{ kJ mol}^{-1} + 520 \text{ kJ mol}^{-1} + 79 \text{ kJ mol}^{-1} + -328 \text{ kJ mol}^{-1}) \\ &= -1049 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

**Exercici 4.4. Propietats sòlids**

Compara, per a diferents tipus de sòlids (covalents, iònics, metàl·lics o moleculars), les següents característiques: pressió de vapor, punt de fusió, punt d'ebullició, duresa, fragilitat, conducció elèctrica en estat sòlid, i conducció elèctrica en estat líquid.

**Resposta**

Les característiques dels diferents tipus de sòlids són les següents:

**Sòlids covalents:** (com el diamant o el quarz) tenen enllaços molt forts, donant lloc a punts de fusió i ebullició alts, però no condueixen l'electricitat.

**Sòlids iònics:** (com el NaCl) tenen punts de fusió alts i són fràgils. No condueixen l'electricitat en estat sòlid però sí en estat líquid.

**Sòlids metàl·lics:** (com el ferro o el coure) tenen punts de fusió variables i són bons conductors elèctrics tant en estat sòlid com líquid.

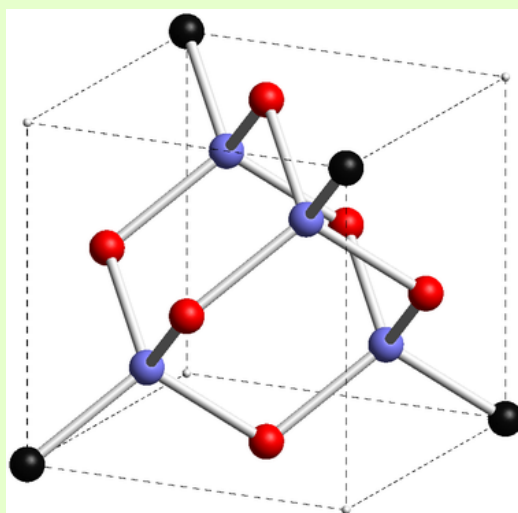
**Sòlids moleculars:** (com el gel o el diòxid de carboni sòlid) tenen forces intermoleculars febles, la qual cosa els dona baixos punts de fusió i ebullició i una pressió de vapor elevada.

Taula 4.1: Comparació de propietats dels diferents tipus de sòlids.

Propietat	Sòlids Covalents	Sòlids Iònics	Sòlids Metàl·lics	Sòlids Moleculars
Pressió de vapor	Molt baixa	Baixa	Baixa	Alta
Punt de fusió	Molt alt	Alt	Variable	Baix
Punt d'ebullició	Molt alt	Alt	Variable	Baix
Duresa	Molt dura	Dura	Variable	Tova
Fragilitat	Fràgil	Fràgil	No fràgil	Fràgil
Conducció elèctrica (sòlid)	No	No	Sí	No
Conducció elèctrica (líquid)	No	Sí	Sí	No

**Exercici 4.5. Distància d'enllaç C-C**

L'estructura cristal·lina del diamant és equivalent a una xarxa cúbica centrada en la cara (FCC), amb una base de dos àtoms de carboni idèntics: un a la posició  $(0, 0, 0)$  i l'altre a  $(1/4, 1/4, 1/4)$ , on les coordenades es donen com a fraccions al llarg dels costats del cub. Això és equivalent a dues xarxes FCC interpenetrants, desplaçades una respecte a l'altra al llarg d'una diagonal del cos en un quart de la seva longitud. A la figura, els carbonis en els vèrtex es mostren en color negre, els que són a les cares en color vermell i els que són interiors en color blau.



Si la densitat del diamant és  $3,51 \text{ g cm}^{-3}$  a  $25^\circ\text{C}$  i  $1,00 \text{ atm}$  de pressió, calculeu la distància de l'enllaç C-C en aquest cristall covalent.

**Resposta**

a la figura s'aprecia que el diamant cristal·litza en una estructura cúbica centrada en la cara (FCC) amb una base de 8 àtoms de carboni per cel·la unitària: 8 àtoms en els vèrtex, 6 a les cares i 4 a l'interior de la cel·la.

Ens diuen que la posició d'un àtom de carboni és  $(0, 0, 0)$  i el que té enllaçat  $(1/4, 1/4, 1/4)$ . Per tant, l'enllaç entre aquests dos àtoms és sobre la diagonal

del cos de la cel·la unitària, i és la quarta part de la longitud d'aquesta diagonal. Així, l'objectiu és calcular el valor d'aquesta diagonal i dividir-lo per 4.

La massa molar del carboni és  $M_C = 12,01 \text{ g mol}^{-1}$ , i el nombre d'Avogadro és  $N_A = 6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ . Com que hi ha 8 àtoms de carboni a la cel·la unitat, la seva massa és:

$$m = 8 \times \frac{M_C}{N_A} = 8 \times \frac{12,01 \text{ g mol}^{-1}}{6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}} = 1,595 \times 10^{-22} \text{ g}$$

Calculem ara el volum de la cel·la, a partir de la seva massa i de la densitat. La densitat del diamant és  $\rho = 3,51 \text{ g cm}^{-3}$ .

$$V = \frac{m}{\rho} = \frac{1,595 \times 10^{-22} \text{ g}}{3,51 \text{ g cm}^{-3}} = 4,547 \times 10^{-23} \text{ cm}^3$$

Per saber el valor de l'aresta del cub, només hem de fer l'arrel cúbica del volum:

$$a = \sqrt[3]{V} = \sqrt[3]{4,547 \times 10^{-23} \text{ cm}^3} = 3,57 \times 10^{-8} \text{ cm} = 3,57 \text{ Å}$$

Finalment, sabent l'aresta podem calcular la diagonal del cub, i en dividir-la per 4, obtindrem la distància d'enllaç entre els dos àtoms de carboni. Així doncs:

$$d_{C-C} = \frac{\sqrt{3}}{4} a = \frac{1,732}{4} \times 3,57 \text{ Å} = 1,55 \text{ Å}$$

#### Exercici 4.6. Defectes de Frenkel

El coure metàl·lic té una estructura cúbica de cara centrada, i l'aresta de la cel·la unitària és de  $3,61 \text{ Å}$ . Pots suggerir algun tipus d'àtom que es pugui col·locar en els intersticis de la seva xarxa sense distorsionar-la?

**Resposta**

El coure (Cu) té una estructura cúbica de cara centrada (FCC), amb una aresta de la cel·la unitària de 3.61 Å. En aquesta estructura, els intersticis poden ser ocupats per àtoms més petits sense distorsionar la xarxa si la mida d'aquests àtoms és adequada.

Els intersticis en una xarxa FCC es poden dividir en dues categories:

1. Intersticis octaèdrics: Un en cada vèrtex de la cel·la unitària.
2. Intersticis tetraèdrics: N'hi ha més en la xarxa, situats entre els àtoms de la xarxa.

L'àtom de zinc (Zn) té un radi atòmic similar al del coure. Aquest àtom es pot inserir en un interstici octaèdric sense distorsionar excessivament l'estructura.

**Exercici 4.7. Defectes de Frenkel i Schottky**

Si la densitat del clorur sòdic sense defectes és de  $2.165 \text{ g cm}^{-3}$ , quina seria la densitat si tingués un ratio de  $10^{-3}$  defectes de a) Frenkel; b) Schottky. (el volum no varia amb els defectes)

**Resposta**

- a) **Defectes de Frenkel:** Els defectes de Frenkel impliquen la creació d'un defecte en què un ió es mou fora de la seva posició normal, creant un buit i un ió fora de la seva posició. Aquesta redistribució no afecta el volum global del cristall ni la seva densitat.
- b) **Defectes de Schottky:** Els defectes de Schottky impliquen la creació de parelles de vacants (un ió de clorur i un ió de sodi deixen els seus llocs). Això redueix el nombre d'ions presents, la qual cosa disminueix la densitat. La nova densitat es calcula com:

$$\rho_s = \rho_0 \left(1 - \frac{2n_s}{N}\right)$$

on  $\frac{n_s}{N} = 10^{-3}$  és el ratio de defectes de Schottky. Per tant:

$$\rho_s = 2.165 \left(1 - 2 \times 10^{-3}\right) = 2.165 \times 0.998 = 2,1622 \text{ g/cm}^3$$

#### Exercici 4.8. $P_v$ gasos ideals

Perquè en una taula de pressió de vapor típicament no apareix la  $p_v$  de l'He,  $\text{H}_2$  i  $\text{CH}_4$ ?

#### Resposta

En una taula de pressió de vapor, típicament no apareix la pressió de vapor ( $p_v$ ) de l'heli (He), l'hidrogen ( $\text{H}_2$ ) i el metà ( $\text{CH}_4$ ) perquè aquestes substàncies tenen **temperatures crítiques molt baixes** i es troben en estat gasós a temperatures habituals.

- **Baixa temperatura crítica:**

- La temperatura crítica ( $T_c$ ) és la màxima temperatura a la qual una substància pot existir en estat líquid, independentment de la pressió.
- Per a He,  $\text{H}_2$  i  $\text{CH}_4$ , aquesta temperatura és molt baixa:

$$T_c(\text{He}) \approx 5,2 \text{ K}, \quad T_c(\text{H}_2) \approx 33 \text{ K}, \quad T_c(\text{CH}_4) \approx 191 \text{ K}$$

- Això significa que a temperatures típiques (per exemple, ambientals, 298 K), aquestes substàncies mai poden estar en equilibri líquid-gas.

- **No tenen pressió de vapor significativa a temperatura ambient:**



- La pressió de vapor d'una substància és la pressió a la qual la seva fase gasosa està en equilibri amb la fase líquida.
- Com que He, H<sub>2</sub> i CH<sub>4</sub> estan **sempre en estat gasós** a temperatura ambient i fins i tot molt per sota, **no tenen una pressió de vapor definida en condicions habituals**.
- **Només es poden liquar sota condicions extremes:**
  - Per liquar aquests gasos, es necessita **pressió molt alta i temperatures extremadament baixes** (criògenes).
  - Això fa que la seva pressió de vapor només tingui sentit en condicions poc habituals, que no solen aparèixer en taules generals.

Les taules de pressió de vapor estan dissenyades per substàncies que poden coexistir en equilibri líquid-gas en condicions accessibles. Com que He, H<sub>2</sub> i CH<sub>4</sub> són gasos a gairebé qualsevol temperatura rellevant, la seva pressió de vapor no es considera i no apareixen en aquestes taules.

#### Exercici 4.9. Sobreescalfar un líquid

És possible que un líquid arribi a estar sobreescalfat: temperatura superior a la d'ecullició per a aquella pressió però encara estat líquid, la qual cosa succeeix quan és molt pur i no hi ha partícules de pols. Com aconseguiries que no es produeixi aquest sobreescalfament?

#### Resposta

Per evitar el sobreescalfament d'un líquid, es poden aplicar diverses tècniques que facilitin la formació de bombolles i, per tant, la transició a l'ebullició de manera controlada. Algunes estratègies inclouen:

- Afegir nucleadors: Introduir impureses controlades, com petits fragments de ceràmica o partícules de pols, que actuïn com a punts de nucleació per a la formació de bombolles.

- Utilitzar recipients rugosos: Els contenidors amb superfícies interiors rugoses ofereixen punts de nucleació naturals que afavoreixen l'ebullició abans d'arribar a una temperatura excessiva.
- Remenar el líquid: Agitar-lo suaument pot trencar la tensió superficial i afavorir l'alliberament del vapor, evitant que es sobreescalfi.
- Escalfament progressiu: Escalfar el líquid lentament en lloc d'aplicar una font de calor intensa i sobtada ajuda a evitar el sobreescalfament.
- Utilitzar un agitador ultrasònic: Les ones ultrasòniques poden induir cavitació i ajudar a iniciar la formació de bombolles.
- Col·locar un objecte sòlid dins el líquid: Per exemple, una vareta de vidre o una pedra de bullició poden afavorir l'ebullició abans que el líquid s'escalfi massa.

Aquestes mesures ajuden a evitar accidents per escalfament sobtat i alliberament explosiu de vapor quan es manipula un líquid potencialment sobreescalfat.

#### Exercici 4.10. Aigua gas-líquida

Què ens produirà una cremada més gran: una massa  $m$  d' $\text{H}_2\text{O}(g)$  a 100 graus o la mateixa quantitat d'aigua líquida a la mateixa temperatura?

#### Resposta

L'aigua en estat de vapor,  $\text{H}_2\text{O}(g)$  a 100°C, produirà una cremada més gran que la mateixa massa d'aigua líquida a la mateixa temperatura.

Això es deu a diversos factors:

1. **Calor latent de condensació:** Quan el vapor d'aigua entra en contacte amb la pell, es condensa en aigua líquida, alliberant la seva calor latent de condensació:

$$L_v = 2260 \text{ J/g}$$

Aquesta energia s'afegeix a la calor transferida a la pell.

**2. Capacitat calorífica:** Un cop condensada, l'aigua líquida encara està a 100°C i continua cedint calor a la pell fins a equilibrar-se amb la temperatura corporal. La calor cedida per refredament fins a la temperatura corporal  $T_f$  ve donada per:

$$Q = mc\Delta T = mc(100 - T_f)$$

amb  $c = 4.18 \text{ J/g}^\circ\text{C}$ .

En canvi, l'aigua líquida a 100°C només pot cedir la seva calor sensible fins a la temperatura corporal:

$$Q_{\text{líquid}} = mc(100 - T_f)$$

Mentre que el vapor cedeix tant la calor latent de condensació com la calor sensible:

$$Q_{\text{vapor}} = mL_v + mc(100 - T_f)$$

Com que  $L_v \gg c(100 - T_f)$ , es conclou que el vapor d'aigua provoca cremades més greus perquè transfereix molta més energia a la pell.

#### Exercici 4.11. Ebullició aigua

En un recipient hi ha aigua líquida. Es conecta el recipient a una bomba de buit i es va abaixant la pressió sobre el líquid. Si la temperatura és de 60 graus, a quina pressió bullirà l'aigua?

#### Resposta

Volem calcular la pressió d'ebullició de l'aigua a 60 °C mitjançant l'equació de Clausius-Clapeyron:

$$\ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right) = \frac{-L_v}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

On:

- $P_1 = 101,3 \text{ kPa}$  és la pressió d'ebullició a  $100^\circ\text{C}$ .
- $T_1 = 373,15 \text{ K}$  ( $100^\circ\text{C}$  en kelvin).
- $T_2 = 333,15 \text{ K}$  ( $60^\circ\text{C}$  en kelvin).
- $L_v = 2\,260\,000 \text{ J kg}^{-1}$  és la calor latent d'evaporació de l'aigua.
- $R = 461,5 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$  és la constant dels gasos per al vapor d'aigua.

Substituint les dades:

$$P_2 = P_1 \cdot \exp\left(\frac{-L_v}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)\right)$$

$$P_2 = 101,3 \text{ kPa} \cdot \exp\left(\frac{-2\,260\,000 \text{ J kg}^{-1}}{461,5 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}} \left(\frac{1}{333,15 \text{ K}} - \frac{1}{373,15 \text{ K}}\right)\right)$$

Resolent, obtenim:

$$P_2 \approx 20,96 \text{ kPa}$$

Així, l'aigua bullirà a  $60^\circ\text{C}$  quan la pressió baixi aproximadament a  $20,96 \text{ kPa}$ .

#### Exercici 4.12. Ebullició dissolucions

Respon les següents preguntes:

1. Exactament 1.00g d'urea dissolts en 75.00g d'aigua donen una dissolució que bull a 100.114°C. El pes molecular de la urea és 60.1. Quina és la  $K_b$  de l'aigua?
2. Una dissolució preparada dissolent 12,00g de glucosa en 100g d'aigua bull a 100.34°C. Quin és el pes molecular de la glucosa?

### Resposta

#### 1. Dissolució urea

La fórmula de l'elevació del punt d'ebullició és:

$$\Delta T_b = K_b \cdot m \quad (4.15)$$

On  $m$  és la molalitat de la dissolució:

$$m = \frac{\text{mols de solut}}{\text{kg de dissolvent}} \quad (4.16)$$

Les mols d'urea són:

$$\text{mols d'urea} = \frac{1,00 \text{ g}}{60,1 \text{ g/mol}} = 0,01664 \text{ mol} \quad (4.17)$$

La massa d'aigua en kg és:

$$75,00 \text{ g} = 0,07500 \text{ kg} \quad (4.18)$$

Per tant, la molalitat és:

$$m = \frac{0,01664 \text{ mol}}{0,07500 \text{ kg}} = 0,2219 \text{ mol/kg} \quad (4.19)$$

L'elevació del punt d'ebullició és:

$$\Delta T_b = 100,114^\circ\text{C} - 100,000^\circ\text{C} = 0,114^\circ\text{C} \quad (4.20)$$

Llavors, calculem  $K_b$ :

$$K_b = \frac{\Delta T_b}{m} = \frac{0,114^\circ\text{C}}{0,2219 \text{ mol/kg}} = 0,514^\circ\text{C} \cdot \text{kg/mol} \quad (4.21)$$

**2. Dissolució glucosa**

3. Novament, usem la mateixa fórmula:

$$\Delta T_b = K_b \cdot m \quad (4.22)$$

Sabem que  $K_b$  de l'aigua és  $0,514^\circ\text{C} \cdot \text{kg/mol}$ , i que:

$$\Delta T_b = 100,34^\circ\text{C} - 100,000^\circ\text{C} = 0,34^\circ\text{C} \quad (4.23)$$

Calculem la molalitat:

$$m = \frac{\Delta T_b}{K_b} = \frac{0,34^\circ\text{C}}{0,514^\circ\text{C} \cdot \text{kg/mol}} = 0,661 \text{ mol/kg} \quad (4.24)$$

Com la massa del dissolvent és  $100 \text{ g} = 0,100 \text{ kg}$ , la quantitat de mols de glucosa és:

$$\text{mols de glucosa} = m \times \text{kg dissolvent} = 0,661 \text{ mol/kg} \times 0,100 \text{ kg} = 0,0661 \text{ mol} \quad (4.25)$$

Finalment, el pes molecular de la glucosa és:

$$\text{PM} = \frac{\text{massa de solut}}{\text{mols de solut}} = \frac{12,00 \text{ g}}{0,0661 \text{ mol}} = 181,6 \text{ g/mol} \quad (4.26)$$

**Exercici 4.13. Llei de Raoult**

Raona l'efecte d'un solut en la pressió de vapor d'un solvent, usant una visió macroscòpica o bé microscòpica.

**Resposta**

**Visió Macroscòpica** Quan s'afegeix un solut a un dissolvent, la pressió de vapor del dissolvent (per sobre de la solució resultant) és menor que la pressió de vapor del dissolvent pur.

La pressió de vapor del dissolvent sobre una solució varia amb la concentració

del solut en la solució (però no depèn de la identitat del dissolvent ni de la del solut, independentment del seu tipus, mida o càrrega).

**Soluts No Volàtils** Experimentalment, es sap que la pressió de vapor del dissolvent sobre una solució que conté un solut no volàtil (és a dir, un solut que no té pressió de vapor pròpia) és directament proporcional a la fracció molar del dissolvent en la solució. Aquest comportament està descrit per la Llei de Raoult:

$$P_{\text{dissolvent}} = X_{\text{dissolvent}} P_{0,\text{dissolvent}} \quad (4.27)$$

on:

- $P_{\text{dissolvent}}$  és la pressió de vapor del dissolvent sobre la solució,
- $X_{\text{dissolvent}}$  és la fracció molar del dissolvent en la solució,
- $P_{0,\text{dissolvent}}$  és la pressió de vapor del dissolvent pur.

Notem que:

- Si  $X_{\text{dissolvent}} = 1$  (dissolvent pur), llavors  $P_{\text{dissolvent}} = P_{0,\text{dissolvent}}$ .
- Si  $X_{\text{dissolvent}} < 1$  (presència de solut), llavors  $P_{\text{dissolvent}} < P_{0,\text{dissolvent}}$ .

**Soluts Volàtils** Un solut volàtil (és a dir, un solut amb pressió de vapor pròpia) contribueix a la pressió de vapor per sobre d'una solució on està dissolt. La pressió de vapor sobre una solució que conté un solut volàtil és la suma de les pressions de vapor del dissolvent i de cadascun dels soluts volàtils:

$$P_{\text{dissolvent}} = X_{\text{dissolvent}} P_{0,\text{dissolvent}} \quad (4.28)$$

$$P_{\text{solut}} = X_{\text{solut}} P_{0,\text{solut}} \quad (4.29)$$

$$P_{\text{solució}} = P_{\text{dissolvent}} + P_{\text{solut}} + \dots = X_{\text{dissolvent}} P_{0,\text{dissolvent}} + X_{\text{solut}} P_{0,\text{solut}} + \dots \quad (4.30)$$

**Visió Microscòpica**

**Soluts No Volàtils** Quan s'afegeix NaCl a l'aigua:

- Hi ha menys molècules d'aigua en fase vapor (és a dir, menor pressió de vapor) sobre la solució de NaCl que sobre l'aigua pura.
- No hi ha ions  $\text{Na}^+$  ni  $\text{Cl}^-$  en la fase vapor sobre la solució de NaCl.

**Soluts Volàtils** Quan s'afegeix kriptó líquid al xenó líquid:

- Hi ha menys àtoms de xenó en la fase vapor (és a dir, menor pressió de vapor) sobre la solució que sobre el xenó pur.
- Hi ha àtoms de kriptó en la fase vapor sobre la solució (tant el kriptó com el xenó contribueixen a la pressió de vapor de la solució).

**Exercici 4.14. Relació entre  $P_v$  i  $x_s$ .**

Determina la relació entre l'increment de pressió de vapor d'una dissolució i la fracció molar del solut.

**Resposta**

Segons la llei de Raoult, la pressió de vapor d'un dissolvent en una dissolució està relacionada amb la seva fracció molar:

$$P = P_0 x_a$$

on: -  $P$  és la pressió de vapor del dissolvent en la dissolució, -  $P_0$  és la pressió de vapor del dissolvent pur, -  $x_a$  és la fracció molar del dissolvent.

L'increment o disminució de la pressió de vapor ve donat per:

$$\Delta P = P_0 - P$$



Substituint l'expressió de  $P$ :

$$\Delta P = P_0 - P_0 x_a = P_0(1 - x_a)$$

Com que la suma de les fraccions molars del dissolvent i del solut és 1:

$$x_a + x_s = 1$$

on  $x_s$  és la fracció molar del solut, podem reescriure:

$$\Delta P = P_0 x_s$$

Aquesta equació mostra que l'increment de pressió de vapor és directament proporcional a la fracció molar del solut en la dissolució.

#### Exercici 4.15. PM sucrosa

La pressió de vapor de l'aigua a 20 °C és 17,54 mmHg. Quan dissolem 114 g de sucrosa en 1000 g d'aigua, la pressió de vapor es redueix en 0,11 mmHg. Quin és el pes molecular de la sucrosa?

#### Resposta

La disminució relativa de la pressió de vapor ve donada per la llei de Raoult:

$$\frac{\Delta P}{P_0} = \frac{n_s}{n_a + n_s} \approx \frac{n_s}{n_a}$$

on: -  $\Delta P = 0,11$  mmHg és la disminució de la pressió de vapor, -  $P_0 = 17,54$  mmHg és la pressió de vapor de l'aigua pura, -  $n_s$  és el nombre de mols de sucrosa, -  $n_a$  és el nombre de mols d'aigua.

Calculant la fracció molar aproximada:

$$\frac{0,11 \text{ mmHg}}{17,54 \text{ mmHg}} = \frac{n_s}{n_a}$$

El nombre de mols d'aigua és:

$$n_a = \frac{1000 \text{ g}}{18,015 \text{ g mol}^{-1}} = 55,49 \text{ mol}$$

Aïllem  $n_s$ :

$$n_s = \frac{0,11}{17,54} \times 55,49 = 0,348 \text{ mol}$$

El pes molecular de la sucrosa és:

$$M_s = \frac{\text{massa de sucrosa}}{n_s} = \frac{114 \text{ g}}{0,348 \text{ mol}} = 328 \text{ g mol}^{-1}$$

Per tant, el pes molecular de la sucrosa calculat és aproximadament  $328 \text{ g mol}^{-1}$ , molt proper al valor teòric de  $342 \text{ g mol}^{-1}$ .

#### Exercici 4.16. PM naftalè

La temperatura de congelació del benzè pur és  $5,40^\circ\text{C}$  i la seva constant crioscòpica és  $5,12^\circ\text{C mol}^{-1} \text{ kg}^{-1}$ . Si es dissolen  $1,15 \text{ g}$  de naftalè en  $100 \text{ g}$  de benzè, la dissolució resultant congela a  $4,95^\circ\text{C}$ . Calcula el pes molecular del naftalè.

#### Resposta

La molalitat de la dissolució és:

$$m = \frac{\Delta T_f}{K_f} = \frac{5,40 - 4,95}{5,12} = 0,0877 \text{ mol kg}^{-1} \quad (4.31)$$

A partir d'una simple anàlisi dimensional podem trobar el pes molecular del

naftalè:

$$\frac{1000 \text{ g benzè}}{0,087 \text{ mol naftalè}} \cdot \frac{1,15 \text{ g naftalè}}{100 \text{ g benzè}} = \frac{1000 \text{ g} \cdot 1,15 \text{ g}}{0,0877 \text{ mol} \cdot 100 \text{ g}} = 131,5 \text{ g mol}^{-1}$$

#### Exercici 4.17. Mescla etanol-metanol[6]

L'etanol i el metanol formen una dissolució aproximadament ideal. La pressió de vapor de l'etanol és de 44,5 mmHg i la del metanol és de 88,7 mmHg a 20 °C.

- a) Trobar les fraccions molars del metanol i l'etanol en una dissolució que s'obté mesclant 60 g d'etanol amb 40 g de metanol.
- b) Trobar les pressions parcials i la pressió de vapor total de la dissolució, així com la fracció molar de l'etanol en el vapor.

#### Resposta

- a) Fraccions molars:

Masses moleculars:

$$M_{\text{EtOH}} = 46,07 \text{ g mol}^{-1}$$

$$M_{\text{MeOH}} = 32,04 \text{ g mol}^{-1}$$

Nombre de mols:

$$n_{\text{EtOH}} = \frac{60}{46,07} \approx 1,303 \text{ mol}$$

$$n_{\text{MeOH}} = \frac{40}{32,04} \approx 1,248 \text{ mol}$$

$$n_{\text{total}} = 1,303 + 1,248 = 2,551 \text{ mol}$$

Fraccions molars:

$$x_{\text{EtOH}} = \frac{1.303}{2.551} \approx 0.511$$
$$x_{\text{MeOH}} = \frac{1.248}{2.551} \approx 0.489$$

b) Pressions parcials i vapor en equilibri:

Pressions de vapor pures:

$$P_{\text{EtOH}}^{\circ} = 44,5 \text{ mmHg}$$
$$P_{\text{MeOH}}^{\circ} = 88,7 \text{ mmHg}$$

Segons la llei de Raoult:

$$P_{\text{EtOH}} = x_{\text{EtOH}} \cdot P_{\text{EtOH}}^{\circ} = 0.511 \cdot 44.5 \approx 22,73 \text{ mmHg}$$
$$P_{\text{MeOH}} = x_{\text{MeOH}} \cdot P_{\text{MeOH}}^{\circ} = 0.489 \cdot 88.7 \approx 43,38 \text{ mmHg}$$

Pressió total:

$$P_{\text{total}} = P_{\text{EtOH}} + P_{\text{MeOH}} = 22.73 + 43.38 = 66,11 \text{ mmHg}$$

Fraccions molars al vapor (lleis de Dalton):

$$y_{\text{EtOH}} = \frac{P_{\text{EtOH}}}{P_{\text{total}}} = \frac{22.73}{66.11} \approx 0.344$$
$$y_{\text{MeOH}} = \frac{P_{\text{MeOH}}}{P_{\text{total}}} = \frac{43.38}{66.11} \approx 0.656$$

#### Exercici 4.18. Dissolució benzè-tolè[6]

A 20 °C, la pressió de vapor del benzè pur és 75 mmHg i la del toluè pur de 22 mmHg. Quina és la composició d'una dissolució d'aquests dos components, que té una pressió de vapor de 50 mmHg a aquesta temperatura? Quina serà la composició del vapor en equilibri d'aquesta dissolució?

**Resposta**

Utilitzem la **lei de Raoult**:

$$P_{\text{total}} = x_{\text{benzè}} P_{\text{benzè}}^{\circ} + x_{\text{toluè}} P_{\text{toluè}}^{\circ}$$

Donat que:

$$P_{\text{benzè}}^{\circ} = 75 \text{ mmHg}$$

$$P_{\text{toluè}}^{\circ} = 22 \text{ mmHg}$$

$$P_{\text{total}} = 50 \text{ mmHg}$$

Anomenem  $x_{\text{benzè}} = x$  i  $x_{\text{toluè}} = 1 - x$ :

$$50 = 75x + 22(1 - x) \Rightarrow 50 = 75x + 22 - 22x = 53x + 22 \Rightarrow x = \frac{28}{53} \approx 0.528$$

**Composició de la dissolució:**

- Benzè:  $x_{\text{benzè}} = 0.528$
- Toluè:  $x_{\text{toluè}} = 1 - 0.528 = 0.472$

**Composició del vapor en equilibri:**

Segons la **lei de Dalton**, la fracció molar de cada component al vapor és:

$$y_i = \frac{P_i}{P_{\text{total}}}$$

On  $P_i = x_i P_i^{\circ}$ .

$$P_{\text{benzè}} = 0.528 \cdot 75 = 39,6 \text{ mmHg}$$

$$P_{\text{toluè}} = 0.472 \cdot 22 = 10,4 \text{ mmHg}$$

$$y_{\text{benzè}} = \frac{39.6}{50} = 0.792$$
$$y_{\text{toluè}} = \frac{10.4}{50} = 0.208$$

**Composició del vapor:**

- Benzè: 79.2%
- Toluè: 20.8%

**Exercici 4.19. Determinació de la massa molecular del fòsfor vermell**

Dissolem 0,30 g de fòsfor vermell en 500 g d'etanol. La dissolució així preparada té un punt d'ebullició que és 0,0059 °C més alt que el de l'etanol pur. La fórmula del fòsfor vermell és:

(Dades: constant ebulloscòpica del etanol  $K_b = 1,22 \text{ °C kg mol}^{-1}$ , massa atòmica del fòsfor = 30,97 g mol<sup>-1</sup>)

**Resposta**

L'elevació del punt d'ebullició està relacionada amb la molalitat mitjançant:

$$\Delta T_b = K_b \cdot m \Rightarrow m = \frac{\Delta T_b}{K_b} = \frac{0.0059}{1.22} = 0,004\,836 \text{ mol kg}^{-1}$$

La massa del dissolvent (etanol) és 500 g = 0,500 kg, així que els mols de fòsfor dissolts són:

$$n = m \cdot \text{massa dissolvent} = 0.004836 \cdot 0.500 = 0,002\,418 \text{ mol}$$

La massa de fòsfor dissolta és 0,30 g, així que la massa molar aparent del fòsfor és:

$$M = \frac{0.30}{0.002418} = 124,06 \text{ g mol}^{-1}$$

Finalment, el nombre d'àtoms de fòsfor per molècula és:

$$\frac{124.06}{30.97} \approx \boxed{4.00}$$

Per tant, la fórmula del fòsfor vermell és  $\boxed{\text{P}_4}$

#### Exercici 4.20. Solubilitat del bòrax[6]

La solubilitat del bòrax ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) a l'aigua augmenta a mesura que augmenta la temperatura. Quan la sal es dissol, es desprèn o s'absorbeix calor? És l'entalpia del procés de dissolució positiva o negativa?

#### Resposta

Quan la solubilitat d'una substància augmenta amb la temperatura, això indica que el procés de dissolució és **endotèrmic**, és a dir, que **s'absorbeix calor** del medi per tal que el sòlid es dissolgui millor.

Això es pot interpretar amb el principi de Le Châtelier: si augmentem la temperatura i el sistema respon dissolent més sòlid, vol dir que la calor actua com un "reactiu", i per tant el procés requereix energia.

Així doncs:

- En el procés de dissolució del bòrax **s'absorbeix calor**.
- L'entalpia del procés és **positiva** ( $\Delta H > 0$ ).

**Exercici 4.21. Desviació de la llei de Raoult[6]**

A 55 °C, l'etanol té una pressió de vapor de 168 mmHg, i la pressió de vapor del metil ciclohexà és de 280 mmHg. Una dissolució dels dos components, en la qual la fracció molar de l'etanol és  $x_{\text{EtOH}} = 0,68$ , té una pressió de vapor total de 476 mmHg. És el procés de formació de la dissolució exotèrmic o endotèrmic?

**Resposta**

Primer calculem la pressió de vapor que tindria la dissolució si fos ideal, utilitzant la **llei de Raoult**:

$$P_{\text{ideal}} = x_{\text{EtOH}}P_{\text{EtOH}}^{\circ} + x_{\text{MCH}}P_{\text{MCH}}^{\circ}$$

$$x_{\text{EtOH}} = 0.68$$

$$x_{\text{MCH}} = 1 - 0.68 = 0.32$$

$$P_{\text{EtOH}}^{\circ} = 168 \text{ mmHg}$$

$$P_{\text{MCH}}^{\circ} = 280 \text{ mmHg}$$

$$P_{\text{ideal}} = 0,68 \cdot 168 \text{ mmHg} + 0,32 \cdot 280 \text{ mmHg} = 114,24 \text{ mmHg} + 89,6 \text{ mmHg} = 203,84 \text{ mmHg}$$

Tanmateix, la pressió de vapor real mesurada és:

$$P_{\text{real}} = 476 \text{ mmHg}$$

Com que  $P_{\text{real}} \gg P_{\text{ideal}}$ , hi ha una desviació positiva de la llei de Raoult.

Això indica que les interaccions entre les molècules dels dos components són **més febles** que les interaccions intermoleculars dels components purs. Per tant, en formar la dissolució:

- **s'absorbeix energia** per trencar les interaccions existents,



- el procés és **endotèrmic**,
- i l'**entalpia de mescla** és positiva.



## Capítol 5

### Controlant la temperatura

#### Exercici 5.1. Vaporització de l'aigua en un recipient tancat

La pressió de vapor de l'aigua a 25 °C és de 23,76 torr. Si es tanquen 1,25 g d'aigua en un recipient de 1,5 L, hi haurà algun líquid present? Si és així, quina massa de líquid?

#### Resposta

Suposem que tota l'aigua s'evapora. Calculem quina pressió exerciria el vapor:

1. Calculem els mols d'aigua:

$$n = \frac{m}{M} = \frac{1,25 \text{ g}}{18,015 \text{ g mol}^{-1}} = 0,0694 \text{ mol}$$

2. Calculem la pressió que exerciria aquest vapor si tot s'evaporés, amb l'equació dels gasos ideals:

$$P = \frac{nRT}{V}$$

On:

- $R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

- $T = 298,15 \text{ K}$
- $V = 1,5 \text{ L} = 0,0015 \text{ m}^3$

$$P = \frac{0.0694 \times 8.314 \times 298.15}{0.0015} = 114\,624 \text{ Pa} = 861 \text{ Torr}$$

Com que  $861 \text{ Torr} \gg 23,76 \text{ Torr}$ , l'aigua no pot evaporar-se completament: s'assoleix la pressió de vapor abans.

Ara calculem quants mols serien necessaris per assolir només  $23,76 \text{ Torr}$ . Convertim primer aquesta pressió a unitats del SI:

$$23,76 \text{ Torr} \times \frac{1,013\,25 \times 10^5 \text{ Pa}}{760 \text{ Torr}} = 3165 \text{ Pa}$$

$$n = \frac{PV}{RT} = \frac{3165 \times 0.0015}{8.314 \times 298.15} = 0,000\,191 \text{ mol}$$

Convertim a massa:

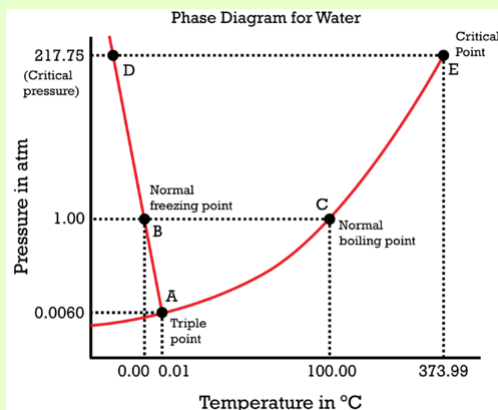
$$m = n \cdot M = 0.000191 \cdot 18.015 = 0,003\,44 \text{ g}$$

Això vol dir que només  $0,003\,44 \text{ g}$  d'aigua s'evaporen per generar la pressió de vapor. Per tant, la massa d'aigua líquida que resta és:

$$1,25 \text{ g} - 0,003\,44 \text{ g} = 1,2466 \text{ g}$$

### Exercici 5.2. Diagrama de fases de l'aigua

Segons la imatge:



1. Quina és la temperatura de fusió de l'aigua a 1 atm?
2. Quina és la temperatura d'ebullició de l'aigua a 1 atm?
3. Quina és la pressió de vapor de l'aigua a 25 °C?
4. Quina és la pressió crítica de l'aigua?
5. Quina és la temperatura crítica de l'aigua?
6. A quines condicions de temperatura i pressió es troba l'aigua en estat líquid, sòlid i gasós, tots tres en equilibri?
7. Determina si l'aigua és sòlida, líquida o gasosa en cadascuna de les següents combinacions de temperatura i pressió:
  - 1 atm i 20 °C
  - 0.006 atm i 100 °C
  - 210 atm i 100 °C
  - 10 atm i 50 °C

Adaptat de [Libretexts Chemistry](#).

**Resposta**

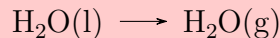
1. 0 °C
2. 100 °C
3. 0,0060 atm a 1 atm. En concret, 0,032 atm
4. 217,75 atm
5. 373,99 °C
6. 0,006 atm i 0,01 °C
7. (a) Líquid  
(b) Gas  
(c) Líquid  
(d) Líquid

**Exercici 5.3. Termodinàmica de la vaporització de l'aigua**

Calcular els canvis d'energia lliure, entalpia i entropia per a la vaporització de l'aigua líquida a la temperatura de 100 °C i 1 atm de pressió, sabent que la calor de vaporització és 40,7 kJ mol<sup>-1</sup>.

**Resposta**

Volem calcular els canvis d'energia lliure, entalpia i entropia per a la vaporització de l'aigua líquida:



L'entropia de vaporització és l'augment d'entropia durant la vaporització d'un líquid. Aquest augment és sempre positiu, ja que el grau de desordre augmenta en la transició d'un líquid en un volum relativament petit a un

vapor o gas que ocupa un espai molt més gran. A pressió estàndard  $P^\ominus = 1 \text{ atm}$ , el valor es denota com  $\Delta S_{\text{vap}}^\ominus$  i normalment s'expressa en  $\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ .

Per a una transició de fase com la vaporització o la fusió (fusió d'un sòlid), ambdues fases poden coexistir en equilibri a temperatura i pressió constants i, per tant, en aquest cas l'increment d'energia lliure de Gibbs del procés és igual a zero:

$$\Delta G_{\text{vap}}^\ominus = \Delta H_{\text{vap}}^\ominus - T_{\text{vap}} \Delta S_{\text{vap}}^\ominus = 0,$$

on  $\Delta H_{\text{vap}}^\ominus$  és la calor o entalpia de vaporització. L'entropia de vaporització és llavors igual a la calor de vaporització dividida pel punt d'ebullició:

$$\Delta S_{\text{vap}}^\ominus = \frac{\Delta H_{\text{vap}}^\ominus}{T_{\text{vap}}}.$$

Substituïm valors:

$$\Delta S_{\text{vap}}^\ominus = \frac{40,7 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}}{373,15 \text{ K}} = 109 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\Delta H_{\text{vap}}^\ominus = 40,7 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta G_{\text{vap}}^\ominus = 0$$

#### Exercici 5.4. Manteniment d'un material a temperatura controlada

Un material molt sensible ha de mantenir-se a una temperatura propera a  $0^\circ\text{C}$  per evitar-ne la degradació. Es disposa únicament d'aigua i de metanol (tots dos a temperatura ambient) com a líquids, i de nitrogen líquid i gel sec (diòxid de carboni sòlid) com a agents refrigerants.

Quina combinació de líquid i agent refrigerant s'hauria d'utilitzar per crear un bany de refrigeració adequat? Justifica la resposta, sabent que:

- $\text{CO}_2(\text{s})$  sublima a  $-78,5^\circ\text{C}$ .
- $\text{N}_2(\text{l})$  bull a  $-195,8^\circ\text{C}$ .

- L'aigua congela a  $0^{\circ}\text{C}$ .
- El metanol congela a  $-143,7^{\circ}\text{C}$ .

### Resposta

Els refrigerants nitrogen líquid i gel sec ( $\text{CO}_2(\text{s})$ ) es transformen en gas a temperatures molt baixes. Un cop gasosos, ja no són "útils", ja que no poden ser afegits al bany. Per tant, si s'afegeixen quantitats suficients de qualsevol d'aquests refrigerants a qualsevol dels líquids disponibles, la temperatura del bany baixaria molt per sota del punt de congelació del líquid, resultant en un "bloc" sòlid en lloc d'un bany líquid.

Per sortir de l'atzucac, pensem en un got d'aigua amb gel. Si s'hi afegeix prou gel, l'aigua i el gel acabaran equilibrant-se a  $0^{\circ}\text{C}$ , que és el punt d'equilibri de l'aigua, on poden coexistir els estats sòlid i líquid (veure també Exercici 5.3). Tot i que ara mateix no es disposa de gel, el mateix concepte es pot aplicar. Si s'afegeix massa refrigerant, tota l'aigua es congelarà. Però si s'hi afegeix només la quantitat justa, el bany de refrigeració es mantindrà a  $0^{\circ}\text{C}$ , formant un medi que és parcialment sòlid i parcialment líquid, ideal per mantenir la temperatura òptima del material sensible.

L'aigua és perfecta per aquest propòsit perquè roman líquida a  $0^{\circ}\text{C}$ , i no pot mantenir-se líquida a cap temperatura inferior. En canvi, com que l'metanol congela a  $-143,7^{\circ}\text{C}$ , afegir-hi gel sec o nitrogen líquid faria que el bany baixés molt més de  $0^{\circ}\text{C}$ , cosa que destruiria el material.

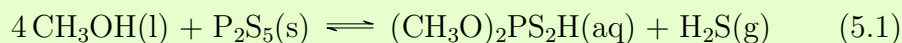
Així doncs, no importa quin refrigerant es faci servir: tant el gel sec com el nitrogen líquid poden portar l'aigua fins a  $0^{\circ}\text{C}$ . Tanmateix, l'metanol no es una opció.

### Exercici 5.5. Propietats lubricants del ZDDP

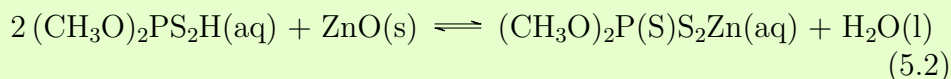
La síntesi del Zinc Dialquilditiofosfat (ZDDP) es basa en la reacció entre l'àcid dialquilditiofosfòric i l'òxid de zinc:



1. Síntesi de l'àcid dialquilditiofosfòric  $((\text{CH}_3\text{O})_2\text{PS}_2\text{H})$ :



2. Síntesi del ZDDP  $((\text{CH}_3\text{O})_2\text{P}(\text{S})\text{S}_2\text{Zn})$ :



Fixem-nos en la Reacció 5.2. Es tracta d'una reacció reversible que pot assolir un equilibri químic.

1. Escriu l'expressió de la constant d'equilibri  $K_c$  per aquesta reacció.
2. Explica qualitativament com afecta la presència d'aigua ( $\text{H}_2\text{O}$ ) al desplaçament de l'equilibri i, en conseqüència, a la quantitat de ZDDP disponible.
3. Relaciona aquest desplaçament d'equilibri amb la capacitat del lubricant de protegir les superfícies metàl·liques.

## Resposta

1. L'expressió de la constant d'equilibri és:

$$K_c = \frac{[(\text{CH}_3\text{O})_2\text{P}(\text{S})\text{S}_2\text{Zn}]}{[(\text{CH}_3\text{O})_2\text{PS}_2\text{H}]^2}$$

(L'activitat de sòlids i líquids purs, com  $\text{ZnO}$  i  $\text{H}_2\text{O}$ , es considera constant i no apareix en  $K_c$ ).

2. Si s'acumula aigua al sistema (per exemple, per contaminació o degradació), segons el principi de Le Châtelier, l'equilibri es desplaçarà cap a l'esquerra, reduint la formació de ZDDP.

3. D'entrada, amb menys ZDDP disponible, es formaran menys capes protectores sobre les superfícies metàl·liques. Això comporta un augment del desgast i una disminució de la vida útil del lubricant i dels components mecànics. No obstant això, el ZDDP també pot actuar com a antioxidant i inhibidor de la corrosió, així que la seva presència és important per mantenir les propietats lubricants del lubricant. En general, un equilibri adequat entre la formació de ZDDP i la seva degradació és essencial per garantir un bon rendiment del lubricant.

### Exercici 5.6. Calor de dissolució del $\text{CaCl}_2$

En un experiment de calorimetria, es vol determinar la calor de dissolució del  $\text{CaCl}_2$ .

- Es va fer passar un corrent de 1,03 A durant 23 s a través d'una resistència amb una diferència de potencial de 12,00 V.
  - Durant aquest procés, la temperatura de l'aigua del calorímetre va augmentar de 20,340 °C a 22,340 °C.
  - Posteriorment, es van dissoldre 2,45 g de  $\text{CaCl}_2$  sòlid en el calorímetre, provocant una pujada de temperatura de 20,34 °C a 26,22 °C.
1. Calcula el **factor de calibratge** del calorímetre en  $\text{J } ^\circ\text{C}^{-1}$  (el factor de calibratge és la quantitat d'energia (en joules) necessària per augmentar la temperatura del calorímetre en 1 °C).
  2. Calcula la **variació d'entalpia** ( $\Delta H$ ) de dissolució del  $\text{CaCl}_2$  en  $\text{kJ mol}^{-1}$ .

### Resposta

**1. Factor de calibratge del calorímetre**

El factor de calibratge es calcula a partir de l'energia elèctrica subministrada al calorímetre i el canvi de temperatura resultant.

$$Q_{\text{elec}} = I \cdot V \cdot t$$

On:

$$I = 1,03 \text{ A}, \quad V = 12,00 \text{ V}, \quad t = 23 \text{ s}$$

Substituint els valors:

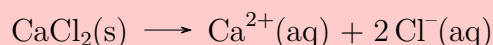
$$Q_{\text{elec}} = 1,03 \text{ A} \times 12,00 \text{ V} \times 23 \text{ s} = 284,64 \text{ J}$$

El canvi de temperatura és:

$$\Delta T = 22,340^\circ\text{C} - 20,340^\circ\text{C} = 2^\circ\text{C}$$

Per tant, el factor de calibratge del calorímetre és:

$$C_{\text{cal}} = \frac{Q_{\text{elec}}}{\Delta T} = \frac{284,64 \text{ J}}{2^\circ\text{C}} = 142,32 \text{ J}^\circ\text{C}^{-1}$$

**2. Variació d'entalpia de dissolució del  $\text{CaCl}_2$**  La dissolució del  $\text{CaCl}_2$  en aigua és un procés exotèrmic, i la reacció química es pot escriure com:

El calor mesurat pel calorímetre durant la dissolució del  $\text{CaCl}_2$  es pot trobar utilitzant el factor de calibratge i el canvi de temperatura:

$$\Delta T_{\text{dissol}} = 26,22^\circ\text{C} - 20,34^\circ\text{C} = 5,88^\circ\text{C}$$

$$Q_{\text{cal}} = C_{\text{cal}} \cdot \Delta T_{\text{dissol}} = 142,32 \text{ J}^\circ\text{C}^{-1} \times 5,88^\circ\text{C} = 836,98 \text{ J}$$

El nombre de mols de  $\text{CaCl}_2$  dissolts es calcula amb la massa i la massa molar del  $\text{CaCl}_2$ :

$$n_{\text{CaCl}_2} = \frac{m_{\text{CaCl}_2}}{M_{\text{CaCl}_2}} = \frac{2,45 \text{ g}}{111 \text{ g mol}^{-1}} = 0,0221 \text{ mol}$$

Finalment, la variació d'entalpia de dissolució del  $\text{CaCl}_2$  es calcula com:

$$\Delta H = \frac{Q_{\text{cal}}}{n_{\text{CaCl}_2}} = \frac{836,98 \text{ J}}{0,0221 \text{ mol}} = 37\,854,75 \text{ J mol}^{-1} = 38 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Tinguem en compte que la variació d'entalpia és negativa, ja que la dissolució del  $\text{CaCl}_2$  és un procés exotèrmic (notem que, en dissoldre la sal, s'apuja la temperatura del calorímetre). Per tant, la resposta final és  $-38 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

### Exercici 5.7. Entalpia de dissolució del clorur de calci

Quan el clorur de calci anhidre ( $\text{CaCl}_2$ ) es dissol en aigua, es produeixen diversos canvis d'energia. Considera les dades següents:

- Entalpia de xarxa de  $\text{CaCl}_2$ :  $2258 \text{ kJ mol}^{-1}$
- Entalpia d'hidratació de  $\text{Ca}^{2+}$ :  $-1650 \text{ kJ mol}^{-1}$
- Entalpia d'hidratació de  $\text{Cl}^-$ :  $-364 \text{ kJ mol}^{-1}$

1. Escribeu el cicle de Hess que descriu aquest procés.
2. Calcula l'entalpia de dissolució ( $\Delta_{\text{sol}}H$ ) de  $\text{CaCl}_2$ .
3. Reflexiona sobre les diferències entre el resultat d'aquest exercici i el de l'Exercici 5.6.

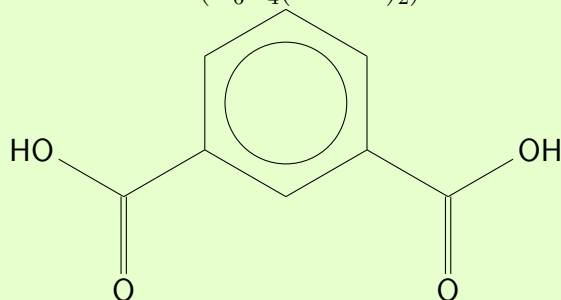
## Capítol 6

# Química de materials

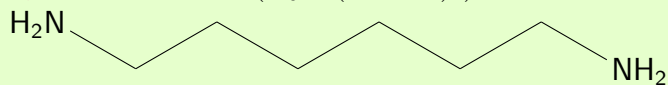
### Exercici 6.1. Polimerització

Dona l'estructura de la poliamida feta dels monòmers indicats a continuació:

- Àcid isoftàlic ( $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})_2$ ):



- 1,6-hexà diamina ( $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2$ ):

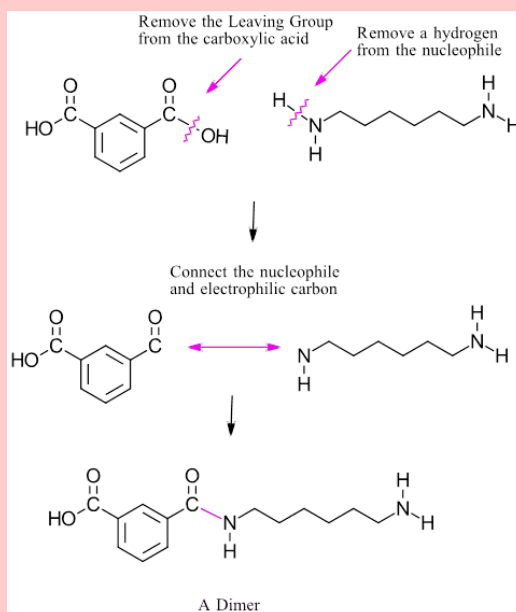


Extret de [1]

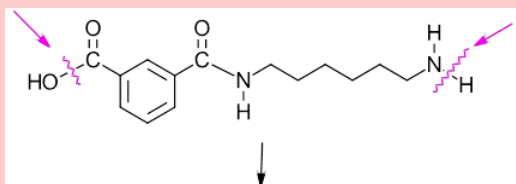
Resposta

Quan es dibuixa el producte polimèric d'una polimerització per creixement en etapes, és important identificar primer la reacció que forma l'enllaç repetitiu entre els monòmers. En aquest cas, la reacció és una substitució nucleofílica acílica entre un àcid carboxílic i una amina per formar una amida.

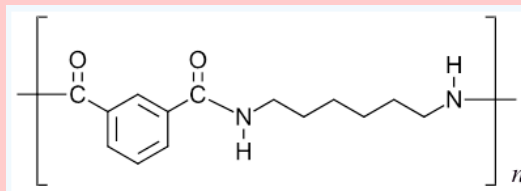
1. Connecta dos monòmers per formar un dímer utilitzant la reacció indicada.



2. Trenca els mateixos enllaços que abans, excepte que els enllaços per a la connexió final es mostraran sortint del dímer.



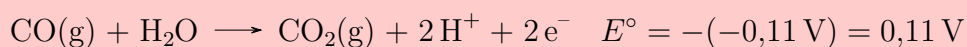
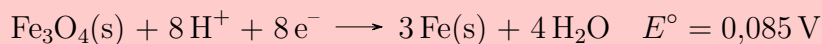
3. Col·loca claudàtors al voltant del dímer i posa una "n" en cursiva a la part inferior dreta.

**Exercici 6.2. Reducció de la magnetita amb monòxid de carboni**

Mostra les semireaccions implicades en la reducció de l'òxid de ferro mitjançant monòxid de carboni. Suposa que l'òxid de ferro es troba com a magnetita,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . A partir d'aquestes semireaccions, dedueix la reacció global i calcula el potencial estàndard de la reacció.

**Resposta**

Semireaccions:

**Reacció global:****Potencial estàndard global:**

$$\Delta E^\circ = 0,085\text{ V} + 0,11\text{ V} = 0,195\text{ V}$$

**Exercici 6.3. Energia alliberada en la formació d'aigua**

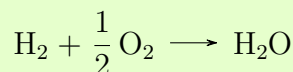
L'energia s'allibera quan l'hidrogen i l'oxigen reaccionen per produir aigua. Aquesta energia prové del fet que els enllaços finals H–O representen un estat d'energia total més baix que els enllaços inicials H–H i O=O.

Calculeu quanta energia (en  $\text{kJ mol}^{-1}$  de producte) s'allibera per la reacció següent a pressió constant, donades les entalpies estàndard d'enllaç. Les entalpies estàndard d'enllaç indiquen l'entalpia absorbida quan es trenquen enllaços a temperatura i pressió estàndard (298 K i 1 atm).

Entalpies d'enllaç estàndard:

- $\text{H-H} = 432 \text{ kJ mol}^{-1}$
- $\text{O=O} = 494 \text{ kJ mol}^{-1}$
- $\text{H-O} = 460 \text{ kJ mol}^{-1}$

Reacció:

**Resposta**

L'aigua ( $\text{H}_2\text{O}$ ) conté dos enllaços H–O, així que:

Energia alliberada en formar els enllaços:  $2 \times 460 \text{ kJ mol}^{-1} = 920 \text{ kJ mol}^{-1}$

Els reactius tenen:

$\text{H}_2$  :  $432 \text{ kJ mol}^{-1}$  (un enllaç H–H)

$\frac{1}{2} \text{O}_2$  :  $\frac{1}{2} \times 494 \text{ kJ mol}^{-1} = 247 \text{ kJ mol}^{-1}$

Energia necessària per trencar enllaços:  $432 + 247 = 679 \text{ kJ mol}^{-1}$



Resultat:

$$\text{Energia alliberada} = 920 \text{ kJ mol}^{-1} - 679 \text{ kJ mol}^{-1} = \boxed{241 \text{ kJ mol}^{-1}}$$

#### Exercici 6.4. Cotxes amb cel·la de combustible de metanol

Les entalpies i energies lliures de formació (a condicions estàndar) de les espècies d'interès són:

Substància	$\Delta h_f^\circ$ (MJ kmol <sup>-1</sup> )	$\Delta g_f^\circ$ (MJ kmol <sup>-1</sup> )
CH <sub>3</sub> OH(g)	-201.2	-161.9
CH <sub>3</sub> OH(l)	-238.6	-166.2
O <sub>2</sub> (g)	0	0
CO <sub>2</sub> (g)	-393.5	-394.4
H <sub>2</sub> O(g)	-241.8	-228.6
H <sub>2</sub> O(l)	-285.9	-237.2

- Quanta calor s'obté en cremar 1 kg de metanol en un motor d'explosió interna (IC)?
- Quanta energia elèctrica produiria una pila de combustible ideal (amb metanol i aire) per cada kg de combustible?
- Quanta calor rebutja la pila de combustible?
- Si un motor IC té un rendiment del 20 % i una pila pràctica del 60 %, i si un cotxe amb metanol i motor IC fa 10 km L<sup>-1</sup>, quin seria el rendiment (km/l) del mateix cotxe amb pila de combustible?
- Si condueixes 2000 km al mes i un galó de metanol val 2,40 €, quant s'estalvia a l'any en combustible si s'utilitza el vehicle amb pila de combustible? Pots pensar en altres estalvis?
- Si tens un préstec a 10 anys i pagues el 18 % anual del preu total del cotxe, de quant pot ser el sobrecost màxim del vehicle amb pila perquè et surti igual de car que el cotxe amb motor IC?

Traduït d'aquesta col · lecció d'exercicis

### Resposta

a) La reacció de combustió és:



Tant el metanol com l'aigua són gasosos. La calor de combustió és:

$$\Delta H = -676,5 \text{ MJ kmol}^{-1}$$

Massa molar del metanol =  $32 \text{ g mol}^{-1}$ . Per tant:

$$\frac{-676.5}{32} = -21,1 \text{ MJ kg}^{-1}$$

El metanol líquid hauria produït  $-20,0 \text{ MJ kg}^{-1}$ . La diferència és la calor de vaporització de l'alcohol. Aquesta calor és absorbida pel carburador de l'ambient. Cal notar que aquestes són calors de combustió que corresponen a l'aigua com a producte en forma de vapor.

b) L'energia elèctrica ideal generada és:

$$\Delta G = -685,3 \text{ MJ kmol}^{-1}$$

Però amb oxigen a 0,2 atm, tenim:

$$\Delta G = -685.3 + 1.5 \cdot 4.0 = -679,3 \text{ MJ kmol}^{-1}$$

$$\Rightarrow \frac{-679.3}{32} = -21,2 \text{ MJ kg}^{-1}$$

c) Calor absorbida per la cèl · lula:

$$Q = |\Delta H| - |\Delta G| = 638.5 - 679.3 = 40,9 \text{ MJ kmol}^{-1} \Rightarrow \frac{40.9}{32} = 1,28 \text{ MJ kg}^{-1}$$

d)

$$W_{IC} = 0.2 \cdot 21.1 = 4,22 \text{ MJ kg}^{-1}$$

$$W_{FC} = 0.6 \cdot 21.2 = 12,72 \text{ MJ kg}^{-1}$$

$$\text{Nou rendiment} = \frac{12.72}{4.22} \cdot 10 = 30,13 \text{ km L}^{-1}$$

e)

$$\text{Distància anual} = 12 \cdot 2000 \text{ km} = 24\,000 \text{ km}$$

$$\text{Consum IC} = \frac{24000}{10} = 2400 \text{ L}, \quad \text{FC} = \frac{24000}{30.13} \approx 796,8 \text{ L}$$

$$\text{Cost IC} = \frac{2400}{3.78} \cdot 2.4 \approx 1523,8 \text{ €}, \quad \text{FC} = \frac{796.8}{3.78} \cdot 2.4 \approx 505,9 \text{ €}$$

$$\text{Estalvi anual} = 1523.8 - 505.9 = 1017,9 \text{ €}$$

Altres estalvis:

- No es necessita oli.
- Frenada regenerativa (estalvi de combustible i energia).
- Cap consum a les parades.
- Sense revisió de gasos.

f)

$$\text{Cost IC} = 0.18P_{IC} + 1524, \quad \text{Cost FC} = 0.18P_{FC} + 502$$

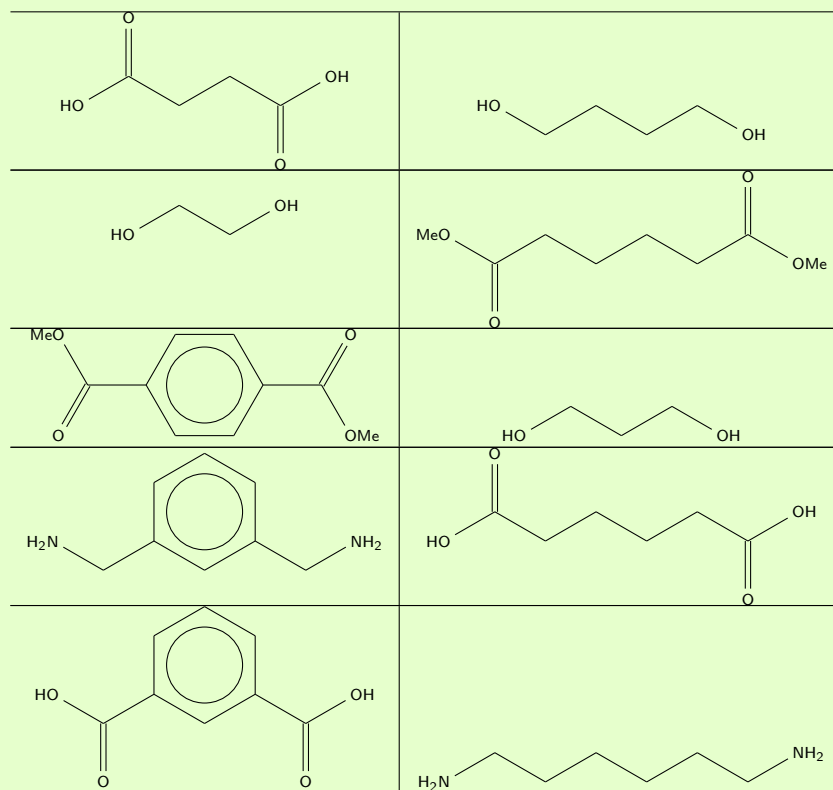
Igualant:

$$0.18P_{IC} + 1524 = 0.18P_{FC} + 502 \Rightarrow P_{FC} = P_{IC} + 11\,250 \text{ €}$$

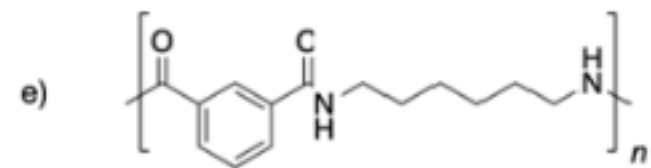
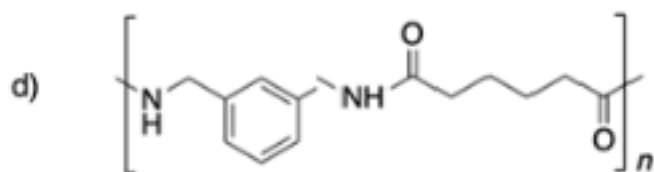
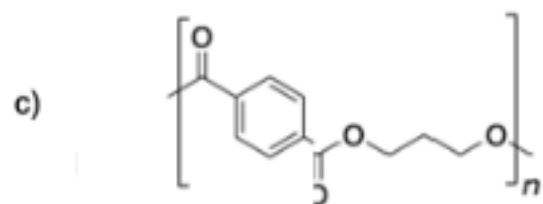
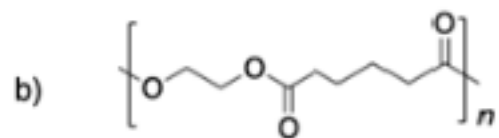
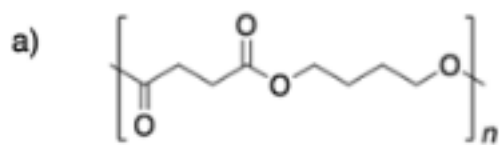
**Exercici 6.5. Polimerització**

Quin serà l'estructura del polímer que sorgeix dels següents reactius? Adaptat de [1].

Reactiu 1	Reactiu 2

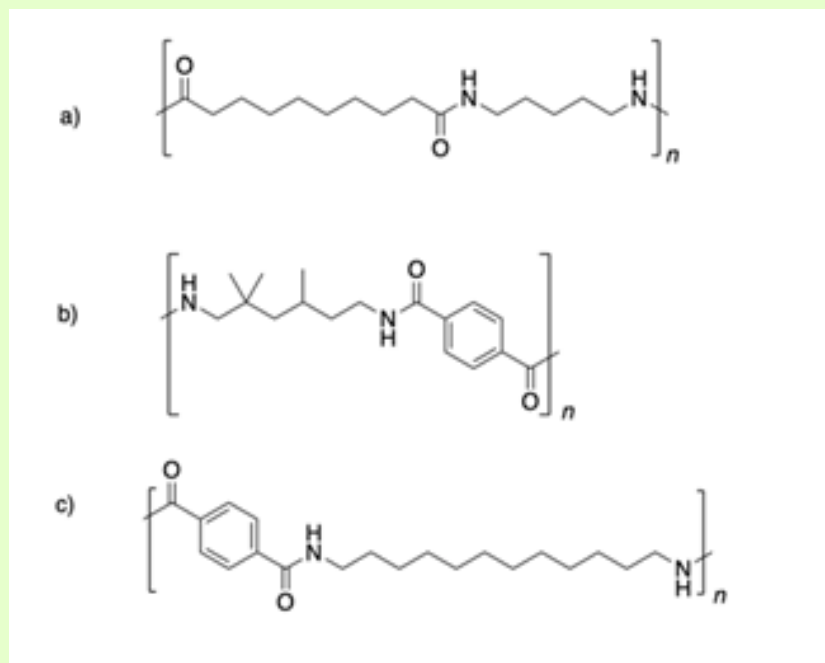
**Resposta**

Les solucions són:



**Exercici 6.6. Polimerització**

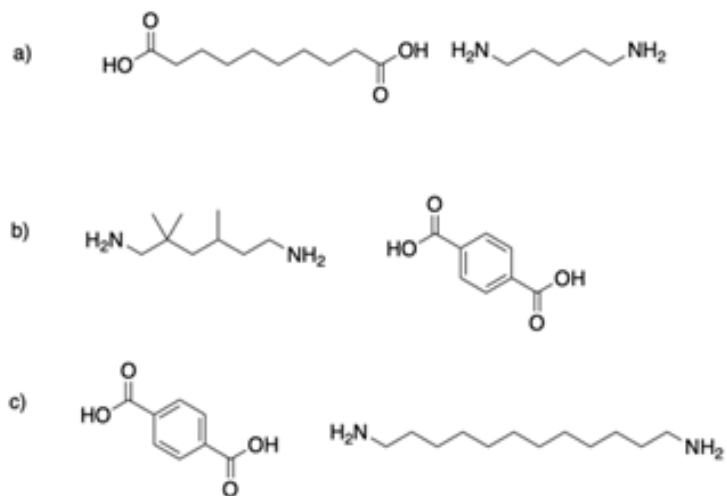
Identifica els monòmers que han estat usats per a la síntesi d'aquests polímers:



Extret de [1].

**Resposta**

Les solucions són:







# Capítol 7

## Llum i química

### Exercici 7.1. Nodes als orbitals

Quants nodes té la funció  $\psi(2s)$ ? i la  $\psi(3s)$ ? i la  $\psi(2p)$ ?

### Exercici 7.2. Densitat de probabilitat

A partir de la densitat de probabilitat podem preguntar-nos coses com on és el màxim de probabilitat (solucionant  $\frac{dD(r)}{dr} = 0$ ) o bé calculant el valor promig de la distància de l'electró al nucli segons  $\langle r \rangle_{n,l} = \int_0^\infty r D(r) dr$ . Mostra que  $\langle r \rangle_{2s} = \frac{6a_0}{Z}$  i  $\langle r \rangle_{2p} = \frac{5a_0}{Z}$  (veure Figura ??).

### Exercici 7.3. Sodi i efecte pantalla

L'àtom de sodi es comporta de forma similar a l'àtom d'hidrogen pel que fa a la seva facilitat de “donar” un electró. Ho pots explicar en base a les densitats de probabilitat explicades a l'apartat anterior? Pensa en la llei de Coulomb i l'efecte pantalla dels electrons interiors.

### Exercici 7.4. Configuració electrònica

Escriu la configuració electrònica de l'argó i del potassi. Perquè després d'omplir els orbitals 3p no omplim els orbitals 3d? Com raones que els

metalls de transició de les darreres columnes de la taula periòdica tinguin típicament valències de +2?

### Exercici 7.5. Afinitat electrònica

Pots explicar les dades de la Figura ?? en base a la configuració electrònica dels elements representats?

### Exercici 7.6. Rotació de molècules

Sabries explicar perquè la rotació de l'enllaç dels àtoms de carboni a la molècula d'etilè ( $C_2H_4$ ) és més costosa energèticament que la mateixa rotació a la molècula d'età ( $C_2H_6$ )?

### Exercici 7.7. Funció de Fermi

La funció de Fermi  $f(E)$  dóna la probabilitat de que un determinat estat energètic sigui ocupat a una determinada temperatura superior a 0K:

$$f(E) = \left( 1 + \exp \left[ \frac{E - E_f}{k_B T} \right] \right)^{-1}$$

- Dibuixa  $f(E)$ .
- Si el nivell de Fermi per al coure és de 7eV, raona com es distribuïran els seus electrons a 0K i a 1000K.

### Exercici 7.8. Energia d'ionització de l'àtom d'hidrogen

Segons la teoria de Bohr (Eq. ??), calcula l'energia d'ionització de l'àtom d'hidrogen.

### Resposta

L'energia d'ionització de l'hidrogen és la diferència entre l'energia de l'estat

fonamental i l'energia de l'estat ionitzat, que és zero (veure la Figura ??). Per tant, cal calcular l'energia de l'estat fonamental de l'àtom d'hidrogen.

Segons la teoria de Bohr, l'energia dels nivells de l'àtom d'hidrogen ve donada per:

$$E_n = -\frac{13.6 \text{ eV}}{n^2}$$

On:

- $E_n$  és l'energia del nivell  $n$ ,
- $n$  és el nombre quàntic principal,
- 13,6 eV és l'energia del primer nivell ( $n = 1$ ).

Per ionitzar l'àtom d'hidrogen, cal portar l'electró des de l'estat fonamental ( $n = 1$ ) fins a  $n = \infty$  (estat lliure). Això vol dir:

$$E_{\text{ionització}} = E_{\infty} - E_1 = 0 - (-13,6 \text{ eV}) = 13,6 \text{ eV}$$

Per tant, l'energia d'ionització de l'àtom d'hidrogen és 13,6 eV.

### Exercici 7.9. Longitud d'ona d'una partícula

Usant la fórmula de de Broglie:

1. Troba l'expressió de la longitud d'ona associada amb electrons accelerats per una diferència de potencial de  $V$  volts.
2. Calcula aquesta longitud d'ona per a una diferència de potencial de  $4 \times 10^4 \text{ V}$ .
3. Compara aquest valor amb la longitud d'ona associada a una pilota de

100 g que es mou a una velocitat de  $40 \text{ m s}^{-1}$ .

### Resposta

1. La longitud d'ona associada a una partícula ve donada per la fórmula de de Broglie:

$$\lambda = \frac{h}{p}$$

On:

- $\lambda$  és la longitud d'ona,
- $h$  és la constant de Planck ( $6.62607015 \times 10^{-34} \text{ J s}$ ),
- $p$  és el moment lineal de la partícula.

El moment lineal d'una partícula es pot expressar com:

$$p = mv$$

On:

- $m$  és la massa de la partícula,
- $v$  és la velocitat de la partícula.

Per tant, la longitud d'ona associada a una partícula amb massa  $m$  i velocitat  $v$  és donada per l'Eq. ??:

$$\lambda = \frac{h}{mv}$$

Ara bé, si l'electró és accelerat per una diferència de potencial  $V$ , la seva energia cinètica és:

$$E_k = \frac{1}{2}mv^2 = eV$$

On:

- $E_k$  és l'energia cinètica,
- $e$  és la càrrega de l'electró ( $1.602176634 \times 10^{-19}$  C).
- $V$  és la diferència de potencial.

Per tant, podem expressar la velocitat  $v$  com:

$$v = \sqrt{\frac{2eV}{m}}$$

Substituint aquesta expressió a la fórmula de de Broglie, obtenim:

$$\lambda = \frac{h}{m\sqrt{\frac{2eV}{m}}} = \frac{h}{\sqrt{2meV}}$$

2. Ara usem aquesta equació per a calcular la longitud d'ona associada a electrons accelerats per una diferència de potencial de  $4 \times 10^4$  V:

$$\begin{aligned}\lambda &= \frac{h}{\sqrt{2meV}} \\ &= \frac{6.62607015 \times 10^{-34} \text{ J s}}{\sqrt{2 \cdot 9.10938356 \times 10^{-31} \text{ kg} \cdot 1.602176634 \times 10^{-19} \text{ C} \cdot 4 \times 10^4 \text{ V}}} \\ &= 0,61 \times 10^{-11} \text{ m} = 6,1 \text{ pm}\end{aligned}$$

3. Ara calculem la longitud d'ona associada a una pilota de 100 g que es mou a una velocitat de  $40 \text{ m s}^{-1}$ :

$$\begin{aligned}\lambda &= \frac{h}{mv} \\ &= \frac{6.62607015 \times 10^{-34} \text{ J s}}{(0.1 \text{ kg})(40 \text{ m s}^{-1})} = 2 \times 10^{-34} \text{ m}\end{aligned}$$

La longitud d'ona associada a l'electró és molt més gran que la longitud d'ona associada a la pilota. Això és degut a la diferència de masses i velocitats entre les dues partícules.



# Bibliografia

- [1] *21.9: Polyamides and Polyesters - Step-Growth Polymers*. en. Ag. de 2015. URL: [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Organic\\_Chemistry/Organic\\_Chemistry\\_\(Morsch\\_et\\_al.\)/21%3A\\_Carboxylic\\_Acid\\_Derivatives-\\_Nucleophilic\\_Acyl\\_Substitution\\_Reactions/21.09%3A\\_Polyamides\\_and\\_Polyesters\\_-\\_Step-Growth\\_Polymers](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Organic_Chemistry/Organic_Chemistry_(Morsch_et_al.)/21%3A_Carboxylic_Acid_Derivatives-_Nucleophilic_Acyl_Substitution_Reactions/21.09%3A_Polyamides_and_Polyesters_-_Step-Growth_Polymers) (cons. 04-05-2025).
- [2] 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>.
- [3] 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).
- [4] Richard E. Dickerson et al. *Principios de química*. Español. Trad. per Vicente Iranzo Rubio. 1993. ISBN: 978-84-291-7175-4.
- [5] David R Lide et al. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. en. Boca Raton, FL: CRC Press, 2005.
- [6] Bruce H. Mahan. *QUÍMICA Curso Universitario*. Español. 1977.
- [7] 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).

- [8] Travis Thoms. “Periodic Trends for the Entropy of Elements”. A: *J. Chem. Educ.* 72.1 (gen. de 1995). Publisher: American Chemical Society, pàg. 16. ISSN: 0021-9584. DOI: [10.1021/ed072p16](https://doi.org/10.1021/ed072p16). URL: <https://doi.org/10.1021/ed072p16> (cons. 09-08-2023).