

**Escola Tècnica Superior d'Enginyeria
de Telecomunicació de Barcelona
Departament d'Enginyeria Química**

Grau en Enginyeria Física

QUÍMICA INORGÀNICA

Problemes

José Ignacio Iribarren
Sonia Lanzalaco
Sofia Paulo

UPC

Tema 1. Teoria Atòmica i Sistema periòdic dels elements

~~1.1~~ La funció de treball per al potassi és 2,2 eV. Determineu:

- La freqüència i longitud d'ona llindar d'aquest metall.
- Si una radiació de $\lambda = 400 \text{ nm}$ produirà efecte fotoelèctric en aquest metall.

Dades: $1 \text{ eV} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$; $h = 6,62 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$

Sol: a) $5,34 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$; b) sí

1.2. Donada la funció d'ona per a l'orbital 1s de l'àtom d'hidrogen:

$$\Psi = A e^{-\frac{r}{a_0}}$$

amb A i a_0 (radi de Bohr = 0,529 nm) constants.

Determineu per a quin valor d' r és màxima la probabilitat de trobar l'electró.

Indicació: s'ha de determinar el màxim de la funció de distribució radial:

$$P(r) = r^2 R^2(r)$$

Sol: $r = a_0$.

~~1.3~~ Indiqueu els quatre nombres quàntics per a cada un dels electrons de l'àtom de sodi ($Z=11$) en el seu estat fonamental.

1.4. Doneu la configuració electrònica de les següents espècies, indicant les que són isoelectròniques: Ne ($Z=10$), Al ($Z=13$), O^{2-} ($Z=8$), Cl^- ($Z=17$), K^+ ($Z=19$), Ti ($Z=22$), Ar ($Z=18$).

~~1.5~~ Indiqueu, en base a la configuració electrònica, els estats d'oxidació més probables de C ($Z=6$), Na ($Z=11$), Fe ($Z=26$), As ($Z=33$), Zn ($Z=30$).

1.6. La primera energia d'ionització del Na és 5,14 eV i la del Mg, 7,64 eV. La segona energia d'ionització del Mg és 15,03 eV, i la del Na, 47,29 eV. Expliqueu aquestes diferències, tenint en compte les configuracions electròniques de les espècies implicades.

~~1.7~~ Les energies d'ionització dels elements del segon període de la taula periòdica augmenten de forma regular en avançar en el període, amb dues excepcions, en passar de Be a B i de N a O. Expliqueu aquestes anomalies.

~~1.8~~ Raoneu si les següents configuracions electròniques són possibles en un estat fonamental o en un estat excitat:

a) $1s^2 2s^2 2p^4 3s^1$.

b) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$.

c) $1s^2 2s^2 2p^6 3p^1$.

~~1.9~~ La configuració electrònica de l'ió X^{3+} és $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$.

- a) Doneu Z i el símbol d' X ?
- b) A quin grup i període pertany?
- c) Raoneu si posseeix electrons desaparellats.

1.10 Donades las següents configuracions electròniques de la capa de valència:

- a) ns^1 2) $ns^2 np^4$ 3) $ns^2 np^6$
- b) Indiqueu el grup a què correspon cada una.
- c) Anomeneu dos elements de cada un dels grups anteriors.
- d) Raoneu quins seran els estats d'oxidació més estables dels elements d'aquests grups.

~~1.11~~ Considereu les següents espècies: Mg^{2+} , Cr^{2+} , Cu^+ , S^{2-} .

- a) Escriviu la seva configuració electrònica.
- b) Indiqueu el nombre d'electrons desaparellats que té cada una.
- c) Indiqueu si són diamagnètiques o paramagnètiques.

1.12 Escriviu la reacció del sodi amb aigua, en la qual es desprèn hidrogen i es forma l'hidròxid metàl·lic. Aquesta reacció també es produeix a la resta de metalls alcalins. Raoneu, en base a la configuració electrònica, com serà la reactivitat relativa dels metalls alcalins.

1.13 Ordeneu de més gran a més petit segon els primers potencials d'ionització els següents àtoms:

- ~~a)~~ Be, C, Ca i Rb
- ~~b)~~ Mg, Cl, F i Sr
- c) Na, Si, S i O
- d) Li, K, N i Ne
- e) Ba, Be, O i F

1.14 Ordeneu de més gran a més petit segon els radis covalents els següents àtoms:

- a) Be, B, K i Ca
- b) F, Al, P i Cl
- c) C, Mg, Si i Sr
- d) N, O, Na i Al
- e) F, K, Ca i Br

1.15 Ordeneu de més gran a més petit segon els radis iònics els següents ions:

a) Na^+ , Mg^{2+} , F^- i Cl^-

b) Li^+ , Be^{2+} , O^{2-} i S^{2-}

c) Na^+ , S^{2-} , Cl^- i K^+

~~**1.16**~~ Ordeneu els següents elements d'acord amb la seva energia d'ionització: Mg, Ba, Ca, C, Ne i F.

1.17 Ordeneu les següents espècies d'acord amb el seu radi atòmic: Na^+ , Mg^{2+} , Cl^- i Ar.

1.18 Donats els elements del tercer període (del Na al Ar) indiqueu:

a) Els que són metalls.

b) El de radi atòmic més gran.

c) El d'energia d'ionització més gran.

d) El metall més actiu.

e) El no metall més actiu.

Tema 2. Enllaç covalent

- ~~2.1~~ Indiqueu les càrregues formals i les estructures de Lewis de ressonància per a les molècules d'ozó i per a l'ió acetat (etanoat) (CH_3COO^-).
- 2.2 Donades les següents molècules: CCl_4 , CH_2Cl_2 , CH_4 , HCl . Dibuixeu les corresponents estructures de Lewis.
- ~~2.3~~ Donades les següents espècies, Cl_2 , SO_3^{2-} , CF_4 , CO_3^{2-} i IO_4^- . Dibuixeu les corresponents estructures de Lewis, indicant les que presenten estructures de ressonància.
- 2.4 Donades les següents espècies, NH_3 , NH_4^+ , NH_2^- , NCl_3 . Dibuixeu les corresponents estructures de Lewis i ordenar-les segons el seu caràcter àcid-base.
- 2.5 Dibuixeu les estructures de Lewis de tots els trihalurs de bor i dels trihalurs de nitrogen, comparant el caràcter àcid-base de les molècules dins de cada sèrie.
- 2.6 El CCl_4 és inert davant l'aigua mentre que el BCl_3 s'hidrolitza amb la humitat. Per què?
- ~~2.7~~ L'àtom central en els ions NCO^- (cianat) i NCS^- (tiocianat) és el carboni.
- a) Representeu per a cada cas les dues estructures de Lewis més estables.
 - b) Descriviu com seria l'estructura real en funció de les estructures ressonants indicant l'ordre dels enllaços presents en cada cas.
- 2.8 Per als òxids de nitrogen: N_2O_5 , N_2O_4 , N_2O_3 , N_2O_2 :
- a) Representeu les estructures de Lewis més estables per a cada un d'ells.
 - b) Indiqueu el nombre de parells d'electrons no compartits en cada estructura.
 - c) Assenyaleu en cada estructura els enllaços σ i π .
- ~~2.9~~ Escriviu les formes ressonants més representatives de les molècules N_2O i SO_2 . A partir de les representacions anteriors indiqueu:
- a) L'angle d'enllaç.
 - b) La hibridació de l'àtom central.
 - c) Els enllaços σ i π .
 - d) Si la molècula és polar o apolar.
- 2.10 Ordeneu les espècies NO_2 , NO_2^- i NO_2^+ segons els valors de l'angle d'enllaç O-N-O.

~~2.11~~ Donats els ions moleculars PCl_4^+ i PCl_6^-

- Escriu les estructures de Lewis corresponents, assenyalant els parells d'electrons no compartits que estan presents.
- Determineu la geometria de cada una de les estructures i els orbitals híbrids utilitzats en cada cas.

2.12 Donades les substàncies BF_3 , AlF_3 , NF_3 i PF_3 ,

- Determineu la geometria molecular de cada una d'elles.
- Indiqueu la hibridació de l'àtom central en cada cas.

2.13 Donats els següents compostos de sofre: SF_2 , SF_4 i SF_6 ,

- Determineu la geometria molecular de cada un d'ells.
- Assenyalau quina serà la hibridació de l'àtom central en cada cas.

2.14 Donat els ions NO_3^- i NO_2^- :

- Dibuixeu les estructures de Lewis més estables per a cada un d'ells.
- Describeu l'estructura real indicant l'ordre dels enllaços.
- Indiqueu la geometria dels dos ions indicant els orbitals que l'àtom de N utilitza en els seus enllaços.

2.15 Donades les molècules de Li_2 , Be_2 i N_2 ,

- Describeu les seves estructures electròniques mitjançant orbitals moleculars.
- Indiqueu el seu ordre dels enllaç i el seu caràcter magnètic.
- Doneu les estructures dels respectius ions moleculars, Li_2^{2+} , Be_2^{2+} i N_2^{2+} i ordeneu-los segons les seves estabilitats relatives.

2.16 Les energies de dissociació experimentals de la molècula d' O_2 i els seus ions O_2^- i O_2^+ són 149, 94 i 117 kcal/mol, respectivament.

- Ordeneu les tres espècies segons la distància de l'enllaç O-O.
- Indiqueu l'ordre d'enllaç que presenten.
- Assigneu a cada una l'energia de dissociació que li correspon.
- Indiqueu el caràcter magnètic de cadascuna d'elles.

2.17 La ionització del nitrogen de N_2 a N_2^+ succeeix amb un allargament de l'enllaç en 0,002 nm, en canvi la ionització del NO a NO^+ succeeix amb un escurçament de 0,009 nm.

- Describeu les molècules i els seus ions moleculars mitjançant orbitals moleculars.
- Expliqueu comparativament les diferències observades en les longituds d'enllaç.
- Assenyalau quin dels dos processos d'ionització serà més favorable.

2.18 Les principals propietats dels HX es resumeixen en la següent taula:

	HF	HCl	HBr	HI
Punt d'ebullició (°C)	+19	-84	-67	-35
Densitat (g/mL)	0,99	1,19	2,77	2,85
Acidesa (ordre)	4t	3r	2n	1r
Moment dipolar (C·m)	$6,61 \cdot 10^{-30}$	$3,44 \cdot 10^{-30}$	$2,64 \cdot 10^{-30}$	$1,27 \cdot 10^{-30}$
Distància d'enllaç (nm)	0,092	0,127	0,141	0,161

- Justifiqueu, sobre la base de l'estructura, la volatilitat relativa dels halurs d'hidrogen.
- Expliqueu l'ordre d'acidesa que presenten.
- Predigueu com quedaran ordenats segons la força d'enllaç.
- Ordeneu les molècules segons el seu percentatge de caràcter iònic.

2.19 Predigueu la força de l'acidesa dels següents àcids comparant les seves estructures de Lewis estables i les dades que s'indiquen a sota:

L'àcid sulfúric s'obté dissolent el SO_3 en aigua. L'àcid sulfúric és un àcid fort que es troba totalment dissociat en aigua.

- Escriviu les estructures de Lewis del triòxid de sofre i de l'àcid sulfúric i doneu les seves formes moleculars així com hibridació de l'àtom de sofre en cada espècie.

Encara que l'àcid nítric és una àcid fort, en presència de l'àcid sulfúric actua com a base.

- Escriviu aquest equilibri àcid-base i justifiqueu aquest comportament en base a les estructures de Lewis dels àcids implicats.

2.20 L'àcid nítrós és un àcid molt més dèbil que l'àcid nítric, però més fort que l'hiponitrós. Expliqueu aquesta diferència basant-vos en les seves estructures de Lewis.

2.21 La molècula d'aigua té un moment dipolar de 1,85 D, sent l'angle H-O-H de 104.5° i la distància O-H de 0,096 nm. En l'estat líquid l'estructura és parcialment ordenada, i en l'estat sòlid adopta un empaquetament hexagonal tipus diamant amb una distància entre els àtoms d'oxigen veïns de 0,276 nm. La densitat de l'aigua líquida ($1,0 \text{ g/cm}^3$) és aproximadament un 1% major que la del gel.

- Descriviu l'estructura electrònica de la molècula d'aigua indicant els orbitals híbrids empleats.
- Determineu el percentatge de caràcter iònic de l'enllaç OH.
- Descriviu comparativament com és l'estructura de l'aigua líquida i del gel.

2.22 La combustió del carbó amb aire produeix una barreja de diòxid de carboni i monòxid de carboni

- a) Escriviu les estructures de Lewis d'ambdós òxids i descriviu les seves formes moleculars i tipus d'enllaços presents.
- b) A diferència del CO_2 , el CO és un gas molt tòxic per la seva capacitat per unir-se al ferro de l'hemoglobina anul·lant la seva capacitat de transport d'oxigen. Assenyaleu quina pot ser la causa estructural d'aquesta diferència de comportament.

Tema 3. Enllaç metàl·lic

3.1. L'alumini és un metall d'estructura FCC amb $a = 4,05 \text{ \AA}$. Calculeu:

- a) El radi de l'alumini.
- b) La densitat cristal·lina de l'alumini en g/cm^3 ($M = 27 \text{ g/mol}$).

Sol: a) $1,43 \text{ \AA}$ b) $2,70 \text{ g/cm}^3$

3.2. El magnesi és un metall amb un empaquetament HCP. La seva densitat és $1,74 \text{ g/cm}^3$ i que el seu radi és de $1,61 \text{ \AA}$. Determineu:

- a) El volum de la cel·la unitària.
- b) Els paràmetres a i c de la cel·la i la relació c/a .
- c) La relació c/a teòrica en una cel·la HCP ideal.

Sol: a) $46,38 \text{ \AA}^3$ b) $a = 3,22 \text{ \AA}$, $c = 5,17 \text{ \AA}$, $c/a = 1,61$ c) $1,633$

3.3. El metall bari cristal·litza en el sistema cúbic, la seva densitat és $3,62 \text{ g.cm}^{-3}$ i el seu radi atòmic és $0,217 \text{ nm}$. Calculeu:

- a) El factor d'empaquetament.
 - b) El radi aparent dels àtoms de Ba.
 - c) Les dimensions de la cel·la si el metall presenta un empaquetament HCP.
- Dades: $M(\text{Ba}) = 137,34 \text{ g/mol}$

Sol: a) $0,68$ b) *igual que el real* c) $a = 0,434 \text{ nm}$, $c = 0,772 \text{ nm}$,
suposant que l'aresta a compleix la relació ideal $a = 2R$.

3.4. Un metall de radi $r = 1,43 \text{ \AA}$ cristal·litza en una xarxa HCP. Calculeu:

- a) Els paràmetres de la xarxa
- b) Si serà possible introduir un àtom de C ($r = 0,77 \text{ \AA}$) en una posició intersticial.
- c) La densitat cristal·lina si $M = 51 \text{ g/mol}$.

Sol: a) $a = 2,86 \text{ \AA}$, $c = 4,67 \text{ \AA}$ b) *No* c) $5,91 \text{ g/cm}^3$

3.5. A 25° C , el ferro té una estructura BCC, amb una cel·la d'aresta $2,86 \text{ \AA}$ i una densitat, mesurada experimentalment, de $7,87 \text{ g/cm}^3$.

- a) Determineu el radi atòmic del ferro en aquestes condicions.
- b) Calculeu la densitat teòrica d'aquest metall.
- c) Suggeriu una explicació per a la discrepància existent en els valors de la densitat teòrica i l'experimental.

Sol: a) $1,24 \text{ \AA}$ b) $7,93 \text{ g/cm}^3$ c) *L'existència de vacants*

3.6. El titani BCC amb $a = 3,32 \text{ \AA}$, es transforma en refredar-se en una xarxa HCP amb paràmetres $a = 2,96 \text{ \AA}$ i $c = 4,68 \text{ \AA}$.

- a) Calculeu el canvi percentual de volum que té lloc durant el refredament.
- b) ¿En quina les dues estructures es podria ubicar millor un àtom petit en una posició intersticial?
- c) Suposant que un àtom “estrany” cap just en una posició intersticial del Ti HCP, calculeu el factor d'empaquetament d'una estructura que conté set àtoms estranys per cada 20 àtoms de titani.

Sol: a) -3,0% b) HCP c) 0,78

3.7. Considereu una estructura FCC constituïda per esferes de radi de $1,28 \text{ \AA}$ i de $10,55 \cdot 10^{-23} \text{ g}$ de massa:

- a) Calculeu el paràmetre de xarxa.
- b) Calculeu la fracció de forats existent.
- c) Determineu la densitat cristal·lina d'aquesta estructura i compareu-la amb la que tindria si tot l'espai estigués ple de matèria.

Sol: a) $3,62 \text{ \AA}$ b) 0,26 c) $12,02 \text{ g/cm}^3$

3.8. L'estronci és un metall que cristal·litza en el sistema cúbic. La seva densitat és de $2,59 \text{ g/cm}^3$ i el seu radi atòmic, de $0,215 \text{ nm}$.

- a) Determineu el tipus d'empaquetament i el paràmetre de xarxa. Indiqueu si un àtom de Ne de radi $0,16 \text{ nm}$ es podrà acomodar en alguna posició intersticial de la xarxa.
- b) Determineu el factor d'empaquetament.

Dades: $M(\text{Sr}) = 87,6 \text{ g/mol}$

Sol: a) FCC, $a = 0,608 \text{ nm}$, un àtom de Ne no cap en cap forat d'aquesta xarxa FCC b) 0,74

3.9. El coure presenta una estructura FCC amb una aresta de $0,361 \text{ nm}$. Dibuixeu una cel·la de coure amb les posicions reticulars, calculeu el factor d'empaquetament i estimeu el radi dels àtoms de coure.

Sol: $FE = 0,74$ i $R = 0,128 \text{ nm}$

3.10. Quan el ferro metàl·lic s'escalfa a 910°C experimenta un canvi estructural i passa d'un empaquetament BCC a un altre de FCC. Sabent que els radis atòmics $\text{Fe(BCC)}=1.26 \text{ \AA}$, $\text{Fe(FCC)}=1.29 \text{ \AA}$, calculeu:

- a) El canvi de volum que experimenta en la transformació de fase.
- b) Els factors d'empaquetament d'ambdues estructures.
- c) Les densitats respectives.

Sol: a) $-1,22 \%$ b) $FE(BCC)=0,68$, $FE(FCC)=0,74$ c) $\rho(BCC)=7,54 \text{ g/cm}^3$; $\rho(FCC)=7,63 \text{ g/cm}^3$

3.11. Determineu les fórmules químiques de dos compostos intermetàl·lics de composició: a) 59,2% de Ni i 40,8% d'Al b) 84,2 % de Ti i 15,8% d'Al.

Sol: a) Al_3Ni_2 b) Ti_3Al

3.12. El coure presenta una estructura FCC amb $a=3,61 \text{ \AA}$ i $\sigma=5,98 \cdot 10^5 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$. Calculeu:

- a) La mobilitat d'un electró en el Cu, si la seva valència es (I)
- b) La velocitat mitjana dels electrons en un fil de coure de 100 cm quan s'aplica un voltatge de 10 V.

Sol: a) $44,1 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ b) $4,41 \text{ cm/s}$

3.13. El Ge té una estructura tipus diamant, amb un paràmetre de 0,556 nm.

- a) Determineu l'angle Ge-Ge-Ge definit pel tres àtoms més pròxims.

Si un de cada 100 àtoms de Ge se substitueix per B, indiqueu:

- b) El tipus de semiconductor que s'obté.
- c) Calculeu la densitat del nou material suposant que l'estructura inicial no es distorsiona.

Sol: a) $109,5^\circ$ b) semiconductor extrínsec de tipus p c) $5,56 \text{ g/cm}^3$

3.14. Per al Ge, a $T=20^\circ\text{C}$, es disposa de la següent informació:

$\sigma (\Omega^{-1}\text{cm}^{-1})$	$E_g (\text{eV})$	$\mu_e (\text{cm}^2/\text{V s})$	$\mu_f (\text{cm}^2/\text{V s})$
0,02	0,067	3800	1820

Determineu:

- a) El nombre de portadors de càrrega.
- b) La fracció del total dels electrons de la banda de valència que són excitats cap a la banda de conducció.

c) La constant n_0 .

Sol: a) $2,22 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ b) $1,25 \cdot 10^{-10}$ c) $8,48 \cdot 10^{13}$

3.15. L'alumini és un metall amb estructura FCC amb un paràmetre de xarxa de 0,405 nm i una conductivitat de $3,77 \cdot 10^7 (\Omega \cdot \text{m})^{-1}$. Calculeu:

- a) El nombre de nivells d'energia que hi ha a la banda 3s d'un cristall d'alumini pur de volum 1 cm^3 .
- b) La mobilitat d'un electró d'alumini suposant que tots els electrons de valència contribueixen al flux de corrent.
- c) La conductivitat de l'alumini a 400°C .

Dades: $q_e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$; $\alpha = 0,0043^\circ\text{C}^{-1}$;

Sol: a) $6 \cdot 10^{22} \text{ nivells/cm}^3$ b) $12,85 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ C}^{-1}$ c) $1,43 \cdot 10^5 (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$

3.16. La mobilitat dels electrons i forats en el Si es 0,190 i $0,0425 \text{ m}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ respectivament. Calculeu:

- a) El voltatge que s'ha d'aplicar a un xip de 2 mm perquè els seus electrons es moguin amb una velocitat de 0,7 m/s.
- b) La concentració d'electrons necessària a la banda de conducció perquè la conductivitat deguda a portadors negatius sigui $20 \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$.
- c) La conductivitat total de la mostra anterior.

Sol: a) $7,36 \cdot 10^{-3} \text{ V}$ b) $6,58 \cdot 10^{20} \text{ e}^-/\text{m}^3$ c) $24,5 \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$

3.17. S'adjunten la massa atòmica, la densitat i el radi atòmic de tres hipotètics aliatges. Determineu per a cada un, si la seva estructura cristal·lina és FCC, BCC ó cúbica simple i justifiqueu-ho.

Aliatge	Massa atòmica (g/mol)	Densitat (g/cm ³)	Radi atòmic(nm)
A	43,1	6,4	0,122
B	184,4	12,3	0,146
C	91,6	9,6	0,137

Sol: A té empaquetament BCC; B, CS; i C, BCC.

3.18. Un aliatge de ferro i carboni de composició 93,31% de Fe en pes, té una microestructura homogènia i una densitat de $7,66 \text{ g/cm}^3$. La cel·la és ortoròmbica ($a \neq b \neq c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$) i conté 12 àtoms de ferro.

- a) Calculeu el nombre de cel·les existents en 1g d'aquest material i el

- factor d'empaquetament d'aquest aliatge.
- b) Raoneu la possibilitat que aquest aliatge Fe/C sigui una dissolució sòlida substitutiva, intersticial o un compost intermetàl·lic.
 - c) Demostreu numèricament si és possible o no, fer que un àtom de carboni pugui allotjar-se en un forat d'alguna de les dues xarxes cúbiques del ferro (FCC, BCC).

Dades: Radis atòmics: C: 0,91 Å; Fe: 1,26 Å; Masses atòmiques: C: 12 g/mol; Fe: 55,85 g/mol

Sol: a) $8,4 \cdot 10^{20}$ cel·les i 0,73 b) Només pot ser un compost intermetàl·lic perquè l'estructura cristal·lina de l'aliatge és diferent de la del Fe (BCC) i de la del C (estructura diamant o estructura grafit, que és hexagonal).
c) No és possible, no hi cap.

3.19. Quan una barreja líquida de Cu ($r=0,128$ nm) i Zn ($r=0,140$ nm) es refreda des de 460°C , es forma un llautó d'estructura cúbica en la qual cada àtom de Cu es coordina amb vuit de Zn i viceversa. Determineu:

- a) El tipus d'empaquetament de l'aliatge
- b) Les posicions ocupades pel Cu i Zn en aquesta estructura
- c) El paràmetre de xarxa, factor d'empaquetament i la densitat cristal·lina de l'aliatge.

Sol: a) CS b) Un metall ocupa els vèrtexs de la cel·la i l'altre ocupa el centre de la cel·la c) $a = 0,309$ nm, $FE = 0,687$, $\rho = 7,26$ g/cm³

Tema 4. Enllaç iònic

4.1. El NiO és un compost iònic. Els radis del Ni^{2+} i de l' O^{2-} són 0,078 i 0,132 nm, respectivament.

- a) Descriviu l'estructura que presenta indicant el nombre de coordinació de tots els ions.
- b) Calculeu el paràmetre de xarxa.
- c) Calculeu el factor d'empaquetament i la densitat del NiO.

Sol: a) NC = 6 b) $a = 0,42 \text{ nm}$ c) $FE = 0,36$ i $\rho = 6,7 \text{ g/cm}^3$

4.2. Una dissolució sòlida $\text{ZrO}_2\text{-CaO}$ conté un ió Ca^{2+} per cada sis ions Zr^{4+} . Els radis del Zr^{4+} i O^{2-} són 0,087 i 0,132 nm, respectivament.

- a) Descriviu la xarxa cristal·lina que adopta el ZrO_2 i determineu-ne el paràmetre de la xarxa.
- b) Calculeu-ne la densitat cristal·lina i el factor d'empaquetament del ZrO_2 .
- c) Determineu quina fracció de forats tetraèdrics està ocupada i indiqueu quin tipus d'ions corresponen a les vacants presents.

*Sol: a) $a = 0,506 \text{ nm}$ b) $\rho = 6,32 \text{ g/cm}^3$ i $FE = 0,68$
c) (13/14) forats tetraèdrics ocupats, vacants aniòniques*

4.3. Es disposa de les següents dades experimentals: energia d'ionització del Li = 520,3 kJ/mol; entalpia de formació del LiF = -618,2 kJ/mol; electroafinitat del F = -352 kJ/mol; entalpia de dissociació del F_2 = 160 kJ/mol; entalpia de sublimació del Li = 160,5 kJ/mol. D'altra banda, se sap que els radis iònics del F i Li són 0,136 nm i 0,060 nm, respectivament, i que la constant de Madelung del LiF és 1,748 i $n = 6$.

- a) Descriviu l'estructura del LiF i determineu-ne el paràmetre de xarxa.
- b) Calculeu l'energia reticular d'aquest cristall mitjançant el cicle de Born-Haber.
- c) Calculeu l'energia reticular teòrica.

Sol: a) $a = 0,392 \text{ nm}$ b) $U_{\text{exp}} = -1027 \text{ kJ/mol}$ c) $U_{\text{teor.}} = -1099 \text{ kJ/mol}$

4.4. Es disposa de les següents dades experimentals: energia d'ionització del K = 419,0 kJ/mol; entalpia de formació del KCl = -436,1 kJ/mol; electroafinitat del Cl = -350,0 kJ/mol; entalpia de dissociació del Cl_2 = 244 kJ/mol; entalpia de sublimació del K = 89,20 kJ/mol. D'altra banda, se sap que els radis iònics del Cl i K són 0,181 nm i 0,133 nm, respectivament, i que la constant de Madelung del KCl és 1,763 i $n = 9$.

- a) Descriviu l'estructura del KCl i determineu-ne el paràmetre de xarxa.
- b) Calculeu l'energia reticular d'aquest cristall mitjançant el cicle de Born-Haber.
- c) Calculeu l'energia reticular teòrica.

Sol: a) $a = 0,363 \text{ nm}$ b) $U_{\text{exp}} = -716,3 \text{ kJ/mol}$ c) $U_{\text{teor.}} = -691,87 \text{ kJ/mol}$

4.5. L' UO_2 és un material que presenta una estructura de tipus fluorita i que s'utilitza als reactors nuclears per la seva capacitat d'acomodar productes de fusió, els àtoms dels quals es col·loquen en els forats de la xarxa. Els radis de l' U^{4+} i de l' O^{2-} són 0,105 i 0,132 nm, respectivament.

- a) Determineu el paràmetre de xarxa de la cel·la unitat.
- b) Calculeu la densitat cristal·lina.
- c) Determineu si un àtom d'He, el diàmetre del qual és 0,2 nm, pot allotjar-se en aquesta estructura.

Dades: $M(\text{S}) = 32,0 \text{ g/mol}$; $M(\text{Zn}) = 65,4 \text{ g/mol}$.

Sol: a) 0,547 nm b) $\rho = 10,94 \text{ g/cm}^3$ c) Sí

4.6. Un compost iònic AX d'estructura tipus NaCl té una aresta de 0,476 nm i el anió té 0,132 nm de radi.

- a) Determineu el radi del catió i l'estructura del compost.
- b) Calculeu la densitat del compost i el seu factor d'empaquetament.

Dades: $M(\text{A}) = 40 \text{ g/mol}$, $M(\text{O}) = 16 \text{ g/mol}$.

Sol: a) $r^+ = 0,106 \text{ nm}$ b) $\rho = 3,45 \text{ g/cm}^3$ i $FE = 0,542$

4.7. Els radis iònics del Mg^{2+} i del O^{2-} són: 0,078 i 0,132 nm respectivament.

- a) Descriviu el tipus de estructura que presenta el MgO. Calculeu el paràmetre de xarxa i la densitat cristal·lina.
- b) Si un 10% dels ions Mg^{2+} són substituïts per ions Na^+ sense alterar l'estructura de la xarxa: Quin tipus de vacants se produiran? Calculeu el nombre de vacants per cel·la, i la nova densitat cristal·lina.

Sol: a) tipus NaCl $a = 0,420 \text{ nm}$ $\rho = 3,59 \text{ g/cm}^3$ b) vacants aniòniques; 0,2 vacants/cel·la, $\rho = 3,51 \text{ g/cm}^3$

4.8. En una mostra de FeO hi ha un ió Fe^{3+} que substitueix el Fe^{2+} en una de cada deu cel·les unitat. Els radis del Fe^{2+} i de l' O^{2-} són 0,074 i 0,132 nm, respectivament.

- a) Calculeu les dimensions de la cel·la.
- b) Determineu la densitat de la mostra.
- c) Calculeu els percentatges atòmics i en pes d'aquest compost.
- d) Indiqueu el tipus de vacants existents i el nre. de vacants que hi ha per cm^3 .

Sol: a) $a = 0,412 \text{ nm}$ b) $\rho = 6,76 \text{ g/cm}^3$ c) 49,68% d'ions Fe i 77,51% en pes de Fe d) vacants catióniques $7,15 \cdot 10^{20} \text{ vacants / cm}^3$

4.9. Quan el ZnS (blenda) s'escalfa a 1000°C la seva estructura cristal·lina canvia de cúbica (tipus blenda) a hexagonal, augmentant la seva densitat en un 20%. Els radis iònics del S^{2-} i Zn^{2+} són 0,174 i 0,074 nm respectivament. La xarxa hexagonal té uns paràmetres $a = 0,381\text{nm}$ i $c = 0,623\text{ nm}$. Determineu:

- El nombre d'ions S^{2-} i Zn^{2+} presents en la cel·la unitat de la forma hexagonal. Calculeu el factor d'empaquetament de l'estructura hexagonal.
- Es prepara una dissolució sòlida de l'estructura cúbica en què se substitueix un ió Zn^{2+} per un ió Li^+ en una de cada 5 cel·les unitat. Determineu el tipus d'ions que generen vacants. Calculeu les vacants per cel·la i el nombre d'anions cada 50 cations en la dissolució.

Dades: $M(S) = 32,0\text{ g/mol}$; $M(Zn) = 65,4\text{ g/mol}$.

Sol: a) 2 S^{2-} i 2 Zn^{2+} i $FE = 0,606$ b) Vacants d'anions, 0,1 vacant/cel·la, 48,75 anions.

4.10. Un sòlid cristal·lí conté ions Na^+ , O^{2-} i Cl^- . Les cel·la unitat d'aquest sòlid és cúbica amb ions O^{2-} als vèrtex, ions Na^+ al centres de les cares i ions Cl^- al centre de la cel·la. Es produeix contacte entre els ions Cl^- i Na^+ i els seus radis son 0,181 i 0,099 nm, respectivament.

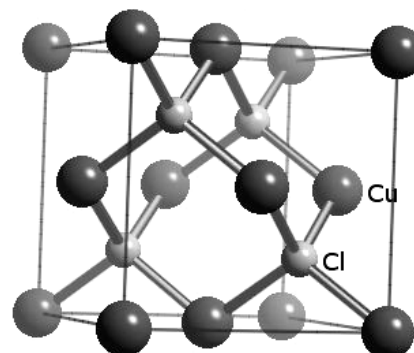
- Quina és la fórmula química del compost i la xarxa de Bravais que presenta? Indiqueu el nombre (o índex) de coordinació dels ions Cl^- i O^{2-} .
- Calculeu la densitat cristal·lina.

Sol: a) Na_3ClO , cúbica primitiva, $IC(Cl^-) = 6$, $IC(O^{2-}) = 12$ b) $\rho = 1,14\text{ g/cm}^3$

4.11. Aquesta estructura correspon a un clorur de coure:

- Describeu l'estructura i calculeu la fórmula de la substància.
- Quins són els nombres de coordinació del Cu i del Cl?

Sol: a) Cu ocupa les posicions FCC i Cl se situa a la meitat dels forats tetraèdrics, Fórmula: $CuCl$;
b) $NC(Cl) = NC(Cu^+) = 4$



4.12. El Na_2O presenta una estructura tipus antifluorita. Els radis dels ions Na^+ i O^{2-} són 0,097 i 0,140 nm, respectivament. Es prepara una dissolució sòlida en què s'han substituït una quarta part dels ions sodi per ions calci.

- a) Indiqueu el tipus de vacants que es generen i en quin percentatge.
- b) Calculeu la composició en pes de la dissolució sòlida resultant, així com la seva densitat cristal·lina.

Dades: $M(\text{Na}) = 23 \text{ g/mol}$, $M(\text{Ca}) = 40 \text{ g/mol}$, $M(\text{O}) = 16 \text{ g/mol}$

Sol: a) *vacants catióniques, 20%* b) *46,31% en Na, 26,85% en Ca i 26,84% en O, $\rho = 2,42 \text{ g/cm}^3$*

Tema 5. La reacció química

- 5.1** A la reacció $2\text{NO}(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{NOCl}(\text{g})$ s'observa que la velocitat augmenta en un factor de 8 quan es dobla la concentració d'ambdós reactius, però la velocitat es duplica quan es dobla només la concentració de clor. Determineu l'ordre de reacció respecte a l'òxid de nitrogen i respecte al clor.

Sol: reacció de 1r ordre respecte al clor i de 2n ordre respecte al NO.

- 5.2** Per a la reacció $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{C}$ s'han recollit les següents dades experimentals:

$[\text{A}]_0 (\text{mol dm}^{-3})$	$[\text{B}]_0 (\text{mol dm}^{-3})$	$r_0 (\text{mol dm}^{-3} \text{s}^{-1})$
1,0	1,0	$2,5 \cdot 10^{-3}$
2,0	1,0	$5,0 \cdot 10^{-3}$
3,0	1,0	$7,5 \cdot 10^{-3}$
1,0	2,0	$2,5 \cdot 10^{-3}$
1,0	3,0	$2,5 \cdot 10^{-3}$

Determineu l'expressió de la velocitat de reacció.

Sol: $r = k [\text{A}]_0$

- 5.3** A partir de les següents dades per a la reacció $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{productes}$, determineu l'ordre de reacció respecte a A i respecte a B.

$[\text{A}]_0 (\text{mol dm}^{-3})$	$[\text{B}]_0 (\text{mol dm}^{-3})$	$r_0 (\text{mol dm}^{-3} \text{s}^{-1})$
0,1	0,05	0,00134
0,1	0,10	0,00268
0,2	0,10	0,00268

Sol: ordre zero respecte a A i ordre 1 respecte a B.

5.4 A la reacció $I^- + ClO^- \rightarrow Cl^- + IO^-$ la llei de velocitat és:

$$r = \frac{d[IO^-]}{dt} = k'[I^-][ClO^-]$$

Essent k' una funció de la concentració de l'ió OH^- . Per a concentracions d'hidroxil d'1,00, 0,50 i 0,25 mol/dm³ k' és igual a 61, 120 i 230 dm³ mol⁻¹ s⁻¹ respectivament. Determineu l'ordre de reacció respecte a l'ió hidroxil.

Sol: ordre -1 respecte a l'ió hidroxil.

5.5 La hidròlisi de l'acetat de metil és un procés de primer ordre. La seva constant de velocitat a 298 K és d'1,26 · 10⁻⁴ s⁻¹.

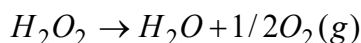


a) Calculeu $t_{1/2}$.

b) Si la concentració inicial de l'acetat de metil és 0,5 mol/dm³, ¿quant trigarà a reduir-se fins a un valor de 0,0625 mol/dm³?

Sol: a) 92 min b) 4,6h

5.6 El peròxid d'hidrogen es descompon en aigua i oxigen, essent la reacció de primer ordre. I la seva constant de velocitat de 6,83 · 10⁻⁴ s⁻¹.



a) Si inicialment es té una dissolució de concentració 0,20 mol/dm³ de peròxid d'hidrogen, quina serà la seva concentració després de 600 s?

b) Quant de temps tardarà a disminuir la concentració de peròxid d'hidrogen de 0,5 a 0,1 mol/dm³?

Sol: a) 0,13 mol/dm³ b) 39 min

5.7 A 25°C l'acetaldehid (CH₃CHO(l)) es descompon donant metà (CH₄(g)) i monòxid de carboni (CO(g)). Si es representa la inversa de la concentració (mol·dm⁻³) de l'acetaldehid en funció del temps de reacció en minuts s'obté una recta de pendent 1,5 i ordenada a l'origen de 10.

a) Justifiqueu l'ordre total de reacció.

b) Calculeu la concentració d'acetaldehid després de 3 minuts.

c) Calculeu la constant de velocitat a 100°C indicant les unitats, si l'energia d'activació és 5 · 10³ J·mol⁻¹

Sol: a) 2n ordre b) 0,0689 M c) 2,25 M⁻¹ min⁻¹

- 5.8** La constant cinètica de degradació de cert compost tòxic és 0.532 any^{-1} . Degut a un accident, un llac es contamina amb el mencionat compost de manera que inicialment la concentració del producte tòxic en el llac és de $6.05 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$.

- a) Quan es podrà tornar a beure aigua del llac?
b) Quant de temps trigarà a desaparèixer completament el producte tòxic?

Sol: a) $t = 7,7$ anys per aconseguir $c = 10^{-7} \text{ M}$; b) $t \rightarrow \infty$ per $c = 0$

- 5.9** A partir de les següents dades per a la reacció $2 \text{ HI (g)} \rightarrow \text{H}_2 \text{ (g)} + \text{I}_2 \text{ (g)}$:

- a) Deduïu l'ordre de reacció respecte de l'HI (g)
b) Determineu la constant de velocitat.

$t(\text{s})$	$[\text{HI}] \text{ (mol/L)}$
0	1,00
1	0,43
2	0,27
3	0,20
4	0,16

Sol: a) reacció de 2n ordre b) $0,66 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$

- 5.10** Quan es va estudiar la cinètica de la reacció $2\text{NO (g)} + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{NO}_2(\text{g})$ es va trobar que en duplicar la concentració d'oxigen es duplicava la velocitat, però es quadruplicava quan es duplicava la concentració de monòxid de nitrogen. Indiqueu quin del dos mecanismes següents està d'acord amb les observacions anteriors:

- a) Etapa 1: $\text{NO} + \text{O}_2 \leftrightarrow \text{NO}_3$ (equilibri ràpid en ambdós sentits)
Etapa 2: $\text{NO} + \text{NO}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{NO}_2$ (lenta)
- b) Etapa 1: $\text{NO} + \text{NO} \rightarrow \text{N}_2\text{O}_2$ (lenta)
Etapa 2: $\text{O}_2 + \text{N}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_4$ (ràpida)
Etapa 3: $\text{N}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{NO}_2$ (ràpida)

Sol: el mecanisme a)

- 5.11** La constant de velocitat de la reacció: $2\text{N}_2\text{O}_5(\text{g}) \rightarrow 4\text{NO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$ val $1,73 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ a 25°C . L'equació cinètica és $r = k[\text{N}_2\text{O}_5]$.

- a) Calculeu la velocitat inicial per a l'esmentada reacció quan en un recipient de 10 litres s'han col·locat inicialment 0,05 mols de N_2O_5 a 25°C .
b) Calculeu $t_{1/2}$ a 25°C .
c) Si l'energia d'activació és $103,04 \text{ kJ mol}^{-1}$, determineu la constant de velocitat a 0°C .
d) Quina serà l'energia d'activació a 50°C ?
e) Si després de 10 min la concentració de N_2O_5 és el 50% de la inicial, determineu la temperatura a la qual la reacció ha tingut lloc.

Sol: a) $8,65 \cdot 10^{-8} \text{ M s}^{-1}$ b) 20000s c) $3,84 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ d) la mateixa, no depèn de T e) 325K.

5.12 Es vol estudiar la cinètica de la reacció: $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 3 \text{I}^- \rightarrow 2 \text{SO}_4^{2-} + \text{I}_3^-$

L'addició de midó provoca l'aparició d'un color blau que permet determinar el temps de reacció. S'han preparat mostres amb diferents concentracions inicials de $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ i de I^- i s'ha mesurat el temps que triga a aparèixer el color blau en cada una d'elles:

Experiment	$[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0$ (mol.dm ⁻³)	$[\text{I}^-]_0$ (mol.dm ⁻³)	t (s)
1	0,2	0,2	21
2	0,1	0,2	42
3	0,2	0,1	42

D'altra banda, per poder estudiar l'efecte de la temperatura en la velocitat de reacció, l'experiment 3 s'ha realitzat a diferents temperatures:

Experiment	T (°C)	t (s)
3-a	3	189
3-b	24	42

A partir d'aquestes dades calculeu:

- L'ordre de reacció respecte a cada reactiu.
- L'energia d'activació de la reacció.

Dades: $R = 8,31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

Sol: a) ordre 1 respecte a cada reactiu b) 46453 J

5.13 Per a la reacció $2\text{NO}(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{N}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ l'equació de velocitat és $r = k [\text{NO}]^2 [\text{H}_2]$ i el mecanisme proposat és el següent:

Etapa 1: $\text{NO} + \text{NO} \leftrightarrow \text{N}_2\text{O}_2$

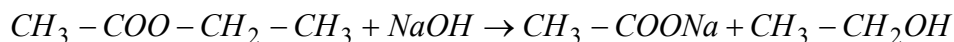
Etapa 2: $\text{N}_2\text{O}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$

Etapa 3: $\text{N}_2\text{O} + \text{H}_2 \rightarrow \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$

- Indiqueu l'etapa determinant de la reacció.
 - Dibuixeu l'energia de la reacció en funció de l'avanç de la reacció, indiqueu sobre el gràfic les etapes de la reacció i l'etapa lenta.
- Dada: la reacció global és exotèrmica.

Sol: a) la segona

5.14 Una dissolució conté inicialment 0,1 mol/L d'acetat d'etil i 0,1 mol/L d'hidròxid de sodi. Les constants de velocitat d'aquesta reacció són 23,5 i 92,4 L mol⁻¹ min⁻¹ a 0 i a 20°C, respectivament. Determineu el temps necessari per arribar a un rendiment del 95% a 40°C.



Sol: 37s

- 5.15** Una dissolució conté inicialment 5g/L d'acetat d'etil i 0,1 mol/L d'hidròxid de sodi. Les constants de velocitat d'aquesta reacció són 23,5 i 92,4 L mol⁻¹ min⁻¹ a 0 i a 20°C, respectivament. Determineu el temps necessari per arribar a un rendiment del 95% a 40°C.

Dades: la reacció és la mateixa que la del problema anterior.

O = 16 g/mol, C = 12 g/mol, H = 1 g/mol.

Sol: 10s

- 5.16** El NH₄Cl (s) es pot formar a l'atmosfera quan reacciona el clorur d'hidrogen gasós amb l'amoníac gasós. Calculeu:

5.16.1 L' ΔG° i la K d'equilibri de formació del NH₄Cl (s) a 298 K.

5.16.2 Justifiqueu termodinàmicament si la formació del sòlid es veurà afavorida en les capes altes de l'atmosfera (T inferiors a 273 K).

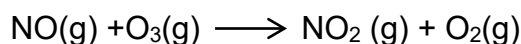
5.16.3 Calculeu el valor de ΔG a 298 K si per efecte de la contaminació la pressió parcial del HCl(g) augmentés el doble de la d'equilibri.

Dades: $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

Compost	NH ₄ Cl	HCl(g)	NH ₃ (g)
ΔH° (kJ mol ⁻¹)	-314,4	-92,3	-45,9
S° (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	94,6	186,8	192,7

Sol: a) $\Delta G^\circ = -91,3 \text{ kJ}$ i $K = 1,027 \cdot 10^{16}$ b) sí c) $\Delta G = -1,7 \text{ kJ}$

- 5.17** Es pot considerar que una de les reaccions responsables de la destrucció de la capa d'ozó de l'atmosfera és la següent:



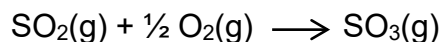
El valor de la seva constant de velocitat, determinada experimentalment a 25°C, és $1.6 \cdot 10^7 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$. S'ha trobat que quan es duplica la concentració d'un dels reactius, la velocitat es duplica, mentre que si es duplica la concentració d'ambdós reactius la velocitat es multiplica per quatre.

a) Deduïu l'equació de velocitat per a la mencionada reacció.

b) Si l'energia d'activació de la reacció és 100 kJ mol⁻¹, fins a quin valor s'ha d'eleva la temperatura per a què la velocitat sigui el doble de la que es té a 25°C?

Sol: a) $r = k [NO][O_3]$ b) 303 K = 30°C

- 5.18** La pluja àcida produeix un enorme deteriorament en els monuments i construccions de pedra calcària i de marbre. Aquesta pluja es deu principalment a les emissions de $\text{SO}_2(\text{g})$ a l'atmosfera, que s'oxida en presència d'aire a $\text{SO}_3(\text{g})$ segons la reacció:



Si en un experiment es va comprovar que el temps de semireacció depenia només de la pressió inicial de SO_2 segons es mostra a la següent taula:

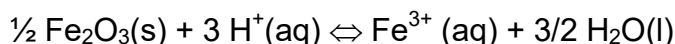
$t_{1/2}$ (s)	456	222	102
$P(\text{SO}_2)$ (atm)	0,349	0,171	0,078

5.18.1 Determineu l'ordre de reacció. Justifiqueu la resposta.

5.18.2 Calculeu el valor de la constant de velocitat.

Sol: a) Reacció d'ordre zero respecte al SO_2 i d'ordre u respecte a l' O_2 , per tant l'ordre total de la reacció és u. b) $3,82 \cdot 10^{-4} \text{ atm s}^{-1}$ (unitats d'ordre zero)

- 5.19** La reacció de dissolució del $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})$ en medi àcid es pot expressar a través de la següent reacció:



Compost	ΔH_f° (kJ/mol)	S_f° (J/mol·K)	ΔG_f° (kJ/mol)	C_p° (J/mol·K)
$\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})$	-825,4	87,4	-744,3	98,28
$\text{H}^+(\text{aq})$	0	0	0	0
$\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$	-48,5	-315,9	-4,6	79,09
$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-285,6	69,96	-237,2	75,44

- a) Calculeu la constant d'equilibri de la reacció de dissolució a 25°C a partir de les dades termodinàmiques de la taula precedent que estan tabulades a 25°C .
- b) Si la reacció de dissolució del sòlid té lloc a 4°C , calculeu la constant d'equilibri de la reacció en aquesta temperatura suposant que:
- ΔH° de la reacció és independent de la temperatura.
 - ΔH° de la reacció depèn de la temperatura. Discutiu breument els resultats obtinguts.

Sol: a) $8,7 \cdot 10^{-3}$

b) 0,063

c) 0,066

- 5.20** Per a la reacció en fase gas: $\text{I}_2(\text{g}) + \text{C}_5\text{H}_8(\text{g}) \rightleftharpoons \text{C}_5\text{H}_6(\text{g}) + 2\text{HI}(\text{g})$
els valors de K_p mesurats en l'interval entre 450 i 700 K s'ajusten a l'equació: $\log K_p = 7,55 - (4,83 \times 10^3 / T)$
Calculeu ΔG° , ΔH° , ΔS° , i ΔC_p a 500 K per a aquesta reacció.

Sol: $\Delta G^\circ = 20168 \text{ J}$, $\Delta H^\circ = 92418 \text{ J}$, $\Delta S^\circ = 144,5 \text{ J/K}$, i $\Delta C_p = 0$

- 5.21** A temperatures baixes, les capacitats calorífiques molars són proporcionals a T^3 . Demostreu que quan $T \rightarrow 0$, l'entropia d'una substància és igual a una tercera part de la seva capacitat calorífica molar a la mateixa temperatura.
- 5.22** La capacitat calorífica molar d'una substància depèn de T d'acord a l'expressió: $C_p = a + bT + c/T^2$ amb a , b i c constants. Expresseu les variacions ΔH i ΔS per a una substància que passa de T_1 a T_2 .

Tema 6. Oxidació-reducció

6.1 L'etanol $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ s'oxida a diòxid de carboni en reaccionar amb l'ió permanganat en medi bàsic. A la reacció s'observa la formació de diòxid de manganès.

- a) Escriviu les semireaccions d'oxidació i de reducció.
- b) Escriviu la reacció que representa el procés total.

6.2 Tenint en compte la taula de potencials electròdics estàndard, indiqueu si hi haurà reacció en els següents casos:

- a) Introduïm una barra de zinc en una dissolució de sulfat de coure (II).
- b) Introduïm una barra de coure en una dissolució de sulfat de ferro (II).
- c) Introduïm una barra de plata en una dissolució de sulfat de coure (II).
- d) Introduïm una barra de níquel en una dissolució de nitrat de plata.

6.3 Per a la reacció: $2 \text{Ag} (\text{s}) + 2 \text{Cl}^- + \text{Cu}^{2+} \leftrightarrow 2 \text{AgCl}(\text{s}) + \text{Cu}(\text{s})$
Calculeu:

- a) El potencial E^0 de la semireacció d'oxidació.
- b) La constant d'equilibri de la reacció.

Dades: $K_s (\text{AgCl}) = 1,8 \cdot 10^{-10}$; $E^0 (\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80 \text{ V}$; $E^0 (\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$
Sol: b) $5,4 \cdot 10^3$

6.4 La força electromotriu d'una cel·la formada per Zn i un elèctrode d'hidrogen submergits en una dissolució de clorur de zinc 0,5 M és 0,59 V. Calculeu el pH de la dissolució.

Dades: $E^0 (\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$
Sol: pH=3,05

6.5 S'introdueix una barra d'estany en una dissolució que conté Pb^{2+} en concentració 1 mol/L. Calculeu les concentracions de totes les espècies iòniques presents en la dissolució un cop assolit l'equilibri.

Dades: $E^0 (\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = -0,13 \text{ V}$; $E^0 (\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}) = -0,14 \text{ V}$.
Sol: $[\text{Sn}^{2+}] = 0,69 \text{ M}$; $[\text{Pb}^{2+}] = 0,31 \text{ M}$;

6.6 Un dipòsit de coure que conté àcid sulfúric diluït a pH = 0,1 es cobreix amb hidrogen a la pressió d'1 atm. Calculeu la contaminació per ions Cu^{2+} expressada en mol/dm³.

Dades: $E^0 (\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$
Sol: $[\text{Cu}^{2+}] = 1,88 \cdot 10^{-12} \text{ M}$

6.7 Es disposa d'una cel·la formada per elèctrodes de Fe i Pb submergits en una dissolució aquosa saturada d'aire a pH=10. Si suposem que el Fe és passiu(no s'oxida) i, que es forma com a producte de corrosió HPbO_2^- , en concentració 1 mol/L i que la pressió parcial d'oxigen correspon a la que existeix en l'aire, amb un 20% en volum d'aquest gas, indiqueu:

- a) Quin elèctrode s'oxida a la cel·la? Raoneu la resposta.
- b) Quina és la fem de la cel·la formada?

Dades: $E^0(\text{HPbO}_2^-/\text{Pb}) = -0,54 \text{ V}$; $E^0(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = -0,13 \text{ V}$; $E^0(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44 \text{ V}$; $E^0(\text{O}_2/\text{OH}^-) = 0,40 \text{ V}$;

Sol: b) $E = 0,82 \text{ V}$

6.8 Les bateries de plom són un exemple de cel·la reversible o bateria secundària, que funciona en ambdós sentits de càrrega i descàrrega. La reacció catòdica durant la descàrrega és la reducció de $\text{PbO}_2(\text{s})$ a PbSO_4 en medi àcid (sulfúric), mentre que l'ànode el Pb s'oxida a PbSO_4 .

- a) Escriviu les reaccions catòdica, anòdica i global per al procés de descàrrega.
- b) Calculeu la concentració d'àcid sulfúric en mol/L que quedarà després de 6 hores de funcionament, si $I = 2,5 \text{ A}$, sabent que inicialment la bateria posseeix 1,5 L d'àcid de concentració 5 mol/L (suposeu que el volum de dissolució no es modifica durant la descàrrega).

Dades: $F = 96490 \text{ C/mol}$

Sol: 4,63 M

6.9 Indiqueu si es produirà corrosió en una peça de plata submergida en una dissolució de CuCl_2 0,1 mol/L.

Dades: $E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$; $E^0(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80 \text{ V}$; $K_s(\text{AgCl}) = 1,8 \cdot 10^{-10}$

Sol: Sí

6.10 Indiqueu si el coure s'oxidarà en una dissolució de CuSO_4 0,1 mol/L a pH= 0.

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

Sol: No

6.11 Determineu analíticament si es produirà corrosió del Ni en els següents casos:

- a) Aigua no airejada a pH = 7.
- b) Aigua airejada a pH = 7.

Dades: $E^0(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V}$; $K_s[\text{Ni}(\text{OH})_2] = 1,6 \cdot 10^{-16}$

Sol: a) No; b) Sí

6.12 Calculeu la pressió necessària per a què s'aturi la corrosió del ferro submergit en una dissolució de FeCl_2 0,1 mol/L a pH= 3. Repetiu el càlcul en el cas d'aigua no airejada si el producte de corrosió és $\text{Fe}(\text{OH})_2$.

Dades: ($K_s = 1,8 \cdot 10^{-15}$); $E^0(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44 \text{ V}$.

Sol: a) $8,23 \cdot 10^9 \text{ atm}$; b) 45,7 atm;

6.13 Utilitzant els diagrames de Pourbaix corresponents, responeu les següents preguntes:

- Es podrà emmagatzemar en un dipòsit d'acer al carboni aigua en repòs a pH= 3?
- Es podrà emmagatzemar en un dipòsit d'acer al carboni aigua amb agitació a pH = 4?
- S'oxidarà el coure en aigua no airejada a pH = 7?
- S'oxidarà el coure en una dissolució de AgNO_3 0,1 mol/L?

Dades: $E^0 (\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80 \text{ V}$.

Sol: a) No; b) Sí; c) No; d) No

6.14 El lleixiu deu la seva acció oxidant a l'ió hipoclorit, que actua d'acord a la següent semireacció:



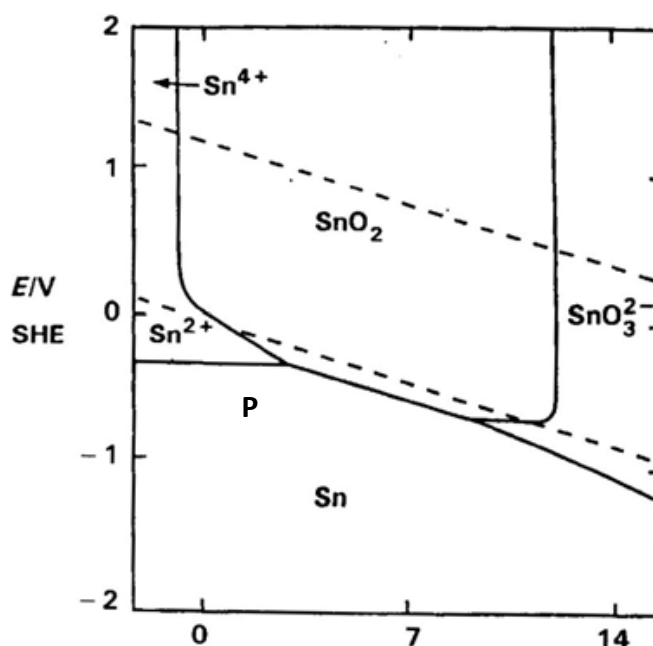
Determineu si una dissolució d'hipoclorit de sodi amb la mateixa concentració d'ions clorur oxidarà l'or a pH =10.

Dades: $E^0 (\text{Au}^{3+}/\text{Au}) = 1,50 \text{ V}$

Sol: No

6.15 Utilitzant el diagrama de Pourbaix de l'estany, contesteu a les següents preguntes:

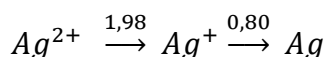
- Es produirà corrosió de l'estany en una dissolució no airejada d'HCl 10^{-3} M ?
- Indiqueu a quin pH es podrà emmagatzemar una dissolució aquosa de H_2O_2 0,2 mol/L
- Determineu les coordenades del punt P utilitzant les dades que necessiteu



Dades: $E^0(\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,76 \text{ V}$; $E^0(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}) = -0,14 \text{ V}$; $E^0(\text{SnO}_2/\text{Sn}) = -0,11 \text{ V}$
 $E^0(\text{SnO}_2/\text{Sn}^{2+}) = -0,08 \text{ V}$; $E^0(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) = 0,15 \text{ V}$
 $\text{Sn}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{SnO}_2 + 4\text{H}^+ \quad [\text{Sn}^{4+}] / [\text{H}^+]^4 = 2,1 \cdot 10^{-8}$
 $\text{SnO}_3^{2-} + 2\text{H}^+ \leftrightarrow \text{SnO}_2 + \text{H}_2\text{O} \quad [\text{SnO}_3^{2-}] [\text{H}^+]^2 = 6,92 \cdot 10^{-32}$

Sol: a) No; b) 0-12,5; c) P(3,56; -0,32)

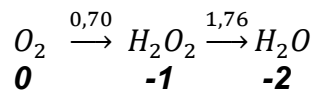
6.16 Donat el diagrama de Latimer:



Representeu el seu diagrama de Frost. Quina és la espècie més estable?
 Hi ha algun procés de dismutació o comproporció? Raoneu la resposta

Sol: b) Ag; c) Comproporció

6.17 Considereu el diagrama de Latimer:



- Representeu el corresponent diagrama de Frost
- Deduïu l'espècie termodinàmicament més estable. Hi ha alguna espècie que sofreixi una reacció de dismutació? Raoneu la resposta

Sol: b) H₂O; c) Dismutació

6.18 S'electrolitza una dissolució aquosa de clorur de potassi utilitzant electrodes de platí. Indiqueu:

- Quins productes s'obtingran a l'ànode i al càtode.
- Quin és el voltatge mínim per a què tingui lloc l'electròlisi? Suposar condicions estàndard.
- Si electrolitzem una dissolució durant 3,75 h ($I = 2,83 \text{ A}$), ¿quin volum de gas a 25 °C i 742 mm Hg obtindrem a l'ànode?

Dades: $E^0(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1,36 \text{ V}$;

Sol: b) 1,36 V; c) 5 L

6.19 L'electrosíntesi permet obtenir productes a escala industrial. Un exemple és l'obtenció de diòxid de manganès mitjançant oxidació en medi àcid de Mn^{2+} partint d'una dissolució de sulfat de manganès (II) en àcid sulfúric.

- Indiqueu les reaccions catòdica, anòdica i global.
- Calculeu la massa de diòxid de manganès que es produirà durant una setmana si $I = 11,3 \text{ A}$. (Masses atòmiques $\text{Mn} = 54,94 \text{ g/mol}$, $\text{O} = 16 \text{ g/mol}$)
- Si substituïm l'àcid sulfúric per clorhídric, ¿quins canvis es produiran en els processos?

Sol: 3,08 kg

Tema 7. Àcids i bases

7.1 Indiqueu el caràcter àcid o bàsic de les següents substàncies i escriviu els corresponents equilibris de dissociació:

a) àcid clorhídric; b) àcid acètic; c) hidròxid de sodi; d) amoníac; e) sulfur d'hidrogen

7.2 Calculeu el pH de les següents dissolucions:

a) HCl 0,01 mol/dm³; b) NaOH 0,5 mol/dm³; c) Ba(OH)₂ 10⁻³ mol/dm³; d) HNO₃ 0,1 mol/dm³.

Sol: a) 2 b) 13,7 c) 11,30 d) 1

7.3 Escriviu les equacions del balanç de masses i de càrrega per a cadascuna de les següents dissolucions:

a) àcid acètic 0,1 mol/dm³
b) cianur de sodi 0,01 mol/dm³
c) àcid carbònic 0,05 mol/dm³.

7.4 Calculeu el pH de les següents dissolucions:

a) HCl 10⁻⁸ mol/dm³ b) Ba(OH)₂ 1,4 10⁻⁷ mol/dm³

Sol: a) 6,98 b) 7,19

7.5 Determineu el pH d'una dissolució 0,1 mol/dm³ d'àcid benzoic ($K_a = 5,9 \cdot 10^{-5}$):

a) Numèricament, mitjançant els balanços de massa i càrrega.
b) Gràficament, també a partir dels balanços.

Sol: 2,61

7.6 Calculeu el pH i les concentracions de totes les espècies presents en cadascuna de les següents dissolucions:

a) àcid acètic 0,01 mol/dm³
b) cianur de sodi 0,01 mol/dm³

Dades: pK_a (HAc / Ac⁻) = 4,75; pK_a (HCN / CN⁻) = 9,30

Sol: a) pH= 3,38 b) pH= 10,64

7.7 Determineu el pH de les següents dissolucions:

- a) HClO_4 $6,55 \cdot 10^{-7} \text{ M}$
- b) KOH $9,78 \cdot 10^{-8} \text{ M}$

Sol: a) 6,17 b) 7,20

7.8 L'indicador vermell de metil és vermell en medi àcid i groc en medi bàsic, amb una constant d'ionització de $7,93 \cdot 10^{-6}$. Si se suposa que un 6% de la forma vermella no ionitzada i un 12% de la forma groga ionitzada ja no són visibles pel seu color, determineu l'interval de pH per al viratge d'aquest indicador.

Sol: 4,24-6,30

7.9 L'àcid oxàlic (etandioic) és un àcid dipròtic amb constants d'acidesa K_{a1} i K_{a2} de $5,0 \cdot 10^{-2}$ i $5,2 \cdot 10^{-5}$ respectivament. Calculeu el pH d'una dissolució 0,1 M d'àcid oxàlic.

Sol: 1,30

7.10 Determineu el pH resultant en mesclar:

- a) 90 mL de amoníac 0,1 M amb 10 mL d'àcid clorhídric 0,1 M.
- b) 55 mL de amoníac 0,1 M amb 45 mL d'àcid clorhídric 0,1 M.

Dada: $\text{pK}_a (\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9,30$

Sol: a) 10,20 b) 8,59

7.11 Per a valorar 6,005 g d'un vinagre es van consumir 9,426 mL d'una dissolució 0,492 M de NaOH, utilitzant fenolftaleïna com a indicador. Calculeu:

- a) La molaritat d'àcid acètic del vinagre, sabent que la densitat de la mostra és de 1,004 g/mL.
- b) El % en pes d'àcid acètic al vinagre.
- c) L'acidesa del vinagre (grams d'àcid acètic en 100 mL de vinagre).

Sol: a) 0,78 M b) 4,63% c) 4,65 g HAc en 100 mL

7.12 Disposem d'un vas de precipitats on introduïm 50 cm^3 d'una dissolució d'àcid fòrmic (HCOOH) de concentració $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$.

a) Determineu, de forma gràfica i numèrica, el pH d'aquesta dissolució.

A continuació hi addicionem un volum de 15 cm^3 d' NaOH $0,2 \text{ mol dm}^{-3}$.

b) Quin serà el pH de la dissolució resultant?

Dades: $\text{pK}_a(\text{HCOOH}/\text{HCOO}^-) = 3,75$

Sol: a) 2,40 b) 3,92

7.13 a) Calculeu numèricament i gràfica el pH d'una dissolució d'acetat de sodi (NaAc) $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$

b) Raoneu quin o quins dels següents compostos: NaOH , benzoat de sodi (NaBz) i àcid acètic (HAc) podrien ser agregats a la dissolució de NaAc per obtenir una dissolució amortidora de pH aproximadament 4,5.

c) En cada cas que sigui possible formar el tampó, calculeu el nombre de mols de compost que convindria agregar a 50 ml de NaAc $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ per aconseguir una solució amortidora de $\text{pH} = 4,5$. Suposeu que no hi ha variació de volum.

Dades: $\text{pK}_a(\text{HAc} / \text{Ac}^-) = 4,8$ $\text{pK}_a(\text{HBz} / \text{Bz}^-) = 4,2$

Sol: a) 8,4 b) HAc c) 10^{-3} mols

7.14 Un laboratori disposa de cinc solucions de diferents compostos:

A	KNO_3	$0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$
B	HCOOH	$0,5 \text{ mol.dm}^{-3}$
C	HCOONa	$0,5 \text{ mol.dm}^{-3}$
D	HNO_3	$0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$
E	NaOH	$0,2 \text{ mol.dm}^{-3}$

a) Calculeu les concentracions de totes les espècies a l'equilibri i el pH que resulten de mesclar: 150 cm^3 A + 100 cm^3 B + 150 cm^3 C + 100 cm^3 D + 50 cm^3 E.

b) Dibuixeu el diagrama logarítmic del sistema considerant només les espècies protolítiques.

c) Volem preparar una solució tampó de $\text{pH} = 3,9$. Això es pot aconseguir combinant de forma apropiada dues de les solucions A, B, C, D i E. Indiqueu qualitativament quines són les diferents possibilitats.

Dades: $\text{pK}_a(\text{HCOOH}/\text{HCOO}^-) = 3,8$

Sol: $[K^+] = 0,027 \text{ mol.dm}^{-3}$, $[NO_3^-] = 0,045 \text{ mol.dm}^{-3}$, $[Na^+] = 0,154 \text{ mol.dm}^{-3}$,
 $[HCOOH] = 0,09 \text{ mol.dm}^{-3}$, $[HCOO^-] = 0,136 \text{ mol.dm}^{-3}$, $[H^+] = 1,05 \cdot 10^{-4} \text{ mol.dm}^{-3}$

7.15 S'ha de preparar una solució amortidora de pH 4,5 utilitzant 100 ml d'una solució d'HCl 0.1 mol.dm^{-3} i un compost de la següent llista:
 NaCH_3COO (s); NaCl (s); NaOH (s); NH_3 5 mol.dm^{-3}

- a) Quin compost escolliríeu i per què?
- b) ¿Quants grams del sòlid o quants ml de la solució que heu triat a l'apartat anterior, caldrien per aconseguir el pH indicat?. (Considereu el canvi de volum menyspreable).

Dades: $\text{pK}_a(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,75$ $\text{pK}_a(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9,30$
Masses atòmiques (g/mol): N=14, H=1, Na=23, C=12, O=16, Cl=35,5

Sol: a) NaCH_3COO b) 1,28 g

7.16 L'aspirina[®] és un medicament, que es pot suposar compost únicament per àcid acetilsalicílic, un àcid monopròtic amb $\text{pK}_a = 3,5$.

- a) Calculeu el pH quan es dissol completament una pastilla de 0,5 g d'aspirina[®] en 50 ml d'aigua.
- b) Si es pretén que la dissolució no provoqui problemes d'acidesa ha de tenir pH igual a 3,5. ¿Quants grams d'NaOH sòlid s'haurien d'afegir a la dissolució de l'apartat a) per tenir aquest pH?

Suposeu que les diferències de volum en afegir sòlids són menyspreables.
Dades: Pes molecular àcid acetilsalicílic: 180 g mol^{-1} Pesos atòmics (g.mol^{-1}) Na: 23, O: 16, H: 1.

Sol: a) 2,38 b) 0,06 g

