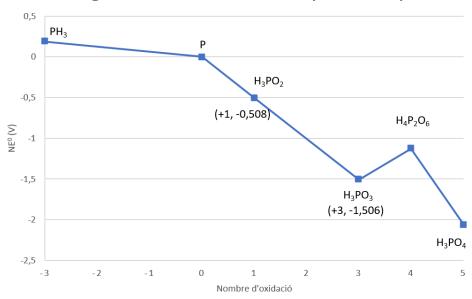
Poseu a totes les fulles el <u>NOM i COGNOMS EN MAJÚSCULES</u> i el vostre DNI. Aquest examen consta de 3 preguntes i avalua la part recuperable del PA2. Utilitzeu només el full assignat a cada pregunta per tal de respondre-la. Si escau, en cada full podeu escriure per davant i per darrera.

- Només es corregirà el que estigui escrit en bolígraf.
- Si no s'indica el contrari, cal raonar breument totes les respostes.

**Nota important:** La còpia, trànsit d'informació, la **tinença** d'un mòbil o aparell similar (*smartphone*, tauleta, audífon, rellotge intel·ligent, rellotge o calculadora de text, etc.) durant la prova comportarà suspendre l'examen amb una nota de zero, sense perjudici d'estendre la penalització més enllà, d'acord amb els articles de la *Normativa sobre Organització*, Desenvolupament i Avaluació dels Estudis de Grau de la Facultat de Ciències i de la *Normativa Reguladora dels Processos d'Avaluació i Qualificació dels Estudiants* de la Universitat de Girona.

**R1)** (10 punts) Responeu raonadament a les següents preguntes en base al diagrama de Frost del fòsfor en medi àcid que s'adjunta a continuació:

## Diagrama de Frost del fòsfor (medi àcid)



a) Iguala la reacció de reducció del H<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>6</sub> a P en medi àcid

$$H_4P_2O_6 + 8 H^+ + 8 e^- \rightarrow 2 P + 6 H_2O$$

b) Determina quin és el potencial estàndard de reducció del parell H<sub>3</sub>PO<sub>3</sub> a H<sub>3</sub>PO<sub>2</sub>.

El potencial estàndard d'un parell redox és el pendent que uneix els dos punts en el diagrama, per tant:  $E^{0}_{red}$  ( $H_{3}PO_{3}$  /  $H_{3}PO_{2}$ ) = (-1.506 – (-0.508)) / (3 - 1) = -0.499 V

c) Iguala la reacció de desproporció del P a PH<sub>3</sub> i H<sub>3</sub>PO<sub>3</sub>. Seria termodinàmicament espontània aquesta reacció?

$$P + 3 H^{+} + 3 e^{-} \rightarrow PH_{3}$$
  
 $P + 3 H_{2}O \rightarrow H_{3}PO_{3} + 3 H^{+} + 3 e^{-}$   
 $2 P + 3 H_{2}O \rightarrow H_{3}PO_{3} + PH_{3}$ 

La reacció serà termodinàmicament espontània donat que el P es troba sobre la línia que uneix l'PH3 i H3PO3

d) Quin és l'estat d'oxidació més estable del fòsfor en medi àcid?

L'estat d'oxidació més estable és el +5 donat que l'àcid fosfòric és el que es troba més avall en el diagrama de Frost.

e) Creus que seria igual el digrama de Frost en medi bàsic pel fòsfor?

No, el diagrama seria diferent perquè les espècies que es consideren tenen propietats àcid-base que influeixen en el potencial de reducció (cal introduir els H+ i OH- al igualar les reaccions corresponents).

f) El fosfà (PH<sub>3</sub>) és un gas incolor i inflamable. Indica un gas que tingui una velocitat de difusió menor que el fosfà.

Dades: PM (P) = 30.97, PM (H) = 1.00

$$\frac{\left\langle v_{1}\right\rangle }{\left\langle v_{2}\right\rangle }=\sqrt{\frac{\rho_{2}}{\rho_{1}}}\qquad\text{o b\'e}\qquad\frac{\left\langle v_{1}\right\rangle }{\left\langle v_{2}\right\rangle }=\sqrt{\frac{M_{2}}{M_{1}}}$$

Els gasos amb massa molecular més gran que el fosfà (33.97 g/mol) tindrien una velocitat de difusió menor. Per exemple F<sub>2</sub> (37.9968 g/mol), N<sub>2</sub>O (44.0128 g/mol), Cl<sub>2</sub> (70.906 g/mol).

**R2)** (10 punts) Per a la reacció A + 2B + 3C  $\rightarrow$  4D s'han realitzat els següents experiments:

	[A] <sub>0</sub>	[B] <sub>0</sub>	[C] <sub>0</sub>	Velocitat Inicial
Experiment	(M)	(M)	(M)	(M s <sup>-1</sup> )
1	0.35	0.35	0.35	8.0-10-4
2	0.70	0.35	0.35	3.2·10 <sup>-3</sup>
3	0.70	0.70	0.35	6.4·10 <sup>-3</sup>
4	0.70	0.35	0.70	3.2·10 <sup>-3</sup>

a) Quin és l'ordre de reacció respecte A, B i C?

 $v_i = k[A]_0{}^m[B]_0{}^n[C]_0{}^p$ 

 $Inv_i = Ink + m \times In[A]_0 + n \times In[B]_0 + p \times In[C]_0$ 

Restant l'equació de l'experiment (2) menys l'equació de l'experiment (1)

$$m = \frac{\ln \frac{v_{i,2}}{v_{i,1}}}{\ln \frac{[A]_{0,2}}{[A]_{0,1}}} = \frac{\ln 4}{\ln 2} = \frac{\ln 2^2}{\ln 2} = \frac{2 \ln 4}{\ln 2} = 2$$

Restant l'equació de l'experiment (3) menys l'equació de l'experiment (2)

$$n = \frac{\ln \frac{v_{i,3}}{v_{i,2}}}{\ln \frac{[B]_{0,3}}{[B]_{0,2}}} = \frac{\ln 2}{\ln 2} = 1$$

Restant l'equació de l'experiment (4) menys l'equació de l'experiment (2)

$$p = \frac{\ln \frac{v_{i,4}}{v_{i,2}}}{\ln \frac{[C]_{0,4}}{[C]_{0,2}}} = \frac{\ln 1}{\ln 2} = 0$$

b) Quin és l'ordre de reacció total?

L'ordre total és 2 + 1 + 0 = 3

## c) Quant val la constant de velocitat?

Per exemple per l'experiment 1:

$$k = \frac{v_{i,1}}{[A]_{0,1}^2[B]_{0,1}^1[C]_{0,1}^0} = \frac{8.0 \times 10^{-4} M / s}{0.35^2 M^2 \times 0.35 M \times 0.35^0 M^0} = \frac{8.0 \times 10^{-4} M / s}{0.35^3 M^3} = 1.87 \times 10^{-2} M^{-2} s^{-1}$$

R3) (10 punts) Identifica les operacions de simetria i el grup puntual de cadascuna de les molècules següents:

Molècula	Operacions de simetria	Grup puntual
F—PF	E, 2C <sub>3</sub> , 3C <sub>2</sub> , σ <sub>H</sub> , 3σ <sub>v</sub> , 2S <sub>3</sub>	D <sub>3h</sub>
HCN H-C=N	$E, C_{\infty}, \infty \sigma_{V}$	C∞v
F, , Br, \F	E, 2C <sub>4</sub> , 1C <sub>2</sub> , 2σ <sub>d</sub> , 2σ <sub>v</sub>	C <sub>4v</sub>
H CI CI CI	E, 2C <sub>3</sub> , 3σ <sub>d</sub>	C <sub>3v</sub>
N₂O₄ O, N—N, O Nota: tots els àtoms estan en un mateix pla.	E, 3C <sub>2</sub> , σ <sub>H</sub> , 2σ <sub>v</sub> , i	D <sub>2h</sub>