Poseu a totes les fulles el <u>NOM i COGNOMS EN MAJÚSCULES</u> i el vostre DNI. Aquest examen consta de 3 preguntes.

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.

R.1 (10 p) Indiqueu quin serà el pH de les solucions següents (Dades: $Ca(OH)_2$ és una base forta, $pK_a(CH_3COOH)=4.75$):

- a) 100 mL de HNO_3 0.100 M + 150 mL de $Ca(OH)_2$ 0.200 M.
- b) 100 mL de HNO₃ 0.100 M + 50 mL de CH₃COONa 0.200 M.
- c) 50 mL de CH₃COONa 0.200 M.

Respostes:

a) 100 mL de HNO_3 0.100 M + 150 mL de $Ca(OH)_2$ 0.200 M.

El HNO₃ és un àcid molt fort i per està totalment ionitzat, i la Ca(OH)₂ és una base molt forta i per tant també està totalment ionitzada.

100 mL de HNO₃ 0.100 M \rightarrow 10⁻² mols de HNO₃.

150 mL de Ca(OH)₂ 0.200 M $\to 3 \times 10^{-2}$ mols de Ca(OH)₂

$$HNO_3 \rightarrow H^+ + NO_3^-$$

 $10^{-2} \text{ mols} \rightarrow 10^{-2} \text{ mols} + 10^{-2} \text{ mols}$

Ca(OH)₂
$$\rightarrow$$
 Ca⁺ + 2OH⁻
3×10⁻² mols \rightarrow 3×10⁻² mols + 6×10⁻² mols

$$H^+$$
 + $OH^ \rightarrow$ H_2O

- i) 10^{-2} mols + 6×10^{-2} mols
- r) -10⁻² mols -10⁻² mols
- f) $0.0 \text{ mols} + 5 \times 10^{-2} \text{ mols}$

$$[OH^{-}] = 5 \times 10^{-2} \text{ mols} / 0.25 \text{ L} = 0.2 \text{ M} \rightarrow pOH = 0.70 \rightarrow pH = 14.0 - pOH = 13.3$$

b) 100 mL de HNO₃ 0.100 M + 50 mL de CH₃COONa 0.200 M.

La CH $_3$ COONa és una sal completament dissociada, i el CH $_3$ COO $^-$ és la base conjugada del CH $_3$ COOH 50 mL de CH $_3$ COONa $0.200 \rightarrow 10^{-2}$ mols de CH $_3$ COONa

 10^{-2} mols de CH₃COONa $\rightarrow 10^{-2}$ mols de CH₃COO⁻

$$CH_3COO^-$$
 + H^+ \rightarrow CH_3COOH

i)
$$10^{-2}$$
 mols + 10^{-2} mols \rightarrow 0.0 mols

r)
$$-10^{-2}$$
 mols -10^{-2} mols \rightarrow $+10^{-2}$ mols

f) 0.0 mols + 0.0 mols
$$\rightarrow$$
 10⁻² mols

Per tant com a fruit de la barreja tenim un àcid feble.

$$C_a = 10^{-2} \text{ mols} / 0.15 L = 6.67 \times 10^{-2} M$$

Es compleix la condició
$$C_a > 1000 \text{ K}_a \rightarrow 6.67 \times 10^{-2} > 1000 \times 10^{-4.75} = 1.78 \times 10^{-2}$$

$$pH = \frac{1}{2} pK_a - \frac{1}{2} log C_a = \frac{1}{2} \times 4.75 - \frac{1}{2} log (6.67 \times 10^{-2}) = 2.96$$

c) 50 mL de CH₃COONa 0.200 M.

El pK_b del acetat és CH₃COO⁻

$$pK_b = 14.00 - pK_a = 14.00 - 4.75 = 9.25$$

Es compleix molt sobradament la condició C_b > 1000 K_b

$$pH = 7 + \frac{1}{2} pK_a + \frac{1}{2} log C_b = 7.00 + \frac{1}{2} \times 4.75 + \frac{1}{2} log (0.2) = 9.03$$

R.2.

- a) (4p) Quants grams de NaHCO₃ cal addicionar a 4,00 g de Na₂CO₃ en 500 mL d'aigua per obtenir una solució amortidora de pH=10,8?
- b) (2p) Calculeu la variació de pH si a la solució de l'apartat anterior li afegim 10 mL de HCl 0,1 M.
- c) (4p) Valorem 25 mL d'una solució de Na₂CO₃ 0,1 M amb HCl 0,05 M. Calculeu el pH inicial i el del primer punt d'equivalència.

Dades: H_2CO_3 : pKa₁= 6,35 pKa₂ = 10,32 Masses atòmiques: Na 23, C 12, O 16 i H 1

a) $[Na_2CO_3] = 0,075 M$

$$pH = 10.32 + log (0.075/[NaHCO_3]) = 10.8$$

$$10^{0.48} = 0.075 / \text{ [NaHCO}_3]$$
 $3.02 = 0.075 / \text{ [NaHCO}_3]$ [NaHCO₃] = 0.025 M 0.025 x0.5 x 84 = 1.05 g

b) mols $Na_2CO_3 = 0.5 Lx0.075 M = 0.0375 mols$; mols $NaHCO_3 = 0.5 Lx0.025 M = 0.0125 mols$

reserva bàsica del tampó : $Na_2CO_3 + H^+ \rightarrow HCO_3^- + 2 Na^+$

-0,010x0,1

 $0.0375-0.001 = 0.0365 \text{ mols de CO}_3^{2-}$ [CO₃²⁻] = 0.0365/0.510 = 0.0715 M

 $0.0125+0.001 = 0.0135 \text{ mols HCO}_3$ [HCO₃] = 0.0135/0.510 = 0.0265 M

pH = 10,32 + log(0,0715/0,0265) = 10,75

 \triangle pH = (10,75-10,8)= -0,05

Na₂CO₃ + HCI \rightarrow HCO₃⁻ + 2Na⁺ + Cl⁻

pH inicial base $CO_3^{2-} + H_2O \implies HCO_3^{-} + OH^{-}$

 $pH = 7 + \frac{1}{2}pK_a + \frac{1}{2}log C_b = 7 + \frac{1}{2}log 0,1 = 11,66$

Punt d'equivalència : $0.025 \times 0.1 = V \times 0.05$ Veq = 50 mL de HCl 0.05 M

 $[HCO_{3}^{-}] = 0,0025/0,075 = 0,033 \text{ M}$ Amfòlit $pH = \frac{1}{2} pKa_{1} + \frac{1}{2} pKa_{2} = 8,335$

R.3. a) (4 p) Els quelats són compostos de coordinació que s'utilitzen per addicionar micronutrients (ions metàl·lics) al sòl i a les plantes. L'agent quelant més utilitzat és la base conjugada de l'àcid etilendiamina-tetraacètic (EDTA). En un laboratori d'experimentació es va preparar un sòl de pH 7,2 que contenia 1 L d'aigua, seguidament se li va addicionar 1,25 mols de complex ZnY²- (Y-⁴ = EDTA) amb l'objectiu de subministrar Zn a les plantes.

Dades: β (ZnY²⁻)=3,1x10¹⁶ K_{PS} (Zn(OH)₂) =2,0x10⁻¹⁷

- a.1) Determineu la concentració de Zn2+
- a.2) El zinc serà assimilat per les plantes o no ho serà perquè precipitarà en forma de hidròxid de zinc?

$$Zn^{2+} + Y^{4-} \leftrightarrows ZnY^{2-} = 3,1x10^{16} = [ZnY^{2-}] / ([Zn^{2+}][Y^{4-}])$$
 Balanç de metall $[Zn^{2+}]_{tot} = [ZnY^{2-}] + [Zn^{2+}] = 1,25 \text{ M}.$

Tenint en compte el valor molt gran de β(ZnY²-), [ZnY²-] ≈ 1.25 M

```
3,1x10^{16} = [ZnY^{2-}] / ([Zn^{2+}][Y^{4-}]) = 1,25 / x^2 \rightarrow [Zn^{2+}] = 6,35 \times 10^{-9} \text{ M concentració lliure de zinc}
A pH= 7,2 \qquad pOH = 14-7,2 = 6,8 \qquad [OH^-] = 1,58x10^{-7} \text{ M}
Q= [Zn^{2+}][OH^-]^2 = (6,35x10^{-9}) (1,58x10^{-7})^2 = 1,59x10^{-22} \text{ comparant amb el } K_{PS} = 2,0x10^{-17}
No precipita l'hidròxid de Zn
```

- b) (6 p) Comenteu les afirmacions següents tot indicant quines són certes o falses:
 - 1) L'addició d'una quantitat suficient d'una solució de BaCl₂ a una solució 0,1 M de Na₂SO₄ provoca la precipitació de tot l'anió sulfat en forma de BaSO₄.
 - 2) La solubilitat del CaCO₃ és més gran en aigua que en una solució de 0,1 M de CaCl₂.
 - 3) El CaCO₃ és poc soluble en una solució de pH=4.
 - 4) La solubilitat del AgCl és més gran en una solució 0,1 M de KNO₃ que en aigua.
 - 1) Falsa, hi ha un equilibri, no precipita TOT el sulfat: $BaSO_4(s) \leftrightarrows Ba^{2+}(aq) + SO_4^{2-}(aq)$
 - 2) Certa, la solubilitat disminueix (efecte de l'ió comú)
 - 3) Falsa, en medi àcid s'incrementa la solubilitat:
 CaCO₃ (s) ≒ Ca²⁺(aq) + CO₃²⁻(aq) + H⁺ ≒ HCO₃⁻
 - 4) Certa, efecte salí la solubilitat augmenta