## Proves d'Accés a la Universitat. Curs 2010-2011

## Química

Sèrie 1

Responeu a les questions 1, 2 i 3. Tot seguit, escolliu UNA questió entre la 4 i la 5 i UNA questió entre la 6 i la 7 i contesteu les dues que heu triat.

- 1. Els òxids de nitrogen formen part de la pol·lució de les grans ciutats a causa de la combustió en els motors d'explosió. El N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(g) és incolor i el NO<sub>2</sub>(g) és marró i més tòxic. En una experiència de laboratori s'introdueixen 184,0 g de N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(g) en un recipient de 4,00 L, i s'escalfen fins a 300 K per a provocar la dissociació del N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(g) en NO<sub>2</sub>(g). Passat un cert temps, quan la mescla ha assolit l'equilibri, s'analitza el contingut del recipient i es troba que la quantitat de NO<sub>2</sub>(g) és 36,8 g.
  - *a*) Determineu la constant d'equilibri en concentracions  $(K_c)$  de la reacció de dissociació del  $N_2O_4(g)$  a 300 K.

[1 punt]

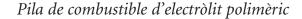
**b**) Si l'aire de les grans ciutats a l'estiu, i en dies sense vent, és més marró que a l'hivern, justifiqueu si la reacció de dissociació del  $N_2O_4(g)$  és endotèrmica o exotèrmica.

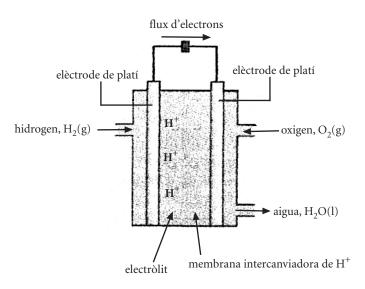
[1 punt]

Dades: Masses atòmiques relatives: N = 14,0; O = 16,0.

- 2. L'acidesa del vinagre prové del contingut que té en àcid etanoic, habitualment anomenat àcid acètic, la concentració del qual es pot determinar mitjançant una valoració amb hidròxid de sodi.
  - a) Escriviu l'equació de la reacció de valoració. Calculeu la concentració d'àcid acètic en el vinagre, expressada en mol L<sup>-1</sup>, tenint en compte que en la valoració de 10,00 mL d'un vinagre comercial calen 22,50 mL d'una solució d'hidròxid de sodi 0,412 0 M per a arribar al punt final.
    [1 punt]
  - b) Expliqueu el procediment experimental que seguiríeu al laboratori per a dur a terme aquesta valoració, i indiqueu el material i els reactius que utilitzaríeu.
     [1 punt]

3. La pila de combustible d'electròlit polimèric que es mostra en la figura és una pila de combustible típica. El funcionament consisteix a introduir en la cel·la hidrogen i oxigen gasosos de manera continuada, alhora que s'elimina el producte de la reacció (aigua). Així, es pot generar energia elèctrica mentre es manté el subministrament de reactius. Aquesta pila està formada per dos elèctrodes recoberts de platí, que actua com a catalitzador, separats per una membrana polimèrica que conté un electròlit i que hi permet el pas de H<sup>+</sup>.





- a) Escriviu les semireaccions anòdica i catòdica, i la reacció global de la pila de combustible d'electròlit polimèric. Indiqueu la polaritat dels elèctrodes.
   [1 punt]
- b) La quantitat teòrica màxima d'energia elèctrica disponible en una pila electroquímica és la variació d'energia lliure (ΔG°), mentre que la quantitat màxima d'energia alliberada quan es crema un combustible és la seva variació d'entalpia (ΔH°). Per a avaluar una pila de combustible s'utilitza el paràmetre del valor d'eficiència (ε), que es defineix ε=ΔG°/ΔH°. Calculeu la força electromotriu (FEM) i l'eficiència (ε) de la pila de combustible d'electròlit polimèric, en condicions estàndard i a 298 K.

[1 punt]

DADES: Constant de Faraday,  $F = 9.65 \times 10^4 \,\mathrm{C}\,\mathrm{mol}^{-1}$ .

Entalpia estàndard de formació de l'aigua líquida a 298 K:

 $\Delta H_{\rm f}^{\,\circ} = -285,8 \,\mathrm{kJ} \,\mathrm{mol}^{-1}$ .

Potencial estàndard de reducció a 298 K:

 $E^{\circ}(H^{+}|H_{2}) = 0.00 \text{ V}; E^{\circ}(O_{2}|H_{2}O) = 1.23 \text{ V}.$ 

**4.** Un dels gasos més presents en la nostra vida és el metà, component principal del gas natural, que és un bon combustible. A partir de les dades de la taula següent, responeu a les qüestions.

Entalpies de combustió en condicions estàndard i a 298 K

Reacció de combustió	Entalpia de combustió (kJ mol <sup>-1</sup> )
$CH_4(g) + 2O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2H_2O(l)$	-890,3
$C(s) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$	-393,5
$H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightarrow H_2O(l)$	-285,8

- *a*) Imagineu que us voleu dutxar amb l'aigua a una temperatura de 45 °C. Tenint en compte que l'aigua entra a l'escalfador a 10 °C i que en gastareu 30 L, digueu quina massa de metà cal cremar, a pressió constant, per a escalfar-la.

  [1 punt]
- **b**) Escriviu la reacció corresponent a l'entalpia estàndard de formació del metà, i calculeu-ne el valor a 298 K.

[1 punt]

Dades: Densitat de l'aigua (entre  $10\,^{\circ}\text{C}$  i  $45\,^{\circ}\text{C}$ ) =  $1\,\text{kg}\,\text{L}^{-1}$ . Capacitat calorífica específica de l'aigua (entre  $10\,^{\circ}\text{C}$  i  $45\,^{\circ}\text{C}$ ) =  $4,18\,\text{J}\,\text{K}^{-1}\,\text{g}^{-1}$ . Massa molecular relativa del metà = 16,0.

5. Per a calcular l'energia reticular del clorur de sodi (-787 kJ mol<sup>-1</sup>) cal conèixer les dades termodinàmiques que apareixen en la taula següent:

Dades termodinàmiques en condicions estàndard i a 298K

Magnituds termodinàmiques	Valor (kJ mol <sup>-1</sup> )
Entalpia de sublimació del Na(s)	107
Primera energia d'ionització del Na 496	
Entalpia de formació del Cl(g)	122
Afinitat electrònica del Cl	-349
Entalpia de formació del NaCl(s)	-411

*a*) Expliqueu la diferència que hi ha entre els conceptes *energia d'ionització* i *afinitat electrònica* d'un element, i entre els conceptes *energia reticular* i *entalpia de formació* d'un compost iònic.

[1 punt]

**b**) Expliqueu raonadament, a partir del model electrostàtic del sòlid iònic, si l'energia reticular del bromur de potassi serà més gran o més petita que la del clorur de sodi.

[1 punt]

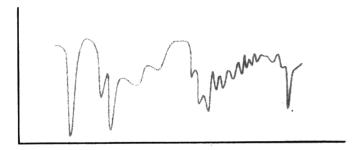
DADES: Nombres atòmics (*Z*): Z(Na) = 11; Z(Cl) = 17; Z(K) = 19; Z(Br) = 35.

- 6. La reacció en fase gasosa  $2NO(g) + O_2(g) \rightarrow 2NO_2(g)$  és un dels passos intermedis en la síntesi d'adobs nitrogenats. Es tracta d'una reacció d'ordre 2 respecte al monòxid de nitrogen, i d'ordre 1 respecte a l'oxigen.
  - *a*) Escriviu l'equació de velocitat per a aquesta reacció. Indiqueu, raonadament, les unitats amb què s'expressen la velocitat i la constant de velocitat d'aquesta reacció.

[1 punt]

- b) Què succeeix amb la velocitat de la reacció si augmentem la temperatura i mantenim constant el volum? I si augmentem el volum i mantenim constant la temperatura? Justifiqueu les respostes.
   [1 punt]
- 7. Per a determinar l'estructura de les molècules, la química utilitza diferents tècniques, com ara l'espectroscòpia infraroja, la ressonància magnètica nuclear o l'espectrometria de masses. En la figura següent, es mostra l'espectre infraroig (IR) d'una molècula:

Espectre infraroig d'una molècula



- a) Indiqueu quina magnitud es representa en cadascun dels eixos d'un espectre infraroig. Expliqueu breument el procés que experimenta un compost químic quan és irradiat amb radiació infraroja.
   [1 punt]
- b) Considereu les substàncies químiques següents:

Indiqueu quin o quins compostos no produeix cap pic en un espectre infraroig i quin en produeix més. Justifiqueu les respostes.

[1 punt]



## Proves d'Accés a la Universitat. Curs 2010-2011

## Química

Sèrie 4

Responeu a les questions 1, 2 i 3. Tot seguit, escolliu UNA questió entre la 4 i la 5 i UNA questió entre la 6 i la 7 i contesteu les dues que heu triat.

1. Un dels problemes que van tenir els químics del segle passat fou la manera d'aconseguir algun compost de nitrogen a partir del nitrogen atmosfèric, ja que el nitrogen és un element imprescindible en la fabricació d'adobs i explosius. Va trobar-ne la resposta el químic alemany Fritz Haber, qui va dissenyar un procés per a obtenir amoníac a partir del nitrogen de l'aire, en què s'esdevé la reacció següent:

$$N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$$
  $K_c(a 375 °C) = 1,2$ 

En un matràs de 3,0 L, a 375 °C, introduïm 9,0 mol de nitrogen, 6,0 mol d'hidrogen i 12,0 mol d'amoníac.

- a) Justifiqueu per què el sistema no està en equilibri i expliqueu raonadament cap on es desplaçarà la reacció.
   [1 punt]
- **b**) Una vegada assolit l'equilibri, obtindrem més amoníac si disminuïm el volum del recipient? I si hi afegim un catalitzador? Justifiqueu les respostes.

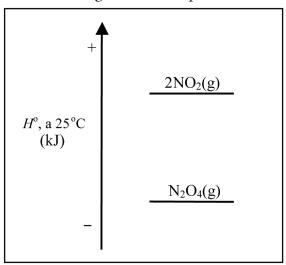
  [1 punt]

**2.** El tetròxid de dinitrogen es descompon en diòxid de nitrogen segons la reacció següent:

$$N_2O_4(g) \rightarrow 2NO_2(g)$$

A partir de la figura, contesteu raonadament les questions seguents.

Diagrama d'entalpies



- *a*) Quin signe tindran la variació d'entalpia estàndard ( $\Delta H^{\circ}$ ) i la variació d'entropia estàndard ( $\Delta S^{\circ}$ ) de la reacció de dissociació del N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> en NO<sub>2</sub>, a 25 °C? [1 punt]
- **b**) Quan serà espontània, la reacció, a temperatures altes o a temperatures baixes? [1 punt]

Dades: Suposeu que  $\Delta H^{\circ}$  i  $\Delta S^{\circ}$  no varien amb la temperatura.

3. Coneixem els potencials estàndard de reducció, a 298 K, del coure i del zinc:

$$E^{\circ}(Cu^{2+}|Cu) = +0.34 \,\mathrm{V}$$
  $E^{\circ}(Zn^{2+}|Zn) = -0.76 \,\mathrm{V}$ 

- a) Expliqueu raonadament quina reacció espontània tindrà lloc en una pila formada per aquests dos elèctrodes, en condicions estàndard i a 298 K. Calculeu la força electromotriu (FEM) de la pila en aquestes condicions.
   [1 punt]
- b) Volem comprovar experimentalment la força electromotriu d'aquesta pila en condicions estàndard i a 298 K. Expliqueu com la muntaríeu al laboratori per a fer-ne la comprovació, i indiqueu el material i els reactius que utilitzaríeu.
  [1 punt]

**4.** L'alcohol metílic o metanol, CH<sub>3</sub>OH, es fa servir com a combustible en les *fondues* de formatge, xocolata o carn. L'equació de la reacció de combustió del metanol és la següent:

$$CH_3OH(l) + \frac{3}{2}O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2H_2O(l)$$

a) A partir de les dades d'aquesta taula, calculeu l'entalpia estàndard de combustió del metanol a 298 K.

[1 punt]

Enllaç	Entalpia d'enllaç en condicions estàndard i a 298 K (kJ mol <sup>-1</sup> )
С–Н	414
О-Н	528
C=O	715
0=0	498
С-О	352

b) A partir de les entalpies estàndard de formació, s'ha calculat l'entalpia estàndard de combustió del metanol a 298 K, i el resultat obtingut és –726 kJ mol<sup>-1</sup>. Calculeu la calor que s'allibera, a pressió constant, en cremar 96 g de metanol amb 320 g d'oxigen, en condicions estàndard i a 298 K.
[1 punt]

DADES: Masses atòmiques relatives: H = 1,0; C = 12,0; O = 16,0.

- 5. El nitrit de sodi (NaNO<sub>2</sub>) i el benzoat de sodi (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COONa) són dues sals que s'utilitzen com a conservants en la indústria alimentària.
  - a) Escriviu les reaccions que es produeixen quan es dissol nitrit de sodi en aigua. Justifiqueu, a partir del model de Brønsted i Lowry, si la solució serà àcida, neutra o bàsica.

[1 punt]

b) Si es compara el pH de dues solucions aquoses, l'una de nitrit de sodi i l'altra de benzoat de sodi, de la mateixa concentració molar i a la mateixa temperatura, quina tindrà el pH més alt? Expliqueu raonadament la resposta. [1 punt]

DADES: Constant d'acidesa  $(K_a)$  del HNO<sub>2</sub> a 25 °C = 7,2 × 10<sup>-4</sup>. Constant d'acidesa  $(K_a)$  del C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COOH a 25 °C = 6,3 × 10<sup>-5</sup>. Constant d'ionització de l'aigua  $(K_w)$  a 25 °C = 1,0 × 10<sup>-14</sup>.

- **6.** En l'anàlisi química, les solucions aquoses de nitrat de plata, AgNO<sub>3</sub>, se solen utilitzar per a detectar la presència d'ions clorur en solucions problema, a causa de la precipitació del clorur de plata de color blanc.
  - *a*) Tenim una solució problema d'ions clorur molt diluïda (3,0 × 10<sup>-7</sup> M). Si agafem 20 mL d'aquesta solució i hi afegim 10 mL d'una solució 9,0 × 10<sup>-4</sup> M de nitrat de plata, hi detectaríem la presència de clorur?
  - b) En els flascons de nitrat de plata podem trobar aquests pictogrames de seguretat:





Què signifiquen aquests pictogrames? Quines precaucions s'haurien de prendre en la manipulació de les solucions de nitrat de plata? [1 punt]

Dades: Producte de solubilitat ( $K_{ps}$ ) del clorur de plata a 298 K = 2,8 × 10<sup>-10</sup>. Considereu additius els volums de solucions líquides.

7. El procés de piròlisi de l'etanal, a 518 °C, produeix la descomposició d'aquest aldehid en metà i monòxid de carboni, segons l'equació següent:

$$CH_3CHO(g) \rightarrow CH_4(g) + CO(g)$$
  $\Delta H > 0$ 

S'ha estudiat la cinètica d'aquesta reacció, a  $518\,^{\circ}$ C, seguint la variació de la pressió total del reactor amb el temps. A partir de les dades experimentals obtingudes, i fent-ne el tractament matemàtic adient, es troba la relació següent entre la velocitat de la reacció ( $\nu$ ) i la concentració de reactiu:

$$\log v = 5,17 + 2\log \left[ \text{CH}_3 \text{CHO}(g) \right]$$

en què la velocitat s'expressa en mol L-1 s-1 i la concentració d'etanal, en mol L-1.

- *a*) Quin és l'ordre de la reacció i el valor de la constant de velocitat de la reacció de piròlisi de l'etanal, a 518 °C? Expliqueu raonadament les respostes.
- b) Dibuixeu, de manera aproximada, el perfil d'aquesta reacció en un diagrama de l'energia en funció de la coordenada de reacció, suposant que la reacció es duu a terme en una sola etapa, i indiqueu on es troben les magnituds de l'energia d'activació i de l'entalpia de reacció. Com canviaria aquest dibuix si en la reacció de piròlisi s'emprés un catalitzador? Justifiqueu la variació de la velocitat de la reacció en presència d'un catalitzador a partir del model de l'estat de transició. [1 punt]

