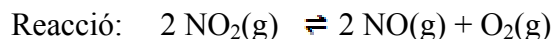


SÈRIE 2

L'alumne ha de respondre 5 preguntes. Obligatòriament ha de respondre la 1, 2 i 3, escull una entre la 4 i la 5 i escull una entre la 6 i la 7.

Com a norma general, tingueu en compte que un error no s'ha de penalitzar dues vegades. Si una subpregunta necessita un resultat anterior, i aquest és erroni, cal valorar la resposta independentment del valor numèric, i tenir en compte el procediment de resolució (sempre que els valors emprats i/o els resultats no siguin absurds).

Pregunta 1a

Calculem les masses moleculars i els mols en equilibri de cada compost:

$$\text{Massa molar NO}_2 = 14 + (2 \times 16) = 46 \text{ g/mol}$$

$$\text{Massa molar NO} = 14 + 16 = 30 \text{ g/mol}$$

$$\text{Massa molar O}_2 = 2 \times 16 = 32 \text{ g/mol}$$

$$\text{Mols en equilibri NO}_2 = 3,45 \text{ g NO}_2 \times (1 \text{ mol NO}_2 / 46 \text{ g NO}_2) = 0,075$$

$$\text{Mols en equilibri NO} = 0,60 \text{ g NO} \times (1 \text{ mol NO} / 30 \text{ g NO}) = 0,020$$

$$\text{Mols en equilibri O}_2 = 0,32 \text{ g O}_2 \times (1 \text{ mol O}_2 / 32 \text{ g O}_2) = 0,010$$

[0,1 p]

Calculem les concentracions en equilibri (en M) de cada compost (V=5,0 L):

$$[\text{NO}_2] = 0,075 / 5,0 = 0,015 \text{ M}$$

$$[\text{NO}] = 0,020 / 5,0 = 0,004 \text{ M}$$

$$[\text{O}_2] = 0,010 / 5,0 = 0,002 \text{ M}$$

[0,2 p]

Constant d'equilibri en concentracions: $K_c = ([\text{NO}]^2 \times [\text{O}_2]) / [\text{NO}_2]^2$ **[0,2 p]**

Càlcul de la constant d'equilibri:

$$K_c = (0,004^2 \times 0,002) / (0,015)^2$$

$$K_c = 1,42 \times 10^{-4} \quad \text{[0,2 p]}$$

- Es penalitzarà 0,1 p, si expressen la constant d'equilibri amb unitats.

Constant d'equilibri en pressions, K_p :

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta v} \quad \text{[0,1 p]}$$

On: $\Delta v = \text{mols productes (gasosos)} - \text{mols reactius (gasosos)}$

$$\Delta v = (2+1) - (2) = 1$$

$$T = 327 + 273 = 600 \text{ K}$$

$$K_p = 1,42 \times 10^{-4} (0,082 \times 600)^1$$

$$K_p = 7,0 \times 10^{-3} \quad \text{[0,2 p]}$$

- Es penalitzarà 0,1 p, si expressen la constant d'equilibri amb unitats.

Pregunta 1b

Un **catalitzador modifica la cinètica** de la reacció (velocitat) però **no altera la constant d'equilibri de la reacció**.

En afegir el catalitzador, les concentracions dels compostos (reactius i productes) no s'alteren.

⇒ Per tant no produïríem més monòxid de nitrogen (NO).

[0,5 p]

En augmentar el volum del recipient, disminueix la pressió en el seu interior. **La reacció és desplaçarà cap a on hi ha més mols de gasos** (*coeficients estequiomètrics*) per tornar a una nova situació d'equilibri.

Mols de gasos reactius = 2

Mols de gasos productes = 2 + 1

⇒ Per tant, la reacció es desplaçarà cap a la dreta, és a dir, **es fabricarà més monòxid de nitrogen (NO)**.

[0,5 p]

Pregunta 2a

La força electromotriu (E^0) es calcula com: $E^0 = E^0_{\text{CÀTODE}} - E^0_{\text{ANODE}}$.

Perquè la pila construïda tingui la màxima força electromotriu cal que $E^0_{\text{CÀTODE}}$ sigui el més gran possible i el E^0_{ANODE} el més petit possible.

Dels 3 parells redox de què disposem :

- el que té el potencial més alt és el Cu^{2+}/Cu (+0,34 V)
- el que té el potencial més baix és el Fe^{2+}/Fe (-0,44 V).

La pila amb la màxima força electromotriu serà la formada pels parells redox: Cu^{2+}/Cu i Fe^{2+}/Fe .

[0,6 p]

Calculem la força electromotriu d'aquesta pila:

$$E^0 = E^0_{\text{CÀTODE}} - E^0_{\text{ANODE}} = E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - E^0(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe})$$

$$E^0 = (+0,34) - (-0,44) = +0,78 \text{ V}$$

La força electromotriu és de 0,78 V

[0,4 p]

- Si l'alumne calcula correctament la força electromotriu de totes les possibles piles (Cu/Ni 0,59 V, Cu/Fe 0,78 V i Ni/Fe 0,19 V), i conclou amb aquests valors calculats que la pila formada per Cu i Fe té la màxima força electromotriu, **la subpregunta 2a té la màxima puntuació (1 p).**

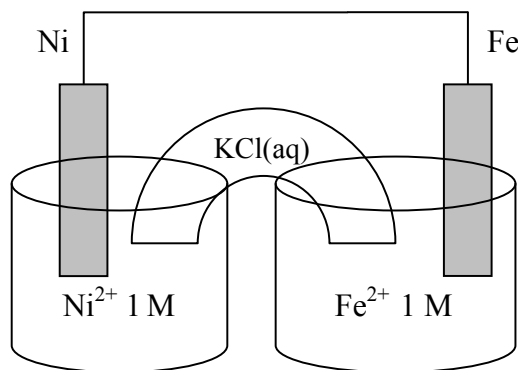
Pregunta 2b

Muntatge experimental de la pila, material i reactius:

- Agafem dos vasos de precipitats: en un hi posem la solució de Ni^{2+} 1 M i en l'altra la solució de Fe^{2+} 1 M. Hi col·loquem, respectivament, una làmina de Ni i de Fe parcialment submergits (elèctrodes). **[0,3 p]**
- Es connecten les làmines entre elles amb un fil conductor (opcionalment es pot col·locar un voltímetre). El circuit es tanca col·locant un pont salí, tub que connecta els dos vasos i que conté la solució aquosa de KCl. **[0,3 p]**
 - Si no indiquen que el pont salí és $\text{KCl}(\text{aq})$ es penalitza 0,2 p.

Esquema de la pila (dibuix):

[0,3 p]



Polaritats dels elèctrodes (poden estar en el dibuix anterior)

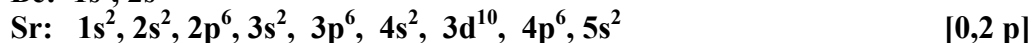
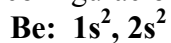
[0,1 p]

Ni: té polaritat positiva (+)

Fe: té polaritat negativa (-)

Pregunta 3a

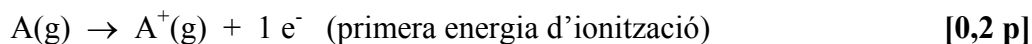
Si fem les configuracions electròniques dels dos elements:



L'estronci (Sr) té un radi atòmic més gran que el beril·li (Be), com es pot visualitzar en el gràfic, ja que són dos elements del grup 2 amb l'electró més extern en el mateix tipus d'orbital (s), però l'estronci té aquest electró més extern en una capa més llunyana del nucli ($n=5$) que el beril·li ($n=2$). **[0,2 p]**

- *Si la justificació del radi es fa només sobre la base de la posició dels elements Be i Sr a la taula periòdica, es penalitzarà 0,1 p (sobre 0,2 p).*

L'energia d'ionització és l'energia que cal subministrar a un element en estat gasós per arrencar un electró:



La força d'atracció de l'electró extern (càrrega negativa) amb el nucli (càrrega positiva) depèn de la distància que els separi (radi). Com més petita sigui aquesta distància, més força d'atracció (segons la llei de Coulomb) i més costarà d'arrencar l'electró.

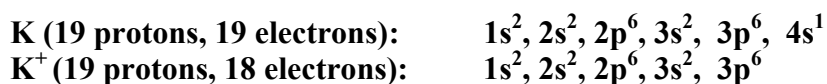
- *Es correcte, també, comentar l'efecte de l'apantallament (càrrega nuclear efectiva).*

En ser el radi atòmic del beril·li més petit que el de l'estronci, costarà més arrencar un electró de l'orbital 2s (beril·li) que de l'orbital 5s de l'estronci. Per tant, **el potencial d'ionització del beril·li serà més gran que el de l'estronci.** **[0,4 p]**

- *Si la justificació del potencial d'ionització es fa només sobre la base de la posició dels elements Be i Sr a la taula periòdica, es penalitzarà 0,2 p (sobre 0,4 p).*

Pregunta 3b

Si fem el recompte de protons i electrons (obligatori) i les configuracions electròniques (opcional) del K i el seu catió K^+ , tenim:



Quan l'àtom de potassi (K) perd un electró de la capa més externa es forma l'ió positiu (K^+) amb igual nombre de protons (19) però un electró menys (18).

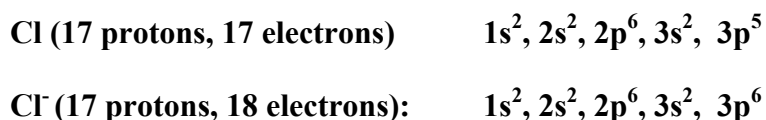
[0,1 p]

Els electrons que queden estan més propers al nucli i per tant més atrets (lleï de Coulomb). És per això que:



- *Si indiquen, sense cap altre raonament, que els cations d'un element tenen sempre el radi més petit que els àtoms de l'element neutre, es puntuarà 0,1 p (sobre 0,4 p) en aquest apartat.*

Si fem el recompte de protons i electrons (obligatori) i les configuracions electròniques (opcional) del Cl i el seu anió Cl^- :



Quan l'àtom de clor (Cl) agafa un electró es forma l'ió negatiu (Cl^-) amb igual nombre de protons (17) però un electró més (18).

[0,1 p]

En aquest anió la càrrega nuclear és constant, però la càrrega nuclear efectiva és més petita a causa de l'electró addicional. Per tant, la força d'atracció del nucli sobre els electrons és menor i les repulsions entre ells augmenten (lleï de Coulomb). Això fa que els electrons se separin i la mida en l'ió Cl^- augmenti:

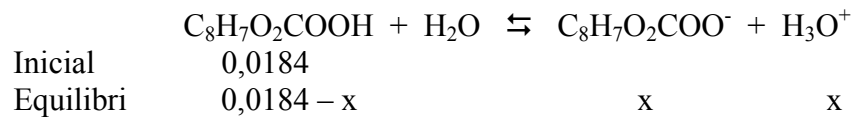


- *Si indiquen, sense cap altre raonament, que els anions d'un element tenen sempre el radi més gran que els àtoms de l'element neutre, es puntuarà 0,1 p (sobre 0,4 p) en aquest apartat.*

Pregunta 4a

Concentració inicial d'àcid acetilsalicílic = 3,32 g/L

Concentració inicial d'àcid acetilsalicílic = 3,32 g / L x (1 mol / 180 g) = 0,0184 M

[0,1 p]

$$\begin{aligned} \text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] &\Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} \\ \text{Si } \text{pH} = 2,65 &\Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-2,65} = 2,2387 \times 10^{-3} \text{ M} \end{aligned}$$

[0,3 p]

Per l'estequiometria de la reacció:

$$x = [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_2\text{COO}^-] = 2,2387 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$[\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_2\text{COOH}] = 0,0184 - x = 0,0184 - 2,2387 \times 10^{-3} = 0,0162 \text{ M}$$

[0,2 p]

Constant d'acidesa (K_a):

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_2\text{COO}^-]}{[\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_2\text{COOH}]}$$

[0,2 p]

$$K_a = \frac{(2,2387 \cdot 10^{-3})^2}{(0,0162)}$$

$$K_a = 3,1 \cdot 10^{-4}$$

[0,2 p]

- Si expressen la K_a amb unitats es penalitzarà 0,1 p.

Pregunta 4b

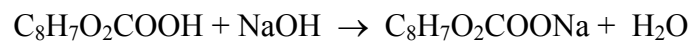
Formulació. Hidròxid de sodi: NaOH

[- 0,5 p si no formulen bé]



[0,3 p]

- *També és correcte si escriuen:*



A partir de la reacció igualada (estequiometria 1 a 1):

$$\text{NaOH} \quad V = 14,2 \text{ mL} = 0,0142 \text{ L}$$

$$(0,0142 \text{ L}) \times (0,0250 \text{ mol / L}) = 0,000355 \text{ mol NaOH}$$

mol de NaOH gastats = mol inicials de $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_2\text{COOH}$

$$\Rightarrow 0,000355 \text{ mol de } \text{C}_8\text{H}_7\text{O}_2\text{COOH}$$

[0,3 p]

Transformem els mols d'àcid acetilsalicílic a grams:

$$0,000355 \text{ mol } \text{C}_8\text{H}_7\text{O}_2\text{COOH} \times (180 \text{ g } \text{C}_8\text{H}_7\text{O}_2\text{COOH} / 1 \text{ mol } \text{C}_8\text{H}_7\text{O}_2\text{COOH}) =$$

$$= 0,0639 \text{ g } \text{C}_8\text{H}_7\text{O}_2\text{COOH}$$

[0,1 p]

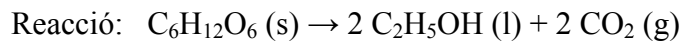
Volum de solució d'àcid acetilsalicílic = 25 mL = 0,025 L

Concentració de $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_2\text{COOH}$ = (0,0639 g) / (0,025 L)

$$\Rightarrow \text{Concentració d'àcid acetilsalicílic} = 2,56 \text{ g L}^{-1} \text{ (o g/L)}$$

[0,3 p]

- *És correcte si ho fan amb factors de conversió.*
- *És correcte si utilitzen la fórmula: $M \times V = M' \times V'$ (perquè l'estequiometria de la reacció és 1 a 1).*
- *Si no indiquen les unitats de la concentració d'àcid acetilsalicílic (o són incorrectes) es penalitzarà 0,1 p.*

Pregunta 5a

$$\Delta H^{\circ}_{\text{reacció}} = (\sum n_p \Delta H^{\circ}_{f, \text{productes}}) - \sum n_r \Delta H^{\circ}_{f, \text{reactius}} \quad [0,2 \text{ p}]$$

$$\Delta H^{\circ}_{\text{reacció}} = [(2 \times \Delta H^{\circ}_{f, \text{etanol}}) + (2 \times \Delta H^{\circ}_{f, \text{diòxid de carboni}})] - (1 \times \Delta H^{\circ}_{f, \text{glucosa}})$$

$$\Delta H^{\circ}_{\text{reacció}} = [(2 \times (-277,0)) + (2 \times (-393,5))] - [1 \times (-1274,5)] \quad [0,3 \text{ p}]$$

$$\Delta H^{\circ}_{\text{reacció}} = -66,5 \text{ kJ} \quad (\text{ó } -66,5 \text{ kJ/mol de glucosa}) \quad [0,3 \text{ p}]$$

A pressió constant $\Rightarrow q_p = \Delta H^{\circ}_{\text{reacció}}$ (on q_p és la calor a pressió constant)

Un mol de glucosa proporciona a l'organisme 66,5 kJ d'energia en forma de calor. [0,2 p]

Pregunta 5b

Si la reacció es realitza a volum constant $\Rightarrow q_v = \Delta E$ [0,2 p]

on: q_v és la calor a volum constant
 ΔE és la variació d'energia interna de la reacció

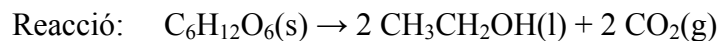
Relació entre l'entalpia i l'energia interna d'una reacció:

$$\Delta H = \Delta E + \Delta v R T \quad [0,3 p]$$

$$\Rightarrow \Delta E = \Delta H - \Delta v R T$$

$$\Rightarrow q_v = q_p - \Delta v R T$$

on Δv és la diferència dels coeficients estequiomètrics dels productes i dels reactius gasosos



$$\Delta v = (0 + 2) - (0) = 2 \quad (\text{positiu !}) \quad [0,2 p]$$

Raonament per decidir si q_v és més gran o més petit que q_p

En l'equació: $q_v = q_p - \Delta v R T = q_p - 2 R T$

$$\Rightarrow q_p < 0 \quad (\text{la reacció, a pressió constant, proporciona calor a l'organisme})$$

$$\Rightarrow -2 R T < 0 \quad (\text{R i T sempre són positius})$$

Per tant: $q_v < q_p$

Però les dues calors (q_p i q_v) són negatives (s'allibera calor) $\Rightarrow |q_v| > |q_p|$

La calor que proporciona la reacció de la glucosa per a formar etanol és superior a volum constant que a pressió constant. [0,3 p]

Pregunta 6a

L'equació de la velocitat de la reacció es pot escriure: $v = k [\text{NO}]^a \cdot [\text{Cl}_2]^b$
on "a" i "b" són els ordres de reacció parcials respecte al monòxid de nitrogen i el clor, respectivament.

En els dos primers experiments, en els quals la concentració de NO es manté constant, en **doblar** la concentració de Cl_2 també es **duplica** la velocitat.

⇒ Per tant, la **reacció serà d'ordre 1 respecte al Cl_2** (b=1) **[0,3 p]**

En els experiments primer i tercer, en els quals la concentració de Cl_2 es manté constant, en **doblar** la concentració de NO es **quaduplica** la velocitat de la reacció.

⇒ Per tant, **la reacció serà d'ordre 2 respecte al NO** (a=2) **[0,3 p]**

L'equació de velocitat de la reacció serà: $v = k [\text{NO}]^2 \cdot [\text{Cl}_2]$ **[0,1 p]**

Agafant la velocitat inicial de la reacció i les concentracions inicials de cada reactiu en un experiment (el primer, per exemple) tenim:

Experiment 1:

$$2,27 \cdot 10^{-5} = k \cdot (0,0125)^2 \cdot 0,0255$$

$$k = 2,27 \cdot 10^{-5} / (3,984 \cdot 10^{-6})$$

$$k = 5,70 \text{ mol}^{-2} \text{ L}^2 \text{ s}^{-1} \quad \mathbf{[0,3 p]}$$

- *Si no indiquen unitats (o són errònies) es penalitza 0,2 p.*

Pregunta 6b

Model cinètic de col·lisions **[0,4 p]**

Segons aquest model cinètic, la velocitat d'una reacció és proporcional al nombre de xocs entre les molècules de reactius per unitat de volum i temps. Perquè aquests xocs siguin eficaços cal que les molècules tinguin prou energia cinètica per aconseguir que es trenquin enllaços i/o que se'n formin de nous.

Efecte de la temperatura **[0,3 p]**

Un augment de la temperatura implica que tindrem més molècules amb una energia cinètica mínima per fer xocs efectius (és a dir, més proporció de xocs efectius) i, per tant, augmentarà la velocitat de la reacció.

Efecte del volum **[0,3 p]**

En augmentar el volum la probabilitat de xocar les molècules disminueix i, per tant, disminueix la velocitat de la reacció.

Pregunta 7a

El punt de fusió ens indica la temperatura on coexisteixen en equilibri la fase sòlida i líquida del brom, a pressió atmosfèrica (1 atm). **[0,3 p]**

El punt triple correspon a unes condicions de pressió i temperatura en què coexisteixen en equilibri les tres fases del brom: brom sòlid, brom líquid i brom gasós. **[0,3 p]**

En un recipient tenim brom a 20 °C i 1 atm: el brom es troba en fase líquida. **Si anem disminuint la pressió, mantenint la temperatura, arribarà un moment en què el brom líquid comença a transformar-se en brom gasós.** **[0,2 p]**

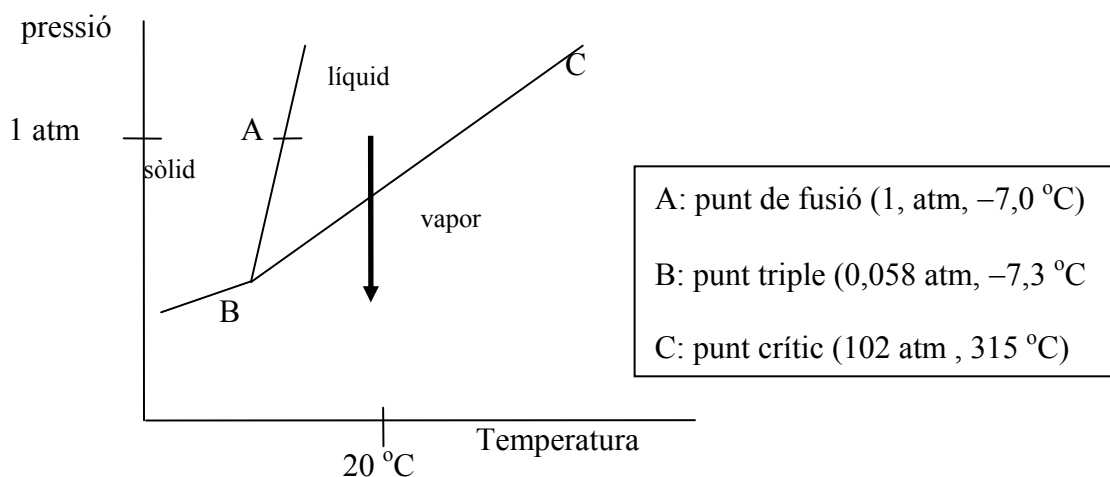
Justificació: **[0,2 p]**

Raonament 1:

L'equilibri "líquid - vapor" ve donat per la línia que uneix el punt triple i el punt crític. A 20 °C i 1 atm el brom està en estat líquid: ens trobem en un punt per sobre del punt triple i per sota del punt crític. En disminuir la pressió, mantenint la temperatura, arribarem al punt d'equilibri líquid – vapor, i el brom es transforma en vapor (gas).

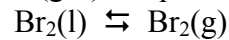
Raonament 2

Es pot fer un dibuix esquemàtic del diagrama de fases, on es visualitzi el procés .



Pregunta 7b

La temperatura d'ebullició del brom correspon a la **temperatura d'equilibri** entre els estats líquid i vapor (gas) d'aquest compost.



La variació d'energia lliure d'una reacció es pot posar en funció de l'entalpia i l'entropia:

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad [0,2 \text{ p}]$$

Aquest procés estarà en equilibri si: $\Delta G = 0$. [0,2 p]

Calculem la variació d'entropia:

$$\begin{aligned} \Delta S &= (\sum n_p S_p) - (\sum n_r S_r) \\ \Delta S &= (S_{\text{brom gas}}) - (S_{\text{brom líquid}}) = \\ \Delta S &= (245,4) - (152,2) = 93,2 \text{ J / K} \end{aligned} \quad [0,2 \text{ p}]$$

Homogeneïtzem les unitats de l'entalpia i l'entropia:

$$\begin{aligned} \Delta H &= 30,91 \text{ kJ} = 30910 \text{ J} \\ \Delta S &= 93,2 \text{ J / K} \end{aligned}$$

Substituïm l'entalpia i entropia del brom en l'equació del càlcul de l'energia lliure, i igualem a zero (condició d'equilibri):

$$\begin{aligned} 0 &= \Delta G = \Delta H - T \Delta S \\ 0 &= 30910 - (T \times 93,2) \\ \Rightarrow T &= 331,7 \text{ K} \\ \Rightarrow \text{La temperatura d'ebullició del brom és } &331,7 \text{ K} \end{aligned} \quad [0,3 \text{ p}]$$

Calculem la temperatura d'ebullició en graus centígrads:

$$\begin{aligned} T &= 331,7 - 273 \Rightarrow T = 58,7 \text{ }^\circ\text{C} \\ \Rightarrow \text{La temperatura d'ebullició del brom és } &58,7 \text{ }^\circ\text{C} \end{aligned} \quad [0,1 \text{ p}]$$

- *És correcte (més exacte) si per a calcular la temperatura en $^\circ\text{C}$ ho fa restant el valor de 273,15 a la temperatura en K ($T = 331,7 - 273,15 = 58,55 \text{ }^\circ\text{C}$).*
- *Si no transformen les unitats de kJ a J (o a l'inrevés), es penalitzen 0,3 p.*