

SÈRIE 1

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

1. Síntesi del metanol

a) Mols presents en l'equilibri: CO = 1,2 mol ; H₂ = 0,4 mol i Me-OH = 0,8 mol. [0,5 punts]

b) El càlcul de K_p es pot fer a través del valor de les pressions parcials en l'equilibri o bé calculant prèviament el valor de K_c. Es puntuarà correctament l'exercici tant si el càlcul es fa emprant atmosferes com Pa com unitats de pressió.

Procediment 1: càlcul de les pressions parcials

$$p(\text{Me-OH}) = 3.99 \cdot 10^6 \text{ Pa} = 39.4 \text{ atm}$$

$$p(\text{H}_2) = 2.00 \cdot 10^6 \text{ Pa} = 19.7 \text{ atm}$$

$$p(\text{CO}) = 6.00 \cdot 10^6 \text{ Pa} = 59.0 \text{ atm}$$

o bé: Procediment 2: a través del càlcul previ de càlcul de K_c

$$K_c = 4,17$$

[0,6 punts]

Càlcul de K_p

$$K_p = 1,68 \cdot 10^{-13} \text{ (treballant en Pa)} \quad \text{o bé } 1,72 \cdot 10^{-3} \text{ (si es treballa en atmosferes)} \quad [0,4 \text{ punts}]$$

Per bé que K_c i K_p siguin constants addimensionals, es considerarà correcte la resposta encara que l'estudiant hagi expressat el valor d'aquestes constants amb unitats.

c) L'augment del volum del reactor provocarà un desplaçament de l'equilibri inicial cap a la formació de CO i H₂ (desplaçament de la reacció cap a on es formi un nombre major de mols de gas) [0,5 punts]

2. Dissolució de KOH

a) Molaritat de la dissolució de KOH = 0,433 M [0,3 punts]

$$p\text{OH} = 0,363 ; \text{pH} = 13,64 \quad [0,2 \text{ punts}]$$

b) Molaritat de la dissolució d' H₂SO₄ = 0,197 M [0,5 punts]

c)

Material de laboratori: bureta de 25 mL, pipeta aforada (o de doble aforament) de 20 mL. Si no se'n disposa, pot usar-se una pipeta graduada de 25 mL, tot i que això comporta un xic més d'error. Erlenmeyer de 125 o 250 mL. Material auxiliar: comptagotes o pipeta Pasteur, embut petit, vas de precipitats de 50 mL, flascó rentador amb aigua destil·lada. [0,30 punts]

Reactius: Donat que estem valorant un àcid fort amb una base forta (punt d'equivalència a pH = 7,0) podem utilitzar qualsevol dels següents indicadors: roig de fenol (6,4 groc – 8,2 roig) blau de bromotimol (6,0 groc – 7,6 blau), fenolftaleïna (8,2 incolor – 9,6 porpra) o roig de metil (4,4 roig – 6,2 groc taronja). [0,15 punts]

Procediment: Es carrega una bureta de 25 mL (per exemple usant un vas de precipitats de 50 mL) amb la dissolució d'hidròxid de potassi (ens podem ajudar amb un petit embut). Cal evitar deixar bombolles d'aire a dins de la bureta i anar amb compte amb els vessaments. Amb una pipeta aforada (o de doble aforament) pipetegem, amb l'ajut d'una pera o un altre estri d'aspiració, 20 mL de la dissolució d' H₂SO₄ i els disposem (caiguda per gravetat) dins d'un matràs erlenmeyer de 125 o 250 mL (podem rentar les parets de l'erlenmeyer amb un xic d'aigua procedent d'una flascó rentador). Dins del matràs erlenmeyer disposem dues o tres gotes de la dissolució d'indicador. Obrim la clau de la bureta i deixem caure la dissolució d'hidròxid de potassi sobre la d'H₂SO₄ agitant contínuament el contingut de l'erlenmeyer. Quan veiem que l'indicador fa intenció de canviar de color, adicionem la dissolució de KOH gota a gota fins observar el canvi de coloració de l'indicador. Tanquem la clau de la bureta i anotem el volum consumit de dissolució de KOH, tot evitant errors de paralatge. [0,40 punts]

Residus: La dissolució valorada, com és neutra (K₂SO₄ i H₂O) en el punt d'equivalència, es pot llençar per la pica sense que això suposi cap risc o problema ambiental. [0,15 punts]

3. Equilibri de solubilitat

- a) Per factors de conversió: solubilitat del $\text{SrSO}_4 = 5,66 \cdot 10^{-4} \text{ M}$. [0,5 punts]
- b) $K_{ps} = 3,2 \cdot 10^{-7}$ [0,5 punts]
- c) $[\text{SO}_4^{2-}] = 1,0 \cdot 10^{-2}$; $[\text{Sr}^{2+}] = 5,0 \cdot 10^{-3}$ [0,4 punts]
 $[\text{SO}_4^{2-}][\text{Sr}^{2+}] = 5,0 \cdot 10^{-5} > K_{ps}$ cosa que indica que es formarà precipitat [0,3 punts]
- d) El producte de solubilitat tan sols varia amb la temperatura. D'aquesta manera, el valor del producte de solubilitat serà el mateix que el calculat en l'apartat b). [0,3 punts]

OPCIÓ A

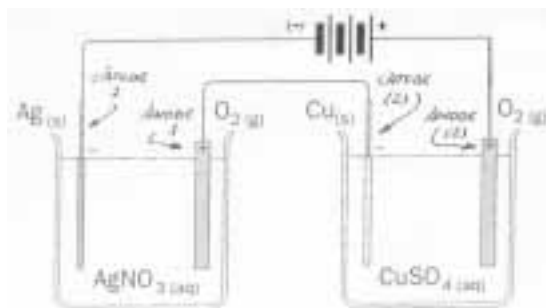
4. Oxidació del cinabri

- a) Reacció igualada: $8 \text{HNO}_3 + 3 \text{HgS} \rightarrow 8 \text{NO} + 3 \text{HgSO}_4 + 4 \text{H}_2\text{O}$ [0,8 punt]
- b) el compost que s'oxida és el HgS (de fet l'anió sulfur) i el que és redueix és el HNO_3 (de fet l'anió NO_3^-). [0,4 punt]
- b) Per factors de conversió: $V = 8,15 \text{ mL}$ de dissolució d'àcid nítric.
Si la reacció està mal igualada, ja ho hem penalitzat en l'apartat a). Ara no ho hem de tornar a penalitzar. [0,8 punt]

5. Estructures moleculars

- a) CF_4 = tetraèdrica; NF_3 = piràmide triangular; BF_3 = plana triangular [1 punt]
 (0,25 punts per molècula ben descrita)
- b) És polar el NF_3 , les altres dues són apolars [1 punt]
 (0,15 punts per molècula ben descrita)]

OPCIÓ B

4. Electròlisi

[ESQUEMA 0,3 punts]

- a) La plata metàl·lica es dipositarà en el càtode (és l'elèctrode cap a on viatgen els cations, atès que el càtode en les electròlisis té la polaritat negativa). [0,3 punts]
- b) Donat que s'han dipositat 0,600 g de Ag, podem calcular que la càrrega passada per ambdues cel·les ha estat 537 C. A partir de la càrrega i del temps, podem calcular la intensitat de corrent. $I = 50 \text{ mA}$ [0,3 + 0,3 punts]
- c) Per factors de conversió o bé per la llei de Coulomb podem calcular la massa de coure dipositada en la segona cel·la. Massa de Cu = 0,1767 g. [0,6 punts]
Si la càrrega ha estat mal igualada, ja ho hem penalitzat en l'apartat b). Ara no ho hem de tornar a penalitzar.
 El coure es dipositarà en el càtode de la segona cel·la. [0,2 punts]

5. respostes a les preguntes (no cal justificació)

- 5.1 resposta correcta: (a) [0,5 punts]
- 5.2 resposta correcta: (c) [0,5 punts]
- 5.3 resposta correcta: (c) [0,5 punts]
- 5.4 resposta correcta: (d) [0,5 punts]

SÈRIE 3

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

Problema de l'HF

1.

- a) El càlcul del pH passa per la resolució de l'equació: $7,20 \cdot 10^{-4} = \frac{x^2}{5,00 \cdot 10^{-2} - x}$

de la que s'obté: $x = [\text{H}^+] = 5,65 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ i $\text{pH} = 2,25$

si es fa l'aproximació: $x \ll 5,00 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ s'obté: $x = [\text{H}^+] = 6,00 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ i $\text{pH} = 2,22$

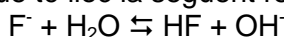
L'aplicació de l'aproximació suposa un error d'un 6% sobre la $[\text{H}^+]$, per bé que té poca influència sobre el pH.

La puntuació de la resolució correcta, sense considerar l'aproximació, serà de 0,8 punts. Si s'aplica l'aproximació, sense discutir la seva implicació sobre el resultat, i s'arriba al resultat indicat anteriorment la puntuació serà de 0,6 punts. [0,8 punts]

- b) Per factors de conversió s'obté: massa de $\text{Al}(\text{OH})_3 = 0,260 \text{ g}$ [0,6 punts]

- c) Definició de dissolució amortidora: és aquella dissolució en la que el pH es modifica molt poc quan es dilueix o bé s'hi afegeixen quantitats moderades d'àcids o bases. [0,3 punts]

El pH del punt d'equivalència es trobarà per sobre de 7 (lleugerament bàsic). En el punt d'equivalència, l'àcid fluorhídric ha reaccionat estequiomètricament amb el NaOH formant NaF i aigua. En front de l'aigua, l'ió fluorur (base conjugada de l'àcid fluorhídric) presenta un caràcter bàsic, de manera que té lloc la següent reacció:



que permet justificar la lleugera alcalinitat de les dissolucions de NaF. [0,3 punts]

2. Pila coure - ferro

- a) Es necessiten dos recipients (per exemple dos vasos de precipitats), En un hi disposarem la dissolució de sulfat de ferro (II) i la làmina de ferro, mentre que en l'altre hi disposarem la dissolució de sulfat de coure (II) i la làmina de coure. Es posen en contacte les dissolucions dels dos recipients mitjançant un pont salí (conductor iònic) i es connecten entre si els dos metalls, per exemple mitjançant un fil de coure o un altre conductor de primera espècie (circuit extern amb conducció electrònica).

Abans de disposar els dos metalls en les corresponents dissolucions és convenient netejar la seva superfície fent us d'un paper de vidre per tal d'eliminar el possible òxid. També els podem netejar submergint-los uns instants en dissolucions d'HCl (en el cas del Fe) o de HNO_3 (en el cas del Cu) i, en acabat, rentar-los amb aigua. [0,6 punts]

- b) $f.e.m = E^\theta (\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - E^\theta (\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = 0,340 - (-0,440) = 0,780 \text{ V}$ [0,5 punts]

- c) Ànode: reacció anòdica: $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2 \text{e}^-$ (oxidació del Fe)
Càtode: reacció catòdica $\text{Cu}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$ (reducció de l'ió Ag^+)

L'ànode té polaritat negativa (els electrons resten en el metall) mentre que el càtode té polaritat positiva atès que en ell hi ha un consum d'electrons. [0,5 punts]

- d) $\text{Fe}(\text{s}) / \text{FeSO}_4 (\text{aq}, 1 \text{ M}) // \text{CuSO}_4 (\text{aq}, 1 \text{ M}) / \text{Cu}(\text{s})$ [0,4 punts]

3. Síntesi de l'amoníac

- a) Les concentracions de les espècies en l'equilibri són: $[\text{NH}_3] = 0,40 \text{ M}$; $[\text{N}_2] = 0,20 \text{ M}$ i $[\text{H}_2] = 0,25 \text{ M}$. [0,2 punts]

Aquestes concentracions permeten calcular una $K_c = 51,28$ [0,4 punts]

- b)
- | | | | | | |
|-----------------------------|------------------|---|----------------|----------------------|--------------------|
| | N_2 | + | 3H_2 | \rightleftharpoons | 2NH_3 |
| mols en l'equilibri inicial | 0,40 | | 0,50 | | 0,80 |
| mols en el nou equilibri | $n + 0,40 - 0,1$ | | $0,50 - 0,3$ | | $0,80 + 0,2 = 1,0$ |
| concentracions | $(n + 0,3)/2$ | | $0,2/2$ | | $1/2$ |

la descripció de la nova situació d'equilibri (mols o concentracions) es puntuarà amb [0,45 punts]

El valor n , obtingut substituint en l'equació de la constant d'equilibri els valors de les concentracions anteriors, és : $n = 9,45 \text{ mol de N}_2$ [0,35 punts]

- c) Donat que la reacció és exotèrmica, podem augmentar el rendiment disminuint la temperatura. També s'augmenta el rendiment augmentant la concentració d'un dels reactius o bé del dos. Augmentant la pressió (o disminuint el volum del reactor) també afavorim la formació d'amoníac per desplaçament de la reacció cap a on hi ha menys nombre de mols de gas. Dues qualsevol d'aquestes raons es puntuaran amb: [0,6 punts]

OPCIÓ A

4. Combustió del metanol

- a) Reacció de combustió del metanol: $\text{CH}_3\text{-OH (l)} + 3/2 \text{O}_2 \text{ (g)} \rightarrow \text{CO}_2 \text{ (g)} + 2 \text{H}_2\text{O (l)}$ [0,4 punt]
- b) $\Delta H^\circ_{\text{combustió, } 25^\circ\text{C}} = 2(-285,6) + (-393,5) - (-238,7) = -726 \text{ kJ mol}^{-1}$ [0,6 punt]
- c) per factors de conversió: energia alliberada = 18 150 kJ [0,5 punt]
- d) cap esperar que la variació entròpica associada a la reacció sigui negativa, atès que hi ha un guany en l'ordre molecular (disminució del nombre de mols d'espècies gasoses) en el decurs de la reacció. [0,5 punt]

5. Equilibri de solubilitat

- a) Si el pH és 9,0 la concentració de OH^- serà 10^{-5} M [0,5 punts]
- b) Per saber si precipitarà la sal hem de calcular la concentració dels ions en la dissolució i comprovar si Q_{ps} és major o menor que K_{ps} .
 $[\text{OH}^-] = 10^{-5} \text{ M}$; $[\text{Mg}^{2+}] = 10^{-1} \text{ M}$; d'aquesta manera $Q_{\text{ps}} = 1,0 \cdot 10^{-11} < K_{\text{ps}}$ la qual cosa ens indica que no hi haurà formació de precipitat. [1,0 punts]
- c) Els precipitats de Mg(OH)_2 els podem solubilitzar disminuint el pH per addició d'un àcid. També es pot acceptar la redissolució per addició d'un agent seqüestrant o quelatant com ara l'àcid EDTA. [0,5 punts]

OPCIÓ B4- Redox

- a) Reacció iònica ajustada: $2 \text{MnO}_4^- + 5 \text{H}_2\text{O}_2 + 6 \text{H}^+ \rightarrow 2 \text{Mn}^{2+} + 5 \text{O}_2 + 8 \text{H}_2\text{O}$
Reacció molecular ajustada: $2 \text{KMnO}_4 + 5 \text{H}_2\text{O}_2 + 3 \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2 \text{MnSO}_4 + 5 \text{O}_2 + 8 \text{H}_2\text{O} + \text{K}_2\text{SO}_4$ Qualsevol de les dues reaccions ajustades es puntuarà amb [0,8 punt]
- b) Càlcul del volum d'O₂ alliberat: Per factors de conversió i fent ús de l'equació d'estat del gas ideal s'obté: $V = 9,17 \cdot 10^{-2} \text{ L}$. [0,8 punt]
- c) Preparar una dissolució concentrada d'àcid sulfúric és una operació de laboratori que comporta un cert perill. Per aquesta raó s'ha de preparar seguint unes pautes concretes. Quan es dissol l'àcid en aigua s'allibera una gran quantitat de calor. Així, si preparem la dissolució addicionant aigua sobre l'àcid, part de l'aigua addicionada pot entrar en ebullició i projectar petites gotes de dissolució concentrada que poden provocar cremades a la pell, les mucoses o els ulls. D'aquesta manera, les dissolucions s'han de preparar addicionant petites quantitats de l'àcid sobre l'aigua (l'àcid posseeix una temperatura d'ebullició molt superior a la de l'aigua i per això difícilment entrarà en ebullició i emetrà projeccions), homogenitzant la dissolució després de cada addició d'àcid. Quan es treballa al laboratori amb l'àcid sulfúric, cal adoptar totes les mesures de seguretat pròpies del treball amb els àcids i, fins i tot, extremar-les. Hem de portar posades les ulleres de seguretat (de fet, pel sol fet de treballar al laboratori ja les hauríem de dur posades). Hem de treballar amb guants o bé rentar-nos les mans després de preparar la dissolució i manipular l'àcid. La manipulació de l'àcid sempre es farà a dins de la vitrina de seguretat. [0,4 punt]

5. respostes a preguntes objectives (no cal justificació)

- | | | |
|-----|------------------------|-------------|
| 5.5 | resposta correcta: (a) | [0,5 punts] |
| 5.6 | resposta correcta: (c) | [0,5 punts] |
| 5.7 | resposta correcta: (a) | [0,5 punts] |
| 5.8 | resposta correcta: (d) | [0,5 punts] |