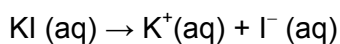
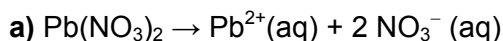


SÈRIE 3**1. PRECIPITACIÓ**Reacció de precipitació: $\text{Pb}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{I}^{-}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{PbI}_2(\text{s})$ (0,25 punts)

$$Q_{\text{ps}} = [\text{Pb}^{2+}]_0 [\text{I}^{-}]_0^2$$
 (0,25 punts)

Hem de calcular les concentracions de Pb^{2+} i de I^{-} just en el moment de la mescla.

$$[\text{Pb}^{2+}]_0 = (0,15 \text{ mol Pb}(\text{NO}_3)_2/\text{L}) (1 \text{ mol Pb}^{2+} / 1 \text{ mol Pb}(\text{NO}_3)_2) (0,25 \text{ L}) / (0,50 \text{ L}) = 0,075 \text{ mol/L}$$

$$[\text{I}^{-}]_0 = (0,15 \text{ mol KI/L}) (1 \text{ mol I}^{-} / 1 \text{ mol KI}) (0,25 \text{ L}) / (0,50 \text{ L}) = 0,075 \text{ mol/L}$$
 (0,25 punts)

$$Q_{\text{ps}} = (0,075) (0,075)^2 = 4,21875 \times 10^{-4}$$

$$Q_{\text{ps}} = 4,2 \times 10^{-4} > K_{\text{ps}} = 7,9 \times 10^{-9} \Rightarrow \text{precipita PbI}_2$$
 (0,25 punts)

b) S'han de preparar 0,25 L de dissolució aquosa de KI de concentració 0,15 M.

$$(0,15 \text{ mol KI/L}) (0,25 \text{ L}) (166 \text{ g KI} / 1 \text{ mol KI}) = 6,225 \text{ g KI}$$
 (0,25 punts)

Material i reactius: balança digital, vidre de rellotge, espàtula, vas de precipitats de 250 mL, vareta de vidre, matràs aforat de 250 mL, comptagotes, flascó amb aigua destil·lada i iodur de potassi. (0,25 punts)Procediment experimental:

- Tarem un vidre de rellotge i pesem en una balança digital 6,225 g de KI.
- Agafem un vas de precipitats de 250 mL, hi posem uns 200 mL d'aigua destil·lada i a poc a poc hi afegim el iodur de potassi remenant amb una vareta fins a dissolució.
- Ho passem a un matràs aforat de 250 mL. Passem una mica d'aigua destil·lada pel vas de precipitats per recollir les possibles restes que hagin quedat de KI i ho afegim al matràs aforat.
- A poc a poc acabem d'afegir aigua destil·lada fins a la línia d'enrasament (les últimes gotes amb un comptagotes per no passar-nos de la línia d'aforament).
- Ho passem a una ampolla neta de vidre, tapem i remenem per homogeneïtzar la dissolució i etiquetem amb la fórmula de la dissolució, la seva concentració i la data de preparació. (0,5 punts)

2. DIAGRAMA DE FASES

a) El punt **B** és el **punt triple**, punt del diagrama de fases a una pressió de 0,00603 atm i una temperatura de 0,01 °C, on coexisteixen en equilibri la fase sòlida, la líquida i la gasosa. És un punt d'equilibri inestable. (0,2 punts)

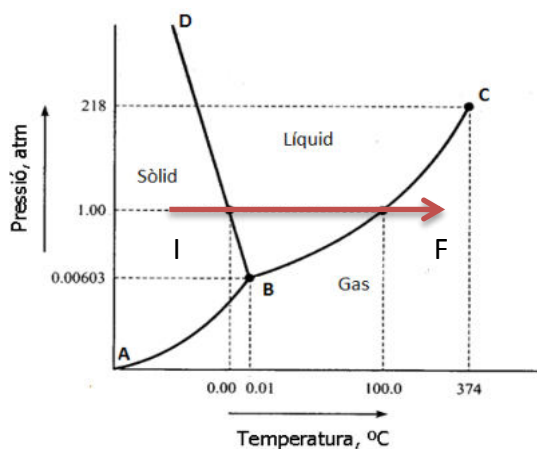
El punt **C** és el **punt crític** ($P_{\text{crítica}} = 218 \text{ atm}$ i $T_{\text{crítica}} = 374 \text{ °C}$). És l'últim punt de la corba de vaporització. Per sobre de la temperatura crítica és impossible la líquidació per molt alta que sigui la pressió aplicada. A partir de C tenim les condicions supercrítics del fluid. (0,2 punts)

La línia **AB** és la corba de sublimació (equilibri entre S i G). Qualsevol punt de la corba representa la temperatura de sublimació a una pressió determinada. (0,2 punts)

La línia **BC** és la corba de vaporització (equilibri entre L i G). Qualsevol punt de la corba representa la temperatura d'ebullició a una pressió determinada. (0,2 punts)

La línia **BD** és la corba de fusió (equilibri entre S i L). Qualsevol punt de la corba representa la temperatura de fusió a una pressió determinada. (0,2 punts)

b) A -10°C i 1 atm, l'aigua es troba a l'estat sòlid. (0,25 punts)

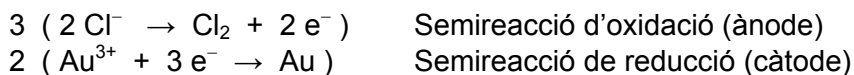


(0,25 punts)

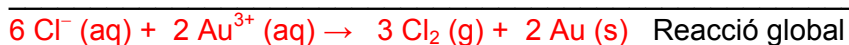
En augmentar la temperatura a la pressió constant d'1 atm, el sòlid inicial s'escalfa fins a la temperatura de fusió (0 °C). A continuació, l'aigua sòlida es va fonent. Un cop que tota l'aigua és líquida a 0 °C, es va escalfant fins a la temperatura d'ebullició (100 °C). En aquest moment, l'aigua líquida saturada es va vaporitzant. Un cop que tot és vapor d'aigua saturat, el gas s'escalfa fins a 130 °C (vapor sobresaturat). (0,5 punts)

3. ELECTRÒLISI

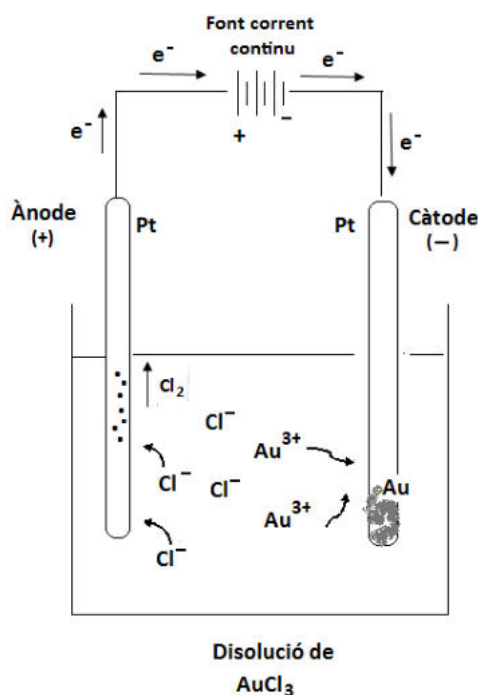
a)



(0,25 punts)



(0,25 punts)



(0,5 punts)

$$\text{b) } (1 \text{ mol e}^-) (1 \text{ mol Au} / 3 \text{ mol e}^-) (6,023 \times 10^{23} \text{ àtoms Au} / 1 \text{ mol Au}) =$$

$$= 2,0076666... \times 10^{23} \quad \mathbf{2,01 \times 10^{23} \text{ àtoms d'Au}}$$

(0,5 punts)

$$(1 \text{ mol e}^-) (1 \text{ mol Cl}_2 / 2 \text{ mol e}^-) (6,023 \times 10^{23} \text{ molècules Cl}_2 / 1 \text{ mol Cl}_2) =$$

$$= 3,0115 \times 10^{23} \quad \mathbf{3,01 \times 10^{23} \text{ molècules de Cl}_2}$$

(0,5 punts)

4. ESPECTROMETRIA DE MASSES

a) Eix horitzontal: Representa la relació massa/càrrega (m/z) dels fragments de la molècula. (0,3 punts)

Cocaïna: $C_{17}H_{21}NO_4$ $P_m = 303 \text{ g/mol}$
Amfetamina: $C_9H_{13}N$ $P_m = 135 \text{ g/mol}$

L'últim pic correspon al fragment més gran i és el pic molecular, que es forma quan la molècula perd 1 electró: $M^+ = 303$. Aquest valor correspon al pes molecular de la cocaïna. (0,7 punts)

b) $P V_m = R T \Rightarrow V_m = R T / P = (0,082) (532) / (1) = 42,886 \text{ L/mol}$
 $V_m = 42,9 \text{ L/mol}$ (0,5 punts)

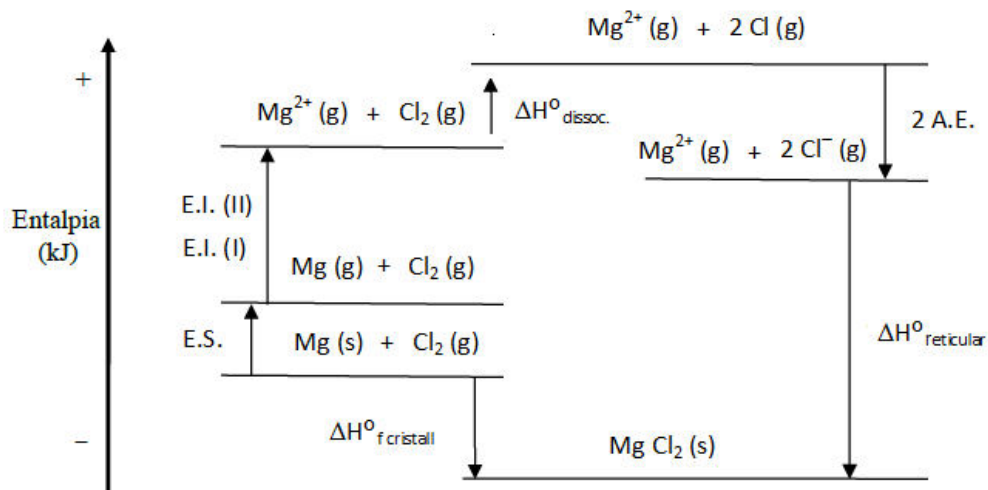
Diferències entre un gas real i un gas ideal:

- 1) Les molècules d'un gas real tenen un volum finit. En un gas ideal, suposem que el volum de les molècules és nul.
- 2) En un gas real, hi ha interacció entre les molècules (per exemple, forces intermoleculars). En un gas ideal, suposem que aquestes forces són nul·les. (0,5 punts)

5. ENERGIA RETICULAR

a)

Diagrama d'entalpies del clorur de magnesi



(0,5 punts)

$$\Delta H_{\text{f cristall}}^{\circ} = \text{E.S. (Mg)} + \text{E.I. (I)} + \text{E.I. (II)} + \Delta H_{\text{d}}^{\circ}(\text{Cl}_2) + 2 \text{ A.E. (Cl)} + \Delta H_{\text{reticular}}^{\circ}$$

$$-641,2 = 146,3 + 736,3 + 1448,4 + 242,6 + 2(-364,5) + \Delta H_{\text{reticular}}^{\circ}$$

$$\Delta H_{\text{reticular}}^{\circ} = -641,2 - 146,3 - 736,3 - 1448,4 - 242,6 + 729 = -2485,8 \text{ kJ}$$

$$\Delta H_{\text{reticular}}^{\circ} = -2486 \text{ kJ/mol MgCl}_2 \quad (0,5 \text{ punts})$$

b) L'energia reticular dóna una idea de la força d'atracció entre els ions del compost iònic. Aquesta atracció depèn, segons el model electrostàtic del sòlid iònic, de la càrrega dels ions i de la distància que els separa. (0,25 punts)

$$\text{Llei de Coulomb: } F = k \frac{q_+ q_-}{r^2}$$

Com més gran sigui la càrrega entre els ions i més petita la distància entre ells (ions més petits) més atracció hi haurà, la qual cosa implica més energia reticular (valor absolut), és a dir, més energia s'alliberarà en la formació del compost iònic. (0,25 punts)

Les càrregues entre els ions són les mateixes (+2 del catió i -1 de l'anió) i el radi de l'anió és el mateix (Cl^-). Per tant, la diferència l'hem d'explicar d'acord amb el radi dels cations Mg^{2+} i Ca^{2+} . (0,25 punts)

Mg^{2+} (10 electrons): $1s^2 2s^2 2p^6$

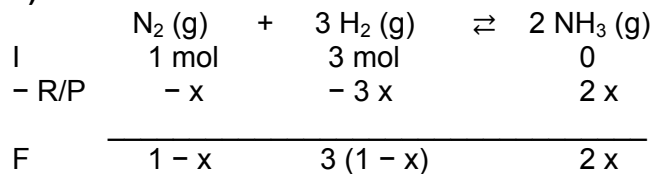
Ca^{2+} (18 electrons): $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$

L'ió Ca^{2+} ($n = 3$) és més gran que l'ió Mg^{2+} ($n = 2$). En conseqüència, la distància entre el catió i l'anió és més petita en el cas del MgCl_2 , la qual cosa implica una atracció més gran. Per tant, el valor absolut de l'energia reticular del MgCl_2 és més gran que el de l'energia reticular del CaCl_2 . (0,25 punts)

N.B. No és necessari que posin la llei de Coulomb. Poden dir que les càrregues són les mateixes (+2 i -1, per a cada compost) i que l'única diferència és la distància entre els ions. Com que el Mg^{2+} és més petit que el Ca^{2+} , l'atracció serà més gran en el MgCl_2 .

6. EQUILIBRI QUÍMIC

a)



(0,25 punts)

$$n_T = 1 - x + 3(1 - x) + 2x = 4 - 2x = 2(2 - x) \text{ mol}$$

$$P V = n_T R T \Rightarrow P V = 2(2 - x) R T \Rightarrow$$

$$x = 2 - P V / (2 R T) = 2 - (80,0) (1,3) / ((2) (0,082) (528)) = 0,79896526 \text{ mol}$$

(0,5 punts)

$$\% \text{ N}_2 \text{ convertit} = (n(\text{N}_2) \text{ convertit} / n(\text{N}_2) \text{ inicial}) \cdot 100 = (x / 1) \cdot 100 =$$

$$= (0,79896526 / 1) (100) = 79,8965$$

$$\text{N}_2 \text{ convertit} = 79,9\%$$

(0,25 punts)

$$\text{b) } K_C = [\text{NH}_3]^2 / ([\text{N}_2] [\text{H}_2]^3)$$

(0,25 punts)

$$K_C = 4 x^2 V^2 / 27 (1 - x)^4 = (4) (0,79896526)^2 (1,3)^2 / ((27) (1 - 0,79896526)^4) = 97,8485$$

$$K_C = 97,8$$

(0,75 punts)

7. CINÈTICA QUÍMICA

a) $v = k [\text{H}_2]^a [\text{NO}]^b$

Experiments 1 i 2: $[\text{H}_2] = \text{constant}$. $v_2 / v_1 = [\text{NO}]_2^b / [\text{NO}]_1^b \Rightarrow$
 $b = \ln(v_2 / v_1) / \ln([\text{NO}]_2 / [\text{NO}]_1) = \ln(1,2 \times 10^{-6} / 4,8 \times 10^{-6}) / \ln(1,25 \times 10^{-2} / 2,5 \times 10^{-2}) = \ln 0,25 / \ln 0,5 = 2$

$$b = 2 \text{ (ordre parcial del NO)} \quad (0,4 \text{ punts})$$

Experiments 1 i 3: $[\text{NO}] = \text{constant}$. $v_3 / v_1 = ([\text{H}_2]_3 / [\text{H}_2]_1)^a \Rightarrow$
 $a = \ln(v_3 / v_1) / \ln([\text{H}_2]_3 / [\text{H}_2]_1) = \ln(9,6 \times 10^{-6} / 4,8 \times 10^{-6}) / \ln(4 \times 10^{-2} / 2 \times 10^{-2}) = \ln 2 / \ln 2 = 1$

$$a = 1 \text{ (ordre parcial del H}_2\text{)} \quad (0,4 \text{ punts})$$

Ordre total: $n = a + b = 1 + 2 = 3$ $n = 3 \text{ (ordre total)} \quad (0,2 \text{ punts})$

b) Experiment 1: $v_1 = k [\text{NO}]_1^2 [\text{H}_2]_1 \Rightarrow k = v_1 / ([\text{NO}]_1^2 [\text{H}_2]_1) = 4,8 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1} / ((2,5 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1})^2 (2,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1})) = 0,384 \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$

$$k = 0,384 \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1} \quad (0,5 \text{ punts})$$

Totes les condicions que facin augmentar l'energia de les partícules produint més xocs i més eficaços faran que augmenti la velocitat de reacció. Aquestes condicions són:

- $\uparrow T$: Un augment de la temperatura fa que hi hagin més xocs i amb més energia, de manera que augmentarà la probabilitat de xocs efectius. (0,25 punts)

- $\downarrow V$ (o $\uparrow P$): En disminuir el volum, la probabilitat de xocs entre molècules augmenta. (0,25 punts)

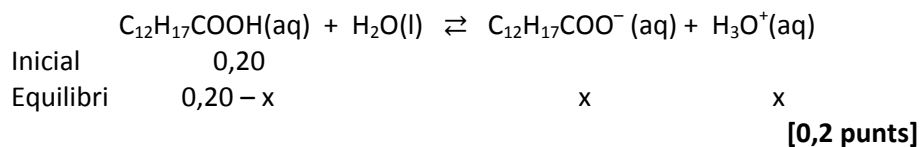
- $\uparrow n$: Un augment del nombre de mols de reactius fa que hi hagin més xocs, de manera que augmentarà la probabilitat de xocs efectius.

N.B. De les 3 maneres aquí explicitades, només cal que n'indiquin 2.

SÈRIE 5**Pregunta 1a**

Concentració inicial d'ibuprofèn = 0,20 M

Equilibri àcid – base:



Càlcul de la concentració de l'ió H_3O^+ :

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}}$$

$$\text{Si } \text{pH} = 2,95 \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-2,95} = 1,122 \times 10^{-3} \text{ M}$$

[0,2 punts]

Per l'estequiometria de la reacció, les concentracions en equilibri són:

$$x = [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{COO}^-]$$

$$[\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{COO}^-] = 1,122 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$[\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{COOH}] = 0,20 - x = 0,20 - 1,122 \times 10^{-3} = 0,1989 \text{ M}$$

[0,2 punts]

Constant d'acidesa (K_a):

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{COO}^-]}{[\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{COOH}]}$$

[0,2 punts]

Substituïm:

$$K_a = (1,122 \times 10^{-3})^2 / (0,1989)$$

$$K_a = 6,33 \times 10^{-6}$$

[0,2 punts]

- Si expressen la constant d'acidesa, K_a , amb unitats, s'ha de penalitzar 0,1 punts.

Pregunta 1b

Càlcul de la dilució:

$$100 \times 10^{-3} \text{ L NaOH diluïda} \times (0,100 \text{ mols NaOH} / 1 \text{ L NaOH diluïda}) \times \\ \times (1 \text{ L NaOH inicial} / 0,400 \text{ mol NaOH}) = 0,025 \text{ L NaOH inicial} = 25 \text{ mL NaOH}$$

Ens cal agafar 25 mL de la solució 0,400 M

[0,2 punts]

- És correcte si el càlcul el fan amb la fórmula: $c_i V_i = c_f V_f$
 $2,000 V_i = (0,400) (250) \Rightarrow V_i = 50 \text{ mL}$
- És correcte si calculen que cal diluir 4 vegades ($0,4000 / 0,100 = 4$), i calculen el volum com: $100/4 = 25 \text{ mL}$

Procediment (i material):

[0,3 material + 0,3 procediment]

Col·loquem en un **vas de precipitats** una mica de solució de NaOH 0,400 M. Agafem un volum de 25 mL amb una **pipeta de 25 mL** (amb l'ajut d'una pera) i el transvasem a un **matràs aforat de 100 mL**. Hi afegim aigua destil·lada i ho anem agitant per homogeneïtzar bé la solució. Finalment enrasem la solució a 100 mL (marca del matràs). Tapem el matràs amb el tap i ho agitem.

Indicador àcid-base:

[0,2 punts]

Estem valorant un àcid feble (ibuprofèn) amb una base forta. En el punt d'equivalència tot l'àcid haurà reaccionat i tindrem la base conjugada de l'ibuprofèn i aigua.

Per tant el pH de la solució serà bàsic (pH > 7,0).

⇒ Haurem d'emprar un indicador que viri a la zona bàsica de pH.

⇒ **El vermell de metil vira a la zona àcida (4,2 – 6,2): no es pot utilitzar**

- Si no raonen la puntuació és 0 punts sobre 0,2 punts.

Pregunta 2aFormulació. Clorur de coure(II): CuCl_2

[-0,5 punts si no formulen bé]

SemireaccionsÀnode: $2 \text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2 \text{e}^-$ Càtode: $\text{Cu}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$

[0,4 punts]

Polaritat

Ànode: positiu (+)

Càtode: negatiu (-)

[0,2 punts]

Tipus de reacció

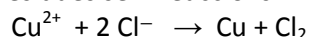
Ànode: oxidació

Càtode: reducció

[0,2 punts]

Equació química global

Sumem les dues semireaccions:

(també és correcte: $\text{CuCl}_2 \rightarrow \text{Cu} + \text{Cl}_2$)

[0,2 punts]

Pregunta 2b

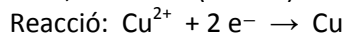
Dades:

$$t = 60 \text{ min} \times (60 \text{ s} / 1 \text{ min}) = 3600 \text{ s}$$

$$I = 1,3 \text{ A}$$

$$m = 1,54 \text{ g de Cu}$$

$$F = 9,65 \times 10^4 \text{ C (mol e}^-)^{-1}$$



Càlcul dels mols de Cu:

$$Q = I t = (1,3 \text{ A}) (3600 \text{ s}) = 4680 \text{ C}$$

$$(4680 \text{ C}) \times (1 \text{ mol e}^- / 9,65 \times 10^4 \text{ C}) \times (1 \text{ mol Cu} / 2 \text{ mol e}^-) = 2,425 \times 10^{-2} \text{ mol Cu}$$

[0,7 punts]

▪ *La puntuació per passos seria:*

- ✓ Càlcul de la càrrega (en C): 0,2 punts
- ✓ Càlcul dels mols d'electrons: 0,2 punts
- ✓ Càlcul dels mols de Cu: 0,3 punts

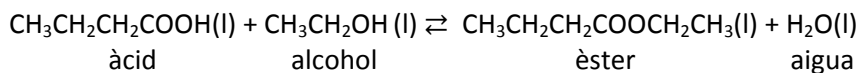
Càlcul de la massa atòmica (o pes molecular) del Cu:

$$P_m (\text{Cu}) = m / n = (1,54 \text{ g}) / (2,425 \times 10^{-2} \text{ mol})$$

$$P_m = 63,5 \text{ g/mol}$$

[0,3 punts]

- *Considerem correcte el valor de la massa atòmica encara que l'expressin sense unitats: $M = 63,5$.*

Pregunta 3aCàlcul de Q_c

Suposant un volum total V, el quocient Q_c és:

$$Q_c = [\text{èster}] [\text{aigua}] / [\text{àcid}] [\text{alcohol}]$$

$$Q_c = [(0,50/V) (0,50/V)] / [(0,40/V) (0,40/V)]$$

- Si no comenten res del volum, i directament escriuen la Q_c amb els mol de reactius i productes, s'ha de penalitzar 0,1 punts (sobre 0,2 punts).

Calculem el valor de Q_c (el volum no afecta el càlcul perquè es simplifica) i el comparem amb K_c :

$$Q_c = (0,50)^2 / (0,40)^2$$

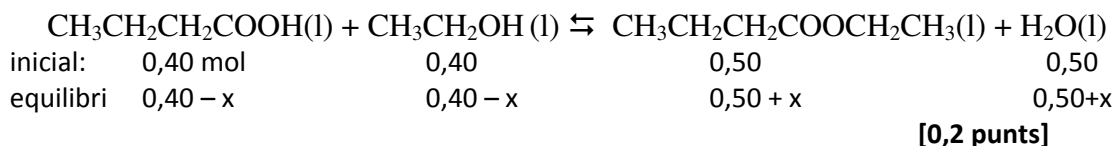
$$Q_c = 1,56 \quad \text{[0,2 punts]}$$

$$Q_c = 1,56 \quad \text{i} \quad K_c = 4,0$$

$$\Rightarrow Q_c \neq K_c \Rightarrow \text{La mescla no està en equilibri} \quad \text{[0,3 punts]}$$

Càlcul de les quantitats en equilibri

Plantegem l'equilibri:



$$K_c = [\text{èster}] [\text{aigua}] / [\text{àcid}] [\text{alcohol}] \quad (\text{el volum no intervé perquè es simplifica})$$

$$4,0 = [(0,50 + x) (0,50 + x)] / [(0,40 - x) (0,40 - x)]$$

$$4,0 = (0,50 + x)^2 / (0,40 - x)^2$$

$$(4,0)^{1/2} = (0,50 + x) / (0,40 - x)$$

$$0,80 - 2x = 0,50 + x$$

$$\Rightarrow x = 0,10 \text{ mol} \quad \text{[0,1 punts]}$$

Quantitats en equilibri

Mols d'àcid = $0,40 - x = 0,40 - 0,10 = \mathbf{0,30 \text{ mol}}$

Mols d'alcohol = $0,40 - x = 0,40 - 0,10 = \mathbf{0,30 \text{ mol}}$

Mols d'èster = $0,5 + x = 0,50 + 0,10 = \mathbf{0,60 \text{ mol}}$

Mols d'aigua = $0,5 + x = 0,50 + 0,10 = \mathbf{0,60 \text{ mol}}$ **[0,2 punts]**

Pregunta 3b

Estratègia 1: augmentar la pressió

[0,3 punts]

En una reacció en equilibri amb presència de gasos, **un augment de pressió modifica l'equilibri desplaçant la reacció cap a on hi ha menys mol de gasos**, per restablir un nou equilibri.

En la reacció d'obtenció de l'èster no hi ha **cap reactiu ni producte que sigui gasós**. Per tant, l'equilibri no es modificarà amb un augment de pressió.

Per tant, no aconseguirem millorar el rendiment de la reacció d'obtenció de l'èster.

Estratègia 2: afegir-hi una substància higroscòpica

[0,4 punts]

La substància higroscòpica faria **disminuir la concentració d'aigua** de la mescla líquida.

En una reacció en equilibri, si disminuïm la concentració d'un producte es modifica l'equilibri **desplaçant la reacció cap a la formació de productes** per restablir un nou equilibri.

Per tant, aconseguirem millorar el rendiment de la reacció d'obtenció de l'èster.

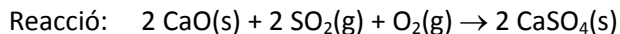
Estratègia 3: afegir-hi més alcohol

[0,3 punts]

Augmentem la concentració d'alcohol a la mescla.

En una reacció en equilibri, si augmentem la concentració d'un reactiu es modifica l'equilibri **desplaçant la reacció cap a la formació de productes** per restablir un nou equilibri.

Per tant, aconseguirem millorar el rendiment de la reacció d'obtenció de l'èster.

Pregunta 4a

Calculem l'entalpia de la reacció (tal com està ajustada):

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

L'entalpia de formació de l'oxigen, en condicions estàndard, és 0.

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ_{\text{reacció}} &= [2 \times \Delta H^\circ_{f, \text{sulfat de calci}}] - [(2 \times \Delta H^\circ_{f, \text{òxid de calci}}) + (2 \times \Delta H^\circ_{f, \text{diòxid de sofre}})] \\ \Delta H^\circ_{\text{reacció}} &= [2 \times (-1432,7)] - [(2 \times (-635,1)) + (2 \times (-296,4))] \end{aligned}$$

$$\Delta H^\circ_{\text{reacció}} = -1002,4 \text{ kJ} \quad [0,3 \text{ punts}]$$

A pressió constant: $Q_p = \Delta H^\circ_{\text{reacció}}$ [0,2 punts]

On: Q_p és la calor a pressió constant.

Calculem la calor alliberada si s'eliminen, cada minut, 447 g de SO_2 :

$$\text{Massa molecular del SO}_2: M = (32) + (2 \times 16) = 64 \text{ g/mol}$$

$$\begin{aligned} (447 \text{ g SO}_2/\text{min}) (1 \text{ mol SO}_2 / 64 \text{ g SO}_2) (-1002,4 \text{ kJ} / 2 \text{ mol SO}_2) &= \\ = -3500,6 \text{ kJ} \end{aligned}$$

$$Q_p = -3500,6 \text{ kJ/min}$$

Per tant, s'eliminen 3500,6 kJ/min [0,3 punts]

- Si no apliquen bé la relació estequiomètrica entre la calor de reacció i els mol de SO_2 , s'ha de penalitzar 0,2 punts (sobre 0,3 punts).

Pregunta 4b

Si la reacció es realitza a volum constant: $Q_v = \Delta U$

on: Q_v és la calor a volum constant.

ΔU és la variació d'energia interna de la reacció.

[0,2 punts]

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

$$H = U + PV$$

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(PV) = \Delta U + (\Delta v) R T \Rightarrow \Delta U = \Delta H - (\Delta v) R T$$

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

Per tant: $Q_v = Q_p - (\Delta v) R T$

[0,3 punts]

Reacció: $2 \text{CaO}(s) + 2 \text{SO}_2(g) + \text{O}_2(g) \rightarrow 2 \text{CaSO}_4(s)$

$$\Delta v = 0 - (2 + 1) = -3 \text{ (negatiu!)}$$

[0,1 punts]

Dades que tenim:

$$Q_p = \Delta H^\circ (\text{reacció}) = -1002,4 \text{ kJ}$$

$$R = 8,31 \text{ J / (K mol)} = 8,31 \times 10^{-3} \text{ kJ / (K mol)} \text{ (passat a kJ)}$$

$$T = 298 \text{ K}$$

Substituïm les dades en l'equació: $Q_v = Q_p - (\Delta v) R T$

$$Q_v = -1002,4 - [(-3) (8,31 \times 10^{-3}) (298)]$$

$$Q_v = -995,0 \text{ kJ} \Rightarrow \text{S'alliberen } 995,0 \text{ kJ.}$$

Com que $995,0 < 1002,4$, s'alliberarà menys quantitat de calor a volum constant.

[0,4 punts]

També podrien fer el raonament **qualitativament**. Q_p és negatiu i $-(\Delta v)RT$ és positiu. Per tant, Q_v és menys negatiu que Q_p i, per tant, s'allibera menys calor a volum constant.

Pregunta 5a

L'espontaneïtat en condicions estàndard depèn de l'energia lliure de la reacció, ΔG° :

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

Reacció: $\text{CH}_3\text{COOH}(\text{l}) \rightarrow \text{CH}_4(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g}) \quad \Delta H^\circ (\text{a } 298 \text{ K}) = 18,10 \text{ kJ}$

Calculem la variació d'entropia de la reacció en condicions estàndard:

$$\begin{aligned} \Delta S^\circ_{\text{reacció}} &= (\sum n_p S^\circ_{\text{productes}}) - (\sum n_r S^\circ_{\text{reactius}}) \\ \Delta S^\circ_{\text{reacció}} &= [(S^\circ_{\text{metà}}) + (S^\circ_{\text{diòxid de carboni}})] - [S^\circ_{\text{àcid acètic}}] \end{aligned} \quad [0,1 \text{ punts}]$$

$$\begin{aligned} \Delta S^\circ_{\text{reacció}} &= [187,9 + 213,7] - [159,8] \\ \Delta S^\circ_{\text{reacció}} &= 241,8 \text{ J K}^{-1} \end{aligned} \quad [0,2 \text{ punts}]$$

Homogeneïtzem les unitats, passant tot a J o kJ, i calculem de la variació d'energia lliure:

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ_{\text{reacció}} &= 18,10 \text{ kJ} = 18100 \text{ J} \\ \Delta S^\circ_{\text{reacció}} &= 241,8 \text{ J K}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta G^\circ &= \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ = (18100) - (298) (241,8) \\ \Delta G^\circ &= -53956 \text{ J} = -54,0 \text{ kJ} \end{aligned} \quad [0,3 \text{ punts}]$$

$$\Delta G^\circ < 0 \Rightarrow \text{La reacció és espontània.} \quad [0,2 \text{ punts}]$$

- Si no homogeneïtzem les unitats d'entalpia i entropia, passant-ho tot a J o a kJ, es penalitza 0,3 punts.

Pregunta 5b

En l'eix abscisses d'un espectre de masses **es representa la relació massa/càrrega (m/z)** **[0,2 punts]**

- *Si indiquen "massa" en lloc del quocient "massa/càrrega" es penalitza 0,1 punts.*

Calculem les masses molars o pesos moleculars del tres compostos que intervenen en la reacció:

$$P_m (\text{àcid acètic}) = 60$$

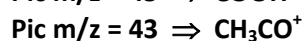
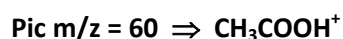
$$P_m (\text{metà}) = 16$$

$$P_m (\text{diòxid de carboni}) = 44$$

Els pics d'un espectre de masses s'interpreten en base a la formació de fragments de la molècula, normalment amb càrrega positiva unitària (+1).

El pic que té una relació m/z més alta, en l'espectre de masses de la figura, té un valor m/z = 60. El podem interpretar com el pic molecular de la substància en qüestió. Com que aquest valor és igual a 60, es tracta de l'**àcid acètic**. **[0,3 punts]**

Si tenim en compte la fórmula de la molècula CH₃COOH, i les masses de cada àtom, la massa dels següents ions es correspon als tres pics de més intensitat observats en l'espectre de masses:

**[0,5 punts]**

- *Si no indiquen que aquests "fragments" són ions amb càrrega positiva (X⁺) es penalitza 0,1 punts.*

Pregunta 6a

L'equació de velocitat d'una reacció ens indica la relació entre la velocitat i les concentracions de cada reactiu a mesura que avança la reacció:

$$\text{Equació de velocitat: } v = k [A]^m [B]^n \quad [0,2 \text{ punts}]$$

on: k és la constant de velocitat.
 m i n són els ordres de reacció respecte dels reactius A i B, respectivament.

Amb les dades de l'exercici sabem que $m = 1$ i $n = 0$

$$v = k [A]^1 [B]^0 \Rightarrow v = k [A] \quad [0,2 \text{ punts}]$$

Càlcul de la constant de velocitat

Dades: $[A]_0 = 1,6 \times 10^{-2} \text{ M}$
 $[B]_0 = 4,4 \times 10^{-2} \text{ M}$
 $v_0 = 4,1 \times 10^{-4} \text{ M s}^{-1}$

De l'equació de velocitat deduïm que:

$$k = v / [A] \quad \Rightarrow \quad k = 4,1 \times 10^{-4} / 1,6 \times 10^{-2}$$
$$\Rightarrow k = 2,56 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1} \quad [0,3 \text{ punts}]$$

- *Si no indiquen unitats (o són errònies) es penalitza 0,15 punts.*
- *Considerem correcte el valor que trobi de la constant si l'alumne utilitza l'equació de velocitat que hagi escrit a l'apartat anterior, encara que sigui errònia (per qüestions de coherència).*

A mesura que avança la reacció, $[A]$ disminueix (és un reactiu) i, segons l'equació de velocitat, la velocitat disminueix també.

Per tant, quan hagin transcorregut uns minuts d'haver començat la reacció, la velocitat de la reacció haurà disminuït. [0,3 punts]

- *És correcte, també, si ho justifiquen a partir d'un altre model cinètic (per qüestions de coherència).*

Pregunta 6b

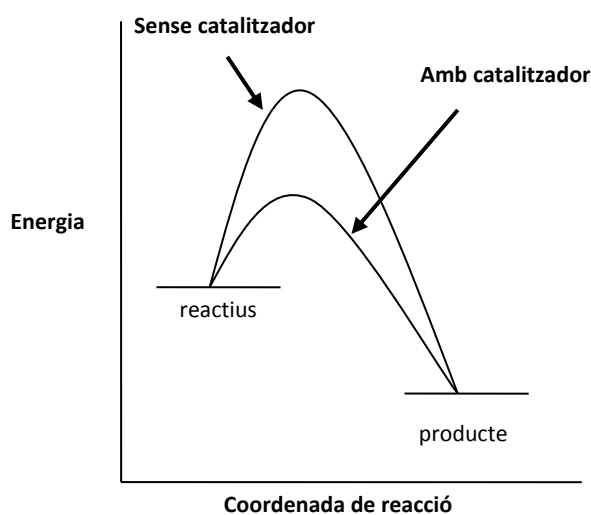
Un **catalitzador** és una substància que posem al recipient reaccional, que **no es consumeix**, però que **augmenta la velocitat de la reacció**. [0,3 punts]

Segons el model de l'estat de transició, una reacció per passar de reactius a productes passa per un estat de transició de més energia que els reactius i els productes. La diferència d'energies entre l'estat de transició i els reactius s'anomena **energia d'activació**. El catalitzador **proporciona un mecanisme alternatiu a la reacció: passa per un altre estat de transició que fa que la reacció tingui una energia d'activació més petita i, per tant, la reacció serà més ràpida (i.e. velocitat més alta)**.

[0,7 punts]

Opcional

En el gràfic l'energia de reactiu pot ser més gran o més petita que la de productes.



Pregunta 7a

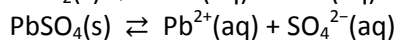
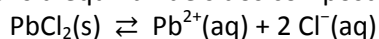
Calculem les concentracions de clorur i de sulfat a l'aigua del riu Llobregat, en M:

$$[\text{Cl}^-] = (298 \text{ mg Cl}^- / \text{L}) (1 \text{ g Cl}^- / 1000 \text{ mg Cl}^-) (1 \text{ mol Cl}^- / 35,5 \text{ g}) = 8,394 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$[\text{SO}_4^{2-}] = (207 \text{ mg SO}_4^{2-} / \text{L}) (1 \text{ g SO}_4^{2-} / 1000 \text{ mg SO}_4^{2-}) (1 \text{ mol SO}_4^{2-} / 96 \text{ g SO}_4^{2-}) = 2,156 \times 10^{-3} \text{ M}$$

[0,1 punts]

Reaccions d'equilibri dels dos compostos insolubles:



[0,2 punts]

Plantegem la constant de producte de solubilitat:

$$K_{ps} (\text{PbCl}_2) = [\text{Pb}^{2+}] [\text{Cl}^-]^2$$

$$K_{ps} (\text{PbSO}_4) = [\text{Pb}^{2+}] [\text{SO}_4^{2-}]$$

[0,2 punts]

Calculem la concentració de Pb^{2+} necessària perquè comenci a precipitar cada sal:

$$\text{PbCl}_2 \Rightarrow [\text{Pb}^{2+}] = K_{ps} (\text{PbCl}_2) / [\text{Cl}^-]^2 \Rightarrow [\text{Pb}^{2+}] = 1,6 \times 10^{-5} / (8,394 \times 10^{-3})^2 = 0,227 \text{ M}$$

$$\text{PbSO}_4 \Rightarrow [\text{Pb}^{2+}] = K_{ps} (\text{PbSO}_4) / [\text{SO}_4^{2-}] \Rightarrow [\text{Pb}^{2+}] = 1,6 \times 10^{-8} / 2,156 \times 10^{-3} = 7,42 \times 10^{-6} \text{ M}$$

[0,3 punts]

El precipitat blanquinós és el PbSO_4 ja que necessitem menys concentració de Pb^{2+} perquè comenci a precipitar aquesta substància.

[0,2 punts]

Pregunta 7b

Formulació: Hidròxid de calci: Ca(OH)_2

[– 0,5 punts si no formulen bé]

Plantegem l'equilibri de solubilitat de l'hidròxid de calci:



Escriuim la constant de producte de solubilitat:

$$K_{ps} = [\text{Ca}^{2+}] [\text{OH}^{-}]^2 \quad [0,2 \text{ punts}]$$

Calculem la concentració d'ions hidròxid a partir del pH:

$$\begin{aligned} \text{pH} &= -\log [\text{H}_3\text{O}^{+}] \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^{+}] = 10^{-\text{pH}} \\ \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^{+}] &= 10^{-12,6} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^{+}] = 2,51 \times 10^{-13} \text{ M} \end{aligned} \quad [0,1 \text{ punts}]$$

A partir de la constant d'ionització de l'aigua (K_w) tenim:

$$\begin{aligned} K_w &= [\text{H}_3\text{O}^{+}] [\text{OH}^{-}] \Rightarrow [\text{OH}^{-}] = K_w / [\text{H}_3\text{O}^{+}] \\ \Rightarrow [\text{OH}^{-}] &= 1,00 \times 10^{-14} / 2,51 \times 10^{-13} \\ \Rightarrow [\text{OH}^{-}] &= 3,98 \times 10^{-2} \text{ M} \end{aligned} \quad [0,2 \text{ punts}]$$

- És correcte si ho calculen a partir del pOH ($\text{pOH} = 14 - \text{pH}$).

Calculem la concentració de calci a l'aigua del riu Llobregat, en M:

$$\begin{aligned} [\text{Ca}^{2+}] &= (128 \text{ mg Ca}^{2+} / 1 \text{ L}) (1 \text{ g Ca}^{2+} / 1000 \text{ mg Ca}^{2+}) (1 \text{ mol Ca}^{2+} / 40,0 \text{ g}) = \\ &= 3,2 \times 10^{-3} \text{ M} \end{aligned} \quad [0,1 \text{ punts}]$$

Calculem la constant de producte de solubilitat de l'hidròxid de calci:

$$\begin{aligned} K_{ps} &= [\text{Ca}^{2+}] [\text{OH}^{-}]^2 = (3,2 \times 10^{-3}) (3,98 \times 10^{-2})^2 \\ K_{ps} &= 5,07 \times 10^{-6} \end{aligned} \quad [0,2 \text{ punts}]$$

- Si indiquen la K_{ps} amb unitats es penalitza 0,1 punts.