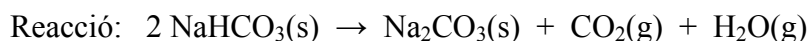


SÈRIE 2

L'alumne ha de respondre 5 preguntes. Obligatòriament ha de respondre la 1, 2 i 3 i 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).

Un error en la formulació es penalitza amb 0,5 punts en aquella subpregunta, com s'explicita en la pauta. En cap cas una subpregunta pot tenir una puntuació "negativa".

Pregunta 1a

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

$$\Delta H^\circ_{\text{reacció}} = [(1 \times \Delta H^\circ_{\text{f, carbonat de sodi}}) + (1 \times \Delta H^\circ_{\text{f, diòxid de carboni}}) + (1 \times \Delta H^\circ_{\text{f, aigua}})] - [(2 \times \Delta H^\circ_{\text{f, hidrogencarbonat de sodi}})]$$

$$\Delta H^\circ_{\text{reacció}} = [(1 \times (-1131,0)) + (1 \times (-393,5)) + (1 \times -241,8)] - [(2 \times (-947,7))]$$

$$\Delta H^\circ_{\text{reacció}} = + 129,1 \text{ kJ} \quad [0,3 \text{ p}]$$

A pressió constant $\Rightarrow q_p = \Delta H^\circ_{\text{reacció}}$
(on q_p és la calor a pressió constant) [0,2 p]

$$q_p = 129,1 \text{ kJ} > 0 \Rightarrow \text{la reacció absorbeix calor} \quad [0,3 \text{ p}]$$

Pregunta 1b

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

Reacció: $2 \text{NaHCO}_3(\text{s}) \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$

$$\Delta v = (0 + 1 + 1) - (0) = 2 \quad (\text{positiu !}) \quad [0,2 p]$$

Raonament per decidir si q_v (calor a volum constant) és més gran o més petita que q_p (calor a pressió constant):

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

$$\Rightarrow q_p > 0 \quad (\text{la reacció, a pressió constant, absorbeix calor})$$

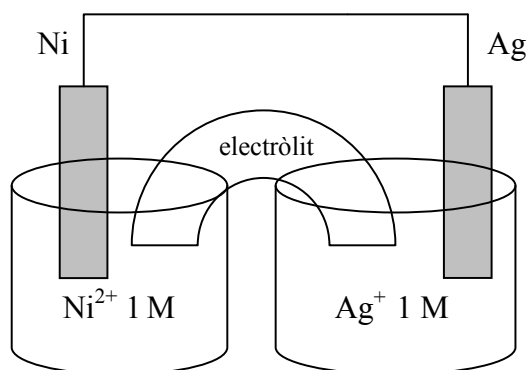
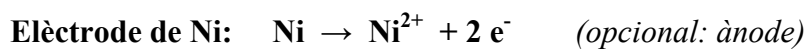
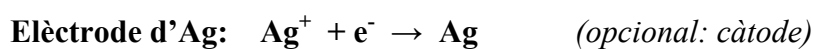
$$\Rightarrow -2 R T < 0 \quad (\text{els valors d'R i T sempre són positius})$$

$$\text{Per tant: } q_v < q_p$$

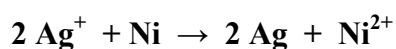
La calor absorbida per la reacció és més petita a volum constant que a pressió constant. [0,3 p]

Pregunta 2aReactius i materials necessaris (a part de la làmina de Ni i d'Ag)**[0,3 p]**

- Solució de Ni^{2+} 1 M
- Solució d' Ag^+ 1 M
- Solució aquosa d'un electròlit (sal soluble) –per al pont salí–
- Dos vasos de precipitats
- Fil conductor
- Tub que connecta els dos vasos – per introduir-hi el pont salí–

Esquema de la pila (dibuix):**[0,3 p]**Semireaccions:**[0,2 p]**Reacció global:**[0,2 p]**

Sumem les dues semireaccions, però multiplicant per dos la del càtode per igualar el nombre d'electrons intercanviats.



Pregunta 2b

Calculem el potencial de la pila formada pels elèctrodes Ag i Ni:

$$E^{\circ} = E^{\circ}_{\text{càtode}} - E^{\circ}_{\text{ànode}}$$
$$E^{\circ} = E^{\circ}(\text{Ag}^+/\text{Ag}) - E^{\circ}(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni})$$

$$E^{\circ} = (0,80) - (-0,23) = 1,03 \text{ V} \quad [0,3 \text{ p}]$$

El potencial de la pila és 1,03 V; aquest valor és inferior al potencial necessari perquè el LED emeti llum (el valor mínim és 1,4 V). [0,2 p]

Amb els valors de la taula, veiem que podríem canviar algun dels dos elèctrodes per un de Pb o de Zn.

⇒ **Per aconseguir el màxim potencial de la pila cal canviar l'elèctrode de Ni pel de Zn [0,2 p]**

Justificació. El potencial d'aquesta pila seria:

$$E^{\circ} = E^{\circ}_{\text{càtode}} - E^{\circ}_{\text{ànode}}$$
$$E^{\circ} = E^{\circ}(\text{Ag}^+/\text{Ag}) - E^{\circ}(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$$

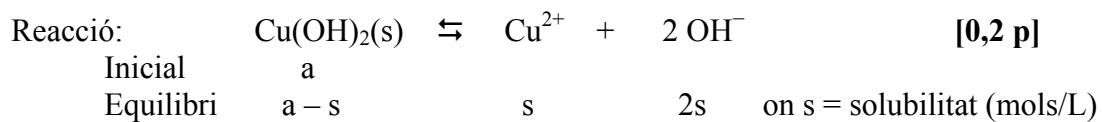
$$E^{\circ} = (0,80) - (-0,76) = 1,56 \text{ V}$$

El potencial de la pila és 1,56 V; aquest valor és superior al potencial necessari perquè el LED emeti llum (el valor mínim és 1,4 V). El LED emet llum. [0,3 p]

Pregunta 3a

Formulació: hidròxid de coure(II) Cu(OH)_2

[- 0,5 p si no formulen bé]



Expressió de la constant de solubilitat:

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

Introduïm la solubilitat a l'expressió anterior:

$$K_{ps} = (s) \cdot (2s)^2 = 4s^3 \quad [0,3 \text{ p}]$$

$$s = (K_{ps} / 4)^{1/3}$$

$$s = (2,2 \times 10^{-20} / 4)^{1/3}$$

$$\Rightarrow \text{s (solubilitat)} = 1,77 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L} \quad [0,3 \text{ p}]$$

Pregunta 3bCàlcul de la concentració d'OH⁻

$$\text{pH} = 7,4$$

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

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-7,4} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 3,98 \times 10^{-8} \text{ M} \quad \text{[0,1 p]}$$

$$\text{Ionització de l'aigua: } K_w = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 1,0 \cdot 10^{-14}$$

$$[\text{OH}^-] = 1,0 \cdot 10^{-14} / 3,98 \times 10^{-8}$$

$$[\text{OH}^-] = 2,51 \times 10^{-7} \text{ M} \quad \text{[0,2 p]}$$

- És correcte si calculen el pOH amb l'equació $\text{pH} + \text{pOH} = 14$, i després la concentració d'hidròxid ($[\text{OH}^-] = 10^{-\text{pOH}}$).

Càlcul de la concentració màxima de Cu²⁺ per evitar-ne la precipitació com a hidròxid de coure(II)

$$K_{\text{ps}} = [\text{Cu}^{2+}] [\text{OH}^-]^2$$

$$[\text{Cu}^{2+}] = K_{\text{ps}} / [\text{OH}^-]^2$$

$$[\text{Cu}^{2+}] = 2,2 \times 10^{-20} / (2,51 \times 10^{-7})^2$$

$$\Rightarrow [\text{Cu}^{2+}] = 3,49 \times 10^{-7} \text{ M} \quad \text{[0,7 p]}$$

Pregunta 4a

L'ordre de reacció respecte al NO_2 és 1, i l'ordre de reacció respecte a l' O_3 és també 1. Això vol dir que l'equació de velocitat serà:

$$v = k [\text{NO}_2] \cdot [\text{O}_3] \quad [0,3 \text{ p}]$$

La velocitat d'una reacció ens indica com varia la concentració d'un reactiu o un producte amb el temps. Per tant les unitats de la velocitat serien:

$$v = \Delta c / \Delta t$$

$$v: (\text{mol} / \text{L}) / \text{s}$$

$$\text{velocitat (v): } \text{mol L}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad (\text{o mol} / \text{L s, o M} / \text{s, o M s}^{-1}) \quad [0,3 \text{ p}]$$

Per deduir les unitats de la constant de velocitat, k , cal tenir en compte les unitats de la velocitat, de les concentracions i els ordres parcials de reacció:

$$\begin{aligned} \text{Concentracions: } & \text{mol L}^{-1} \\ \text{velocitat (v): } & \text{mol L}^{-1} \text{ s}^{-1} \end{aligned}$$

$$v = k [\text{NO}_2] \cdot [\text{O}_3]$$

$$k = v / [\text{NO}_2] \cdot [\text{O}_3]$$

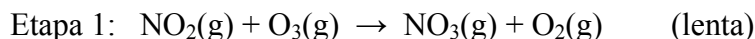
$$\Rightarrow k: (\text{mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}) / [(\text{mol L}^{-1}) \times (\text{mol L}^{-1})]$$

$$\text{Les unitats de la constant de velocitat (k) són: } \text{mol}^{-1} \text{ L s}^{-1} \quad [0,4 \text{ p}]$$

Pregunta 4b

Justificació que el mecanisme proposat concorda amb els estudis cinètics [0,4 p]

La velocitat d'una reacció depèn de l'etapa més lenta. En aquest cas és l'etapa 1:



En ser una etapa elemental, els ordres de reacció coincideixen amb els coeficients estequiomètrics:

velocitat etapa 1 = velocitat de la reacció global: $v = k [\text{NO}_2] \cdot [\text{O}_3]$

L'etapa 1 (etapa lenta) ens diu que la reacció és d'ordre 1 respecte al NO_2 i també d'ordre 1 respecte a l' O_3 , i això concorda amb els estudis cinètics.

Segons el model cinètic de col·lisions, la velocitat d'una reacció és proporcional al nombre de xocs entre les molècules de reactius per unitat de volum i temps.

Raonament de quina etapa té un valor més alt d'energia d'activació [0,3 p]

L'energia d'activació és l'energia cinètica mínima que cal que assoleixin les molècules de reactius per reaccionar quan xoquen: com més alta sigui més baixa serà la velocitat de la reacció.

L'etapa 1 és la més lenta (velocitat més petita) \Rightarrow Té un valor més alt de l'energia d'activació.

Raonament de la influència de la temperatura en la velocitat de la reacció [0,3 p]

Com més alta sigui la temperatura, més alta serà l'energia cinètica de les molècules. Això donarà lloc a més xocs (i més efectius) entre els reactius NO_2 i O_3 i, per tant, més alta serà la velocitat de la reacció.

Pregunta 5a**Formulació:** àcid propanoic: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$

[- 0,5 p si no formulen bé]

Absorció de radiació infraroja

[0,3 p]

Quan una molècula absorbeix radiació infraroja (IR) es produeixen **canvis d'energia vibracional** de la molècula (canvis en la **vibració dels enllaços** de la molècula). L'energia d'aquest tipus de radiació és capaç de provocar un salt des del nivell fonamental d'energia vibracional a un nivell excitat.

Quina informació aporta l'espectroscòpia infraroja

[0,2 p]

Ens aporta informació dels tipus d'enllaços que hi ha en una molècula.

Identificació del compost de cada ampolla

[0,5 p]

Opcional: formulació i llistat de tots els tipus d'enllaços

⇒ etanoat d'etil: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_3$
Tenim enllaços C-C, C-H, C-O i C=O

⇒ àcid propanoic: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$
Tenim enllaços C-C, C-H, C=O, C-O i O-H.

La diferenciació entre l'èster (etanoat d'etil) i l'àcid carboxílic (àcid propanoic) està en l'enllaç O-H que té l'àcid.

De l'espectre IR de l'ampolla A es dedueix que tenim un enllaç O-H pel pic que surt cap a $3\ 500\ \text{cm}^{-1}$ i que no observem en l'espectre de l'ampolla B. L'ampolla A, per tant, conté l'àcid.

A part, en l'espectre de l'ampolla A s'observen els pics dels altres enllaços, com per exemple el del C=O ($1\ 750\ \text{cm}^{-1}$) el del C-O ($1\ 200\ \text{cm}^{-1}$).

⇒ **AMPOLLA A: àcid propanoic**

⇒ **AMPOLLA B: etanoat d'etil**

- És correcte si la identificació dels compostos de cada ampolla es fa només pel pic de l'enllaç O-H de l'àcid propanoic.

Pregunta 5b

Què li passa a una molècula quan se la sotmet a l'espectrometria de masses? [0,4 p]

La molècula es fragmenta formant diversos ions positius (normalment amb càrrega +1).

Opcional: a vegades un dels ions és l'ió molecular (M^+)

Què detectem en un espectre de masses? [0,4 p]

Detectem un conjunt d'ions amb una determinada relació massa / càrrega (m/z) que provenen de la **fragmentació** de la molècula original.

Quina informació ens aporta l'espectre de masses? [0,2 p]

L'estudi dels ions que apareixen en l'espectre de masses permet:

(n'hi ha prou amb UNA de les dues respostes)

- Determinar **quina molècula tenim** en la nostra mostra.
- Determinar **el pes molecular** de la molècula.

Pregunta 6a

Reacció: $\text{C}_{10}\text{H}_8(\text{s}) \rightleftharpoons \text{C}_{10}\text{H}_8(\text{g})$ K_c (a 298 K) = $4,29 \times 10^{-6}$

Expressió de la K_c de l'equilibri heterogeni de sublimació del naftalè:

$$K_c = [\text{C}_{10}\text{H}_8(\text{g})] \quad [0,4 \text{ p}]$$

Càlcul dels mols (o concentració) de naftalè gasós en equilibri [0,3 p]

Massa molecular del naftalè = $(10 \times 12) + (8 \times 1) = 128 \text{ g/mol}$

Mols inicials de naftalè inicials = $0,64 \text{ g naftalè} \times (1 \text{ mol naftalè} / 128 \text{ g naftalè})$

Mols inicials de naftalè inicials = 0,0050

Volum = 20 L

	$\text{C}_{10}\text{H}_8(\text{s})$	\rightleftharpoons	$\text{C}_{10}\text{H}_8(\text{g})$
Inicial	0,0050	--	
Equilibri	$0,0050 - x$		x

$$K_c = 4,29 \times 10^{-6} = (x / 20)$$

$$\Rightarrow x = 4,29 \times 10^{-6} \times 20$$

$$\Rightarrow x = 8,58 \times 10^{-5} \text{ mols de naftalè gasós en equilibri}$$

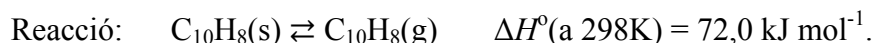
- *L'alumne pot calcular la concentració de naftalè gasós en equilibri en lloc del nombre de mols. Això és totalment correcte.*

Càlcul del percentatge de naftalè sublimat en equilibri: [0,3 p]

% de naftalè sublimat = [(mols naftalè gasosos en equilibri) / (mols naftalè inicials)] x 100

$$\% \text{ de naftalè sublimat} = (8,58 \times 10^{-5} / 0,0050) \times 100$$

$$\% \text{ de naftalè sublimat} = 1,716$$

Pregunta 6b

El signe de la **variació d'entropia serà positiva**, ja que el desordre en els productes és superior al dels reactius, perquè el nombre de molècules de gas és major en els productes (1 molècula) que en els reactius (cap molècula).

\uparrow molècules de gasos $\Rightarrow \uparrow$ desordre $\Rightarrow S^\circ \uparrow$

$S^\circ(\text{productes}) > S^\circ(\text{reactius})$

$\Delta S^\circ = S^\circ(\text{productes}) - S^\circ(\text{reactius}) > 0$

$$\Delta S^\circ > 0 \quad [0,5\text{ p}]$$

- *Si no fan cap raonament la puntuació d'aquest apartat serà nul·la (0 p).*

Per determinar l'espontaneïtat d'una reacció, a p i T constant, es mesura la variació d'energia lliure (ΔG°), que es calcula:

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

Si $\Delta G^\circ < 0 \Rightarrow$ **reacció espontània** [0,1 p]

En la reacció de sublimació del naftalè tenim:

$$\Delta H^\circ > 0$$

$$\Delta S^\circ > 0$$

En l'equació $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$, el primer terme (ΔH°) és positiu i el segon ($-T\Delta S^\circ$) és negatiu, ja que la temperatura en Kelvin sempre és positiva. Perquè la variació d'energia lliure sigui negativa (**reacció espontània**) cal que el segon terme sigui alt i, per tant, la **temperatura ha de ser alta**.

\Rightarrow **L'espontaneïtat del procés de sublimació s'afavoreix a temperatures altes.**
[0,2 p]

Pregunta 7aReacció de dissociació del NaClO**[0,1 p]**Justificació de quin ió té hidròlisi**[0,2 p]**

Dels dos ions, només tindrà hidròlisi l'ió ClO^- , ja que aquest ió actua de base feble i amb aigua capta un ió H^+ i forma un àcid feble (HClO). El Na^+ no té hidròlisi ja que hauria de formar una base forta (NaOH) que mai es forma en aigua.

- *Si no ho justifiquen la puntuació és nul·la (0 p).*

Reacció d'hydròlisi**[0,1 p]**pH del lleixiu (solució de ClO^-)

Dades:

$$[\text{NaClO}] = 5\% \text{ en massa}$$

$$\text{Densitat de la solució de NaClO al 5\%} = 1,00 \text{ g/mL}$$

$$\text{Massa molecular (NaClO)} = 74,5 \text{ g/mol}$$

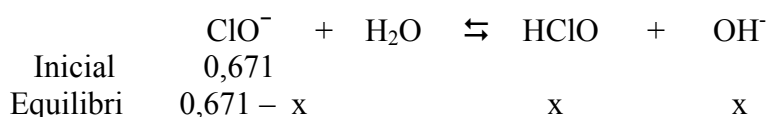
Calculem la concentració inicial de NaClO (o de ClO^-) en mols/L:

$$[\text{NaClO}]_0 = (5 \text{ g NaClO} / 100 \text{ g solució}) \times (1 \text{ mol NaClO} / 74,5 \text{ g NaClO}) \times (1 \text{ g solució} / 1 \text{ mL solució}) \times (1000 \text{ mL solució} / 1 \text{ L solució})$$

$$\Rightarrow [\text{NaClO}]_0 = [\text{ClO}^-]_0 = 0,671 \text{ M}$$

[0,1 p]

Reacció d'equilibri àcid – base de l'ió ClO^- (suposem 1 L de solució):



$$K_b = [\text{HClO}] \cdot [\text{OH}^-] / [\text{ClO}^-]$$

[0,2 p]

$$3,3 \times 10^{-7} = [(x) \cdot (x)] / (0,671 - x) \quad (\text{Equació 1})$$

Suposant que $0,671 - x \approx 0,671$

$$\begin{aligned}\Rightarrow 3,3 \times 10^{-7} &= x^2 / 0,671 \\ x &= (3,3 \times 10^{-7} \times 0,671)^{1/2} \\ x &= 4,706 \times 10^{-4} \\ x &= [\text{OH}^-] = 4,706 \times 10^{-4} \text{ M}\end{aligned}$$

[0,1 p]

Ionització de l'aigua: $K_w = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 1,0 \cdot 10^{-14}$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,0 \cdot 10^{-14} / 4,706 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 2,125 \times 10^{-11} \text{ M}$$

$$\Rightarrow \text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log (2,125 \times 10^{-11})$$

$$\Rightarrow \text{pH} = 10,7$$

[0,2 p]

- *Si l'equació 1 es resol sense cap aproximació s'arriba a una equació de segon grau que dona aproximadament la mateixa solució.*

Pregunta 7bConcepte de solució amortidora**[0,4 p]**

Una solució amortidora de pH és aquella que en afegir-hi petites quantitats d'un àcid o d'una base (fort o feble), el pH es manté pràcticament constant (o varia molt poc).

El lleixiu pot actuar de solució amortidora?

Per tenir una solució amortidora cal tenir a la solució una barreja d'un àcid feble i la seva base conjugada en concentracions iguals o semblants. Això ens permetrà neutralitzar, i mantenir el pH, si hi adicionem petites quantitats d'un àcid o d'una base. **[0,3 p]**

Justificació en el cas del lleixiu:

El lleixiu no ho compleix, ja que en equilibri hi ha una alta concentració de base feble (OCl⁻) i una petita concentració de l'àcid feble conjugat (HClO), que prové de la reacció d'equilibri d'hidròlisi (K_b molt petita).

⇒ **El lleixiu no pot actuar de solució amortidora de pH.** **[0,3 p]**