



Sèrie 2

L'alumne ha de respondre 4 preguntes de les 7 proposades.

Cada pregunta (qüestió) consta de dos apartats (a i b) que valen sempre 1,25 punts.

Com a norma general, tingueu en compte que un error no s'ha de penalitzar dues vegades. Si un càlcul 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 penalitza 0,5 punts en aquell apartat, com s'explicita en la pauta. En cap cas un apartat pot tenir una puntuació "negativa".

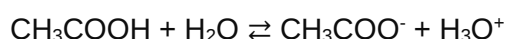


Pregunta 1a

Formulació. Àcid acètic: CH_3COOH

[– 0,5 p si no formulen bé]

Reacció de l'àcid acètic amb l'aigua



[0,2 p]

Justificar si un vinagre de vi pot tenir un $\text{pH} = 3,0$

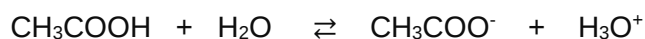
Dada. Concentració àcid acètic (vinagre de vi) $\geq 60 \text{ g/L}$

- Calculem el pH per a una concentració d'àcid acètic de 60 g/L

$$M(\text{àcid acètic}) = (2 \times 12,0) + (2 \times 16,0) + (4 \times 1,0) = 60 \text{ g/mol}$$

$$C = 60 \text{ g àcid acètic} / \text{L} \times (1 \text{ mol àcid acètic} / 60 \text{ g àcid acètic}) = 1 \text{ mol/L}$$

Reacció de CH_3COOH en aigua (volum 1 litre)



mols inicial 1

mols equilibri $1 - x$ x x

$$K_a = [\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] / [\text{CH}_3\text{COOH}]$$

[0,3 p]

$$1,78 \times 10^{-5} = [(x) \cdot (x)] / [1 - x]$$

$$1,78 \times 10^{-5} = x^2 / (1 - x)$$

$$\text{Si considerem: } 1 - x \approx 1 \Rightarrow 1,78 \times 10^{-5} = x^2 / (1)$$

$$x = (1,78 \times 10^{-5} \times 1)^{1/2} = 0,004219 \text{ mols}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = x = 0,004219 \text{ mol} / 1 \text{ L} = 0,004219 \text{ M}$$

[0,3 p]

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

$$\text{pH} = -\log 0,004219 \Rightarrow \text{pH} = 2,4$$

[0,2 p]

- Es considerarà correcte si l'alumne no fa l'aproximació $1 - x \approx 1$. S'obté una equació de segon grau, i la solució és la mateixa: $\text{pH} = 2,4$.



- Raonem quin és l'interval de pH d'un vinagre de vi

Si el vinagre de vi té una concentració d'àcid acètic superior a 60 g/L, la concentració en equilibri d'ions H_3O^+ serà superior a la calculada anteriorment, i el pH inferior.

$\Rightarrow$ El pH d'un vinagre de vi ha de ser $\leq 2,4$

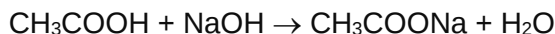
Un vinagre de vi no pot tenir un pH = 3,0

[0,25p]



Pregunta 1b

Reacció de valoració



[0,3 p]



Justificar si el vinagre de poma compleix la normativa legal

- Calculem la concentració d'àcid acètic del vinagre de poma

Dades:

$$V (\text{vinagre}) = 5,0 \text{ mL} = 0,005 \text{ L}$$

$$C (\text{NaOH}) = 0,100 \text{ M}$$

$$V (\text{gastat de NaOH}) = 43,3 \text{ mL} = 0,0433 \text{ L}$$

$$M (\text{àcid acètic}) = 60 \text{ g/mol} \quad (\text{apartat a})$$

$$0,0433 \text{ L NaOH} \times (0,100 \text{ mol NaOH} / \text{L NaOH}) \times (1 \text{ mol CH}_3\text{COOH} / 1 \text{ mol NaOH}) =$$

$$= 0,00433 \text{ mol CH}_3\text{COOH}$$

$$C (\text{àcid acètic}) = 0,00433 \text{ mol acètic} / 0,005 \text{ L vinagre}$$

$$\mathbf{C (\text{àcid acètic}) = 0,866 \text{ mol/L}}$$

[0,5 p]

- Poden emprar la fórmula: $V_a C_a = V_b C_b$ (vàlida quan l'estequiometria és 1 a 1).
- Si no esmenten que la fórmula anterior és vàlida quan l'estequiometria és 1 a 1, es penalitza 0,1 p.

$$0,866 \text{ mol CH}_3\text{COOH} / \text{L} \times (60 \text{ g CH}_3\text{COOH} / 1 \text{ mol CH}_3\text{COOH}) = 51,96 \text{ g/L}$$

$$\mathbf{C (\text{àcid acètic}) = 51,96 \text{ g/L}}$$

[0,2 p]

- Raonem si el vinagre de poma compleix la normativa

Dada de la normativa legal: vinagre de poma (altres vinagres) $\Rightarrow C (\text{àcid acètic}) \geq 50 \text{ g/L}$

$$\text{Si comparem: } 51,96 \text{ g/L} > 50 \text{ g/L}$$

$\Rightarrow$ **el vinagre de poma compleix la normativa legal**

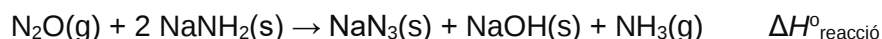
[0,25 p]



Pregunta 2a

Calcular l'entalpia estàndard de formació de NaN_3

- Calculem l'entalpia estàndard de la reacció



A pressió constant $\Rightarrow q_p = \Delta H^\circ_{\text{reacció}}$

[0,25 p]

La reacció està igualada amb 2 mol de NaNH_2 :

$$2 \text{ mol NaNH}_2 \times (111,6 \text{ kJ} / 4 \text{ mol NaNH}_2) = 55,8 \text{ kJ}$$

$$\Delta H^\circ_{\text{reacció}} = 55,8 \text{ kJ} \quad (\text{amb la igualació que surt a l'enunciat})$$

[0,3 p]

- Calculem l'entalpia estàndard de formació de l'azida de sodi

$$\Delta H^\circ_{\text{reacció}} = (\sum n_p \Delta H^\circ_{\text{f, productes}}) - (\sum n_r \Delta H^\circ_{\text{f, reactius}})$$

$$(\sum n_p \Delta H^\circ_{\text{f, productes}}) = [(1 \times \Delta H^\circ_{\text{f, azida de sodi}}) + (1 \times \Delta H^\circ_{\text{f, NaOH}}) + (1 \times \Delta H^\circ_{\text{f, amoníac}})]$$

$$(\sum n_r \Delta H^\circ_{\text{f, reactius}}) = [(1 \times \Delta H^\circ_{\text{f, monòxid de dinitrogen}}) + (2 \times \Delta H^\circ_{\text{f, amidur de sodi}})]$$

$$55,8 = [(\Delta H^\circ_{\text{f, azida de sodi}}) + (-425,2) + (-46,1)] - [(82,0) + (2 \times (-123,7))]$$

[0,4 p]

$$\Delta H^\circ_{\text{f, azida de sodi}} = 361,7 \text{ kJ} \quad (\text{o } 361,7 \text{ kJ/mol})$$

[0,3 p]



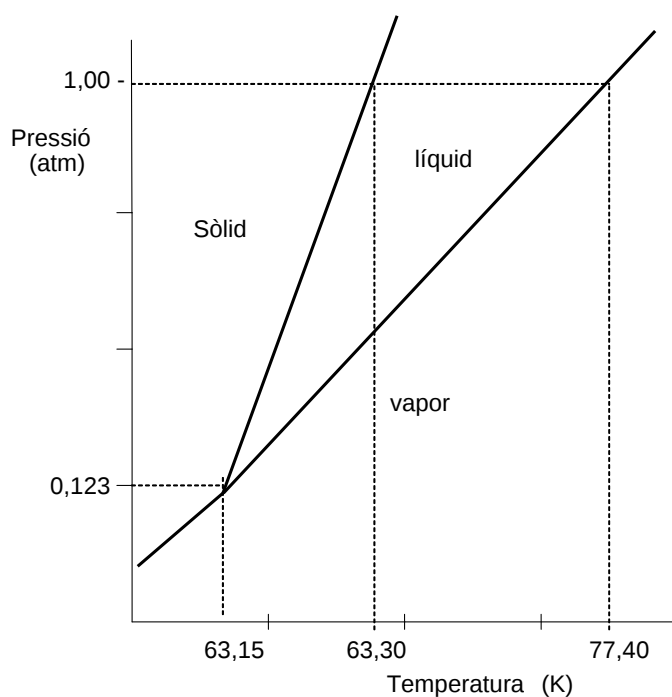
Pregunta 2b

Definició de punt triple

El punt triple correspon a unes condicions de pressió i temperatura en les quals coexisteixen en equilibri les tres fases d'una substància: fase sòlida, fase líquida i fase vapor (o gas).

[0,25 p]

Dibuix, aproximat, del diagrama de fases



- Posar les magnituds i unitats als eixos

[0,2 p]

- Dibuixar les línies d'equilibri de les fases

[0,2 p]

- Indicar en el dibuix els 3 punts experimentals (T, p)

[0,3 p]



Raonar si el nitrogen pot sublimar a $p = 1 \text{ atm}$

[0,3 p]

La sublimació implica que en augmentar la temperatura (a pressió constant) el compost passa directament de sòlid a gas (vapor).

Això només és possible per a pressions inferiors a la del punt triple.

En el cas del nitrogen: només pot sublimar per a $p < 0,123 \text{ atm}$

$\Rightarrow$ el nitrogen no pot sublimar a pressió atmosfèrica



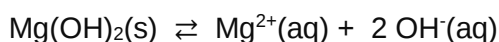
Pregunta 3a

Formulació. Hidròxid de magnesi: $\text{Mg}(\text{OH})_2$

[– 0,5 p si no formulen bé]

Justificar si precipita $\text{Mg}(\text{OH})_2$

Reacció de solubilitat del $\text{Mg}(\text{OH})_2$: (també poden escriure la reacció de precipitació)



El producte de solubilitat de l'hidròxid de magnesi es pot escriure com:

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

[0,25 p]

Perquè precipiti, cal que el valor Q sigui superior a la K_{ps} :

Precipitació $\Rightarrow Q > K_{ps}$

[0,2 p]

- Concentració de Mg^{2+}

$$5,0 \times 10^{-3} \text{ mol MgCl}_2 / \text{L} \times (1 \text{ mol Mg}^{2+} / 1 \text{ mol MgCl}_2) = 5,0 \times 10^{-3} \text{ mol Mg}^{2+} / \text{L}$$

$$[\text{Mg}^{2+}] = 5,0 \times 10^{-3} \text{ M}$$

[0,1 p]

- Concentració de OH^{-}

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

$$\text{Si pH} = 8,3 \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^{+}] = 10^{-8,3} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^{+}] = 5,01 \times 10^{-9} \text{ M}$$

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^{+}] \cdot [\text{OH}^{-}]$$

$$[\text{OH}^{-}] = K_w / [\text{H}_3\text{O}^{+}] \Rightarrow [\text{OH}^{-}] = 1,00 \times 10^{-14} / 5,01 \times 10^{-9}$$

$$[\text{OH}^{-}] = 1,996 \times 10^{-6} \text{ M}$$

[0,3 p]

Es correcte si calculen el pOH ($\text{pH} + \text{pOH} = 14$); i després calculen la concentració d'ions hidròxid ($\text{pOH} = -\log [\text{OH}^{-}]$).

- Càlcul de Q i comparació amb K_{ps}

$$Q = [\text{Mg}^{2+}]_o \cdot [\text{OH}^{-}]_o^2 = (5,0 \times 10^{-3}) \cdot (1,996 \times 10^{-6})^2$$

$$Q = 1,99 \times 10^{-14} [0,2 \text{ p}]$$



Dada: $K_{ps} = 1,10 \times 10^{-12}$

Comparem:

$Q < K_{ps} \Rightarrow$ No precipitarà l'hidròxid de magnesi

[0,2 p]



Pregunta 3b

Puresa de la mostra de MgCl_2

Reacció de valoració: $\text{Cl}^-(\text{aq}) + \text{AgNO}_3(\text{aq}) \rightarrow \text{AgCl}(\text{s}) + \text{NO}_3^-(\text{aq})$

- Calculem els mols de Cl^- (en els 10 mL de mostra valorats)

$$\text{AgNO}_3 \quad V(\text{gastat}) = 8,3 \text{ mL} = 0,0083 \text{ L}$$

$$0,0083 \text{ L} \times (0,1550 \text{ mol / L}) = 1,2865 \times 10^{-3} \text{ mol de AgNO}_3 \text{ gastats}$$

Estequiometria de la reacció de valoració: 1 a 1

mol de AgNO_3 gastats = mol inicials de Cl^-

mol inicials de Cl^- = $1,2865 \times 10^{-3}$ (en els 10 mL)

[0,3p]

- Calculem els mols de Cl^- , en els 100 mL (en tota la mostra)

$$100 \text{ mL} \times (1,2865 \times 10^{-3} \text{ mol Cl}^- / 10 \text{ mL}) = 1,2865 \times 10^{-2} \text{ mol Cl}^-$$

[0,35p]

- Calculem la massa de MgCl_2 que hi ha a la mostra

Massa molecular (clorur de magnesi) = $(1 \times 24,3) + (2 \times 35,5) = 95,3 \text{ g/mol}$

$$\begin{aligned} &1,2865 \times 10^{-2} \text{ mol Cl}^- \times (1 \text{ mol MgCl}_2 / 2 \text{ mol Cl}^-) \times (95,3 \text{ g MgCl}_2 / 1 \text{ mol MgCl}_2) = \\ &= 0,6130 \text{ g MgCl}_2 \end{aligned}$$

[0,3 p]

- Calculem la puresa de la mostra:

Dada: massa mostra = 0,6225 g

$$\text{Puresa} = (\text{massa de MgCl}_2 / \text{massa mostra}) \times 100$$

$$\text{Puresa} = (0,6130 / 0,6255) \times 100$$

Puresa = 98,0 %

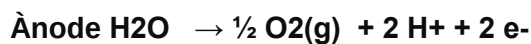
[0,3 p]

- És correcte si fan els càlculs tots seguits emprant factors de conversió.
- És correcte si utilitzen la fórmula: $M \times V = M' \times V'$ (l'estequiometria de la reacció de valoració és 1 a 1)

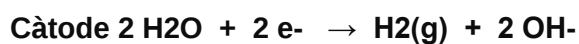


Pregunta 4a

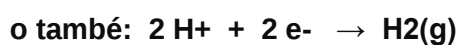
Escriure les semireaccions



[0,2 p]

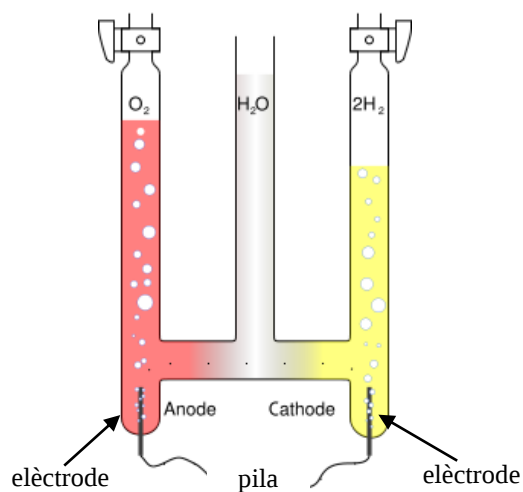
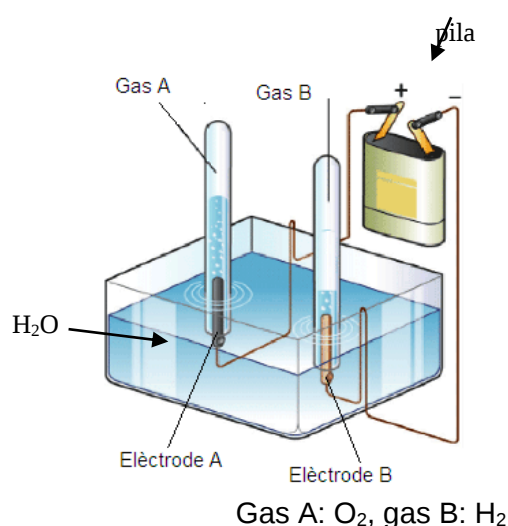


[0,2 p]



Dibuixar l'esquema del muntatge experimental de l'electròlisi

Possibles esquemes del muntatge experimental:



Cal que en el dibuix surti:

- Recipient que conté l'aigua lleugerament acidulada (per exemple, cubeta)
- Dos elèctrodes: càtode i ànode (no cal que indiquin de quin material són)
- Dos recipients que recullen els gasos: H_2 i O_2 (per exemple, tubs d'assaig)
- Pila o font d'alimentació (amb cables que s'uneixen als elèctrodes)

[0,1 p]

[0,2 p]

[0,2 p]

[0,35 p]



Pregunta 4b

Càlcul de la pressió de l'H₂(g)

Reacció (apartat a): $2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2(\text{g}) + 2 \text{OH}^-$ o $2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2(\text{g})$

- Càlcul dels mols d'H₂

Dades.

$$\text{Temps} = 20 \text{ h} \times (3600 \text{ s} / 1 \text{ h}) = 72000 \text{ s}$$

$$\text{Intensitat} = 3 \text{ A} = 3 \text{ C} / \text{s}$$

Reacció. Estequiometria: 1 mol hidrogen necessita 2 mol d'electrons

$$72000 \text{ s} \times (3,0 \text{ C} / \text{s}) \times (1 \text{ mol e}^- / 9,65 \times 10^4 \text{ C}) \times (1 \text{ mol H}_2 / 2 \text{ mol e}^-) = \mathbf{1,11917 \text{ mol H}_2}$$

[0,7 p]

- Ho podem fer per passos i/o emprant fórmules. La puntuació seria:

- Càlcul de la càrrega (en C): 0,2 p
- Càlcul dels mol d'electrons: 0,2 p
- Càlcul dels mol d'H₂: 0,3 p

- Càlcul de la pressió de l'H₂ (gas ideal)

Dades.

$$V = 0,10 \text{ L}$$

$$T = 200 \text{ K}$$

$$pV = nRT \Rightarrow p = (nRT / V) \Rightarrow P = (1,11917 \times 0,082 \times 200) / 0,10$$

$$\mathbf{p = 183,5 \text{ atm}}$$

[0,3 p]

Si no indiquen les unitats (o són errònies) es penalitza 0,1 p.

Justificació de la pressió real amb el model cinèticomolecular dels gasos

[0,25 p]

El model cinèticomolecular dels gasos considera el gas ideal format per partícules puntuals (és a dir, sense volum propi), en constant moviment, que xoquen entre si elàsticament i no exerceixen forces d'interacció entre elles.

La pressió real de l'H₂ es desvia una mica de la pressió calculada com a gas ideal, a causa del fet que **no es poden negligir totalment**:



Proves d'accés a la Universitat 2021, convocatòria ordinària. Criteri de correcció

- **ni el volum ocupat** per les seves molècules,
- **ni les interaccions** entre elles.



Pregunta 5a

Configuracions electròniques

[0,15 p]

S (Z=16) $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^4$

Cl (Z=17) $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^5$

K (Z=19) $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 4s^1$

F (Z=9) $1s^2, 2s^2, 2p^5$

- No és necessari que facin les configuracions de tots els quatre elements. Tan sols les que necessitin, en base als raonaments que faran després.

Comparació de la primera energia d'ionització: Cl i S

[0,6 p]

L'energia d'ionització és l'energia que cal subministrar a un element A en estat gasós per arrencar un electró: $A(g) \rightarrow A^+(g) + 1 e^-$ (E_{i1} , 1a energia d'ionització)

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 i més costarà d'arrencar l'electró. La energia d'ionització serà més alta.

El radi del Cl és més petit que el del S, ja que són elements que tenen l'electró més extern en la mateixa capa $n=3$ (radi similar), però en tenir el Cl un protó i un electró més (té més càrrega), la força d'atracció fa que el seu radi sigui una mica inferior.

$\Rightarrow \text{radi (Cl)} < \text{radi (S)}$

L'energia d'ionització (E_i) serà més gran com més petit sigui el radi.

$\Rightarrow E_{i1} \text{ (Cl)} > E_{i1} \text{ (S)}$

- No és correcte si la justificació del radi o l'energia d'ionització es fa només en base a la posició dels elements a la taula periòdica.



Justificar si el quocient rK / rF és > 1

- El radi d'un catió (A^+) és inferior al de l'àtom (A).

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). La càrrega nuclear és la mateixa, però la càrrega nuclear efectiva del catió és més gran a causa de l'electró de menys que té (menys apantallament). L'electró més extern del catió està més proper al nucli; el radi disminueix.

⇒ **radi $K^+ < \text{radi } K$**

[0,2p]

- El radi d'un anió (A^-), és superior al de l'àtom (A).

Quan l'àtom de fluor (F) agafa un electró es forma l'anió fluorur (F^-) amb igual nombre de protons (9) però un electró més (10). La càrrega nuclear és la mateixa, però la càrrega nuclear efectiva en l'anió és més petita a causa de l'electró addicional (més apantallament). L'electró més extern de l'anió està més allunyat del nucli; el radi augmenta.

⇒ **radi $F^- > \text{radi } F$**

[0,2 p]

- Comparem:

Tenim: radi $K^+ < \text{radi } K$ i radi $F^- > \text{radi } F$

Taula: radi $K^+ = \text{radi } F^-$

⇒ **(radi $K / \text{radi } F$) és superior a 1**

[0,1 p]



Pregunta 5b

Justificar per què el Cl el podem ionitzar si li fem arribar radiació ultraviolada

Dada. Primera energia d'ionització del Cl = 1251 kJ/mol

Hem de comprovar quina radiació pot tenir com a mínim aquesta energia, i així poder ionitzar el clor.

- Primer, cal passar l'energia per mol a energia per àtom (emprant el N_A):

$$1251 \text{ kJ / mol} \times (1000 \text{ J / kJ}) \times (1 \text{ mol} / 6,02 \times 10^{23} \text{ àtom}) = 2,0781 \times 10^{-18} \text{ J / àtom}$$

[0,2 p]

- A partir de l'equació de Planck relacionarem l'energia de la radiació amb la freqüència:

$$E = h \nu$$

$$\nu = E / h \Rightarrow \nu = 2,0781 \times 10^{-18} / 6,63 \times 10^{-34}$$

$$\nu = 3,1344 \times 10^{15} \text{ s}^{-1} \quad (\text{ó } 3,1344 \times 10^{15} \text{ Hz})$$

[0,3 p]

Si no posen unitats (o són errònies) es penalitzarà 0,1 p.

- Calculem la longitud d'ona de la radiació anterior:

$$\lambda = c / \nu$$

$$\Rightarrow \lambda = 3,00 \times 10^8 / 3,1344 \times 10^{15}$$

$$\lambda = 9,57 \times 10^{-8} \text{ m}$$

[0,3 p]

Si no posen unitats (o són errònies) es penalitzarà 0,1 p.

També poden calcular directament la longitud d'ona a partir de l'expressió:

$$E = h \nu = h c / \lambda \Rightarrow \lambda = h c / E \quad (0,6 \text{ punts directament})$$

- Tipus de radiació

$$\lambda = 9,57 \times 10^{-8} \text{ m} \times (10^9 \text{ nm} / 1 \text{ m}) = 95,71 \text{ nm}$$

$$\lambda = 95,71 \text{ nm} \Rightarrow \text{aquesta radiació està l'interval de la radiació UV}$$

[0,2 p]



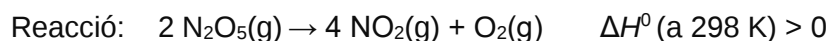
Què succeeix en el procés excitació del clor (radiació visible)

Quan el clor absorbeix radiació visible, l'electró extern de l'àtom passa d'un nivell d'energia inferior (estat fonamental) a un nivell superior (estat excitat).

[0,25 p]



Pregunta 6a



Raonar, qualitativament, si ΔS^0 és positiva o negativa

A nivell microscòpic, l'entropia ens indica el grau de desordre d'un sistema.

Si: **desordre** $\uparrow \Rightarrow S \uparrow$

Com més mol de gasos tenim, més alt serà el desordre.

Si: **n(gasos)** $\uparrow \Rightarrow$ **desordre** $\uparrow$

[0,2 p]

$$\Delta S^0(\text{reacció}) = S^0_{\text{productes}} - S^0_{\text{reactius}}$$

A la reacció tenim:

$$n(\text{gasos, productes}) > n(\text{gasos, reactius})$$

$$\Rightarrow S^0_{\text{productes}} > S^0_{\text{reactius}} \Rightarrow \Delta S^0(\text{reacció}) > 0$$

[0,2 p]

Calculem l'entropia de la reacció

$$\Delta S^0 = \sum n_p S^0(\text{productes}) - \sum n_r S^0(\text{reactius})$$

$$\Delta S^0 = [(4 \times S^0_{\text{diòxid de nitrogen}}) + (1 \times S^0_{\text{oxygen}})] - [(2 \times S^0_{\text{pentaòxid de dinitrogen}})]$$

[0,2 p]

$$\Delta S^0 = [(4 \times 240,1) + (1 \times 205,0)] - [(2 \times 355,7)]$$

$$\Delta S^0 = 454,0 \text{ J / K}$$

[0,2 p]

Justificació de l'espontaneïtat de la reacció a T altes o baixes

L'espontaneïtat depèn de l'energia lliure de la reacció, ΔG^0 .

Si $\Delta G^0 < 0 \Rightarrow$ la reacció és espontània

[0,2 p]

L'energia lliure de la reacció, a p i T constant, es pot calcular a partir de la variació d'entalpia i entropia de la reacció: $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0$

[0,1 p]

Dades. $\Delta H^0 > 0$ (suposem que no varia amb la T)



Proves d'accés a la Universitat 2021, convocatòria ordinària. Criteri de correcció

$\Delta S^0 > 0$ (suposem que no varia amb la T)

$T > 0$ (la temperatura en K sempre és positiva)

Equació: $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0$

Primer terme: $(\Delta H^0) > 0$ (sempre)

Segon terme: $(T \Delta S) > 0$ (sempre)

A temperatures altes:

$(T \Delta S^0) > \Delta H^0 \Rightarrow \Delta G^0 < 0 \Rightarrow$ la reacció és espontània

[0,15 p]



Pregunta 6b

Determinació de l'ordre de reacció

L'equació de la velocitat de la reacció es pot escriure: $v = k [\text{N}_2\text{O}_5]^a$

on "a" és l'ordre de reacció respecte al pentaòxid de dinitrogen.

De la taula de dades experimentals podem deduir que:

Quan la concentració de N_2O_5 passa de $5,00 \times 10^{-2} \text{ M}$ a $3,00 \times 10^{-2} \text{ M}$ tenim un factor multiplicatiu de 0,6.

$\Rightarrow$ la velocitat passa de $8,5 \times 10^{-5} \text{ M/s}$ a $5,1 \times 10^{-5} \text{ M/s}$: factor multiplicatiu de 0,6.

$\Rightarrow a = 1$ La reacció serà d'ordre 1

[0,5 p]

Procediment alternatiu

Segon experiment: $5,1 \times 10^{-5} = k (3,00 \times 10^{-2})^a$

Primer experiment: $8,5 \times 10^{-5} = k (5,00 \times 10^{-2})^a$

En dividir tenim: $0,6 = (0,6)^a \Rightarrow a = 1$ La reacció serà d'ordre 1

Càlcul de la constant de velocitat

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

Experiment 1: $8,5 \times 10^{-5} = k (5,00 \times 10^{-2})^1$

$$k = 1,7 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

[0,3 p]

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

Raonar l'efecte del catalitzador a la velocitat de reacció (model cinètic)

Un catalitzador és una substància que s'afegeix a la reacció, sense consumir-se, i augmenta la velocitat de la reacció.

Un catalitzador modifica el mecanisme de la reacció, aconseguint que en el nou mecanisme **disminueixi l'energia d'activació i augmenti la velocitat de reacció**.

[0,2 p]

Justificació: **han d'emprar UN del dos models**

[0,25 p]



Model cinètic de l'estat de transició o complex activat

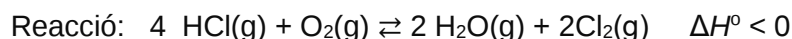
La velocitat d'una reacció depèn de l'energia d'activació o energia que han d'assolir les molècules de reactius per arribar a l'estat de transició: com més petita sigui més alta serà la velocitat.

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



Pregunta 7a



Calcular la K_c

- Calculem les masses moleculars i els mols:

$$\text{Massa molecular (HCl)} = 1,0 + 35,5 = 36,5 \text{ g/mol}$$

$$\text{Massa molecular (O}_2\text{)} = 2 \times 16,0 = 32 \text{ g/mol}$$

$$\text{Massa molecular (Cl}_2\text{)} = 2 \times 35,5 = 71 \text{ g/mol}$$

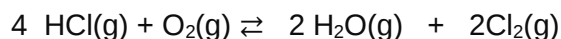
$$\text{Mols inicials de HCl} = 32,85 \text{ g HCl} \times (1 \text{ mol HCl} / 36,5 \text{ g HCl}) = 0,90$$

$$\text{Mols inicials de O}_2 = 38,40 \text{ g O}_2 \times (1 \text{ mol O}_2 / 32 \text{ g O}_2) = 1,20$$

$$\text{Mols en equilibri de Cl}_2 = 28,40 \text{ g Cl}_2 \times (1 \text{ mol Cl}_2 / 71 \text{ g Cl}_2) = 0,40$$

[0,15 p]

- Plantegem l'equilibri:



mols inicials	0,90	1,20	--	--
---------------	------	------	----	----

mols equilibri	$0,90 - 4x$		$1,20 - x$	$2x$
----------------	-------------	--	------------	------

Dada.

En equilibri tenim 0,40 mol Cl_2

$$2x = 0,40 \Rightarrow x = 0,20 \quad [0,4 \text{ p}]$$

És correcte si plantegen l'equilibri havent calculat prèviament les concentracions en mol/L (compte: en aquest cas el volum per trobar K_c serà d'1 L).

- Calculem les concentracions en equilibri (en M) de cada compost ($V=10 \text{ L}$)

$$[\text{HCl}] = [0,90 - (4 \times 0,20)] / 10 = 0,010 \text{ M}$$

$$[\text{O}_2] = (1,20 - 0,20) / 10 = 0,100 \text{ M}$$

$$[\text{H}_2\text{O}] = (2 \times 0,20) / 10 = 0,040$$

$$[\text{Cl}_2] = 0,40 / 10 = 0,040 \text{ M}$$

[0,2 p]



- Càlcul de la constant d'equilibri:

$$K_c = ([\text{H}_2\text{O}]^2 \cdot [\text{Cl}_2]^2) / ([\text{HCl}]^4 \cdot [\text{O}_2])$$

[0,3 p]

$$K_c = [(0,040^2 \times 0,040^2)] / [(0,010)^4 \cdot (0,100)]$$

$$\Rightarrow K_c = 2,56 \times 10^3$$

[0,2 p]

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



Pregunta 7b

Com afecta al rendiment de la reacció

- Una disminució del volum

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

$$\text{Mols de gasos reactius} = 4 + 1 = 5$$

$$\text{Mols de gasos productes} = 2 + 2 = 4$$

⇒ La reacció es desplaçarà cap la dreta i produirà més clor.

⇒ Augmenta el rendiment de la reacció

[0,2 p]

- Un augment de la massa d'oxigen

En augmentar la massa d'oxigen (reactiu) la reacció és desplaçada cap a la dreta (productes) per restablir un nou estat d'equilibri.

⇒ La reacció es desplaçarà cap la dreta i produirà més clor.

⇒ Augmenta el rendiment de la reacció

[0,2 p]

- Un augment de la temperatura

La reacció és exotèrmica ($\Delta H^0 < 0$). Això ens indica que la reacció desprèn calor en la reacció directa (cap a la dreta) i absorbeix calor en la reacció inversa (cap a l'esquerra)

Un augment de temperatura implica aportar calor al sistema.

⇒ Afavorim la reacció inversa (cap l'esquerra) i es produirà menys clor.

⇒ Disminueix el rendiment de la reacció

[0,2 p]



- Afegim un catalitzador

Un catalitzador modifica la cinètica de la reacció (velocitat) però no altera la constant d'equilibri de la reacció, ni les concentracions dels compostos (reactius i productes) en equilibri.

⇒ No es modifica el rendiment de la reacció

[0,2 p]

Com afecta a la constant d'equilibri, K_c

La K_c només depèn de la temperatura.

⇒ la disminució del volum, l'augment de massa d'oxigen o l'addició d'un catalitzador no modifica la constant d'equilibri K_c

[0,3 p]

L'augment de temperatura afavoreix la reacció cap a l'esquerra (reactius)

⇒ la K_c disminueix

[0,15 p]



Sèrie 5

L'alumne ha de respondre 4 preguntes de les 7 proposades.

Cada pregunta (qüestió) consta de dos apartats (a i b) que valen sempre 1,25 punts.

Com a norma general, tingueu en compte que un error no s'ha de penalitzar dues vegades. Si un càlcul 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 penalitza 0,5 punts en aquell apartat, com s'explicita en la pauta. En cap cas un apartat pot tenir una puntuació "negativa".



PREGUNTA 2a

Ordre de precipitació

Formulació.: clorur de plata AgCl; bromur de plata AgBr ; iodur de plata AgI.

[– 0,5p si no es formulen bé, ja siguin 1, 2 o 3 errors]

Les equacions de solubilitat es poden escriure (X anió halògen):

$$K_{ps}(\text{AgX}) = [\text{Ag}^+] [\text{X}^-] \quad [0,3p]$$

Donada la mateixa concentració d'anió $[\text{X}] = 0,1 \text{ M}$, la concentració mínima del catió per precipitar el corresponent halur de plata es pot simplificar:

$$[\text{Ag}^+] = K_{ps}(\text{AgX}) / 0,1$$

Kps: clorur de plata $1,8 \times 10^{-10}$; bromur de plata $7,7 \times 10^{-13}$; iodur de plata $8,3 \times 10^{-17}$

Pels tres anions:

Clorur: $[\text{Ag}^+] = 1,8 \times 10^{-10} / 0,1 = 1,8 \times 10^{-9} \text{ M}$

[0,2p]

Bromur: $[\text{Ag}^+] = 7,7 \times 10^{-13} / 0,1 = 7,7 \times 10^{-12} \text{ M}$

[0,2p]

Iodur: $[\text{Ag}^+] = 8,3 \times 10^{-17} / 0,1 = 8,3 \times 10^{-16} \text{ M}$

[0,2p]

El iodur de plata necessita menys concentració de plata per precipitar, per tant precipitarà primer; a continuació precipitarà el bromur de plata i finalment ho farà el clorur de plata.

[0,35p]



PREGUNTA 2b

Efecte clorur sòdic a la de precipitació dels halurs de plata

Formulació: Clorur de sodi, NaCl.

[– 0,5p si no es formula bé]

Abans d'afegir clorur sòdic, la dissolució conté els següents ions: H^+ , OH^- , Ag^+ , Cl^- , Br^- , I^-

L'addició de clorur sòdic incorpora els ions Na^+ i Cl^- .

El catió sodi podria reaccionar amb els halurs, però les sals d'halurs de sodi, com el NaCl, NaBr i NaI, presenten una alta solubilitat, per tant no precipiten.

El catió sodi no reacciona amb l'anió hidroxil, perquè aquest últim és una base molt forta.

L'anió clorur no reacciona amb el protó, perquè aquest últim és un àcid molt fort.

[0,25p]

L'anió clorur només pot interferir l'equilibri de solubilitat del clorur de plata:

$$[Ag^+] = K_{ps}(AgCl) / [Cl^-]$$

A l'augmentar la concentració de clorur, la concentració mínima necessària de catió plata per què precipiti el clorur de plata disminueix, per tant afavorim la precipitació de clorur de plata.

[1p]



PREGUNTA 3a

(Polaritat negativa -) Càtode Reducció: $\text{Au}^{3+}(\text{aq}) + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Au}(\text{s})$

Es produeix la reducció i per tant $\text{Au}^{3+}(\text{aq})$ passa a or sòlid. En aquest elèctrode s'ha de col·locar la joia perquè es pugui recobrir d'or.

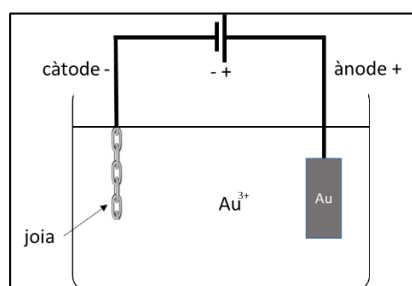
[0,5p]

(Polaritat positiva +) Ànode Oxidació:

$\text{Au}(\text{s}) \rightarrow \text{Au}^{3+}(\text{aq}) + 3\text{e}^-$

Es produeix l'oxidació i per tant l'or sòlid passa a $\text{Au}^{3+}(\text{aq})$. En aquest elèctrode s'ha de col·locar la barra d'or.

[0,5p]



[0,25p]



PREGUNTA 3b

Per calcular la quantitat de càrrega aplicada:

$$I = 2,5 \text{ A}$$

$$t = 7,5 \text{ min} \times (60 \text{ s} / 1 \text{ min}) = 450 \text{ s}$$

$$Q = I \cdot t = 2,5 \text{ A} \cdot 450 \text{ s} = 1125 \text{ C}$$

[0,4p]

$$1125 \text{ C} \frac{1 \text{ mole}^-}{96500 \text{ C}} \frac{1 \text{ mol Au}}{3 \text{ mole}^-} \frac{197 \text{ g Au}}{1 \text{ mol Au}} = 0,766 \text{ g Au}$$

[0,6p]

Si el rendiment hagués estat del 100% s'haurien dipositat 0,766 g d'or sobre la joia, però només s'han dipositat 0,650 g.

Per determinar el rendiment: $\frac{0,650 \text{ g Au}}{0,766 \text{ g Au}} \cdot 100 = 84,86 \%$ de rendiment

[0,25p]



PREGUNTA 4a

Formulació: Amoníac NH_3 , àcid clorhídric HCl

[−0,5p si no es formulen, ja siguin 1 o 2 errors]

Material i reactius per dur a terme la valoració

- Aigua destil·lada, dissolució de HCl 0,1 M i dissolució de NH_3
- Bureta, amb un peu i una pinça per subjectar-la
- Pipeta aforada de 5 mL (o graduada d'un volum superior), amb pera d'aspiració
- Erlenmeyer
- Indicador àcid-base
- Opcionalment agitador magnètic i mosca d'agitació

[0,3p]

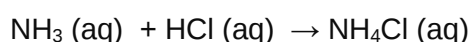
Procediment

- S'omple la bureta amb la dissolució de HCl 0,1 M, evitant que hi quedin bombolles d'aire dins
- S'enrasa el volum de HCl de la bureta a zero
- Es prenen 5 mL de NH_3 amb la pipeta i la pera i es transvasen a l'ermenmeyer
- S'afegeixen 2-3 gotes d'indicador àcid-base a l'ermenmeyer
- S'obre la clau de la bureta i s'afegeix HCl gota a gota dins l'ermenmeyer, tot agitant contínuament, fins a observar un canvi de color de la solució, indicatiu del punt final de la valoració
- Es tanca la clau de la bureta i s'anota el volum gastat de HCl

[0,6p]

De la corba de valoració veiem que al punt d'equivalència s'han gastat 25 mL de HCl 0,1 M

La reacció de valoració és:



L'estequiometria de la reacció és 1:1. Al punt d'equivalència, els mols afegits d'àcid són iguals als mols de base:

$$n_{\text{àcid}} = n_{\text{base}}$$

$$\text{concentració}_{\text{àcid}} \cdot \text{volum}_{\text{àcid}} = \text{concentració}_{\text{base}} \cdot \text{volum}_{\text{base}}$$



$$\text{concentració}_{\text{base}} = \text{concentració}_{\text{àcid}} \cdot \text{volum}_{\text{àcid}} / \text{volum}_{\text{base}} =$$

$$= 0,1 \text{ M} \cdot 25 \text{ mL} / 5 \text{ mL} = 0,5 \text{ M}$$

[0,35p]



PREGUNTA 4b

Concentració ió hidroxil

De la corba de valoració s'observa que el pH a l'inici és 11,5. En aquest punt l'erlenmeyer només conté amoníac. Per tant, podem calcular la concentració d'hidroxil a partir d'aquest pH.

$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+] \rightarrow [\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}}$$

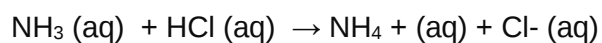
$$K_w = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]$$

$$[\text{OH}^-] = K_w / [\text{H}^+] = K_w / [10^{-\text{pH}}] = 10^{-14} / [10^{-11.5}] = 10^{-2.5} \text{ M} = 3,16 \times 10^{-3} \text{ M}$$

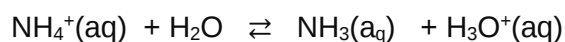
[0,65p]

Raonament pH punt equivalència

El pH al punt d'equivalència és 5,0 i correspon amb el punt d'inflexió de la corba. En aquest punt, la neutralització de l'amoníac per part de l'àcid clorhídric és completa i el pH és determinat per la hidròlisi de la sal:



Dels dos ions, NH_4^+ i Cl^- , només l'amoni presenta hidròlisi àcida lliurant protons a l'aigua:



El valor de pH 5,0 (àcid) del punt d'inflexió de la corba és congruent amb el raonament.

Un altre raonament: Al punt d'equivalència el pH és àcid, ja que l'amoni és l'àcid conjugat de l'amoníac (base feble) i lliura protons a l'aigua.

[0,6p]



PREGUNTA 5a

L'equació de velocitat de la reacció serà $v = k [\text{NO}]^a [\text{Cl}_2]^b$

Cal trobar el valor dels ordres de reacció a i b , i el valor de la constant de velocitat k .

Determinació de l'ordre de reacció per a cada reactiu

Es pot fer numèrica o raonadament.

Numèricament:

Experiments 1 i 2:

$[\text{NO}] = \text{constant}$

$$v_2 / v_1 = [\text{Cl}_2]_2^b / [\text{Cl}_2]_1^b$$

$$b = \ln(v_2 / v_1) / \ln([\text{Cl}_2]_2^b / [\text{Cl}_2]_1^b)$$

$$b = \ln(4,50 \times 10^{-5} / 2,25 \times 10^{-5}) / \ln(0,510 / 0,255) = \ln 2 / \ln 2 = 1$$

$b = 1$ (ordre de reacció del clor)

[0,4 p]

Experiments 1 i 3:

$[\text{Cl}_2] = \text{constant}$

$$v_3 / v_1 = [\text{NO}]_3^a / [\text{NO}]_1^a$$

$$a = \ln(v_3 / v_1) / \ln([\text{NO}]_3^a / [\text{NO}]_1^a)$$

$$a = \ln(9,00 \times 10^{-5} / 2,25 \times 10^{-5}) / \ln(0,0250 / 0,0125) = \ln 4 / \ln 2 = 2$$

$a = 2$ (ordre de reacció monòxid de nitrogen)

[0,4 p]

Raonadament:

En duplicar la concentració de clor mantenint la concentració de monòxid de nitrogen (experiments 1 i 2) es duplica la velocitat de reacció. Per tant l'ordre parcial del clor és 1.

En duplicar la concentració de monòxid de nitrogen mantenint la concentració de clor (experiments 1 i 3) es quadruplica la velocitat de reacció. Per tant l'ordre parcial del monòxid de nitrogen és 2.



Proves d'accés a la Universitat 2021, convocatòria ordinària. Criteri de correcció

Determinació de la constant de velocitat

Utilitzar qualsevol de les dades dels tres experiments, per exemple 1er:

$$v = k [\text{NO}]^2 [\text{Cl}_2]$$

$$k = v / ([\text{NO}]^2 [\text{Cl}_2])$$

$$k = 2,25 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1} / ((0,0125 \text{ mol L}^{-1})^2 \times 0,255 \text{ mol L}^{-1}) = 0,56 \text{ mol}^{-2} \text{ L}^2 \text{ s}^{-1} \quad \text{o bé } \text{M}^{-2} \text{s}^{-1}$$

[0,3 p]

[Es penalitzarà -0,1p si no indiquen les unitats de la constant k]

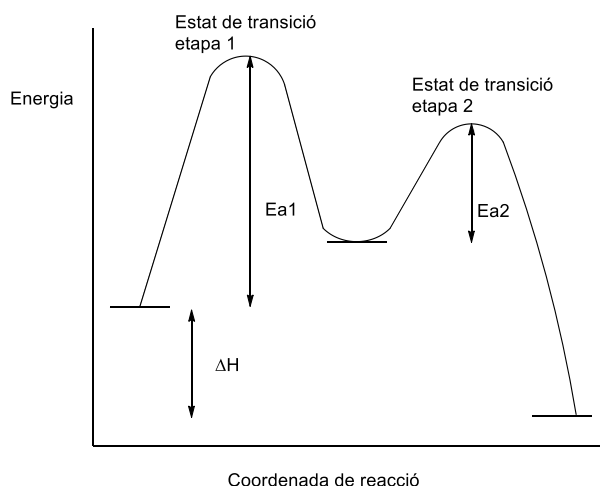
Equació de velocitat

$$v = 0,56 [\text{NO}]^2 [\text{Cl}_2] \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

[0,15 p]



PREGUNTA 5b



E_{a1} : Energia d'activació de l'etapa 1

E_{a2} : Energia d'activació de l'etapa 2

ΔH : entalpia de la reacció

[0,75 p]

-0,15p si no s'indica bé l'estat de transició de l'etapa 1

-0,15p si no s'indica bé l'estat de transició de l'etapa 2

-0,15p si no s'indica bé l'energia d'activació E_{a1}

-0,15p si no s'indica bé l'energia d'activació E_{a2}

-0,15p si no s'indica bé l'entalpia de la reacció ΔH

La reacció és exotèrmica ja que l'energia dels productes és inferior als reactius.

[0,25 p]

L'etapa limitant de la velocitat de reacció és la primera ja que la seva energia d'activació és superior que a la segona.

[0,25 p]



PREGUNTA 6a

Concentracions a l'equilibri en molaritat

$$[\text{NO}] = 4 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$[\text{O}_2] = 7 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$[\text{NO}_2] = 6 \times 10^{-4} \text{ M}$$

[0,5 p]

[només 0,2p si les unitats són incorrectes]

Constant d'equilibri de concentracions

$$K_c = [\text{NO}_2]^2 / ([\text{NO}]^2 [\text{O}_2]) = (6 \times 10^{-4})^2 / ((4 \times 10^{-4})^2 \cdot 7 \times 10^{-4}) = 3214,3$$

[0,5 p]

Concentració de diòxid de nitrogen ha superat el llindar establert per la OMS

Llindar OMS $40 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ NO_2

Calculem aquesta concentració del llindar en unitats de molaritat:

$$40 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3} \text{ NO}_2 \times (1 \text{ m}^3 / 1000 \text{ L}) \times (1 \text{ g} / 10^6 \mu\text{g}) \times (1 \text{ mol NO}_2 / 46 \text{ g NO}_2) = 8,7 \times 10^{-10} \text{ M}$$

La concentració de $[\text{NO}_2] = 6 \times 10^{-4} \text{ M}$ de l'experiment és superior al llindar establert per la OMS.

[0,25 p]



PREGUNTA 6b

D'acord al principi de Le Châtelier, en provocar una pertorbació a un sistema en equilibri, aquest evoluciona en el sentit de contrarestar la pertorbació. En augmentar la temperatura exterior, el sistema evolucionarà absorbint calor de l'entorn. A més, canvia el valor de les constants d'equilibri.

[0,25 p]

En el cas del problema, si el valor de K_c disminueix en augmentar la temperatura, segons l'expressió de K_c significa que augmenten les concentracions de monòxid de nitrogen i d'oxigen i disminueix la de diòxid de nitrogen, és a dir que l'equilibri s'ha desplaçat cap a la formació de reactius. Per aquest motiu es pot deduir que la reacció és exotèrmica.

Si fos endotèrmica, al augmentar la temperatura afavoriríem la formació de producte.

[0,6 p]

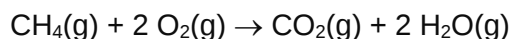
Es formarà més diòxid de nitrogen en el procés contrari, quan disminueixi la temperatura externa, o sigui a l'hivern.

[0,4 p]

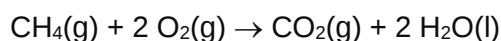


PREGUNTA 7a

$\Delta H^{\circ}_{\text{combustió}}$ (metà) per donar vapor d'aigua = -801,4 kJ/mol de metà (caldera convencional)



Reacció de combustió del metà en caldera de condensació (per donar aigua estat líquid):



[0,35 p]

$\Delta H^{\circ}_{\text{combustió}}$ (metà) per donar aigua líquida =

$$= \Delta H_f(\text{CO}_2(\text{g})) + 2\Delta H_f(\text{H}_2\text{O}(\text{l})) - \Delta H_f(\text{CH}_4(\text{g})) =$$

$$= (-393,5 \text{ kJ/mol}) + 2 \cdot (-285,5 \text{ kJ/mol}) - (-74,8 \text{ kJ/mol}) = -889,7 \text{ kJ/mol}$$

[0,6 p]

Quan es crema un mol de metà en la caldera convencional es desprenen 801,4 kJ d'energia.

Quan es crema un mol de metà en la caldera de condensació es desprenen 889,7 kJ d'energia, la qual representa més energia per quantitat de combustible, per tant, es justifica la seva major eficiència energètica.

[0,3 p]

PREGUNTA 7b

La relació entre calor a pressió i volum constant és: $Q_V = Q_P - \Delta nRT$

[0,25 p]

A la caldera convencional, la variació de nombre de mols de gasos és

$$\Delta n = 3 (\text{productes}) - 3 (\text{reactius}) = 0;$$

$$Q_P = -801,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$Q_V = -801,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - \Delta nRT = -801,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

[0,4 p]



A la caldera de condensació, la variació de nombre de mols de gasos és

$$\Delta n = 1 - 3 = -2$$

$$Q_P = -889,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$Q_V = -889,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} + 2RT = -889,2 + 2 \times 8,314 \times 10^{-3} \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \times 298 \text{ K} = -884,7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

[0,4 p]

A volum constant, la caldera convencional desprèn la mateixa calor que a pressió constant.

La caldera de condensació desprèn menys calor a volum constant que a pressió constant.

[0,2 p]