

Sèrie 4

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.

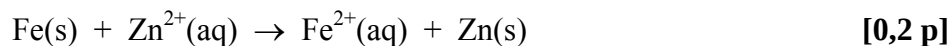
Cada pregunta consta de dues subpreguntes (a i b) que valen sempre 1 punt.

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

Pregunta 1

- a) Si això succeís, voldria dir que **la reacció de formació de zinc sòlid a partir d'una solució de Zn^{2+} seria espontània en presència de Fe(s) :**

**Raonament 1:**

Per saber si la reacció redox és espontània cal calcular la força electromotriu de la pila en què tingués lloc aquesta reacció en condicions estàndard (E^0). Tenim:

$$E^0 > 0 \Rightarrow \text{reacció redox espontània} \quad [0,4 \text{ p}]$$

$$(\text{opcional: espontani} \Rightarrow \Delta G < 0)$$

Calculem el valor de E^0 .

El càtode és Zn^{2+}/Zn (reducció) i l'ànode és el Fe^{2+}/Fe (oxidació).

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

$$E^0 = (-0,76) - (-0,44) = -0,32 \text{ V} < 0$$

$E^0 < 0$ Reacció no espontània. El ferro no es recobreix de zinc sòlid.
[0,4 p]

Raonament 2:

També es pot raonar indicant que el potencial de reducció del parell que es redueix (Zn^{2+}/Zn , càtode) hauria de ser més gran que el que s'oxida (Fe^{2+}/Fe , ànode) perquè la reacció sigui espontània.
[0,4 p]

$$\text{Tenim: } E^0(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) < E^0(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) \quad \text{ó} \quad E^0_{\text{càtode}} < E^0_{\text{ànode}}$$

Reacció no espontània. El ferro no es recobreix de zinc sòlid. [0,4 p]

Pregunta 1

- b) Hem de buscar quin parell redox fa de càtode i quin fa d'ànode. Entre el Cu i el Zn, el que tingui el potencial de reducció més alt fa de càtode: $E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) > E^0(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$

Cu^{2+}/Sn Càtode
 Zn^{2+}/Zn Ànode

[0,2 p]

- *També és correcte si indiquen que la pila ha de donar una força electromotriu positiva (E^0), i fan càlculs per deduir que el parell Cu^{2+}/Cu ha de ser el càtode.*

La força electromotriu (FEM) d'aquesta pila és:

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

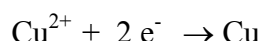
$$E^0 = (0,34) - (-0,76) = 1,10 \text{ V}$$

El potenciòmetre marcarà: 1,10 V

[0,4 p]

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

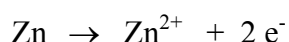
Els ions Na^+ del pont salí aniran cap la cel·la on disminueixi la concentració d'ions positius. En el càtode reaccionen ions Cu^{2+} (ions positius) per donar Cu(s) :



Els ions Na^+ aniran cap a la cel·la on hi ha el parell Cu^{2+}/Cu (càtode) per compensar el descens de càrrega positiva de la semireacció de reducció.

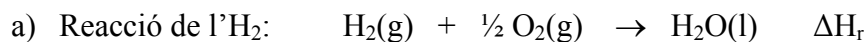
[0,2 p]

Els ions NO_3^- del pont salí aniran cap la cel·la on augmenti la concentració d'ions positius. En l'ànode reacciona el Zn(s) per donar Zn^{2+} (ions positius):



Els ions NO_3^- aniran cap a la cel·la on hi ha el parell Zn^{2+}/Zn (ànode) per compensar l'augment de càrrega positiva de la semireacció d'oxidació

[0,2 p]

Pregunta 2

L'entalpia d'aquesta reacció és l'entalpia de combustió de l'hidrogen, que és la mateixa que la de formació de l'aigua líquida:

$$\Delta H_r = \Delta H_{\text{combustió}}^{\circ}(\text{H}_2) = \Delta H_f^{\circ}(\text{H}_2\text{O}(\text{l})) = -285,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

[0,1 p]

Cal calcular quin reactiu és el limitant:

$$\begin{aligned} \text{Mols de O}_2 &\Rightarrow pV = nRT \Rightarrow n = (pV) / (RT) \\ n &= (1 \text{ bar} \times 60 \text{ L}) / (8,31 \cdot 10^{-2} \text{ bar} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 298 \text{ K}) \\ n &= 2,423 \text{ mol de O}_2 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Mols de H}_2 &\Rightarrow pV = nRT \Rightarrow n = (pV) / (RT) \\ n &= (1 \text{ bar} \times 100 \text{ L}) / (8,31 \cdot 10^{-2} \text{ bar} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 298 \text{ K}) \\ n &= 4,038 \text{ mol de H}_2 \end{aligned}$$

L'estequiometria de la reacció ens diu que per cremar 1 mol de H₂ ens cal 0,5 mols d'O₂. Amb les dades que tenim es dedueix que si es crema tot l'H₂ tenim suficient oxigen: $4,038/2 = 2,019 < 2,423$.

- l'hidrogen és el reactiu limitant

[0,4 p]

A pressió constant: $\Delta H = q_p$ (calor)

[0,2 p]

Calculem la calor despesa, a partir del reactiu limitant:

$$4,038 \text{ mol H}_2 \times (-285,8 \text{ kJ} / 1 \text{ mol H}_2) = -1154,1 \text{ kJ}$$

Calor despesa: 1154,1 kJ

[0,3 p]

Pregunta 2

b) Si la reacció es realitza a **volum constant** tenim:

$$\text{Variació d'energia interna} = \text{calor} \Rightarrow \Delta E = q_v \quad [0,2 \text{ p}]$$

La relació entre l'entalpia i l'energia interna és:

$$\Delta H = \Delta E + (\Delta n) R T \quad [0,2 \text{ p}]$$

On (Δn) representa la diferència entre els coeficients estequiomètrics de productes i reactius gasosos.

$$\text{Per tant: } \Delta E = \Delta H - (\Delta n) R T$$

$$(\Delta n) = (0) - (1 + 0,5) = -1,5 < 0 \quad [0,1 \text{ p}]$$

El **segon terme** de l'equació $\Delta E = \Delta H - (\Delta n) R T$ **és positiu** i, per tant:

$$\Delta E > \Delta H \quad (\text{tenint en compte el signe negatiu que tenen}) \quad [0,2 \text{ p}]$$

(ó $|\Delta E| < |\Delta H|$ si ho comparem en valor absolut)

Opcionalment es pot fer el càlcul (no és obligatori). Cal transforma la R a kJ (o l'entalpia a J):

$$\Delta E = (-1154,1) - [(-1,5) \times (8,31 \cdot 10^{-3}) \times (298)] = -1150,4 \text{ kJ} > \Delta H$$

L'energia interna és més gran que l'entalpia (tenint en compte el signe negatiu). Això vol dir que s'alliberaria menys quantitat de calor a volum constant que a pressió constant.

[0,3 p]

Pregunta 3**a) Formulació:****Hidròxid de sodi: NaOH****[– 0,5 p si no formulen bé]**

- *La formulació incorrecte només penalitzarà en la subpregunta “a” o en la subpregunta “b”.*

Reacció de valoració:

(ó també: $\text{CH}_3\text{CHOHCOOH} + \text{NaOH} \rightarrow \text{CH}_3\text{CHOHCOONa} + \text{H}_2\text{O}$)

Per detectar el punt final d'una valoració àcid - base cal emprar un indicador que viri de color a prop del punt d'equivalència.

[0,2 p]

En el punt d'equivalència hem afegit una quantitat de base (NaOH) perquè tot l'àcid làctic reaccioni, sense que sobri NaOH. Tenim en la solució: ió lactat, $\text{CH}_3\text{CHOHCOO}^-$ i agua. **El pH serà bàsic, ja que l'ió lactat és la base conjugada de l'àcid làctic (àcid feble).**

[0,2 p]

Necessitem, doncs, un indicador que viri a la zona de pH bàsic. El verd de bromocresol vira a la zona àcida (pH= 3,8-5,6). Per tant, **no és correcte emprar aquest indicador en la valoració de l'àcid làctic amb NaOH.**

[0,2 p]

Pregunta 3

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

$$\text{NaOH} \quad V = 8,50 \text{ mL} = 0,00850 \text{ L}$$

$$(0,00850 \text{ L}) \times (0,100 \text{ mol / L}) = 0,000850 \text{ mol NaOH} \quad [0,1 \text{ p}]$$

mol de NaOH gastats = mol inicials de $\text{CH}_3\text{CHOHCOOH}$

$$\Rightarrow 0,000850 \text{ mol de } \text{CH}_3\text{CHOHCOOH} \quad [0,2 \text{ p}]$$

- És correcte si ho fan amb factors de conversió
- És correcte si utilitzen la fórmula: $M \times V = M' \times V'$

Ho transformem a grams:

$$\begin{aligned} &0,000850 \text{ mol àcid làctic} \times (90 \text{ g àcid làctic / 1 mol àcid làctic}) = \\ &= 0,0765 \text{ g àcid làctic} \end{aligned} \quad [0,2 \text{ p}]$$

$$\text{Llet} \quad 20 \text{ mL} = 0,020 \text{ L}$$

$$\text{Concentració de } \text{CH}_3\text{CHOHCOOH} = (0,0765 \text{ g}) / (0,020 \text{ L})$$

$$\text{Concentració d'àcid làctic} = 3,825 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \quad [0,3 \text{ p}]$$

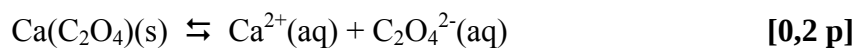
- Es penalitzarà 0,1 p si no indiquen les unitats de la concentració d'àcid làctic

La concentració d'àcid làctic a la llet és més petita de $5,0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, per tant **aquesta llet no està quallada**.

[0,2 p]

Pregunta 4

a) L'equilibri que té lloc és



Inicial a

Equilibri a – S S S [0,1p]

L'expressió del producte de solubilitat és:

$$K_{ps} = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] \quad [0,2 \text{ p}]$$

D'aquí deduïm que:

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

Aïllem la S:

$$\text{S} = (K_{ps})^{1/2} = (2,0 \cdot 10^{-9})^{1/2} = 4,47 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

La solubilitat de l'oxalat de calci és de $4,47 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ [0,3 p]

- Es penalitzarà 0,2 p si no indiquen les unitats (o són errònies).

Pregunta 4

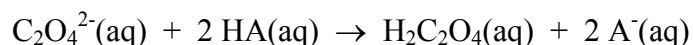
b) Maneres de solubilitzar l'oxalat de calci, sense modificar la temperatura:

Només cal explicar-ne DUES :

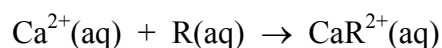
[0,5 p + 0,5 p]

- **Afegir més aigua (dissolvent).** La solubilitat ens diu la quantitat màxima de mols (o grams) que es pot dissoldre en un volum determinat de dissolvent. Com més dissolvent tinguem més quantitat de mols dissoldrem.

- **Afegir un àcid.** Aquest reaccionarà amb l'ió oxalat (base feble) per formar l'àcid oxàlic (àcid feble). Aquesta reacció desplaça l'equilibri de solubilitat de l'oxalat de calci cap a la dreta (solubilització). La reacció (opcional) és:

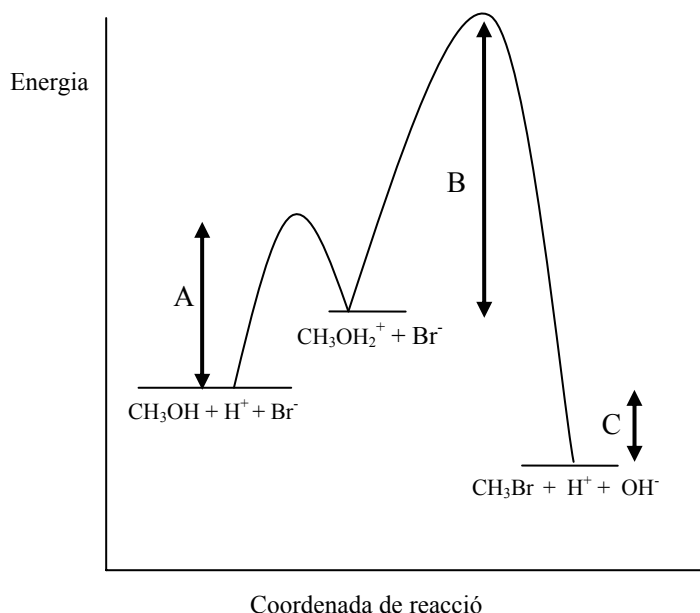


- **Afegir un reactiu que formi un complex estable amb el calci.** El reactiu reacciona amb l'ió calci i desplaça l'equilibri de solubilitat de l'oxalat de calci cap a la dreta (solubilització). La reacció (opcional) és:



Pregunta 5

a) En el diagrama:



A: representa d'energia d'activació de la primera etapa del mecanisme de reacció (reacció del metanol amb H^+ per formar CH_3OH_2^+)

B: representa d'energia d'activació de la segona etapa del mecanisme de reacció (reacció del CH_3OH_2^+ amb Br^- per formar CH_3Br , H^+ i OH^-).

[0,3 p]

C: representa l'entalpia de la reacció global.

[0,2 p]

L'etapa més lenta del mecanisme de reacció és la segona, perquè té l'energia d'activació més alta. Els reactius d'aquesta etapa tenen més dificultat per formar els productes que no els de la primera etapa.

[0,3 p]

La reacció de formació del bromur de metil a partir de metanol, catalitzada en medi àcid, és exotèrmica, ja que en el diagrama es visualitza que l'energia dels productes és menor que la dels reactius.

[0,2 p]

Pregunta 5

- b) Un **intermedi de reacció** és una substància que es forma en una de les etapes d'un mecanisme de reacció, però que reacciona en una altra etapa, degut a que és una espècie força reactiva. No apareix en la reacció global, ni com a reactiu ni com a producte.

[0,4 p]

Un **estat de transició o complex activat** és el punt del diagrama *energia vs coordenada de reacció* que té més energia que els reactius i que els productes, en una etapa del mecanisme de la reacció.

[0,4 p]

En el mecanisme de reacció de formació del bromur de metil a partir de metanol, en medi àcid, tenim:

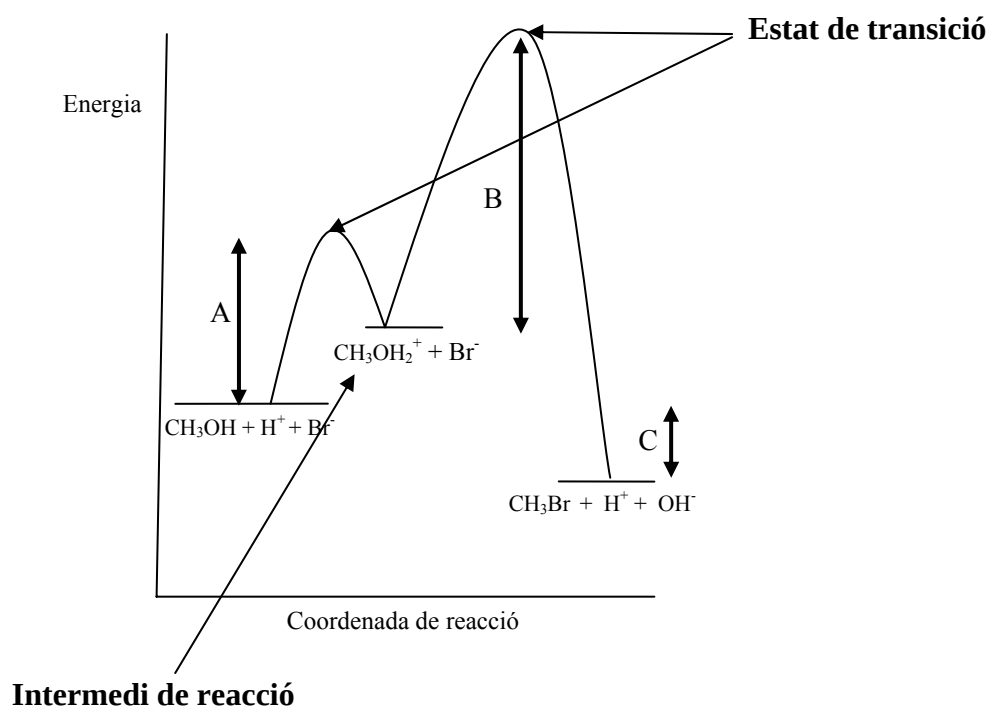
- Un **intermedi de reacció**.

Opcionalment es pot indicar que és l'ió CH_3OH_2^+

- Dos **estats de transició** (un per cada etapa del mecanisme)

[0,2 p]

Opcionalment:



Pregunta 6

- a) L'expressió de la constant d'equilibri de la reacció és:

$$K_c = [\text{NH}_3]^2 / ([\text{N}_2] \cdot [\text{H}_2]^3) \quad [0,3 \text{ p}]$$

A partir del gràfic podem obtenir els valors de les concentracions en equilibri de cada compost:

$$[\text{NH}_3] = 2 \text{ M}$$

$$[\text{N}_2] = 0,5 \text{ M}$$

$$[\text{H}_2] = 3 \text{ M}$$

[0,3 p]

Substituint aquests valors a la K_c :

$$K_c = (2)^2 / [(0,5) \times (3)^3] = 0,296$$

La constant d'equilibri en concentracions és 0,296 [0,4 p]

- *Es penalitzarà 0,2 p si es dona la constant amb unitats.*

- b) Observem en el gràfic que quan introduïm nitrogen al reactor, mantenint la temperatura, les concentracions de nitrogen i hidrogen (reactius) disminueixen i la concentració d'amoníac (producte) augmenta.

[0,2 p]

Això ho podem justificar, aplicant la llei de Le Chatelier: quan es pertorba un equilibri aquest tendeix a reaccionar per contrarestar la pertorbació i tornar a un nou equilibri.

Si la temperatura no varia, la constant d'equilibri (K_c) és manté constant. [0,2 p]

En afegir nitrogen, reactiu, les noves concentracions ja no complirien la constant d'equilibri. La reacció es desplaça cap a la dreta (formació de productes) i així amb les noves concentracions es torna a complir la K_c .

[0,6 p]

Pregunta 7

- a) Els tres compostos possibles que contenen les ampolles A i B tenen els següents grups funcionals i enllaços:

3-pentanona: $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CO-CH}_2\text{-CH}_3$ grup C=O més els enllaços C-C, C-H

3-pentanol: $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CHOH-CH}_2\text{-CH}_3$ grup O-H més els enllaços C-C, C-H, C-O

pentà: $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ grup: cap més els enllaços C-C i C-H

[0,4 p]

En l'espectre IR de l'ampolla A no observem ni el senyal d'absorció del grup carbonil C=O ($1650\text{-}1760\text{ cm}^{-1}$), ni el del grup hidroxil O-H ($3250\text{-}3550\text{ cm}^{-1}$), ni el de l'enllaç C-O ($1000\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$). S'observa el senyal dels enllaços C-H ($2850\text{-}3000$) que ha d'aparèixer en els tres compostos.

Això ens indica que l'ampolla A conté el pentà

[0,3 p]

En l'espectre IR de l'ampolla B observem el senyal d'absorció del grup hidroxil O-H ($3250\text{-}3550\text{ cm}^{-1}$) i el senyal del l'enllaç C=O ($1000\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$); no s'observa el senyal del enllaç carbonil C=O ($1650\text{-}1760\text{ cm}^{-1}$). S'observa també el senyal de l'enllaç C-H ($2850\text{-}3000$) que ha d'aparèixer en els tres compostos.

Això ens indica que l'ampolla B conté el 3-pentanol

[0,3 p]

Pregunta 7

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



Perquè aquest procés estigui en **equilibri** (a p i T constant) $\Rightarrow \Delta G = 0$
[0,1 p]

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

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

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

$$\Delta H = 26,7 \text{ kJ mol}^{-1} = 26700 \text{ J mol}^{-1}$$

$$\Delta S = 84,4 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1} \quad [0,3 \text{ p}]$$

Substituïm l'entalpia i entropia de vaporització del pentà en aquesta equació i igualem a zero (condició d'equilibri):

$$0 = 26700 - T (84,4) \Rightarrow T = 316,4 \text{ K}$$

La temperatura d'ebullició del pentà és 316,4 K (ó 43,4 °C)

[0,3 p]

- Si no indiquen unitats de la temperatura (o són errònies) es penalitza 0,1 p.