

## SÈRIE 5

*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 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) **Formulació: Iodur d'hidrogen HI** [– 0,5 p si no formulen bé]  
**[En cap cas la subpregunta 1a pot tenir una puntuació negativa]**

Reacció de síntesi de l'HI:  $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{HI}(\text{g})$  [0,2 p]

- Es considerarà correcte si la reacció de síntesi està igualada amb altres coeficients estequiomètrics, per exemple:  $1/2 \text{H}_2(\text{g}) + 1/2 \text{I}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{HI}(\text{g})$ . Lògicament, l'expressió de la constant d'equilibri canviarà i el valor numèric final de la  $K_c$  també.

Constant d'equilibri de concentracions:  $K_c = [\text{HI}]^2 / ([\text{H}_2] \cdot [\text{I}_2])$  [0,2 p]

Dades:

Mols inicials  $\text{H}_2(\text{g}) = 7,78$

Mols inicials  $\text{I}_2(\text{g}) = 5,40$

Mols finals HI = 9,34

Plantejament de l'equilibri:

|                   |                        |   |                        |                      |                         |
|-------------------|------------------------|---|------------------------|----------------------|-------------------------|
|                   | $\text{H}_2(\text{g})$ | + | $\text{I}_2(\text{g})$ | $\rightleftharpoons$ | $2 \text{HI}(\text{g})$ |
| mols inicials     | 7,78                   |   | 5,40                   |                      | 0                       |
| mols en equilibri | $7,78 - x$             |   | $5,40 - x$             |                      | $2x$                    |

mols de HI en equilibri =  $9,34 = 2x$

$$\Rightarrow x = 9,34 / 2 \Rightarrow x = 4,67 \quad \text{[0,2 p]}$$

Calculem les concentracions en equilibri per  $V = 10,0$  litres:

$$[\text{H}_2] = (7,78 - x) / 10,0 = (7,780 - 4,67) / 10,0 = 0,311 \text{ M}$$

$$[\text{I}_2] = (5,40 - x) / 10,0 = (5,40 - 4,67) / 10,0 = 0,073 \text{ M}$$

$$[\text{HI}] = 9,34 / 10,0 = 0,934 \text{ M}$$

[0,2 p]

Càlcul de la constant d'equilibri:

$$K_c = [\text{HI}]^2 / ([\text{H}_2] \cdot [\text{I}_2]) \Rightarrow K_c = (0,934)^2 / [(0,311) \times (0,073)]$$

$$K_c = 38,4 \quad \text{[0,2 p]}$$

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

- Si la reacció de síntesi estava igualada:  $1/2 \text{H}_2(\text{g}) + 1/2 \text{I}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{HI}(\text{g})$ , la constant d'equilibri té un valor de 6,20.

**Pregunta 1**

- b) **Efecte sobre la constant d'equilibri en concentracions ( $K_c$ ):** [0,4 p]

La constant d'equilibri en concentracions d'una reacció **només depèn de la temperatura.**

Per tant, **la  $K_c$  no es modificarà** tant si addicionem iode com si addicionem un catalitzador, mentre mantinguem la temperatura a 445 °C.

**Efecte sobre el rendiment de la reacció:**

Un augment del rendiment d'una reacció implica que la reacció fabriquí més productes (HI), és a dir que la reacció es desplaça cap a la dreta.

Si addicionem més iode (reactiu) la reacció es desplaça cap a la dreta, formació de més HI, per arribar a un nou equilibri (lleï de Le Châtelier) que compleixi la mateixa  $K_c$ .

⇒ Per tant, **l'addició de iode augmenta el rendiment de la reacció.**

[0,3 p]

Si addicionem un catalitzador es modifica la velocitat de la reacció, però no l'equilibri químic. La reacció arribarà amb menys temps al mateix estat d'equilibri, fabricant la mateixa quantitat de HI.

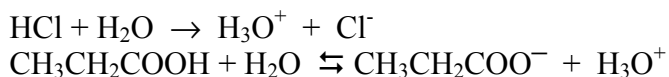
⇒ Per tant, **l'addició d'un catalitzador no modifica el rendiment de la reacció.**

[0,3 p]

**Pregunta 2**

- a) Les solucions d'àcid clorhídric (HCl) i àcid propiònic ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ ) són àcides i, a  $25^\circ\text{C}$ , tindran un pH per sota de 7,0. [0,2 p]

(opcional)



En ser l'HCl un àcid fort i el  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$  un àcid feble, a la mateixa concentració es formaran més ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  en la solució d'HCl, i el pH serà més petit, ja que:  $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$ .

Per tant: **Vas B (pH=1,5): HCl** [0,2 p]  
**Vas C (pH=4,0):  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$**  [0,2 p]

La solució de clorur de potassi, KCl, serà neutra (pH = 7,0) ja que ni els ions  $\text{K}^+$  ni els ions  $\text{Cl}^-$  actuen d'àcid o base en aigua (no reaccionen), ja que generarien una base forta o un àcid fort que no es forma. [0,2 p]

(opcional:  $\text{KCl} \rightarrow \text{K}^+ + \text{Cl}^-$ )

- Si raonen que el KCl és una sal neutra perquè prové d'un àcid fort i una base forta es penalitzarà 0,1 p.

Per tant: **Vas A (pH=7,0): KCl** [0,2 p]

**Pregunta 2**

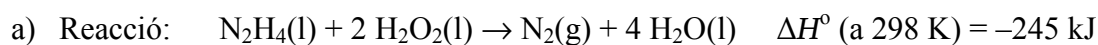
- b) Quan afegim aigua als tres vasos estem diluint les solucions.

**El pH del vas A es mantindrà**, ja que la solució de KCl ja era neutra i ho seguirà sent: l'aigua aporta tants ions  $\text{OH}^-$  com ions  $\text{H}_3\text{O}^+$ .

[0,4 p]

**En els vasos B i C** estem diluint un àcid (fort o feble) i, per tant, baixant la seva concentració inicial. Això vol dir que la concentració que tindrem d'ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  deguda a la reacció serà menor. Tenint en compte la relació:  $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$ , **el pH augmentarà**.

[0,6 p]

**Pregunta 3**

Calculem els mols que tenim de cada reactiu:

$$\text{Massa molecular } \text{N}_2\text{H}_4 = (2 \times 14) + (4 \times 1) = 32 \text{ g/mol}$$

$$\text{Massa molecular } \text{H}_2\text{O}_2 = (2 \times 1) + (2 \times 16) = 34 \text{ g/mol}$$

$$\text{Mols de } \text{N}_2\text{H}_4 = (1000 \text{ g}) / (32 \text{ g/mol}) = \mathbf{31,25 \text{ mols}}$$

$$\text{Mols de } \text{H}_2\text{O}_2 = (1000 \text{ g}) / (34 \text{ g/mol}) = \mathbf{29,41 \text{ mols}}$$

[0,1 p]

Raonem quin reactiu és el limitant.

**El reactiu limitant és l'aigua oxigenada ( $\text{H}_2\text{O}_2$ )**, ja que l'estequiometria de la reacció és 1 a 2 (hidrazina / aigua oxigenada). Per reaccionar tota la hidrazina (31,25 mols) caldria el doble de mols d'aigua oxigenada (62,50 mols) i en tenim menys (29,41 mols).

[0,5 p]

Calculem la calor despesa (q), a pressió constant:

$$q_p = \Delta H$$

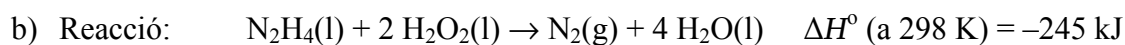
$$\Rightarrow \text{Reacció química } q_p = -245 \text{ kJ per cada 2 mols d'aigua oxigenada}$$

$$29,41 \text{ mols de } \text{H}_2\text{O}_2 \times (-245 \text{ kJ} / 2 \text{ mols de } \text{H}_2\text{O}_2) = -3602,7 \text{ kJ}$$

(signe negatiu: desprèn calor)

$$\text{Calor produïda} = \mathbf{3602,7 \text{ kJ}} \quad (\text{o } -3602,7 \text{ kJ}) \quad [0,4 \text{ p}]$$

- Si no indiquen les unitats de la calor despesa (o són incorrectes) es penalitzarà 0,2 p

**Pregunta 3**

L'entalpia estàndard d'aquesta reacció està relacionada amb les energies dels enllaços trencats (reactius) i les energies dels enllaços formats (productes):

$$\Delta H^\circ = \sum n_r E_{\text{trencats}} - \sum n_p E_{\text{formats}} \quad [0,3 \text{ p}]$$

En els reactius cal trencar:

1 enllaç N-N  
4 enllaços N-H  
2 x 1 enllaç O-O  
2 x 2 enllaços O-H

En els productes cal formar:

1 enllaç N $\equiv$ N  
4 x 2 enllaços O-H

[0,4 p]

$$\Delta H^\circ = [(1 E_{\text{N-N}} + 4 E_{\text{N-H}} + 2 E_{\text{O-O}} + 4 E_{\text{O-H}})] - [(1 E_{\text{N}\equiv\text{N}}) + (8 E_{\text{O-H}})]$$

$$-245 = [(1 \times 158) + (4 \times 391) + (2 \times 146) + (4 \times 464)] - [(1 \times E_{\text{N}\equiv\text{N}}) + (8 \times 464)] =$$

$$E_{\text{N}\equiv\text{N}} = 403 \text{ kJ} \quad (\text{ó } 403 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \quad [0,3 \text{ p}]$$

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

**Pregunta 4**

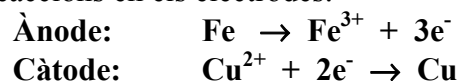
a) Ens donen la notació següent de la pila:



Per la notació de la pila sabem que primer es posa l'ànode (oxidació) i després el càtode (reducció).

Semireaccions en els elèctrodes:

[0,2 p]



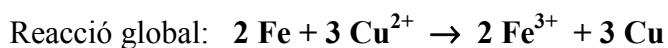
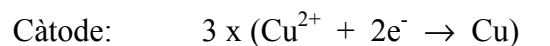
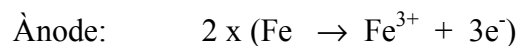
Polaritats dels elèctrodes:

[0,1 p]

**Ànode, polaritat negativa (-):**  
**Càtode, polaritat positiva (+)**

Reacció global de la pila:

Multipliquem la reacció de l'ànode per 2 i la del càtode per 3, per igualar el nombre d'electrons bescanviats, i sumem les dues semireaccions:



[0,3 p]

Calculem la força electromotriu de la pila ( $E^0$ ):

$$E^0 = E^0_{\text{Càtode}} - E^0_{\text{Ànode}}$$

[0,1 p]

$$E^0 = E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe})$$

$$E^0 = 0,34 - (-0,04) = 0,38 \text{ V}$$

**Força electromotriu de la pila (FEM) = 0,38 V**

[0,3 p]

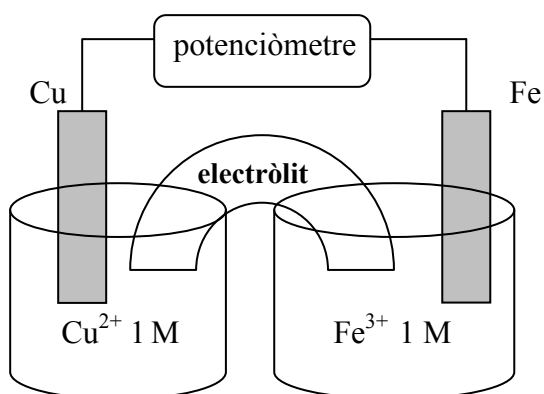
- Si no indiquen les unitats de la FEM (o són errònies) es penalitzarà 0,2 p.

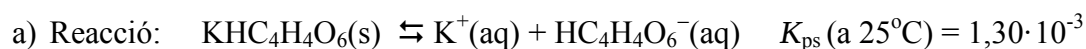
**Pregunta 4**

b) Muntatge experimental de la pila, material i reactius:

- Necessitem dos vasos de precipitats: un que contingui una solució de  $\text{Cu}^{2+}$  1 M i un altra que contingui una solució de  $\text{Fe}^{3+}$  1 M. **[0,2 p]**
  - Hi col·loquem, respectivament, una làmina de Cu i una de Fe parcialment submergides (elèctrodes). **[0,2 p]**
  - Es connecten les làmines mitjançant un fil conductor a un potenciòmetre (ó voltímetre). **[0,3 p]**
  - El circuit es tanca col·locant un pont salí, tub que connecta els dos vasos i que conté una solució d'un electròlit inert (ó una solució d'una sal soluble). **[0,3 p]**
- Si no expliquen, breument, què és el pont salí es puntuarà 0,1 p sobre 0,3 p.

*El dibuix següent és opcional.*



**Pregunta 5**

Expressió de la constant del producte de solubilitat:

$$K_{\text{ps}} = [\text{K}^+] [\text{HC}_4\text{H}_4\text{O}_6^-] \quad [0,3 \text{ p}]$$

Transformem la concentració de potassi de g/L a mol / L:

$$[\text{K}^+] = 1,0 \text{ g/L}$$

$$1,0 \text{ g K}^+ / \text{L} \times (1 \text{ mol K}^+ / 39,1 \text{ g K}^+) = 2,56 \cdot 10^{-2} \text{ M K}^+ \quad [0,1 \text{ p}]$$

Substituïm el valor d'aquesta concentració de potassi a la  $K_{\text{ps}}$  i calculem la concentració d'ions hidrogenartrat que pot haver-hi en equilibri perquè no precipiti l'hidrogenartrat de potassi:

$$K_{\text{ps}} = [\text{K}^+] [\text{HC}_4\text{H}_4\text{O}_6^-] \Rightarrow 1,30 \cdot 10^{-3} = (2,56 \cdot 10^{-2}) \cdot [\text{HC}_4\text{H}_4\text{O}_6^-]$$

$$[\text{HC}_4\text{H}_4\text{O}_6^-] = 1,30 \cdot 10^{-3} / (2,56 \cdot 10^{-2})$$

$$\Rightarrow [\text{HC}_4\text{H}_4\text{O}_6^-] = 5,08 \cdot 10^{-2} \text{ M} \quad [0,4 \text{ p}]$$

- Si no indica les unitats (o són incorrectes) es penalitza 0,2 p.

Transformem la concentració d'hidrogenartrat de mol/L a g/L:

$$\text{Massa molar HC}_4\text{H}_4\text{O}_6^- = 1 + (12 \times 4) + (4 \times 1) + (16 \times 6) = 149 \text{ g/mol}$$

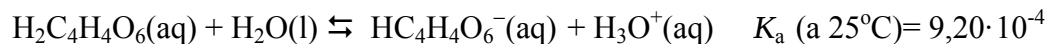
$$5,08 \cdot 10^{-2} \text{ mol HC}_4\text{H}_4\text{O}_6^- / \text{L} \times (149 \text{ g HC}_4\text{H}_4\text{O}_6^- / 1 \text{ mol HC}_4\text{H}_4\text{O}_6^-) = 7,57 \text{ g/L HC}_4\text{H}_4\text{O}_6^-$$

**La concentració màxima d'ions hidrogenartrat perquè no precipiti l'hidrogenartrat de potassi és 7,57 g/L.**

[0,2 p]

**Pregunta 5**

b) Reacció àcid - base:



Expressió de la constant d'acidesa:

$$K_a = [\text{HC}_4\text{H}_4\text{O}_6^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] / [\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6] \quad [0,3 \text{ p}]$$

Dades de la concentració en equilibri conegudes en el vi:

$$[\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6] = 3,3 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$[\text{HC}_4\text{H}_4\text{O}_6^-] = 3,0 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

Aïllem la concentració de  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  de l'expressió de la constant d'acidesa i substituïm els valors coneguts en el vi:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a ([\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6] / [\text{HC}_4\text{H}_4\text{O}_6^-])$$

$$\Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 9,20 \cdot 10^{-4} (3,3 \cdot 10^{-3} / 3,0 \cdot 10^{-2})$$

$$\Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 1,012 \cdot 10^{-4} \text{ M} \quad [0,4 \text{ p}]$$

Calculem el pH de la solució:

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

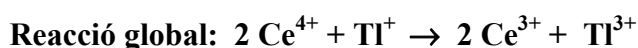
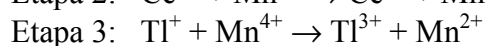
$$\Rightarrow \text{pH} = -\log(1,012 \cdot 10^{-4})$$

$$\Rightarrow \text{pH} = 4,0$$

**El pH del vi, a 25 °C, és 4,0.****[0,3 p]**

**Pregunta 6**

- a) La reacció global la trobem sumant les equacions de les tres etapes del mecanisme de reacció:

**[0,3 p]****Concepte de catalitzador:**

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

**[0,2 p]****Com intervé el catalitzador en la cinètica d'una reacció:****[0,5 p]**

El catalitzador modifica el mecanisme de reacció, aconseguint que en el nou mecanisme disminueixi l'energia d'activació.

**Justificació: han d'emprar UN del dos models****Justificació 1 (model cinètic de l'estat de transició o complex activat)**

Segons el model cinètic de l'estat de transició o complex activat la velocitat d'una reacció dependrà de la 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.

**Justificació 2 (model cinètic de col·lisions)**

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. 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.

- Si no ho justifiquen amb un model es penalitza 0,3 p.

**Pregunta 6**

- b) La reacció global segueix una cinètica d'ordre 1 respecte al  $\text{Ce}^{4+}$  i d'ordre 1 respecte al  $\text{Mn}^{2+}$ . L'equació de la velocitat de la reacció global és:

$$v = k [\text{Ce}^{4+}] \cdot [\text{Mn}^{2+}] \quad [0,3 \text{ p}]$$

La velocitat d'una reacció ens indica la variació de la concentració d'un reactiu o producte quan varia el temps. Per tant tindrà **unitats de concentració dividit per temps**:

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

$$\Rightarrow \text{Unitat de la velocitat} \Rightarrow \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \quad [0,3 \text{ p}]$$

- Si donen bé les unitats, però sense justificar-les es penalitzarà 0,2 p.
- És correcte si ho expressen com:  $\text{M} \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $\text{M/s}$  ó  $\text{mol/L} \cdot \text{s}$

Les unitats de la constant de velocitat depenen de l'ordre total de la reacció (en aquest cas 2):

$$k = v / [\text{Ce}^{4+}] \cdot [\text{Mn}^{2+}]$$

$$\text{unitats de } k \Rightarrow (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}) / [(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}) \cdot (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})]$$

$$\text{Unitats de } k \Rightarrow \text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1} \quad [0,4 \text{ p}]$$

- Si donen bé les unitats, però sense justificar-les es penalitzarà 0,2 p.
- És correcte si ho expressen com:  $\text{M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $(\text{M} \cdot \text{s})^{-1}$ ,  $1/\text{M} \cdot \text{s}$  ó  $\text{L/mol} \cdot \text{s}$ .

**Pregunta 7**

- a) **Formulació:** 2-propanol:  $\text{CH}_3\text{-CHOH-CH}_3$   
àcid propanoic:  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$

[– 0,5 p si no formulen bé]

- *No és obligatori que els formulin, però si ho fan i la fórmula d'un dels dos és incorrecta es penalitzaran 0,5 p (tan si les fórmules errònies són una com si són dues)*

**[En cap cas la subpregunta 7a pot tenir una puntuació negativa]**

**Absorció de radiació infraroja.**

[0,4 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.

**Identificació del compost pur:**

[0,6 p]

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

⇒ 2-propanol:  $\text{CH}_3\text{-CHOH-CH}_3$   
Tenim enllaços C–C, C–H, C–O i O–H

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

Tenim com a possibles compostos **un alcohol i un àcid carboxílic.**

En ambdós compostos tenim un enllaç O–H. **L'absorció de la radiació IR de l'enllaç O–H és diferent en un alcohol (pic a  $3200\text{-}3260\text{ cm}^{-1}$ ) que en un àcid carboxílic (pic a  $2500\text{-}2700\text{ cm}^{-1}$ ).**

A més, un àcid carboxílic ha de mostrar l'absorció de la radiació IR de l'enllaç C=O (pic a  $1690\text{-}1760\text{ cm}^{-1}$ ), que no s'ha de veure en un alcohol ja que no té aquest tipus d'enllaç.

**De l'espectre IR de la figura es dedueix que es tracta d'un alcohol, ja que observem el pic de l'enllaç O–H (pic ampla entre  $3200\text{-}3260\text{ cm}^{-1}$ ) i no observem el pic del grup C=O, entre  $1690\text{-}1760\text{ cm}^{-1}$ .**

⇒ Per tant el compost pur és el 2-propanol

**Pregunta 7**

b) La longitud d'ona ( $\lambda$ ) d'una radiació és la inversa del nombre d'ona ( $\bar{\nu}$ )

$$\lambda = 1 / \bar{\nu} \quad [0,1 \text{ p}]$$

Substituïm:  $\lambda = 1 / 900$

$$\Rightarrow \text{Longitud d'ona: } \lambda = 1,11 \cdot 10^{-3} \text{ cm} \quad [0,2 \text{ p}]$$

- Si no posen unitats (o estan malament) es penalitzarà 0,1 p.

La relació entre la freqüència d'una radiació la longitud d'ona és:  $\nu = c / \lambda$  [0,1 p]

Transformem la longitud d'ona de cm a m:

$$\lambda = 1,11 \cdot 10^{-3} \text{ cm} \times (1 \text{ m} / 100 \text{ cm}) = 1,11 \cdot 10^{-5} \text{ m}$$

Substituïm:  $\nu = 3,00 \cdot 10^8 / 1,11 \cdot 10^{-5}$

$$\Rightarrow \text{Freqüència: } \nu = 2,70 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1} \quad (\text{ó } = 2,70 \cdot 10^{13} \text{ Hz}) \quad [0,2 \text{ p}]$$

- Si no posen unitats (o estan malament) es penalitzarà 0,1 p.
- És correcte calcular la freqüència a partir del nombre d'ona:  $\nu = c \bar{\nu}$

A partir de l'equació de Planck podem relacionar l'energia de la radiació (E) amb la freqüència ( $\nu$ ):

$$E = h \nu \quad [0,2 \text{ p}]$$

Substituïm:  $E = 6,63 \cdot 10^{-34} \times 2,70 \cdot 10^{13}$

$$\Rightarrow \text{Energia: } E = 1,79 \cdot 10^{-20} \text{ J} \quad [0,2 \text{ p}]$$

- Si no posen unitats (o estan malament) es penalitzarà 0,1 p.
- És correcte calcular l'energia de la radiació a partir de la longitud d'ona o el nombre d'ona:  $E = h c / \lambda$  ó  $E = h c \bar{\nu}$