

**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.*

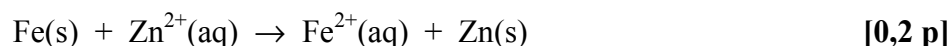
*Cada pregunta consta de dues subpreguntes (a i b) que valen sempre 1 punt.*

*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 tingúes lloc aquesta reacció en condicions estàndard ( $E^0$ ). Tenim:

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

(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).

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

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

**$E^0 < 0$  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]

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

**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:  $E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) > E^0(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$



- *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  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$  ha de ser el càtode.*

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

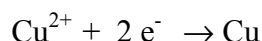
$$E^0 = E^0_{\text{CATODE}} - E^0_{\text{ANODE}} = E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - E^0(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$$

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

**El potenciòmetre marcarà: 1,10 V** **[0,4 p]**

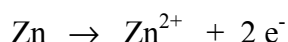
- *Si no indiquen les unitats (o són errònies) es penalitzarà 0,2 p.*

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



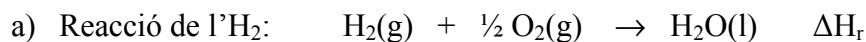
**Els ions  $\text{Na}^+$  aniran cap a la cel·la on hi ha el parell  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$  (càtode) per compensar el descens de càrrega positiva de la semireacció de reducció.** **[0,2 p]**

Els ions  $\text{NO}_3^-$  del pont salí aniran cap la cel·la on augmenti la concentració d'ions positius. En l'ànode reacciona el  $\text{Zn}(\text{s})$  per donar  $\text{Zn}^{2+}$  (ions positius):



**Els ions  $\text{NO}_3^-$  aniran cap a la cel·la on hi ha el parell  $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$  (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:

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

[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 H<sub>2</sub> ens cal 0,5 mols d'O<sub>2</sub>. Amb les dades que tenim es dedueix que si es crema tot l'H<sub>2</sub> 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 despresada, 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 despresada: 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  $(\Delta n)$  representa la diferència entre els coeficients estequiomètrics de productes i reactius gasosos.

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 comte 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 aigua. **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:

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

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

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

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

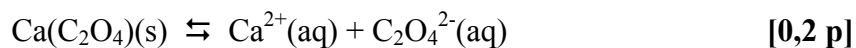
- Es penalitzarà 0,1 p si no indiquen les unitats de la concentració d'àcid làctic

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**

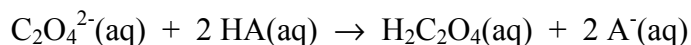
b) Maneres de solubilitzar l'oxalat de calci, sense modificar la temperatura:

**Només cal explicar-ne DUES :**

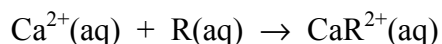
**[0,5 p + 0,5 p]**

- **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:

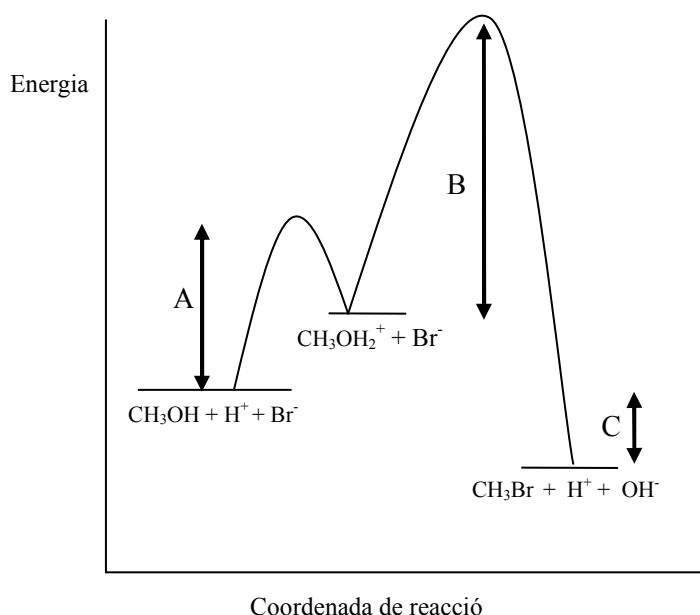


- **Afegir un reactiu que formi un complex estable amb el calci.** El reactiu reacciona amb l'ió calci i desplaça l'equilibri de solubilitat de l'oxalat de calci cap a la dreta (solubilització). La reacció (opcional) és:



**Pregunta 5**

a) En el diagrama:



**A: representa d'energia d'activació de la primera etapa** del mecanisme de reacció (reacció del metanol amb  $\text{H}^+$  per formar  $\text{CH}_3\text{OH}_2^+$ )

**B: representa d'energia d'activació de la segona etapa** del mecanisme de reacció (reacció del  $\text{CH}_3\text{OH}_2^+$  amb  $\text{Br}^-$  per formar  $\text{CH}_3\text{Br}$ ,  $\text{H}^+$  i  $\text{OH}^-$ ).

[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:

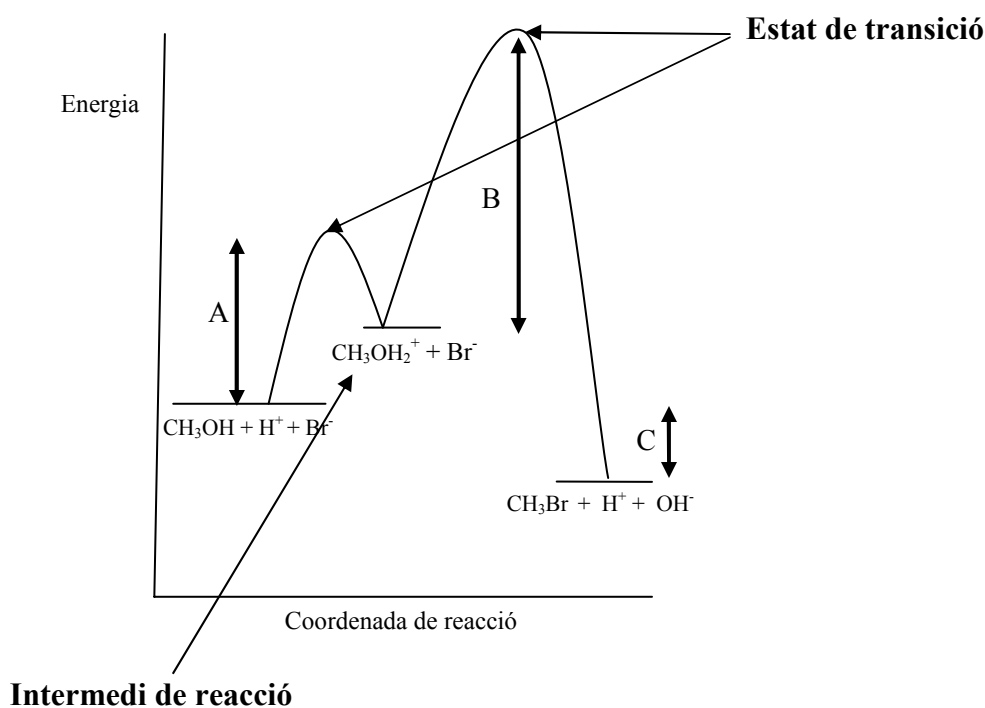
- Un **intermedi de reacció**.

Opcionalment es pot indicar que és l'ió  $\text{CH}_3\text{OH}_2^+$

- 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:

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

$$\Delta S = 84,4 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

[0,3 p]

Substituïm l'entalpia i entropia de vaporització del pentà en aquesta equació i igulem 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.*