



SÈRIE 1

L'alumne ha de respondre 5 preguntes (qüestions). Obligatòriament ha de respondre la 1, la 2 i la 3; escollir una entre la 4 i la 5, i escollir 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 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

Determinar l'ordre de reacció respecte a cada reactiu

L'equació de la velocitat de la reacció es pot escriure: $v = k [\text{NO}_2]^a \cdot [\text{CO}]^b$
on "a" i "b" són els ordres de reacció respecte el NO_2 i el CO , respectivament.

En la taula ens donen les masses dels reactius, que es troben en un volum de 10 L. Per trobar els ordres de reacció es poden calcular les concentracions inicials de cada reactiu o es pot raonar amb les masses inicials, ja que aquestes són directament proporcionals a la concentració.

Si calculem les concentracions inicials:

Massa molecular del $\text{NO}_2 = 46 \text{ g/mol}$; Massa molecular del $\text{CO} = 28 \text{ g/mol}$

$[\text{NO}_2] = (\text{massa de } \text{NO}_2 / 46) / 10 \text{ (en M)}$ $[\text{CO}] = (\text{massa de } \text{CO} / 28) / 10 \text{ (en M)}$

Experiment	concentració inicial de NO_2 (M)	concentració inicial de CO (M)	velocitat inicial ($\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$)
1	0,05	0,20	$6,338 \times 10^{-4}$
2	0,15	0,20	$5,703 \times 10^{-3}$
3	0,15	0,10	$5,703 \times 10^{-3}$
4	0,15	0,05	$5,703 \times 10^{-3}$

En els dos primers experiments, en els quals la concentració de CO es manté constant, en **multiplicar per 3** la concentració de NO_2 ($0,15 / 0,05 = 3$) **es multiplica per 9** la velocitat de la reacció ($5,703 \times 10^{-3} / 6,338 \times 10^{-4} \approx 9$)

⇒ **La reacció serà d'ordre 2 respecte el NO_2 ($a = 2$)** [0,3 p]

En els experiments segon, tercer i quart, en els quals la concentració de NO_2 es manté constant, en modificar la concentració de CO no es modifica la velocitat de la reacció (sempre té un valor de $5,703 \times 10^{-3}$).

⇒ **La reacció serà d'ordre 0 respecte el CO ($b = 0$)** [0,3 p]

Càlcul de la constant de velocitat

L'equació de velocitat de la reacció serà: $v = k [\text{NO}_2]^2$

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

Experiment 1: $6,338 \times 10^{-4} = k (0,05)^2 \Rightarrow k = 6,338 \times 10^{-4} / 0,05^2$
 $k = 0,254 \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$ [0,2 p]

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

Escriure l'equació de velocitat de la reacció a 325 °C

$v = k [\text{NO}_2]^a \cdot [\text{CO}]^b \Rightarrow v = 0,254 [\text{NO}_2]^2$ [0,2 p]



Pregunta 1b

Efecte de la temperatura (a volum constant)

[0,5 p]

Un **augment de la temperatura**, a volum constant, implica que tindrem **més molècules amb una energia cinètica mínima** per fer xocs efectius i, per tant, **augmentarà la velocitat de la reacció**.

Efecte del volum (a temperatura constant)

[0,5 p]

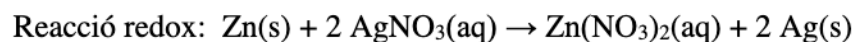
En augmentar el volum del recipient, la probabilitat de trobar-se les molècules i xocar disminueix i, per tant, **disminueix la velocitat de la reacció** (atès que s'ha mantingut la temperatura, no ha variat l'energia cinètica).

Opcionalment es pot explicar en què es basa el “model cinètic de col·lisions”:

Segons aquest model cinètic, la velocitat d'una reacció és proporcional al nombre de xocs entre les molècules de reactius per unitat de volum i temps. Perquè aquests xocs siguin eficaços cal que les molècules tinguin prou energia cinètica per aconseguir que es trenquin enllaços i/o que se'n formin de nous.



Pregunta 2a



Semireaccions en cada elèctrode

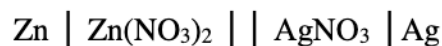


- *Es considera correcte, encara que no s'expliciti l'estat físic de les substàncies (sòlids o solucions aquoses).*

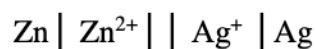
Notació de la pila



- *Es considera correcte, encara que no expliciten l'estat físic de les substàncies (sòlids o solucions aquoses):*



- *Es considera correcte si enlloc de les sals AgNO_3 i $\text{Zn(NO}_3)_2$ escriuen només els ions Ag^+ i Zn^{2+} , indicant l'estat físic o no:*





Pregunta 2b

Formulació. Nitrat de potassi KNO_3 [– 0,5 p si no el formulen bé]

- *No és obligatori formular-lo, però si ho fan i la fórmula és incorrecta es penalitzarà 0,5 p en aquesta pregunta 2b.*

Justificar el moviment dels ions del pont salí

Pont salí: KNO_3 $\text{KNO}_3 \rightarrow \text{K}^+ + \text{NO}_3^-$

En el càtode disminueixen les càrregues positives per la reacció:
 $\text{Ag}^+ + 1 e^- \rightarrow \text{Ag(s)}$

Per tant: **els ions K^+ es mouen cap el càtode** per compensar el dèficit de càrregues positives (i així la solució seguirà sent elèctricament neutra).

[0,3 p]

En l'ànode augmenten les càrregues positives per la reacció:
 $\text{Zn(s)} \rightarrow \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2 e^-$

Per tant, **els ions NO_3^- es mouen cap a l'ànode** per compensar l'excés de càrregues positives (i així la solució continuarà sent elèctricament neutra).

[0,3 p]

- *La puntuació és de 0 p (sobre 0,6 p) si no justifiquen el moviment dels ions.*

Càlcul de la força electromotriu de la pila

$$E^\circ = E^\circ_{\text{CÀTODE}} - E^\circ_{\text{ÀNODE}}$$

$$E^\circ = E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) - E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) \quad [0,2 \text{ p}]$$

$$E^\circ = (+0,80) - (-0,76)$$

$$E^\circ = 1,56 \text{ V} \quad [0,2 \text{ p}]$$

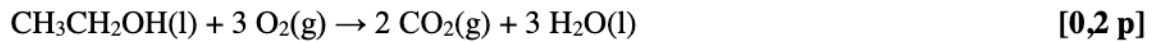
- *Si no indiquen unitats (o són errònies), es penalitza 0,1 p.*



Pregunta 3a

Formulació Etanol: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ [- 0,5 p si no el formulen bé]

Reacció de combustió de l'etanol



- *Es considera correcte encara que no expliciten l'estat físic de les substàncies (líquids i gasos).*

Comparació entre la combustió de l'octà i de l'etanol

Calculem l'entalpia estàndard de la reacció de combustió de l'etanol:

$$\Delta H^\circ_{\text{reacció}} = (\sum n_p \Delta H^\circ_{\text{f, productes}}) - \sum n_r \Delta H^\circ_{\text{f, reactius}} \quad [0,1 \text{ p}]$$

$$\Delta H^\circ_{\text{reacció}} = [(2 \times \Delta H^\circ_{\text{f, diòxid de carboni}}) + (3 \times \Delta H^\circ_{\text{f, aigua}})] - [(1 \times \Delta H^\circ_{\text{f, etanol}})]$$

$$\Delta H^\circ_{\text{reacció}} = [(2 \times (-393)) + (3 \times (-264))] - [(1 \times (-278))]$$

$$\Delta H^\circ_{\text{reacció}} = -1300 \text{ kJ} \quad [0,2 \text{ p}]$$

$$\text{A pressió constant} \Rightarrow q_p = \Delta H^\circ_{\text{reacció}} \quad [0,1 \text{ p}]$$

(on q_p és la calor a pressió constant)

Calculem la calor obtinguda en cremar 1 litre d'etanol:

Dades. Massa molecular de l'etanol = $(2 \times 12) + (1 \times 16) + (6 \times 1) = 46 \text{ g/mol}$

Densitat de l'etanol líquid = 780 g/L

Variació d'entalpia de la reacció (tal com està igualada) = -1300 kJ

$1 \text{ L CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \times (780 \text{ g CH}_3\text{CH}_2\text{OH} / 1 \text{ L CH}_3\text{CH}_2\text{OH}) \times$

$\times (1 \text{ mol CH}_3\text{CH}_2\text{OH} / 46 \text{ g CH}_3\text{CH}_2\text{OH}) \times (-1300 \text{ kJ} / 1 \text{ mol CH}_3\text{CH}_2\text{OH}) = -22043 \text{ kJ}$

$$\Rightarrow \text{Calor obtinguda (despresa)} = 22043 \text{ kJ} \quad [0,3 \text{ p}]$$

Comparem la calor obtinguda en cremar octà o etanol:

Combustió 1 L d'octà $\Rightarrow q_p = 31842 \text{ kJ}$

Combustió 1 L d'etanol $\Rightarrow q_p = 22043 \text{ kJ}$

\Rightarrow **En cremar 1 L d'etanol s'obté menys energia en forma de calor que en cremar 1 L d'octà.** [0,1 p]



Pregunta 3b



A



B



C



D

Perills que ens indiquen aquests pictogrames

- **Pictograma A: inflamable.**

Aquest producte crema molt fàcilment en contacte amb una flama, una espurna, electricitat estàtica, etc.

[0,3p]

- **Pictograma B: irritació cutània.**

Aquest producte, per contacte breu, perllongat o repetitiu amb la pell o les mucoses, pot provocar una reacció inflamatòria.

[0,3 p]

- **Pictograma C: perillós per aspiració.**

Aquest producte pot arribar a l'organisme per inhalació i causar efectes greus, aguts o crònics molt diversos a la salut. Així, poden provocar efectes cancerígens, tòxics per a la reproducció, causar efectes nefastos en les funcions sexuals, modificar el funcionament de certs òrgans (fetge, pulmons), el sistema nerviós, entre d'altres.

[0,2 p]

- **Pictograma D: perillós per al medi ambient (aquàtic).**

Aquest producte provoca efectes nefastos per als organismes que es troben en aquest ecosistema (medi ambient aquàtic), a curt o llarg termini.

[0,2 p]

- *En l'explicació dels perills del pictograma D, considerem correcte tant si expliciten medi ambient aquàtic (que és el més correcte) o només medi ambient.*



Pregunta 4a

Formulació. Amoníac: NH_3 [- 0,5 p si no el formulen bé]

Càlcul del pH d'una solució d'amoníac en aigua

	NH_3	+	H_2O	\rightleftharpoons	NH_4^+	+	OH^-	
Inicial	0,20							
Equilibri	$0,20 - x$				x		x	[0,2 p]

$$K_b = [\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OH}^-] / \text{NH}_3 \quad [0,2 \text{ p}]$$

$$1,8 \cdot 10^{-5} = [(x) \cdot (x)] / (0,20 - x) \quad (\text{equació 1})$$

$$\text{Suposant que } 0,20 - x \approx 0,20 \Rightarrow 1,8 \cdot 10^{-5} = x^2 / 0,20$$

$$x = (1,8 \cdot 10^{-5} \times 0,20)^{1/2} = 1,897 \cdot 10^{-3}$$
$$[\text{OH}^-] = 1,897 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L} \quad [0,2 \text{ p}]$$

Reacció de l'autoionització de l'aigua: $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- \quad K_w$

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 1,0 \cdot 10^{-14} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 1,0 \cdot 10^{-14} / 1,897 \cdot 10^{-3}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 5,271 \cdot 10^{-12} \text{ mols/L} \quad [0,2 \text{ p}]$$

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log (5,271 \cdot 10^{-12})$$

$$\text{pH} = 11,3 \quad [0,2 \text{ p}]$$

- Si l'equació 1 es resol sense cap aproximació, s'arriba a una equació de segon grau. En resoldre-la, s'arriba al mateix valor de pH: $\text{pH} = 11,3$.
- El procediment és correcte si després de calcular la concentració d'ions hidròxid, calculen el pOH ($\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = 2,7$), i seguidament calculen el pH:
 $\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 11,3$.



Pregunta 4b

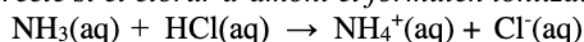
Reacció de l'amoniac amb el sulfamat



- *Es considera correcte encara que no explicitin l'estat físic de les substàncies (solucions aquoses).*



- *És correcte si el clorur d'amoni el formulen ionitzat:*



Procediment experimental per a determinar l'entalpia de la reacció [0,4 p]

Tenim dues dissolucions aquoses de NH_3 i HCl (sulfamat), de concentració coneguda. Suposem que es troben inicialment a la mateixa temperatura.

En un calorímetre hi aboquem un determinat volum o massa de dissolució de NH_3 i mesurem la temperatura (temperatura inicial). Seguidament hi afegim un determinat volum o massa de sulfamat (dissolució de HCl). Tapem el calorímetre, agitem ràpidament la mescla i esperem un temps fins que la temperatura que ens marca el termòmetre s'estabilitzi. Mesurem aquesta temperatura final.

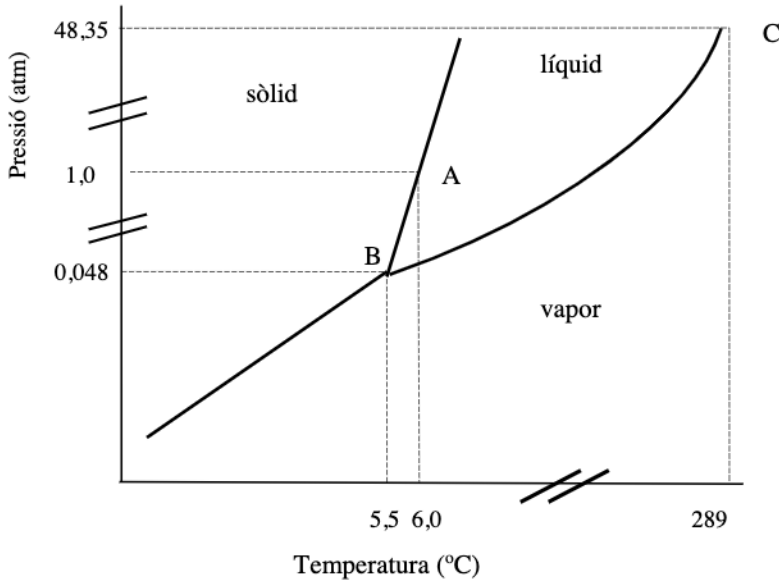
Material [0,3 p]

- Calorímetre (per exemple, un vas de plàstic amb tapa i aïllat).
 - Termòmetre.
 - Pipeta o proveta, si es mesura el volum de les dissolucions; o balança, si es mesura la massa de les dissolucions.
- *Cada ítem es valora amb 0,1 p.*



Pregunta 5a

Dibuix, aproximat, del diagrama de fases del benzè (indicant les dades)



- Posar les magnituds i unitats als eixos. [0,1 p]
- Dibuixar les línies d'equilibri de les fases i indicar l'estat del benzè (sòlid, líquid i vapor –o gas–). [0,3 p]
- Indicar en el dibuix el punt de fusió (A). [0,2 p]
- Indicar en el dibuix el punt triple (B). [0,2 p]
- Indicar en el dibuix el punt crític (C). [0,2 p]



Pregunta 5b

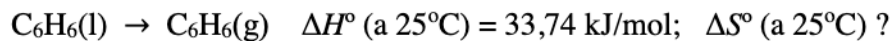
Justificar si la vaporització del benzè és espontània (condicions estàndard i 70 °C)

Procés de vaporització: $C_6H_6(l) \rightarrow C_6H_6(g)$

L'espontaneïtat depèn del signe de l'energia lliure de la reacció o procés, ΔG° .

La variació d'energia lliure de la reacció es pot calcular a partir de la variació d'entalpia i entropia de la reacció o procés (a pressió i temperatura constants):

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



Calculem la variació d'entropia del procés de vaporització:

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

$$\Delta S^\circ_{\text{vap}} = S^\circ(\text{benzè, gasós}) - S^\circ(\text{benzè, líquid})$$

$$\Delta S^\circ_{\text{vap}} = (269,31) - (173,26)$$

$$\Rightarrow \Delta S^\circ(\text{reacció}) = \mathbf{96,05 \text{ J/K}} \text{ (o } 96,05 \text{ J/K mol)}$$

[0,3 p]

- Si no indiquen les unitats de l'entropia (o són incorrectes), es penalitzarà 0,1 p.

Els valors de ΔH° i ΔS° a 70 °C suposem que són els mateixos que a 25 °C. Homogeneïtzem les unitats (transformant l'entalpia a J o l'entropia a kJ):

$$\Delta H^\circ_{\text{vap}} (\text{a } 70^\circ\text{C}) = 33,74 \text{ kJ} = 33740 \text{ J} \text{ (ho hem transformat a J)}$$

$$\Delta S^\circ_{\text{vap}} (\text{a } 70^\circ\text{C}) = 96,05 \text{ J / K}$$

Calculem la variació d'energia lliure del procés de vaporització a 70 °C (343 K)

$$\Delta G^\circ_{\text{vap}} = (33740) - (343 \times 96,05)$$

$$\Rightarrow \Delta G^\circ_{\text{vap}} = \mathbf{794,85 \text{ J} > 0} \quad (\text{o } 794,85 \text{ J/mol}) \quad [0,3 \text{ p}]$$

El procés de vaporització del benzè no és espontani, en condicions estàndard i 70 °C, ja que el valor de $\Delta G^\circ_{\text{vap}}$ és positiu.

[0,2 p]

- Si no indiquen les unitats de l'energia lliure (o són incorrectes), es penalitzarà 0,1 p.



Pregunta 6a

En què consisteix el procés de corrosió d'un metall

[0,3 p]

S'entén per *corrosió* l'oxidació indesitjable dels metalls a causa d'una reacció redox espontània causada per factores ambientals (oxigen i aigua).

Reacció opcional:



Per què el magnesi protegeix les canonades de ferro subterrànies?

[0,7 p]

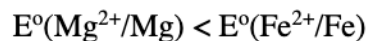
Tots els metalls amb un potencial estàndard de reducció baix s'oxiden, és a dir, es corroïxen.

Opcional

Potencial estàndard de reducció baix: potencial inferior al potencial estàndard de reducció de l'oxigen (l'oxigen fa de càtode, es redueix, i el metall fa d'ànode, s'oxida-)

⇒ Com més baix (considerant el signe) sigui el potencial de reducció d'un metall, més susceptible serà aquest metall de ser oxidat (ser corroït).

Tenim: $E^{\circ}(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44 \text{ V}$; $E^{\circ}(\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}) = -2,34 \text{ V}$.



⇒ **El magnesi és més fàcil d'oxidar (corroïr) que el ferro, i per això en soldar trossos de magnesi a una canonada de ferro es protegeix aquest metall de la corrosió, ja que s'oxida abans el magnesi que el ferro.**



Pregunta 6b

Formulació. Clorur de magnesi MgCl_2 [- 0,5 p si no el formulen bé]

- No és obligatori formular-lo, però si ho fan i la fórmula és incorrecta es penalitzarà 0,5 p en aquesta pregunta 6b.

Substància que es produeix a l'ànode en l'electròlisi de MgCl_2 fos (justificació)

La sal fosa conté els ions Mg^{2+} i Cl^- . A l'ànode **es produeix el clor gasós (Cl_2)**, per la oxidació de l'ió clorur a clor.

[0,2 p]

- La justificació també es pot fer escrivint la reacció d'oxidació:
$$2 \text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2 e^-$$

Quin volum d'aquest gas obtindrem

Primer, calculem el nombre de mol de clor que obtenim:

Dades: Intensitat. $I = 2,5 \text{ A}$ (o $2,5 \text{ C/s}$)
Temps. $t = 550 \text{ min} \times (60 \text{ s} / 1 \text{ min}) = 33000 \text{ s}$
Faraday. $F = 9,65 \times 10^4 \text{ C/mol}$
Reacció: $2 \text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2 e^-$

$33000 \text{ s} \times (2,5 \text{ C} / 1 \text{ s}) \times (1 \text{ mol } d'e^- / 9,65 \cdot 10^4 \text{ C}) \times (1 \text{ mol } \text{Cl}_2 / 2 \text{ mol } d'e^-) =$
= 0,42746 mol de Cl_2

[0,5 p]

- És correcte si ho calculen per passos:
 - primer la càrrega elèctrica ($Q = I \cdot t$) [0,1 p]
 - després els mols d'electrons amb el Faraday [0,1 p]
 - després els mols de clor amb l'estequiometria de la reacció [0,3 p]

Després, calculem el volum format de clor gasós a partir de l'equació dels gasos ideals:

Dades: Pressió, $p = 2,0 \text{ atm}$
Temperatura, $T = 25^\circ\text{C} = 298 \text{ K}$
Constant dels gasos ideals, $R = 0,082 \text{ atm L/K mol}$

Equació dels gasos ideals: $pV = n R T$

$$V = (n R T / p) = (0,42746 \times 0,082 \times 298) / (2)$$

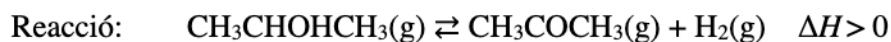
$$\mathbf{V = 5,22 \text{ L}}$$

[0,3 p]

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



Pregunta 7a



Variable temperatura: raonament

[0,5 p]

La reacció és endotèrmica ($\Delta H > 0$). Això vol dir que absorbeix calor per formar els productes (desplaçar-se cap a la dreta), i desprèn calor per a formar els reactius.

Si augmentem la temperatura, estem afegint més calor i afavorim que la reacció es desplaci cap a la dreta (formació de productes), augmentant la producció d'acetona.

⇒ **A la indústria li convé treballar a temperatures altes.**

Variable pressió: raonament

[0,5 p]

Quan la pressió total del recipient augmenta, la reacció es desplaça cap a on hi ha menys mols de gasos, per assolir un nou equilibri.

En aquesta reacció tenim menys de gasos en els reactius (1) que en els productes (1+1=2).

Si volem que la reacció es desplaci cap a la dreta (productes), per augmentar la producció d'acetona, caldrà disminuir la pressió.

⇒ **A la indústria li convé treballar a pressions baixes.**



Pregunta 7b

Compostos: $\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3$ prapan-2-ol (2-propanol) **alcohol**
 CH_3COCH_3 acetona (propanona) **cetona**

Expliqueu en què es basa l'espectroscòpia infraroja [0,2 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.

Què representen els pics que s'obtenen amb aquesta tècnica [0,2 p]

Els pics representen els canvis d'energia dels diferents tipus de vibracions dels enllaços que conté la molècula.

Justifiqueu quin producte conté la mostra líquida [0,6 p]

Opcional: llistat de tots els tipus d'enllaços

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

⇒ acetona: CH_3COCH_3
Tenim enllaços C-C, C-H i C=O

Tenim com a possibles compostos **un alcohol i una cetona**.

L'absorció de la radiació IR de l'enllaç O-H en un alcohol provoca un pic a valors alts de nombre d'ona ($3200\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$). Aquest pic no apareix en l'espectre, la qual cosa ens indica que el compost no és un alcohol.

A més, l'absorció de la radiació IR de l'enllaç C=O en una cetona provoca un pic a valors de nombre d'ona entre $1690\text{-}1760\text{ cm}^{-1}$. Aquest pic sí que apareix en l'espectre, el que ens indica que el compost és una cetona.

De l'espectre IR de la figura es dedueix que es tracta d'una cetona.

⇒ **Per tant, la mostra conté acetona (propanona)**



SÈRIE 4

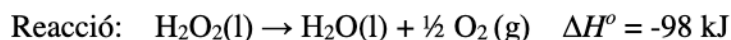
L'alumne ha de respondre 5 preguntes. Obligatòriament ha de respondre la 1, 2 i 3 i escull una entre la 4 i la 5 i escull una entre la 6 i la 7.

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 1a



Procediment 1

L'espontaneïtat, a p i T constant, depèn de l'energia lliure de la reacció, ΔG° . Coneixem el valor de ΔH° , i ens falta el de ΔS° .

Càlcul de la variació d'entropia de la reacció

$$\Delta S^\circ(\text{reacció}) = (\sum n_p S^\circ_{\text{productes}}) - (\sum n_r S^\circ_{\text{reactius}}) \quad [0,1 \text{ p}]$$

$$\Delta S^\circ(\text{reacció}) = [1 \cdot S^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) + 1/2 \cdot S^\circ(\text{O}_2, \text{g})] - [1 \cdot S^\circ(\text{H}_2\text{O}_2, \text{l})]$$

$$\Delta S^\circ(\text{reacció}) = [(1 \cdot 69,9) + (\frac{1}{2} \cdot 205,1)] - [(1 \cdot 102,0)]$$

$$\Delta S^\circ(\text{reacció}) = 70,45 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \quad [0,2 \text{ p}]$$

- Si no indiquen les unitats (o són errònies) es penalitzarà 0,2 p
- Si no expliciten la fórmula $\Delta S^\circ(\text{reacció}) = (\sum n_p S^\circ_{\text{productes}}) - (\sum n_r S^\circ_{\text{reactius}})$ perquè directament substitueixen els valors d'entropia de cada substància, no es penalitza com dècima de punt.

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

on $\Delta H^\circ = -98 \text{ kJ} = -98000 \text{ J}$; $T = 298 \text{ K}$; $\Delta S^\circ = 70,45 \text{ J K}^{-1}$

$$\Delta G^\circ = (-98000) - (298 \cdot 70,45) = -118994 \text{ J} \quad (-118,994 \text{ kJ})$$

$$\Delta G^\circ = -118994 \text{ J} < 0 \Rightarrow \text{reacció espontània} \quad [0,2 \text{ p}]$$

- No és necessari que l'alumne expliciti el valor de l'energia lliure de la reacció, mentre expliqui clarament com es calcula i indiqui que el seu valor és negatiu.
- Si expliciten el valor de la variació d'energia lliure de la reacció, però no indiquen les seves unitats (o són incorrectes) es penalitzarà 0,1 p

Dependència de l'espontaneïtat amb la temperatura:

De l'equació $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ$ deduïm:

Primer terme negatiu: $\Delta H^\circ < 0$

Segon terme negatiu: $-T \Delta S^\circ < 0$ ($T > 0$ –en Kelvin– i $\Delta S^\circ > 0$)

\Rightarrow Per qualsevol valor de temperatura: $\Delta G^\circ < 0$

\Rightarrow reacció espontània (independent de la temperatura) [0,3 p]

- És correcte si indiquen que la reacció és exotèrmica ($\Delta H^\circ < 0$) i augmenta el desordre ($\Delta S^\circ > 0$). Això implica que és espontània a qualsevol temperatura.



Pregunta 1a (continua)

Procediment 2

L'espontaneïtat, a p i T constant, depèn de l'energia lliure de la reacció, ΔG° .

Sabem que $\Delta H^\circ < 0$

Observant la reacció podem dir que els productes estan més “desordenats” que els reactius, ja que estem generant gasos. L'entropia mesura el grau de desordre d'un sistema: com més desordre, més entropia.

$$\Rightarrow \Delta S^\circ = S^\circ_{\text{productes}} - S^\circ_{\text{reactius}} > 0 \quad [0,3 \text{ p}]$$

De l'equació $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ$ deduïm:

Primer terme negatiu: $\Delta H^\circ < 0$

Segon terme negatiu: $-298 \cdot \Delta S^\circ < 0$ ($\Delta S^\circ > 0$)

$$\Rightarrow \Delta G^\circ \text{ (a 298 K)} < 0$$

$$\Rightarrow \text{reacció espontània a 298 K} \quad [0,4 \text{ p}]$$

Dependència de l'espontaneïtat amb la temperatura:

De l'equació $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ$ deduïm:

Primer terme negatiu: $\Delta H^\circ < 0$

Segon terme negatiu: $-T \Delta S^\circ < 0$ ($T > 0$ –en Kelvin– i $\Delta S^\circ > 0$)

$$\Rightarrow \text{Per qualsevol valor de temperatura: } \Delta G^\circ < 0$$

$$\Rightarrow \text{reacció espontània (independent de la temperatura)} \quad [0,3 \text{ p}]$$



Pregunta 1b

Tenim dues longituds d'ona:

$$\lambda_1 = 633 \text{ nm} \times (10^{-9} \text{ m} / 1 \text{ nm}) = 6,33 \times 10^{-7} \text{ m}$$

$$\lambda_2 = 405 \text{ nm} \times (10^{-9} \text{ m} / 1 \text{ nm}) = 4,05 \times 10^{-7} \text{ m}$$

Quina de les dues radiacions és més energètica

Energia de la radiació: $E = h\nu$

La freqüència es pot posar en funció de la longitud d'ona: $\nu = c / \lambda$

Per tant: $E = h c / \lambda$

[0,2 p]

Calculem l'energia de les dues radiacions:

$$E_1 = 6,63 \times 10^{-34} \cdot 3,00 \times 10^8 / 6,33 \times 10^{-7} = 3,14 \times 10^{-19} \text{ J}$$

$$E_2 = 6,63 \times 10^{-34} \cdot 3,00 \times 10^8 / 4,05 \times 10^{-7} = 4,91 \times 10^{-19} \text{ J}$$

⇒ La radiació de 405 nm és més energètica que la de 633 nm

[0,3 p]

Procediment alternatiu:

No és necessari fer el càlcul de l'energia de cada radiació. Es suficient si indiquen, raonadament, que la longitud d'ona i l'energia d'una radiació electromagnètica són inversament proporcionals (és a dir, que a menor longitud d'ona tenim més energia). Aquest raonament seria 0,5 p.

Amb quin tipus de radiacions estem il·luminant les nanopartícules

Transformem les dues longituds d'ona a freqüència:

$$\nu = c / \lambda$$

$$\nu_1 = 3,00 \times 10^8 / 6,33 \times 10^{-7} = 4,74 \times 10^{14} \text{ s}^{-1} \text{ (ó Hz)}$$

$$\nu_2 = 3,00 \times 10^8 / 4,05 \times 10^{-7} = 7,41 \times 10^{14} \text{ s}^{-1} \text{ (ó Hz)}$$

[0,2 p]

Observant la taula:

⇒ deduïm que les dues radiacions estan dins la franja 3×10^{16} Hz i 4×10^{14} Hz

⇒ es tracta de radiacions ultraviolada-visible

[0,3 p]

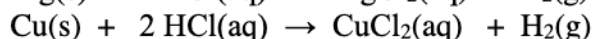
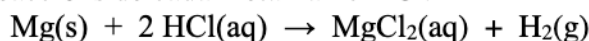


Pregunta 2a

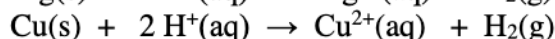
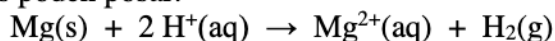
Formulació: Àcid clorhídric: HCl

[– 0,5 p si no el formulen bé]

Possibles reaccions de cada metall amb HCl:



O també es poden posar:



Justificació de si alguna de les dues reaccions són espontànies

Per saber si la reacció redox és espontània es pot calcular la força electromotriu de la pila on tinguis lloc aquesta reacció en condicions estàndard (E°). Tenim:

Si $E^\circ > 0 \Rightarrow$ reacció redox espontània [0,2 p]

(opcionalment: $\text{Si } E^\circ > 0 \Rightarrow \Delta G^\circ < 0 \Rightarrow$ reacció redox espontània)

Calculem el valor de E° .

El càtode és H^+/H_2 (reducció). L'ànode és o el parell Mg^{2+}/Mg o el parell Cu^{2+}/Cu (oxidació)

Reacció del Mg amb HCl:

$$E^\circ = E^\circ_{\text{CATODE}} - E^\circ_{\text{ANODE}} = E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) - E^\circ(\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}) = (0,00) - (-2,37) = + 2,37 \text{ V}$$

$E^\circ > 0 \Rightarrow$ La reacció del Mg amb HCl és espontània [0,3 p]

Reacció del Cu amb HCl:

$$E^\circ = E^\circ_{\text{CATODE}} - E^\circ_{\text{ANODE}} = E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) - E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = (0,00) - (0,34) = - 0,34 \text{ V}$$

$E^\circ < 0 \Rightarrow$ La reacció del Cu amb HCl no és espontània [0,3 p]

- *No és necessari que obtinguin el valor concret de potencial (E°); és suficient que diguin que aquest valor surt positiu o negatiu en fer la resta dels dos potencials.*

Justificació alternativa.

Es pot raonar que la reacció espontània amb HCl és la del Mg, i no la del Cu, sense calcular els potencials de la pila. Es pot raonar indicant que **el potencial de reducció del parell que es redueix (H^+/H_2 , càtode) hauria de ser més gran que el que s'oxida (Mg^{2+}/Mg o Cu^{2+}/Cu , ànode) perquè la reacció sigui espontània.**

[0,4 p]

Tenim: $E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) > E^\circ(\text{Mg}^{2+}/\text{Mg})$ ó $E^\circ_{\text{càtode}} > E^\circ_{\text{ànode}}$

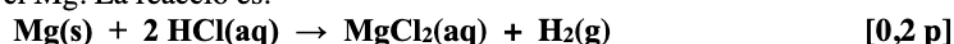
\Rightarrow La reacció del Mg(s) amb HCl és espontània. [0,2 p]

Tenim: $E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) < E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})$ ó $E^\circ_{\text{càtode}} < E^\circ_{\text{ànode}}$

\Rightarrow La reacció del Cu(s) amb HCl no és espontània. [0,2 p]

Reacció

Queda justificat que NOMÉS UNA reacció té lloc (és espontània), i que el metall que reacciona amb l'àcid és el Mg. La reacció és:



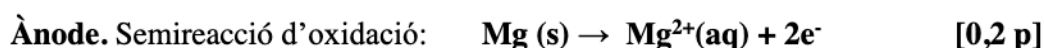
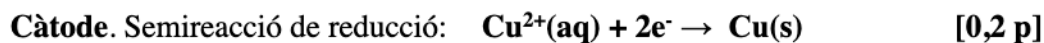
També es poden posar: $\text{Mg(s)} + 2 \text{H}^+\text{(aq)} \rightarrow \text{Mg}^{2+}\text{(aq)} + \text{H}_2\text{(g)}$



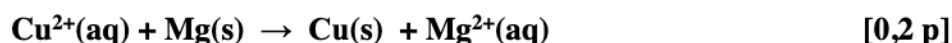
- *No és necessari que explicitin els estats "aquós", "sòlid" o "gasós" de reactius i productes.*

Pregunta 2b

Reaccions de la pila



Sumant les dues semireaccions s'obté la **reacció iònica global**:



- *No és necessari que explicitin els estats "aquós" o "sòlid" de reactius i productes, tant en les semireaccions com en la reacció iònica global.*

Càlcul de la força electromotriu de la pila

$$E^\circ_{\text{pila}} = E^\circ_{\text{càtode}} - E^\circ_{\text{ànode}} = E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - E^\circ(\text{Mg}^{2+}/\text{Mg})$$

$$E^\circ_{\text{pila}} = (0,34) - (-2,37) = 2,71 \text{ V}$$

Força electromotriu de la pila = 2,71 V [0,4 p]

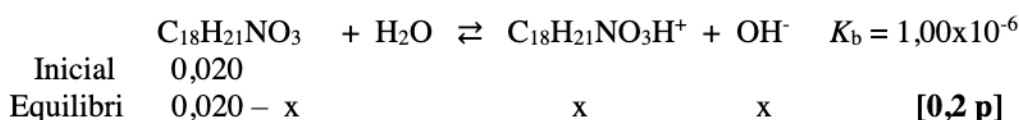
- *Si no indiquen les unitats de la força electromotriu (o són errònies) es penalitzarà 0,2 p*



Pregunta 3a

pH d'una solució de codeïna 0,020 M

Reacció d'equilibri àcid – base de la codeïna ($C_{18}H_{21}NO_3$) en aigua:



$$K_b = \frac{[C_{18}H_{21}NO_3H^+] \cdot [OH^-]}{[C_{18}H_{21}NO_3]} \quad [0,2 \text{ p}]$$

$$1,00 \times 10^{-6} = \frac{(x) \cdot (x)}{(0,020 - x)}$$

Aproximació. Suposem que: $0,020 - x \approx 0,020$

$$\Rightarrow 1,00 \times 10^{-6} = x^2 / 0,020$$

$$\begin{aligned} x &= (1,00 \times 10^{-6} \times 0,020)^{1/2} \\ x &= 1,41 \times 10^{-4} \end{aligned}$$

$$[OH^-] = 1,41 \times 10^{-4} \text{ M} \quad [0,3 \text{ p}]$$

Ionització de l'aigua: $K_w = [H_3O^+] \cdot [OH^-] = 1,0 \times 10^{-14}$

$$\begin{aligned} [H_3O^+] &= 1,0 \times 10^{-14} / 1,41 \times 10^{-4} \\ [H_3O^+] &= 7,09 \times 10^{-11} \text{ M} \end{aligned}$$

$$\Rightarrow \text{pH} = -\log [H_3O^+] = -\log (7,09 \times 10^{-11})$$

$$\Rightarrow \text{pH} = 10,1 \quad [0,3 \text{ p}]$$

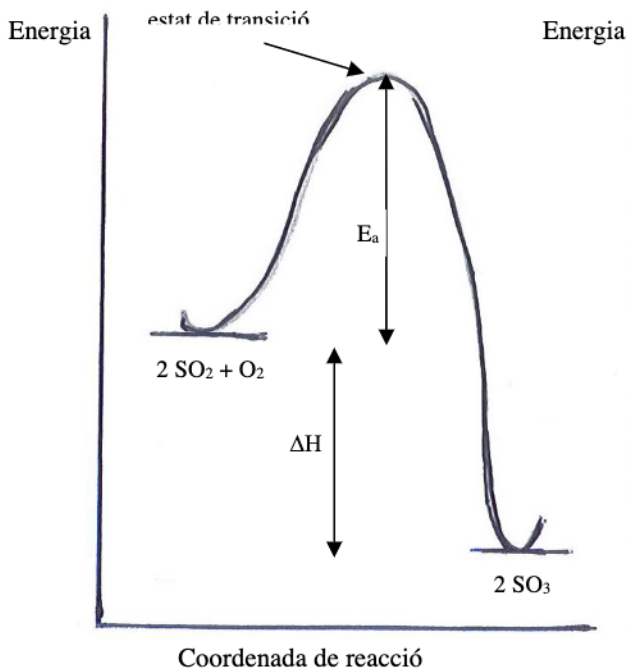
- Si l'equació es resol sense cap aproximació s'arriba a una equació de segon grau que dona aproximadament la mateixa solució (la dècima depèn de l'arrodoniment que s'efectuï en els càlculs).
- El procediment és correcte si després de calcular la concentració de OH^- , calculen el pOH com: $pOH = -\log [OH^-]$, i seguidament calculen el pH amb l'equació: $pH = 14 - pOH$.
- Si quan calculen les concentracions de H_3O^+ i OH^- no expressen les unitats (M), no penalitzem cap dècima.



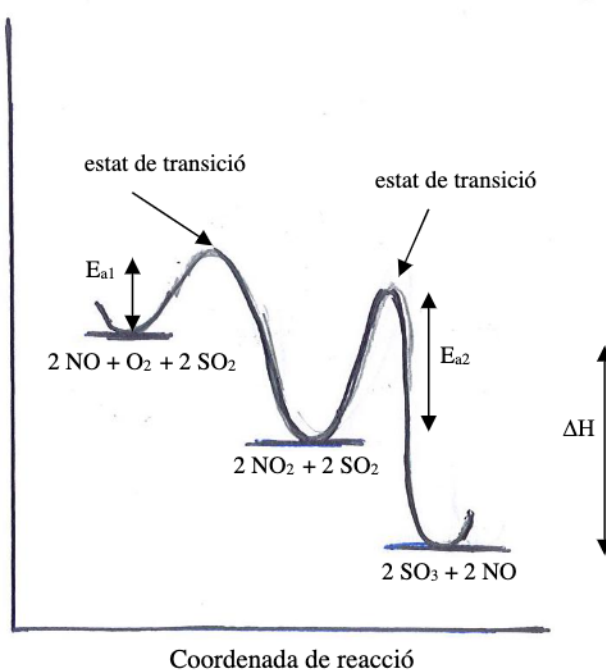
Pregunta 4a

Gràfics energia vs coordenada de reacció

mecanisme A



mecanisme B



Puntuació

Dibuix aproximat del mecanisme A	[0,2 p]
Dibuix aproximat del mecanisme B	[0,3 p]
Indicació de les energies d'activació (E_a , E_{a1} , E_{a2})	[0,2 p]
Indicació de l'entalpia de la reacció global (ΔH)	[0,1 p]
Indicació dels estats de transició	[0,2 p]

- En el dibuix del mecanisme A. Es pot indicar en la línia horitzontal inicial "reactius" enlloc de " $2 \text{SO}_2 + \text{O}_2$ " i en la línia horitzontal final "productes" enlloc de " 2SO_3 ". Cal que la línia dels "productes" estigui per sota de la dels "reactius" (ja que $\Delta H < 0$).
- En el dibuix del mecanisme B. Cal que es visualitzi que la $E_{a1} < E_{a2}$ i que la línia dels "productes" estigui per sota de la dels "reactius" (ja que $\Delta H < 0$).



Pregunta 4b

Equació de velocitat

Sabem que: $v = k [\text{O}_2]^m [\text{SO}_2]^n$

Ordre de reacció respecte el $\text{O}_2 = 1 \Rightarrow m = 1$

Ordre de reacció respecte el $\text{SO}_2 = 2 \Rightarrow n = 2$

Per tant, l'equació de velocitat és: $v = k [\text{O}_2] [\text{SO}_2]^2$ [0,3 p]

Dedució de les unitats de la constant de velocitat

La velocitat d'una reacció ens dona la variació de la concentració d'una espècie en un determinat temps. Les seves unitats són:

$v = \Delta c / \Delta t \Rightarrow v: \text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$ [0,2 p]

Si $v = k [\text{O}_2] [\text{SO}_2]^2$

$\Rightarrow k = v / [\text{O}_2] [\text{SO}_2]^2 \Rightarrow k: (\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}) / (\text{mol L}^{-1})^3$

Unitats de la constant de velocitat: $k: \text{mol}^{-2} \text{L}^2 \text{s}^{-1}$ [0,2 p]

- *També és correcte si ho expressen, per exemple, com: $M^{-2} s^{-1}$*
- *Es correcte si utilitzen qualsevol altra unitat de concentració i temps.*

Funció del monòxid de nitrogen [0,3 p]

Afegint NO, la reacció d'oxidació del SO_2 a SO_3 és més ràpida. El NO actua de **catalitzador**: la reacció té lloc mitjançant un altre mecanisme (el B enlloc de l'A), on **disminueix l'energia d'activació**.



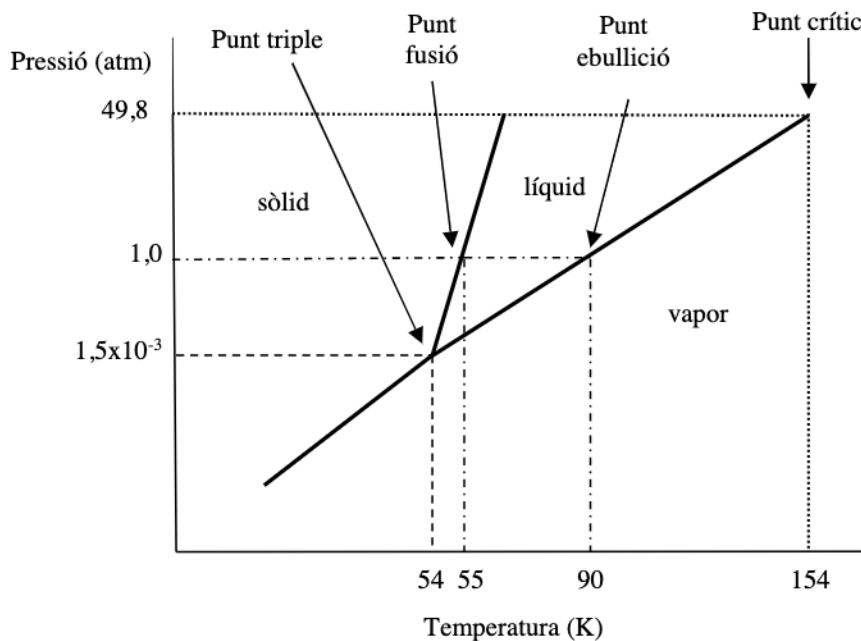
Pregunta 5a

Definició de punt triple

[0,3 p]

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

Dibuix, aproximat, del diagrama de fases de l'oxigen



- Posar les magnituds i unitats als eixos.
- Dibuixar les línies d'equilibri de les fases i indicar els estats físics (sòlid, líquid i vapor -o gas-)
- Indicar els punts de fusió i ebullició
- Indicar el punt triple
- Indicar el punt crític

[0,2 p]

[0,2 p]

[0,1 p]

[0,1 p]

[0,1 p]



Pregunta 5b

Símbol A:



Comburent

[0,2 p]

Són productes que en contacte amb altres substàncies, sobretot inflamables, poden provocar o agreujar un incendi o una explosió. **[0,2 p]**

Símbol B:



Gas

[0,2 p]

Assenyala que és un envàs amb gas a pressió. Alguns poden explotar amb la calor, com els gasos comprimits, líquats o dissolts, i altres poden causar cremades o ferides en estar a molt baixa temperatura. **[0,2 p]**

Símbol C:



Perillós per aspiració

[0,1 p]

Aquests productes poden arribar a l'organisme per inhalació i causar efectes negatius molt diversos. Poden provocar efectes cancerígens, mutàgens, tòxics per a la reproducció, modificar el funcionament de certs òrgans (com per exemple els pulmons) o provocar al·lèrgies respiratòries. **[0,1 p]**



Pregunta 6a

Formulació. Propà $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$

Butà $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$

[- 0,5 p si no formulen bé els dos compostos]

- *Es penalitza 0,5 p tant si s'equivoquen en la formulació d'un compost (propà o butà) o en els dos.*

Reaccions de combustió

Combustió del propà $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3 + 5 \text{O}_2 \rightarrow 3 \text{CO}_2 + 4 \text{H}_2\text{O}$ [0,15 p]

Combustió del butà $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 + 13/2 \text{O}_2 \rightarrow 4 \text{CO}_2 + 5 \text{H}_2\text{O}$ [0,15 p]

(o també per al butà: $2 \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 + 13 \text{O}_2 \rightarrow 8 \text{CO}_2 + 10 \text{H}_2\text{O}$)

Quin compost genera menys CO_2

Volem obtenir: $q = 1500 \text{ kJ}$

A pressió constant (1,0 bar): $q_p = \Delta H^\circ$ [0,1 p]

Calculem els mols de CO_2 que generem en la combustió del propà:

Propà: $\Delta H^\circ_{\text{comb}}(\text{propà}) = -2220 \text{ kJ mol}^{-1}$ = energia despesa en forma de calor

$1500 \text{ kJ} \times (1 \text{ mol propà} / 2220 \text{ kJ}) \times (3 \text{ mol CO}_2 / 1 \text{ mol propà}) = \mathbf{2,027 \text{ mol CO}_2}$
[0,2 p]

Calculem els mols de CO_2 que generem en la combustió del butà:

Butà: $\Delta H^\circ_{\text{comb}}(\text{butà}) = -2876 \text{ kJ mol}^{-1}$ = energia despesa en forma de calor

$1500 \text{ kJ} \times (1 \text{ mol butà} / 2876 \text{ kJ}) \times (4 \text{ mol CO}_2 / 1 \text{ mol butà}) = \mathbf{2,086 \text{ mol CO}_2}$
[0,2 p]

\Rightarrow **la combustió del propà genera menys quantitat de CO_2** [0,2 p]



Pregunta 6b

Dades:

Temperatura inicial: $T_i = 20\text{ }^\circ\text{C}$

Temperatura final: $T_f = 80\text{ }^\circ\text{C}$

Combustió: $n = 145\text{ g}$ de butà

$\Delta H^\circ_{\text{comb}}$ (butà) = -2876 kJ mol^{-1}

Capacitat calorífica específica de l'aigua líquida (entre 20 i $80\text{ }^\circ\text{C}$) = $4180\text{ J kg}^{-1}\text{ }^\circ\text{C}^{-1}$

Calor despresada en la combustió del butà:

Massa molecular butà = $(4 \times 12,0) + (10 \times 1,0) = 58,0\text{ g/mol}$

$145\text{ g butà} \times (1\text{ mol butà} / 58,0\text{ g butà}) \times (2876\text{ kJ} / 1\text{ mol butà}) =$
= 7190 kJ (ó 7190000 J) **[0,3 p]**

La calor despresada en la combustió, és la calor que absorbeix l'aigua. **[0,1 p]**

Càlcul de la calor absorbida per l'aigua

$q = C_e m \Delta T$ **[0,3 p]**

Substituint:

$7190000 = 4180 \times m \times (80 - 20)$

$m = (7190000 / (4180 \times 60)) = 28,668\text{ kg}$

Massa d'aigua = 28,668 kg **[0,3 p]**

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

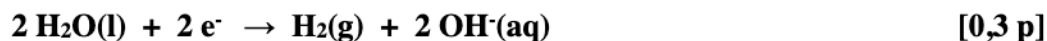


Pregunta 7a

Electròlisi de l'aigua.

Equació subministrada (un elèctrode): $2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{O}_2(\text{g}) + 4 \text{H}^+(\text{aq}) + 4 \text{e}^-$

Semireacció que té lloc en l'altra elèctrode:



- *També és correcte: $2 \text{H}^+(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2(\text{g})$*
- *No és necessari que explicitin els estats "aquós", "gasós" o "líquid" de reactius i productes*

Polaritat de cada elèctrode

[0,2 p]

Ànode: polaritat positiva
Càtode: polaritat negativa

Justificar quin gas que es produeix en l'ànode i en el càtode

[0,3 p]

Ànode: té lloc la semireacció que **allibera electrons**
⇒ es produeix oxigen (O₂)

Càtode: té lloc la semireacció que **necessita electrons**
⇒ es produeix hidrogen (H₂)

En tots els processos electrolítics cal una pila que ens aporti energia?

Si, ja que la reacció redox que es produeix en un procés electrolític és sempre una reacció no espontània.

Si no aportem energia, mitjançant una pila externa, la reacció no es produeix.

[0,2 p]



Pregunta 7b

Dades:

$$I = 2,0 \text{ A} = 2 \text{ C/s}$$

$$t = 60 \text{ min}$$

$$V_{\text{oxigen gasós}} = 419 \text{ mL} = 0,419 \text{ L}$$

$$p = 1,0 \text{ atm}$$

$$T = 273 \text{ K}$$

$$R = 0,082 \text{ atm L K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Calculem el nombre de mols d'O₂(g)

$$pV = n R T \quad \Rightarrow \quad n = (p \cdot V) / (R \cdot T)$$

$$n = (1 \times 0,419) / (0,082 \times 273)$$

$$n = \mathbf{0,0187170 \text{ mol O}_2}$$

[0,2 p]

Calculem el nombre de mols d'electrons que s'alliberen

Semireacció en què es genera l'oxigen: $2 \text{ H}_2\text{O(l)} \rightarrow \text{O}_2\text{(g)} + 4 \text{ H}^+\text{(aq)} + 4 \text{ e}^-$

\Rightarrow Estequiometria: 4 mols d'electrons per cada 1 mol d'O₂

$$0,0187170 \text{ mol O}_2 \times (4 \text{ mol e}^- / 1 \text{ mol O}_2) = \mathbf{0,0748682 \text{ mol e}^-}$$

[0,3 p]

Calculem els electrons que han circulat per generar 419 mL d'oxigen

$$60 \text{ min} \times (60 \text{ s} / 1 \text{ min}) \times (2 \text{ C} / 1 \text{ s}) \times (1 \text{ e}^- / 1,60 \times 10^{-19} \text{ C}) = \mathbf{4,5 \times 10^{22} \text{ e}^-}$$

[0,2 p]

Calculem el nombre d'Avogadro (N_A)

$$N_A = (\text{nombre d'electrons}) / (\text{mols d'electrons})$$

$$N_A = (4,5 \times 10^{22}) / (0,0748682)$$

$$N_A = \mathbf{6,01 \times 10^{23}} \quad (\text{ó } N_A = \mathbf{6,01 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}})$$

[0,3 p]