

SÈRIE 3

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

Dades: 2,24 g N₂ i 0,64 g O₂

Massa molar: N₂ = 2 x 14 = 28 g/mol

O₂ = 2 x 16 = 32 g/mol

Mols inicials: n_{nitrogen} = 2,24 g / 28 g/mol = 0,08 mol N₂

n_{oxigen} = 0,64 g / 32 g/mol = 0,02 mol O₂

Primer de tot cal igualar la reacció de formació del monòxid de nitrogen:

Reacció igualada: N₂(g) + O₂(g) ⇌ 2 NO(g) [0,1 p]

- *Ho considerem correcte si l'alumne la iguala: ½ N₂(g) + ½ O₂(g) ⇌ NO(g). Acceptem que la constant K_c que es dona en l'enunciat és també vàlida per a aquesta igualació.*

Reacció: N₂(g) + O₂(g) ⇌ 2 NO(g) K_c (a 2000 °C) = 0,100

Inicial	0,08	0,02	—	
Equilibri	0,08 - x	0,02 - x	2x	[0,2 p]

Constant d'equilibri en concentracions:

$$K_c = [\text{NO}]^2 / ([\text{N}_2] \cdot [\text{O}_2]) \quad [0,2 \text{ p}]$$

Substituïm les concentracions en equilibri:

volum = 2,4 L

$$0,100 = (2x / 2,4)^2 / [((0,08-x)/2,4) \cdot ((0,02-x)/2,4)] \quad [0,2 \text{ p}]$$

Els valors del volum (2,4 L) es poden simplificar

$$0,100 = (2x)^2 / ((0,08-x) \cdot (0,02-x))$$

Arribem a l'equació de 2n grau: 3,9 x² + 0,01 x - 1,6x10⁻⁴ = 0

Solució: x = 5,25x10⁻³ [0,1 p]

Monòxid de nitrogen que es formarà:

$$\Rightarrow 2x = 2 \cdot (5,25x10^{-3}) = 1,05x10^{-2} \text{ mol de NO en equilibri}$$

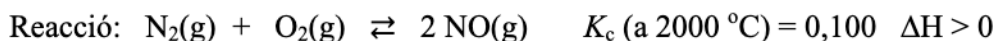
Massa de NO que es formarà:

$$\text{Massa molar: NO} = 14 + 16 = 30 \text{ g/mol}$$

$$1,05 \times 10^{-2} \text{ mol NO} \times (30 \text{ g NO} / 1 \text{ mol NO}) = 0,315 \text{ g de NO}$$

⇒ **Es formaran 0,315 g de NO**

[0,2 p]

Pregunta 1bVariable 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 (coeficients estequiòmètrics), per assolir un nou equilibri.

En la reacció del N_2 amb l' O_2 , en els productes tenim el mateix nombre de mols de gasos (2) que en els reactius ($1 + 1 = 2$).

\Rightarrow Un augment de la pressió no afectarà la quantitat de monòxid de nitrogen format

Variable temperatura. Raonament:**[0,5 p]**

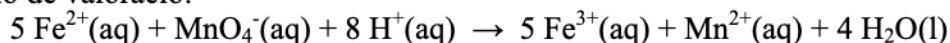
La reacció és endotèrmica ($\Delta H > 0$). Això vol dir que absorbeix calor per a formar els productes (desplaçar-se cap a la dreta) i desprèn calor per a formar els reactius.

Si augmentem la temperatura, estem afegint calor i afavorim la reacció cap a la dreta (formació de productes: monòxid de nitrogen).

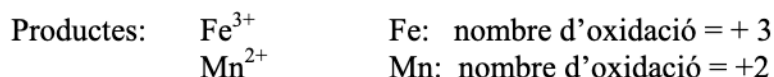
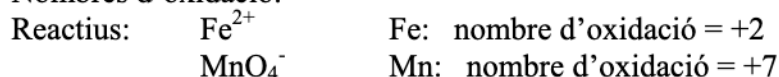
\Rightarrow Un augment de la temperatura provocarà un augment de la quantitat de monòxid de nitrogen format

Pregunta 2a

Reacció de valoració:

**Justificació que es tracta d'una reacció redox****[0,4 p]**Raonament 1

Nombres d'oxidació:



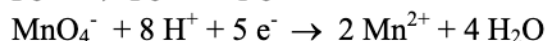
L'àtom de Fe augmenta de nombre d'oxidació (+2 a +3): s'oxida.

L'àtom de Mn disminueix de nombre d'oxidació (+7 a +2): es redueix.

⇒ És una reacció redox, ja que una espècie s'oxida i una altra es redueix.

Raonament 2

Escriuim les semireaccions:



⇒ És una reacció redox ja que es produeix una transferència d'electrons.

Justificació de l'espontaneïtat de la reacció**[0,4 p]**Raonament 1La reacció redox serà espontània si la força electromotriu és positiva: $E^{\circ} > 0$

$$E^{\circ} = E^{\circ}_{\text{CÀTODE}} - E^{\circ}_{\text{ÀNODE}} = E^{\circ}(\text{MnO}_4^{-} / \text{Mn}^{2+}) - E^{\circ}(\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}) =$$

$$E^{\circ} = (1,51) - (0,77) = 0,74 \text{ V}$$

$$E^{\circ} > 0 \Rightarrow \text{Reacció espontània}$$

Raonament 2Perquè la reacció sigui espontània cal que el potencial de reducció del parell que es redueix ($\text{MnO}_4^{-} / \text{Mn}^{2+}$) sigui més gran que el que s'oxida ($\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$).

$$E^{\circ}(\text{MnO}_4^{-} / \text{Mn}^{2+}) > E^{\circ}(\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}) \Rightarrow \text{Reacció espontània}$$

Indicar, raonadament, quin reactiu és l'oxidant

[0,2 p]

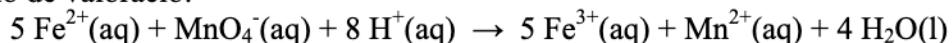
El reactiu oxidant és aquella substància que oxida a una altra, i ella es redueix.

⇒ **reactiu oxidant: MnO_4^- (o KMnO_4)**

⇒ **oxida el Fe^{2+} a Fe^{3+} , a la vegada que el Mn es redueix de MnO_4^- a Mn^{2+}**

Pregunta 2b

Reacció de valoració:



Dades: $V(\text{KMnO}_4) = 30,1 \text{ mL} = 0,031 \text{ L}$
 $C(\text{KMnO}_4) = 0,0108 \text{ M}$
Massa d'un comprimit = $105,0 \text{ mg} = 0,1050 \text{ g}$

Calculem la massa (en g o mg de Fe en el comprimit)

$$\begin{aligned} &0,0301 \text{ L KMnO}_4 \times (0,0108 \text{ mols KMnO}_4 / 1 \text{ L KMnO}_4) \times (1 \text{ mol MnO}_4^{-} / 1 \text{ mol KMnO}_4) \times \\ &\times (5 \text{ mol Fe}^{2+} / 1 \text{ mol MnO}_4^{-}) \times (1 \text{ mol Fe} / 1 \text{ mol Fe}^{2+}) \times (55,8 \text{ g Fe} / 1 \text{ mol Fe}) = \\ &= \mathbf{0,090697 \text{ g de Fe} \quad (\text{o } 90,697 \text{ mg})} \end{aligned}$$

[0,7 p]

- *Aquest càlcul es pot fer per passos: primer calcular els mols de KMnO_4 (0,1p); després, els mols de Fe^{2+} (0,5 p), i finalment els g (o mg) de Fe (0,1 p).*

Calculem el % en massa de Fe al comprimit

$$\% = [(\text{massa de Fe}) / (\text{massa comprimit})] \times 100$$

$$\% = (0,090697 / 0,1050) \times 100$$

$$\Rightarrow \quad \% = \mathbf{86,4}$$

[0,3 p]

Pregunta 3a**Determinació de l'ordre de reacció per a cada reactiu**

L'equació de la velocitat de la reacció es pot escriure: $v = k [\text{NO}]^a \cdot [\text{H}_2]^b$
on «a» i «b» són els ordres de reacció respecte del monòxid de nitrogen i l'hidrogen, respectivament.

De la taula de dades experimentals podem deduir que:

- En els experiments 2 i 3, la concentració inicial de NO es manté constant. En **doblar** la concentració inicial d'H₂ (de 0,37 M a 0,74 M), també **es duplica** la velocitat inicial de la reacció (passa de $1,2 \times 10^{-2}$ a $2,4 \times 10^{-2}$ mol L⁻¹ s⁻¹).

$$\Rightarrow b = 1$$

\Rightarrow **la reacció serà d'ordre 1 respecte de l'H₂** [0,3 p]

- En els experiments 1 i 2, la concentració inicial de H₂ es manté constant. En **doblar** la concentració inicial de NO (de 0,60 M a 1,20 M), **es quadruplica** la velocitat inicial de la reacció (passa de $3,0 \times 10^{-3}$ a $1,2 \times 10^{-2}$ mol L⁻¹ s⁻¹).

$$\Rightarrow a = 2$$

\Rightarrow **La reacció serà d'ordre 2 respecte del NO** [0,3 p]

Equació de velocitat i càlcul de la constant de velocitat

L'equació de velocitat de la reacció serà: $v = k [\text{NO}]^2 [\text{H}_2]$ [0,2 p]

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

Experiment 1: $3,0 \times 10^{-3} = k \cdot (0,60)^2 \cdot (0,37)$

$$\Rightarrow k = 2,25 \times 10^{-2} \text{ mol}^{-2} \text{ L}^2 \text{ s}^{-1} \quad [0,2 \text{ p}]$$

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

Pregunta 3b

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, ja que és una espècie força reactiva. No apareix en la reacció global, ni com a reactiu ni com a producte.

[0,2 p]

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

[0,2 p]

En el mecanisme proposat per a la reducció de monòxid de nitrogen tenim:

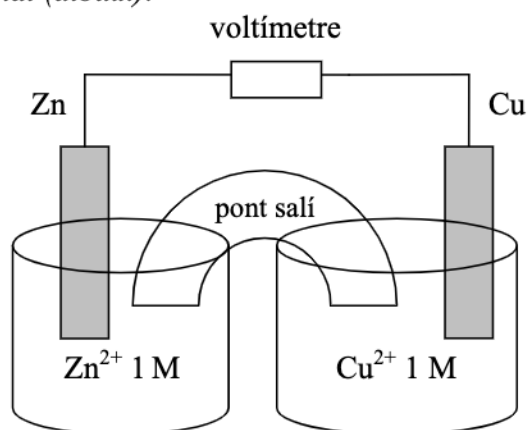
- **Dos intermedis de reacció:** són el N_2O_2 i el N_2O . [0,3 p]
Ambdues substàncies es formen (en la primera i segona etapa, respectivament), però es consumeixen i no apareixen en la reacció global.
- **Tres estats de transició.** [0,3 p]
Un per cada etapa del mecanisme de reacció.

Pregunta 4a

Muntatge experimental de la pila, material i reactius:

- Agafem dos vasos de precipitats: en un hi posem la solució de Zn^{2+} 1 M i, en l'altre, la solució de Cu^{2+} 1 M. Hi col·loquem, respectivament, una làmina de Zn i una de Cu parcialment submergits (elèctrodes). [0,4 p]
- Es connecten les làmines amb un fil conductor, i es col·loca un voltímetre (potenciòmetre) entre les dues làmines. [0,3 p]
- El circuit es tanca col·locant un pont salí; tub que connecta els dos vasos i que conté una solució aquosa d'un electròlit (sal soluble). [0,3 p]

Opcional (dibuix):



Pregunta 4b

Potencial estàndard d'un pila: $E^{\circ} = E^{\circ}_{\text{càtode}} - E^{\circ}_{\text{ànode}}$

Polaritats en una pila:

Pol negatiu: **ànode**
Pol positiu: **càtode**

[0,1 p]

Relacionem el potencial de cada pila amb els potencials d'elèctrode

$$\text{Pila 1: } E^{\circ} = E^{\circ}(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) - E^{\circ}(\text{Mg}^{2+}/\text{Mg})$$

$$1,62 = E^{\circ}(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) - E^{\circ}(\text{Mg}^{2+}/\text{Mg})$$

$$\text{Pila 2: } E^{\circ} = E^{\circ}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - E^{\circ}(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$$

$$1,10 = E^{\circ}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - E^{\circ}(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$$

$$\text{Pila 3: } E^{\circ} = E^{\circ}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - E^{\circ}(\text{H}^{+}/\text{H}_2)$$

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

[0,3 p]

Calculem el potencial de l'elèctrode de magnesi

Sabem que: $E^{\circ}(\text{H}^{+}/\text{H}_2) = 0,00 \text{ V}$ (conveni)

De la pila 3 podem deduir que:

$$0,34 = E^{\circ}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - 0,00 \quad \Rightarrow \quad E^{\circ}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$$

[0,2 p]

De la pila 2 podem deduir que:

$$1,10 = 0,34 - E^{\circ}(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) \quad \Rightarrow \quad E^{\circ}(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$$

[0,2 p]

De la pila 1 podem deduir que:

$$1,62 = -0,76 - E^{\circ}(\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}) \quad \Rightarrow \quad E^{\circ}(\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}) = -2,38 \text{ V}$$

[0,2 p]

Pregunta 5a

A partir de l'equació de Planck, relacionarem l'energia de la radiació amb la freqüència (ν) o la longitud d'ona (λ)

Equació de Planck: $E = h \nu$ [0,2 p]

Freqüència $\nu = E / h = 3,37 \times 10^{-19} / 6,63 \times 10^{-34}$

Freqüència = $5,083 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$ (o Hz) [0,3 p]

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

Longitud d'ona: $\lambda = c / \nu$ (o $\lambda = h c / E$) [0,2 p]

$\lambda = c / \nu = 3,00 \times 10^8 / 5,083 \times 10^{14}$

Longitud d'ona = $5,90 \times 10^{-7} \text{ m}$ [0,3 p]

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

Pregunta 5b**Identificació de la transició electrònica****[0,4 p]**

L'energia de la transició és $3,37 \times 10^{-19}$ J. Aquest valor d'energia és la diferència entre dos nivells d'energia (dos orbitals).

A partir de la figura podem concloure que la transició és de l'orbital 2p a l'orbital 1s

(les altres transicions donarien valors d'energia més alts o força més baixos)

Definició d'orbital atòmic**[0,2 p]**

Un **orbital atòmic**, segons el model ondulatori de l'àtom, és una funció d'ona que ens descriu una regió de l'espai on hi ha una alta probabilitat de trobar un electró en un determinat estat energètic, fixats els nombres quàntics n, l i m.

Configuració electrònica de l'heli

El nombre atòmic de l'àtom d'heli és: $Z = 2 \Rightarrow$ l'heli té 2 electrons

Configuració electrònica de l'heli abans del salt electrònic

L'heli es troba en estat excitat: $1s^1, 2p^1$

[0,2 p]**Configuració electrònica de l'heli després del salt electrònic:**

L'heli es troba en estat fonamental: $1s^2$

[0,2 p]

Pregunta 6aProcediment 1

Primera reacció de la taula: $2 \text{NH}_3(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{NCONH}_2(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ $\Delta H^\circ_1 = -133,3 \text{ kJ}$

Per determinar ΔH_f de la urea sòlida podem relacionar la variació d'entalpia de la reacció anterior (ΔH°_1) amb les entalpies de formació dels productes i reactius:

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

$$\Delta H^\circ_{\text{reacció}} = [(1 \times \Delta H^\circ_{f, \text{urea, s}}) + 1 \times (\Delta H^\circ_{f, \text{aigua, l}})] - [(2 \times \Delta H^\circ_{f, \text{amoníac, g}}) + (1 \times \Delta H^\circ_{f, \text{CO}_2, \text{g}})]$$

[0,3 p]

Les reaccions 3, 4 i 5 de la taula són, respectivament, les entalpies estàndard de formació del $\text{NH}_3(\text{g})$, de l' $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ i del $\text{CO}_2(\text{g})$.

$$\Delta H^\circ_{f, \text{amoníac, g}} = -46,1 \text{ kJ}; \Delta H^\circ_{f, \text{aigua, l}} = -285,8 \text{ kJ}; \Delta H^\circ_{f, \text{CO}_2, \text{g}} = -393,5 \text{ kJ} \quad \text{[0,3 p]}$$

$$\text{Substituint: } -133,3 = [(\Delta H^\circ_{f, \text{urea, s}}) + (-285,8)] - [(2 \times (-46,1)) + (-393,5)]$$

$$\Delta H^\circ_{f, \text{urea, s}} = -333,2 \text{ kJ}$$

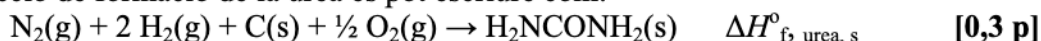
L'entalpia de formació de la urea sòlida és $-333,2 \text{ kJ}$ (o $-333,2 \text{ kJ mol}^{-1}$)

[0,4 p]

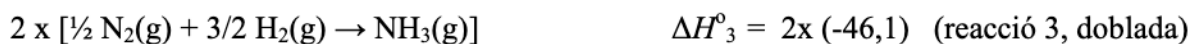
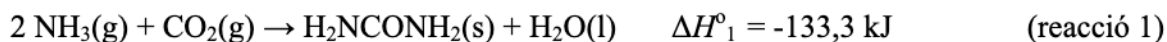
- *Es descomptaran 0,2 p si no indiquen les unitats (o són errònies)*

Procediment 2

La reacció de formació de la urea es pot escriure com:



Aquesta reacció es pot escriure com a combinació de les següents reaccions de la taula:

**[0,3 p]**

Aplicant la llei de Hess: $\Delta H^\circ_{f, \text{urea, s}} = \Delta H^\circ_1 + \Delta H^\circ_3 + \Delta H^\circ_{-4} + \Delta H^\circ_5$

$$\Delta H^\circ_{f, \text{urea, s}} = -133,3 + (2 \times (-46,1)) + (285,8) + (-393,5)$$

$$\Delta H^\circ_{f, \text{urea, s}} = -333,2 \text{ kJ}$$

L'entalpia de formació de la urea sòlida és $-333,2 \text{ kJ}$ (o $-333,2 \text{ kJ mol}^{-1}$)

[0,4 p]

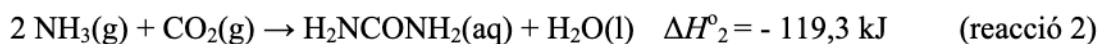
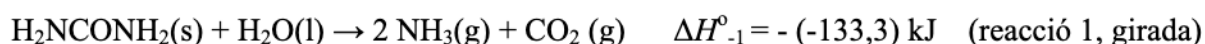
- *Es descomptaran 0,2 p si no indiquen les unitats (o són errònies)*

Pregunta 6b

Procés de dissolució de la urea en aigua:

**Càlcul de la variació d'entalpia del procés de dissolució de la urea**

La reacció anterior es pot posar com a combinació de les dues primeres reaccions de la taula:



[0,4 p]

Aplicant la llei de Hess: $\Delta H_{\text{dis}}^\circ = \Delta H_{-1}^\circ + \Delta H_2^\circ$

$$\Delta H_{\text{dis}}^\circ = (133,3) + (-119,3)$$

$$\Delta H_{\text{dis}}^\circ = 14,0 \text{ kJ}$$

La variació d'entalpia del procés de dissolució de la urea és 14,0 kJ (o 14,0 kJ mol⁻¹)

[0,3 p]

- *Es descomptaran 0,1 p si no indiquen les unitats (o són errònies)*

Efecte de la temperatura al procés de dissolució de la urea

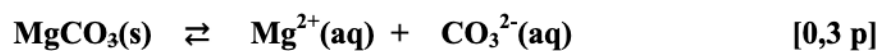
[0,3 p]

El procés de dissolució és endotèrmic ($\Delta H_{\text{dis}} > 0$). Això vol dir que la reacció absorbeix calor quan va de reactius (urea sòlida) a productes (urea dissolta).

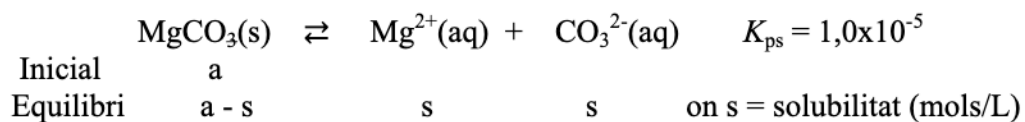
Si la temperatura augmenta, estem donant calor i la reacció es desplaça cap a la dreta, i es dissol més urea.

Pregunta 7a

Formulació. Carbonat de magnesi: MgCO₃ [-0,5 p si no el formulen bé]

Equilibri de solubilitat:

- *Ho considerem correcte si no posen el subíndex «aq» (aquós), però cal que hi hagi el subíndex «s» en el carbonat de magnesi, que indica que es troba en estat sòlid.*

Càlcul de la solubilitat

Expressió de la constant de solubilitat:

$$K_{\text{ps}} = [\text{Mg}^{2+}] [\text{CO}_3^{2-}] \quad [0,2 \text{ p}]$$

Introduïm la solubilitat a l'expressió anterior:

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

$$s = (K_{\text{ps}})^{1/2}$$

$$s = (1,0 \times 10^{-5})^{1/2}$$

$$\Rightarrow \mathbf{s \text{ (solubilitat)} = 3,16 \times 10^{-3} \text{ mol/L}} \quad [0,3 \text{ p}]$$

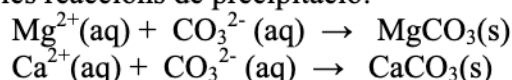
- *Si no indiquen les unitats, o són errònies, es descomptaran 0,2 p.*

Pregunta 7b

Formulació. Carbonat de calci: CaCO_3 [-0,5 p si no el formulen bé]
Carbonat de magnesi, MgCO_3 : no ho penalitzem si ja ho hem fet en l'apartat 7a.

Dades. Mostra d'aigua: $[\text{Mg}^{2+}] = 9,1 \times 10^{-4} \text{ M}$
 $[\text{Ca}^{2+}] = 8,3 \times 10^{-4} \text{ M}$

Possibles reaccions de precipitació:



Productes de solubilitat de les dues sals:

$$K_{\text{ps}}(\text{MgCO}_3) = [\text{Mg}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] \quad K_{\text{ps}}(\text{MgCO}_3) = 1,0 \times 10^{-5}$$

$$K_{\text{ps}}(\text{CaCO}_3) = [\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] \quad K_{\text{ps}}(\text{CaCO}_3) = 5,0 \times 10^{-9}$$

Perquè una sal precipiti cal que el valor Q (amb les concentracions inicials) sigui superior a la K_{ps} : $Q > K_{\text{ps}}$ [0,2 p]

Calculem les concentracions inicials en barrejar els 100 mL de mostra d'aigua amb 1 mL de Na_2CO_3 1,0 M:

$$[\text{Mg}^{2+}]_0 = (100 \text{ mL} \cdot 9,1 \times 10^{-4} \text{ mols/L}) / (100 + 1) \text{ mL} = 9,0099 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$[\text{Ca}^{2+}]_0 = (100 \text{ mL} \cdot 8,3 \times 10^{-4} \text{ mols/L}) / (100 + 1) \text{ mL} = 8,2178 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$[\text{CO}_3^{2-}]_0 = (1 \text{ mL} \cdot 1,0 \text{ mols/L}) / (100 + 1) \text{ mL} = 9,90099 \times 10^{-3} \text{ M}$$

[0,3 p]

- Considerem correcte si s'assumeix que el volum final és de 100 mL (aproximació).

Comprovem si precipita el MgCO_3 :

$$Q = [\text{Mg}^{2+}]_0 \cdot [\text{CO}_3^{2-}]_0 = (9,0099 \times 10^{-4}) \cdot (9,90099 \times 10^{-3}) = 8,92 \times 10^{-6}$$

$$Q < K_{\text{ps}} \Rightarrow \text{No es formarà precipitat de carbonat de magnesi.} \quad [0,2 \text{ p}]$$

Comprovem si precipita el CaCO_3 :

$$Q = [\text{Ca}^{2+}]_0 \cdot [\text{CO}_3^{2-}]_0 = (8,2178 \times 10^{-4}) \cdot (9,90099 \times 10^{-3}) = 8,14 \times 10^{-6}$$

$$Q > K_{\text{ps}} \Rightarrow \text{Es formarà precipitat de carbonat de calci.} \quad [0,2 \text{ p}]$$

\Rightarrow El precipitat està format només per carbonat de calci [0,1 p]