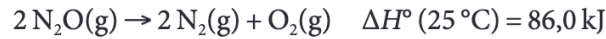


1. El monòxid de dinitrogen o òxid nitrós (N_2O) és conegut com a *gas hilarant* o *gas del riure*. El fan servir els dentistes com a agent sedant, segur i eficaç, per a aconseguir que el pacient se senti més còmode i relaxat durant determinats procediments dentals. En certes condicions, aquest òxid es pot descompondre segons la reacció següent:



- a) Justifiqueu, quantitativament, que aquesta reacció no serà espontània en condicions estàndard i a 25°C . A partir de quina temperatura ho seria, suposant que els valors d'entalpia i d'entropia estàndard no varien amb la temperatura?

[1,25 punts]

- b) La descomposició en fase gasosa de l'òxid nitrós es produeix mitjançant el mecanisme de reacció següent, que consta de dues etapes elementals:



Dibuixeu, d'una manera aproximada, un gràfic de l'energia respecte a la coordenada de reacció; indiqueu en el gràfic les energies d'activació, els estats de transició i la variació d'entalpia de la reacció global. A partir de les etapes del mecanisme de reacció, justifiqueu que la reacció global és de primer ordre.

[1,25 punts]

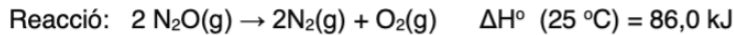
DADES: Entropies estàndard absolutes a 25°C :

$$S^\circ (\text{N}_2) = 191,6 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}; S^\circ (\text{O}_2) = 205,2 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1};$$

$$S^\circ (\text{N}_2\text{O}) = 220,0 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}.$$

Solució:

Pregunta 1a



Justificació de la no-espontaneïtat de la reacció (condicions estàndard i 25 °C)

Calculem l'entropia de la reacció a 25 °C, partir de les entropies absolutes:

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

[0,1 p]

$$\Delta S^\circ = [(2 \times S^\circ_{\text{nitrogen}}) + (1 \times S^\circ_{\text{oxigen}})] - [(2 \times S^\circ_{\text{monòxid de dinitrogen}})]$$

$$\Delta S^\circ = [(2 \times 191,6) + (1 \times 205,0)] - [(2 \times 220,0)]$$

$$\Delta S^\circ = 148,2 \text{ J / K} \quad (\text{o } 148,2 \text{ J / K mol})$$

[0,2 p]

Espontaneïtat. Càlcul de l'energia lliure de la reacció:

L'espontaneïtat depèn de l'energia lliure de la reacció, ΔG° .

L'energia lliure de la reacció, a p i T constant, es pot calcular a partir de la variació d'entalpia i entropia de la reacció: $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ$

[0,1 p]

Dades: $\Delta H^\circ = 86,0 \text{ kJ}$; $\Delta S^\circ = 148,2 \text{ J / K}$; $T = 25^\circ\text{C} = 298 \text{ K}$.

Homogeneïtzem les unitats, passant de kJ a J (entalpia) o de J a kJ (entropia):

$$\Delta S^\circ = 148,2 \text{ J / K} = 0,1482 \text{ kJ / K}$$

[0,1 p]

Calculem la variació d'energia lliure de la reacció:

$$\Delta G^\circ = (86,0) - [298 \times (0,1482)]$$

$$\Rightarrow \Delta G^\circ = 41,8 \text{ kJ} > 0$$

[0,2 p]

Si $\Delta G^\circ > 0 \Rightarrow$ la reacció no és espontània

\Rightarrow La reacció no és espontània en condicions estàndard i 25 °C

[0,3 p]

A partir de quina temperatura la reacció serà espontània

$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ$ Si $\Delta G^\circ < 0 \Rightarrow$ la reacció serà espontània.

Suposem que $\Delta G^\circ = 0$ i que ΔH° i ΔS° no varien amb la temperatura:

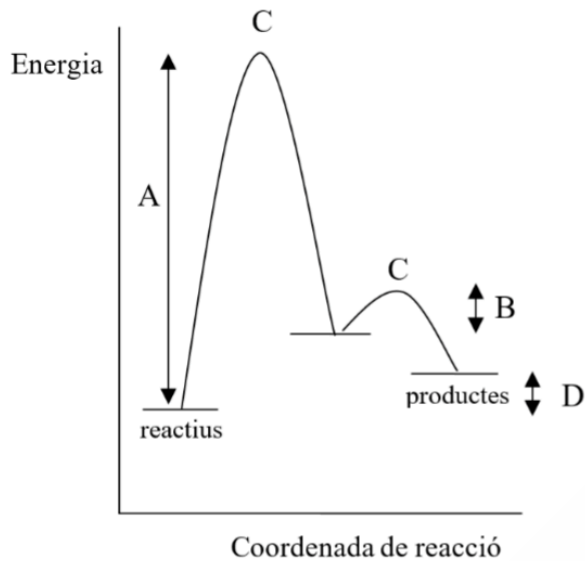
$$0 = 86,0 - T \cdot 0,1482 \Rightarrow T = 580,3 \text{ K}$$

A temperatura $> 580,3 \text{ K}$ la reacció serà espontània

[0,25 p]

Pregunta 1b

Gràfic: energia respecte a la coordenada de reacció



Dibuix (gràfic)

[0,4 p]

Assignació de magnituds:

A: Energia d'activació de l'etapa 1 (reacció lenta)

[0,15 p]

B: Energia d'activació de l'etapa 2 (reacció ràpida)

[0,15 p]

C: Estats de transició

[0,15 p]

D: Entalpia de la reacció global

[0,15 p]

Justificació que la reacció és de primer ordre

[0,25 p]

En un mecanisme de reacció, l'etapa lenta determina la velocitat de la reacció.

Les etapes d'un mecanisme de reacció són reaccions elementals (com diu l'enunciat) i, en aquest cas, **el coeficient estequiomètric coincideix amb l'ordre de reacció**.

L'etapa lenta és la primera: $\text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}$

$$v(\text{reacció global}) = v(\text{etapa 1}) = k[\text{N}_2\text{O}]^1$$

⇒ **Es tracta d'una reacció de 1er ordre perquè l'exponent de la concentració de N_2O és 1.**

6. L'etí (C_2H_2), anomenat habitualment *acetilè*, és l'alquí més senzill que existeix i n'és ben coneguda la utilització en equips de soldadura. En aquest procés, es poden unir les vores de dues peces metàl·liques a la temperatura de fusió (aproximadament, $3\,200\text{ °C}$) mitjançant la calor que genera la flama formada per la combustió de l'acetilè amb oxigen.

a) Escriviu i igualeu la reacció de combustió de l'acetilè gasós. Quina quantitat de calor es despendrà en cremar, a pressió constant, 100 L d'acetilè amb 500 L d'oxigen, ambdós gasos mesurats a 1,0 atm i 298 K?

[1,25 punts]

NOTA: Supposeu que en la reacció de combustió es forma aigua en estat líquid i diòxid de carboni en estat gasós.

b) Calculeu l'entalpia estàndard de formació de l'acetilè gasós a 298 K. Raoneu si es despendrà més calor en la formació d'un mol d'acetilè a pressió constant o a volum constant.

[1,25 punts]

DADES: Entalpia estàndard de combustió de l'acetilè a 298 K (per mol de substància que es crema): $\Delta H_c^\circ = -226,0\text{ kJ mol}^{-1}$.

Constant dels gasos ideals: $R = 0,082\text{ atm L K}^{-1}\text{ mol}^{-1} = 8,31\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}$.

Entalpies estàndard de formació a 298 K:

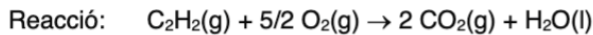
$\Delta H_f^\circ (CO_2, g) = -393,8\text{ kJ mol}^{-1}$; $\Delta H_f^\circ (H_2O, l) = -285,8\text{ kJ mol}^{-1}$.

Solució:

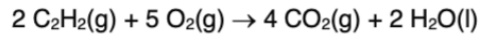
Pregunta 6a

Escriure la reacció de combustió de l'acetilè

[0,25 p]



- *S'accepta qualsevol altre igualació correcte com, per exemple:*



Càlcul de la quantitat de calor despresada en la combustió

Dades. 100 L $C_2H_2(g)$ i 500 L de $O_2(g)$ mesurats a 1,0 atm i 298 K

Raonem quin reactiu és el limitant

[0,4 p]

Si tenim les mateixes condicions de p i T, el nombre de mols de cada gas és proporcional al volum que ocupa. Per l'estequiometria de la reacció, per cada 1 mol de C_2H_2 necessitem 2,5 mol de O_2 . Fixada una p i T, per cada 1 L de C_2H_2 necessitem 2,5 L de O_2 .

Si tenim 100 L de C_2H_2 necessitem:

$$100 \text{ L } C_2H_2 \times (2,5 \text{ L } O_2 / 1 \text{ L } C_2H_2) = 250 \text{ L de } O_2$$

Disposem de més de 250 \Rightarrow **el reactiu limitant és l'acetilè**

(i l'oxigen és el reactiu en excés)

Procediment alternatiu:

Calculem els mols de cada reactiu amb l'equació dels gasos ideals: $pV = nRT$

$$\text{Acetilè(g): } n = pV / RT = (1 \times 100) / (0,082 \times 298) = 4,092$$

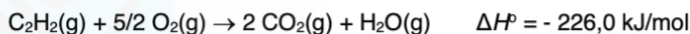
$$\text{Oxigen(g): } n = pV / RT = (1 \times 500) / (0,082 \times 298) = 20,462$$

Si reaccionessin tots els mols d'acetilè necessitariem:

$$4,092 \text{ mol } C_2H_2 \times (2,5 \text{ mol } O_2 / 1 \text{ mol } C_2H_2) = 10,23 \text{ mol de } O_2$$

Disposem de més de 10,23 mol de $O_2 \Rightarrow$ **el reactiu limitant és l'acetilè**

Calculem calor despresada (q), a pressió constant:



Calor, a pressió constant: $q_p = \Delta H$

[0,1 p]

$$\text{Mols d'acetilè(g): } n = pV / RT = (1 \times 100) / (0,082 \times 298) = 4,092$$

[0,2 p]

$$4,092 \text{ mol } C_2H_2 \times (-226 \text{ kJ} / 1 \text{ mol } C_2H_2) = -924,8 \text{ kJ}$$

(signe negatiu: desprèn calor)

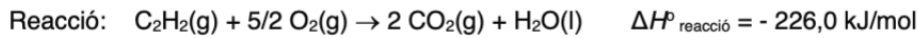
Calor despresada = 924,8 kJ (o -924,8 kJ)

[0,3 p]

- *Si no indiquen les unitats de la calor despresada (o són incorrectes), es penalitzarà 0,1 p.*

Pregunta 6b

Entalpia estàndard de formació de l'acetilè gasós



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

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

[0,2 p]

$$- 226 = [(2 \times (-393,8)) + (1 \times -285,8)] - [(1 \times \Delta H^\circ_{\text{f, acetilè}})]$$

$$\Delta H^\circ_{\text{f, acetilè}} = - 847,4 \text{ kJ} \quad (\text{o } - 847,4 \text{ kJ / mol})$$

[0,5 p]

Raonar si es desprèn més calor en la reacció de formació de l'acetilè a p o V constant



[0,2 p]

Si la reacció es realitza a pressió constant $\Rightarrow q_p = \Delta H_{\text{reacció}}$

(on q_p és la calor a pressió constant)

Si la reacció es realitza a volum constant $\Rightarrow q_v = \Delta E$

(on q_v és la calor a volum constant)

Relació entre l'entalpia (q_p) i l'energia interna (q_v) d'una reacció:

$$\Delta H = \Delta E + \Delta v R T$$

$$\Rightarrow \Delta E = \Delta H - \Delta v R T$$

$$\Rightarrow q_v = q_p - \Delta v R T$$

[0,2 p]

on Δv és la **diferència dels coeficients estequiomètrics dels productes i dels reactius gasosos**

En la reacció de formació de l'acetilè:

$$\Delta v = (1) - (1) = 0$$

$$\Rightarrow q_v = q_p$$

\Rightarrow **La calor desprèn és la mateixa, tant si la reacció es realitza a p o V constant.**

[0,15 p]