

3. El clorur de sulfuril (SO_2Cl_2) és un líquid a temperatura ambient d'olor punyent que sovint s'utilitza com a font de clor gasós, ja que pel fet de ser un líquid és més fàcil d'emmagatzemar i manipular. És molt emprat en la síntesi de compostos orgànics per a transformar enllaços C-H en enllaços C-Cl. També s'ha utilitzat, en el tractament de la roba de llana, perquè no s'encongeixi. El clorur de sulfuril s'obté industrialment per reacció entre el clor i el diòxid de sofre, emprant carbó actiu com a catalitzador. S'ha realitzat la reacció d'obtenció de SO_2Cl_2 en un recipient tancat d'1,0 L a 400 K:



- a) Quan la reacció ha arribat a l'equilibri, s'ha comprovat que el recipient contenia 0,40 mol de SO_2Cl_2 , 0,10 mol de SO_2 i 0,50 mol de Cl_2 . Determineu el valor de la constant d'equilibri en concentracions (K_c). Si, després d'assolir l'equilibri, s'addicionen 0,30 mol de SO_2 a la mescla de reacció, quina és la nova concentració de clorur de sulfuril en l'equilibri?

[1,25 punts]

- b) Raoneu quin efecte tindria sobre el rendiment de la reacció:

- un augment de la temperatura del recipient;
- un augment del volum del recipient;
- l'eliminació del catalitzador.

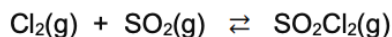
Raoneu també quin efecte tindrien sobre el valor de la K_c les tres accions mencionades anteriorment.

[1,25 punts]

Solució:

Pregunta 3a

Càlcul de la constant d'equilibri en concentracions (Kc)



Mols inici	--	--	--
Mols equilibri	0,5	0,1	0,4

Càlcul de les concentracions en equilibri (en M) de cada compost (V=1 L):

Concentració de Cl₂ en l'equilibri = 0,5 mol / 1 L = **0,5 M**

Concentració SO₂ en l'equilibri = 0,1 mol / 1 L = **0,1 M**

Concentració SO₂Cl₂ en l'equilibri = 0,4 mol / 1 L = **0,4 M**

[0,15 p.]

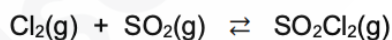
Càlcul de la constant d'equilibri (Kc):

$$K_c = \frac{[\text{SO}_2\text{Cl}_2]}{[\text{Cl}_2][\text{SO}_2]} = \frac{0,4 \text{ M}}{0,5 \text{ M} \cdot 0,1 \text{ M}} = 8,0$$

$$\Rightarrow K_c = 8,0 \quad [0,25 \text{ p.}]$$

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

Nova concentració en l'equilibri després d'afegir 0,3 mols de SO₂



Mols inici	0,5	0,1+0,3	0,4
Mols equilibri	0,5-x	0,4-x	0,4+x
Concentracions	(0,5-x)/1	(0,4-x)/1	(0,4+x)/1
Equilibri			

[0,15 p.]

Càlcul valor de x:

$$K_c = 8 = \frac{[SO_2Cl_2]}{[Cl_2][SO_2]} = \frac{(0,4 + x)}{(0,5 - x) \cdot (0,4 - x)} = \frac{(0,4 + x)}{0,2 - 0,9x + x^2}$$

[0,25 p.]

Reordenant termes s'obté una equació de segon grau:

$$(0,4 + x) = 8(0,2 - 0,9x + x^2) \Rightarrow 8x^2 - 8,2x + 1,2 = 0$$

Resolent l'equació de segon grau s'obté $x_1 = 0,848$ i $x_2 = 0,177$.

El valor $x_1 = 0,848$ donaria concentracions negatives, només el valor $0,177$ donarà resultats coherents. $\Rightarrow x = 0,177$

[0,20 p.]

Càlcul de la concentració (en M) en equilibri del clorur de sulfuril (V=1,0 L):

$$[SO_2Cl_2] \text{ l'equilibri} = (0,4 \text{ mol} + x) / 1 \text{ L} = (0,4 \text{ mol} + 0,177 \text{ mol}) / 1 \text{ L} = \mathbf{0,577 \text{ M}}$$

\Rightarrow La concentració de clorur de sulfuril en l'equilibri és **0,577 M**.

[0,25 p.]

Pregunta 3b

Com afecta el rendiment de la reacció

- Un augment de temperatura

La reacció és exotèrmica ($\Delta H^\circ < 0$). Això ens indica que la reacció desprèn calor en la reacció directa per formar els productes (cap a la dreta) i absorbeix calor en la reacció inversa per formar els reactius (cap a l'esquerra). Un augment de temperatura implica aportar calor al sistema i afavorir la reacció endotèrmica.

\Rightarrow **Afavorim la reacció inversa** (cap a l'esquerra), formació de diòxid de sofre i clor gasós, i es produirà menys SO_2Cl_2 .

\Rightarrow **Disminueix el rendiment de la reacció.**

[0,30 p.]

- Un augment del volum del recipient

En augmentar el volum del recipient, disminueix la pressió en el seu interior. La reacció es desplaçarà cap a on hi ha més mols de gasos (*coeficients estequiòmètrics*) per tornar a una nova situació d'equilibri.

Mols de gasos reactius = $1 + 1 = 2$ i mols de gasos productes = 1 .

\Rightarrow La reacció es desplaçarà cap a l'esquerra i es produirà menys SO_2Cl_2 .

\Rightarrow **Disminueix el rendiment de la reacció.**

[0,30 p.]

– Eliminació del catalitzador

Els catalitzadors modifiquen la velocitat de la reacció i no afecten l'equilibri químic.

⇒ **El rendiment de la reacció no quedarà afectat.**

[0,25 p.]

Com afecta el valor de la constant d'equilibri en concentracions (K_c) l'augment de temperatura i volum, i l'eliminació del catalitzador.

Per a una determinada reacció, la constant d'equilibri K_c només depèn de la **temperatura**, ni la variació de volum, ni la presència o no d'un catalitzador l'afectaran.

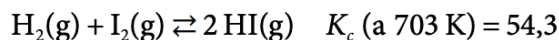
⇒ **La variació de volum i la presència o no d'un catalitzador no varien la K_c .**

En ser una **reacció exotèrmica** ($\Delta H^0 < 0$), l'augment de temperatura **afavoreix la reacció cap a l'esquerra** (reactius).

⇒ **La K_c disminueix.**

[0,40 p.]

4. El iodur d'hidrogen és un gas incolor, fàcilment soluble en aigua, que s'utilitza en química com a agent reductor. El podem sintetitzar a partir de iode i hidrogen, en fase gasosa, segons la reacció següent:



En un reactor d'1,00 L barregem 0,0130 mol de H_2 , 0,0080 mol de I_2 i 0,0440 mol de HI; ho escalfem a 703 K de temperatura, i s'inicia la reacció. Dues hores més tard, observem que el reactor conté 0,0480 mol de HI.

- a) Calculeu les concentracions de les tres substàncies quan han transcorregut dues hores des de l'inici de la reacció, i el valor del quocient de reacció (Q) en aquest moment. Digueu si el contingut del reactor està en equilibri o no ho està, i justifiqueu la resposta.

[1,25 punts]

- b) Suposeu que, després de cinc hores, la quantitat de HI s'estabilitza, de manera que ni augmenta ni disminueix si deixem transcórrer més temps. Justifiqueu quin efecte tindria sobre la quantitat de mols de HI si, en aquest moment:

- disminuïm el volum del reactor;
- eliminem una part de l'hidrogen gasós del reactor;
- introduïm un catalitzador al reactor;
- augmentem la temperatura del reactor.

[1,25 punts]

DADA: Entalpia estàndard de formació a 298 K: $\Delta H_f^\circ (\text{HI}) > 0$.

Solució:

Pregunta 4a

Calcular les concentracions de les tres substàncies en transcórrer 2 h

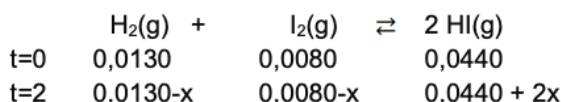
Reacció: $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{HI}(\text{g})$ K_c (a 703 K) = 54,3

Dades. Temperatura = 703 K

Volum del reactor = 1,00 L

Inicial: t = 0 0,0130 mol H_2 ; 0,0080 mol I_2 ; 0,0440 mol HI

t = 2h 0,0480 mol HI



Sabem que a t=2 h $\Rightarrow n_{\text{HI}} = 0,0480$ mol:

$$0,0440 + 2x = 0,0480$$

$$\Rightarrow x = \mathbf{0,0020 \text{ mol}}$$
 (mols que reaccionen de cada reactiu)

[0,2 p]

Mol de cada substància (a t=2 h):

$$n_{\text{hidrogen}} = 0,0130 - 0,0020 = 0,0110 \text{ mol}$$

$$n_{\text{iode}} = 0,0080 - 0,0020 = 0,0060 \text{ mol}$$

$$n_{\text{HI}} = 0,0480 \text{ mol}$$

[0,1 p]

- És correcte si troben aquestes dades per estequiometria (amb factors de conversió).

Concentracions (a t=2 h)

$$[\text{H}_2] = n_{\text{hidrogen}} / V = 0,0110 / 1,00 = \mathbf{0,0110 \text{ M}}$$

$$[\text{I}_2] = n_{\text{iode}} / V = 0,0060 / 1,00 = \mathbf{0,0060 \text{ M}}$$

$$[\text{HI}] = n_{\text{HI}} / V = 0,0480 / 1,00 = \mathbf{0,0480 \text{ M}}$$

[0,2 p]

- És correcte si calculen directament les concentracions.

Calcular el quocient de reacció (Q_c)

L'expressió de Q_c és com la constant d'equilibri (K_c) amb les concentracions de cada substància en un instant donat (fora de l'equilibri):

$$Q_c = \frac{([\text{HI}]^2)}{([\text{H}_2] \times [\text{I}_2])}$$

[0,3 p]

on les concentracions són a t= 2 h

$$Q_c = (0,0480)^2 / [(0,0110) \times (0,0060)]$$

$$Q_c = \mathbf{34,9}$$

[0,2 p]

Raonament de si el contingut del reactor està en equilibri

Comparem la Q amb la K_c : $K_c = 54,3$ $Q_c = 34,9$

$Q \neq K_c \Rightarrow$ La reacció no està en equilibri

[0,25 p]

Pregunta 4b

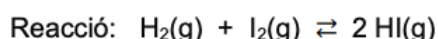
Dades. A les 5 h, la reacció està en equilibri.

Efecte sobre els mols de HI en disminuir el volum del reactor

[0,35 p]

En disminuir el volum, augmenta la pressió.

Quan la pressió total del recipient augmenta, la reacció es desplaça cap a on hi ha menys mols de gasos (coeficients estequiòmètrics) per tal d'assolir un nou estat d'equilibri.



El nombre de mols de gasos (coeficients estequiòmètrics) és el mateix en reactius i productes:

$$n_{\text{reactius}} = 1 + 1 = 2 \quad \text{i} \quad n_{\text{productes}} = 2.$$

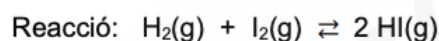
En aquesta reacció, **la pressió no afecta a l'equilibri** i no desplaça la reacció ni cap a reactius ni cap a productes.

⇒ **la quantitat de mols de HI és la mateixa.**

Efecte sobre els mols de HI en eliminar $\text{H}_2(\text{g})$

[0,3 p]

Si disminueix la concentració d'un reactiu, la reacció deixa d'estar en equilibri. El sistema torna a un nou equilibri desplaçant la reacció cap a l'esquerra (reactius) -principi de Le Châtelier.-



⇒ **la quantitat de mols de HI disminueix.**

Efecte sobre els mols de HI en introduir un catalitzador

[0,3 p]

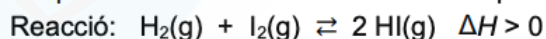
La presència d'un catalitzador afecta a la velocitat de reacció, però no modifica l'equilibri químic. La constant d'equilibri no es modifica, ni tampoc les concentracions de reactius i productes a l'equilibri.

⇒ **la quantitat de mols de HI és la mateixa.**

Efecte sobre els mols de HI en augmentar la temperatura del reactor

[0,3 p]

L'entalpia estàndard de formació del HI és positiva (reacció endotèrmica):



Una reacció endotèrmica absorbeix calor.

Un augment de temperatura implica que estem aportant més calor. La calor afavoreix la reacció cap a la dreta (productes).

⇒ **la quantitat de mols de HI augmenta.**

5. Arran de la pandèmia provocada pel coronavirus SARS-CoV-2, a mitjans de març de 2020 l'Agència Catalana de Seguretat Alimentària va publicar al seu web un conjunt de recomanacions de neteja i desinfecció d'instal·lacions d'empreses alimentàries per a la prevenció d'aquest virus. L'Agència va recomanar l'ús, com a desinfectant, d'una solució d'hipoclorit de sodi (NaClO) al 0,1 % en massa, després de la neteja amb un detergent neutre.

a) Escriviu la reacció de l'ió hipoclorit en aigua. Calculeu el pH, a 25 °C, de la solució desinfectant que recomanava l'Agència. Supposeu que la densitat de la solució és $1,00 \text{ g cm}^{-3}$.

[1,25 punts]

b) Per a seguir un dels mètodes de fabricació d'hipoclorit de sodi, necessitem clor gasós (Cl_2). Podem obtenir aquest clor principalment mitjançant l'electròlisi de clorur de sodi, emprant un càtode de mercuri i un ànode de titani:



Efectuem l'electròlisi de 2,00 L d'una solució de NaCl emprant un corrent constant de 4,00 A. Quina és la concentració de clor que hi haurà a la cèl·lula electrolítica després de 180 minuts?

[1,25 punts]

DADES: Massa molar de l'hipoclorit de sodi (NaClO) = $74,5 \text{ g mol}^{-1}$.

Constant d'acidesa de l'àcid hipoclorós (HClO) a 25 °C: $K_a = 3,2 \times 10^{-8}$.

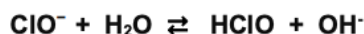
Constant d'ionització de l'aigua a 25 °C: $K_w = 1,0 \times 10^{-14}$.

Constant de Faraday: $F = 9,65 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$.

Solució:

Pregunta 5a

Escriure la reacció de l'ió hipoclorit en aigua



[0,2 p]

Calcular el pH de la solució de NaClO

Dades: [NaClO] = 0,1% en massa

Densitat de la solució de NaClO al 0,1% = 1,00 g/mL

Massa molecular (NaClO) = 74,5 g/mol

Calquem la concentració inicial de NaClO (o de ClO⁻) en mols/L

$$[\text{NaClO}]_0 = (0,1 \text{ g NaClO} / 100 \text{ g solució}) \times (1 \text{ mol NaClO} / 74,5 \text{ g NaClO}) \times (1 \text{ g solució} / 1 \text{ mL solució}) \times (1000 \text{ mL solució} / 1 \text{ L solució})$$

$$\Rightarrow [\text{NaClO}]_0 = [\text{ClO}^-]_0 = \mathbf{0,0134 \text{ M}}$$

[0,2 p]

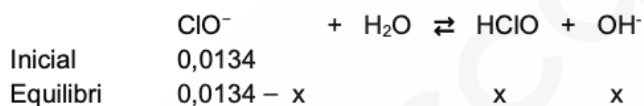
Càlcul de la Kb

$$K_a \cdot K_b = K_w \Rightarrow K_b = 1,0 \times 10^{-14} / 3,2 \times 10^{-8}$$

$$K_b = \mathbf{3,1 \times 10^{-7}}$$

[0,2 p]

Reacció d'equilibri àcid – base de l'ió ClO⁻ (suposem 1 L de solució)



[0,1 p]

Càlcul de la [OH⁻]

$$K_b = [\text{HClO}] [\text{OH}^-] / [\text{ClO}^-]$$

[0,1 p]

$$3,1 \times 10^{-7} = [(x) \cdot (x)] / (0,0134 - x) \quad (\text{Equació 1})$$

Suposant que $0,0134 - x \approx 0,0134$

$$\Rightarrow 3,1 \times 10^{-7} = x^2 / 0,0134 \Rightarrow x = (3,1 \times 10^{-7} \times 0,0134)^{1/2} \Rightarrow x = 6,45 \times 10^{-5}$$

$$\Rightarrow [\text{OH}^-] = \mathbf{6,45 \times 10^{-5} \text{ M}}$$

[0,25 p]

Càlcul del pH

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

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,0 \cdot 10^{-14} / 6,45 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,55 \times 10^{-10} \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log (1,55 \times 10^{-10})$$

$$\Rightarrow \mathbf{\text{pH} = 9,8}$$

[0,2 p]

- El procediment és correcte si després de calcular la concentració d'ions hidròxid, calculen el pOH com $\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-]$, i el pH amb l'equació:

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH}.$$

Pregunta 5b

Concentració de Cl₂ a la cel·la electrolítica

Dades inicials i transformació d'unitats:

Volum solució: $V = 2,00 \text{ L}$

Faraday: $F = 9,65 \times 10^4 \text{ C/mol e}^-$

Intensitat: $I = 4,00 \text{ A}$ (4,0 C/s)

Temps: $t = 180 \text{ min} \times (60 \text{ s} / 1 \text{ min}) = 10800 \text{ s}$

[0,1 p]

Càlcul dels mols de Cl₂ formats

Cal tenir en compte l'estequiometria de la reacció per relacionar els mols d'electrons i els mols de Cl₂ formats (2 a 1).



$$n(\text{Cl}_2) = 10800 \text{ s} \times (4,00 \text{ C} / 1\text{s}) \times (1 \text{ mol d'e}^- / 9,65 \times 10^4 \text{ C}) \times (1 \text{ mol Cl}_2 / 2 \text{ mol d'e}^-)$$

$$\Rightarrow n(\text{Cl}_2) = \mathbf{0,224 \text{ mol Cl}_2}$$

[0,9 p]

- *Es correcte si ho calculen per passos:*
 - primer la càrrega elèctrica ($Q = I \cdot t$), [0,2 p]
 - després els mols d'electrons amb el Faraday, [0,2 p]
 - després els mols de clor amb l'estequiometria de la reacció, [0,5 p]

Càlcul de la concentració de Cl₂

$$[\text{Cl}_2] = n(\text{Cl}_2) / V = 0,224 \text{ mol} / 2,00 \text{ L}$$

$$\Rightarrow [\text{Cl}_2] = \mathbf{0,112 \text{ M}}$$

[0,25 p]

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