

1. La hidrazina (N_2H_4) i la dimetilhidrazina ($N_2H_2(CH_3)_2$) són combustibles líquids. La hidrazina reacciona amb l'oxigen i s'obté $H_2O(g)$ i $N_2(g)$. La dimetilhidrazina reacciona amb l'oxigen i s'obté $H_2O(g)$, $N_2(g)$ i $CO_2(g)$.

a) Escriviu les dues reaccions de combustió. Calculeu l'entalpia estàndard de reacció de cada combustible a 298 K. Si us demanessin consell en l'elecció d'un dels dos combustibles per a fer senyals des d'un vaixell, considerant que la bodega del vaixell està gairebé al límit del pes permès, quin dels dos aconsellariu? Justifiqueu la resposta.

[1,25 punts]

b) Representeu el diagrama entàlpic del procés de combustió de la hidrazina. A l'etiqueta d'un envàs que conté hidrazina, s'observen els dos pictogrames següents. Expliqueu què volen dir aquests pictogrames i de quins perills ens alerten.

[1,25 punts]



Pictograma 1



Pictograma 2

DADES: Masses atòmiques relatives: H = 1,0; C = 12; N = 14,0; O = 16,0.
Entalpies estàndard de formació a 298 K:

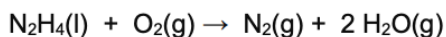
Substància	$N_2H_4(l)$	$N_2H_2(CH_3)_2(l)$	$H_2O(g)$	$CO_2(g)$
$\Delta H_f^\circ (kJ mol^{-1})$	50,6	42,0	-241,8	-393,5

Solució:

Pregunta 1a

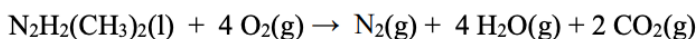
Reaccions de combustió

1. Reacció de combustió de la hidrazina



[0,20 p.]

2. Reacció de combustió de la dimetilhidrazina



[0,20 p.]

Càlcul de les entalpies estàndard de reacció

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

1. Entalpia estàndard de combustió de la hidrazina

$$(\sum n_p \Delta H^\circ_{f, \text{productes}}) = [(1 \times \Delta H^\circ_{f, \text{N}_2}) + (2 \times \Delta H^\circ_{f, \text{H}_2\text{O}})]$$

$$(\sum n_r \Delta H^\circ_{f, \text{reactius}}) = [(1 \times \Delta H^\circ_{f, \text{N}_2\text{H}_4}) + (1 \times \Delta H^\circ_{f, \text{O}_2})]$$

$$\Delta H^\circ_{\text{reacció}} = [0 + 2 \times (-241,8 \text{ kJ mol}^{-1})] - [1 \times (50,6 \text{ kJ mol}^{-1}) + 0]$$

$$\Delta H^\circ_{\text{reacció}} = -534,2 \text{ kJ mol}^{-1}$$

[0,30 p.]

2. Entalpia estàndard de combustió de la dimetilhidrazina

$$(\sum n_p \Delta H^\circ_{f, \text{productes}}) = [(1 \times \Delta H^\circ_{f, \text{N}_2}) + (4 \times \Delta H^\circ_{f, \text{H}_2\text{O}}) + (2 \times \Delta H^\circ_{f, \text{CO}_2})]$$

$$(\sum n_r \Delta H^\circ_{f, \text{reactius}}) = [(1 \times \Delta H^\circ_{f, \text{N}_2\text{H}_2(\text{CH}_3)_2}) + (4 \times \Delta H^\circ_{f, \text{O}_2})]$$

$$\Delta H^\circ_{\text{reacció}} = [0 + 4 \times (-241,8 \text{ kJ mol}^{-1}) + 2 \times (-393,5 \text{ kJ mol}^{-1})] - [1 \times (42,0 \text{ kJ mol}^{-1}) + 4 \times 0]$$

$$\Delta H^\circ_{\text{reacció}} = -1.796,2 \text{ kJ mol}^{-1}$$

[0,30 p.]

Elecció d'un dels combustibles

Canvi $\Delta H^{\circ}_{\text{reacció}}$ de kJ mol^{-1} a kJ g^{-1} :

Massa molar del N_2H_4 : $2 \times 14 + 4 \times 1 = 32 \text{ g mol}^{-1}$

Massa molar del $\text{N}_2\text{H}_2(\text{CH}_3)_2$: $2 \times 14 + 8 \times 1 + 2 \times 12 = 60 \text{ g mol}^{-1}$

Hidrazina $\Rightarrow \Delta H^{\circ}_{\text{reacció}} = -534,2 \text{ kJ mol}^{-1} \times 1 \text{ mol N}_2\text{H}_4/32 \text{ g} = -16,7 \text{ kJ g}^{-1}$

Dimetilhidrazina $\Rightarrow \Delta H^{\circ}_{\text{reacció}} = -1.796,2 \text{ kJ mol}^{-1} \times 1 \text{ mol N}_2\text{H}_2(\text{CH}_3)_2/60 \text{ g} = -29,9 \text{ kJ g}^{-1}$

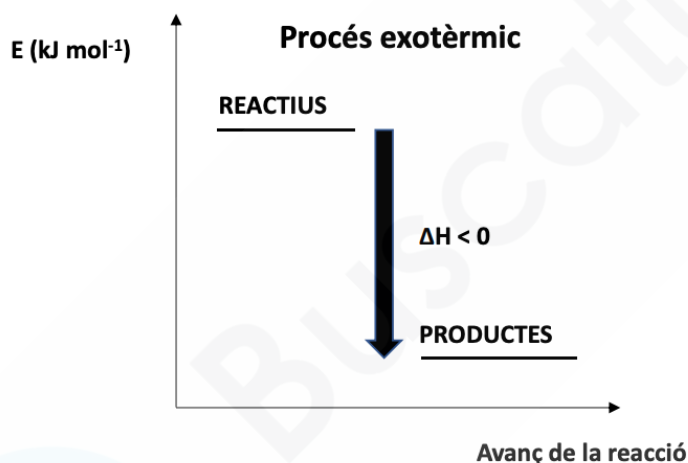
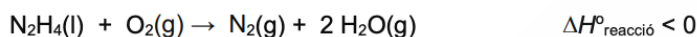
Justificació:

Com que la limitació és de pes, serà preferible utilitzar aquell combustible que generi més energia per unitat de massa. Es **recomana** utilitzar **dimetilhidrazina**, ja que **produceix més energia per unitat de massa** ($-29,9 \text{ kJ g}^{-1}$).

[0,25 p.]

Pregunta 1b

Diagrama entàlpic del procés de combustió de la hidrazina



[0,65 p.]

Pictogrames



Perillós per aspiració: aquest producte pot arribar a l'organisme per inhalació i causar efectes greus, aguts o crònics molt diversos en la salut. Es recomana evitar el contacte amb el cos humà.

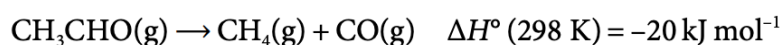
[0,30 p.]



Irritació cutània: aquest producte, per contacte breu, perllongat o repetitiu amb la pell o les mucoses, pot provocar una reacció inflamatòria.

[0,30 p.]

5. L'acetaldehid (CH_3CHO) es descompon en metà i monòxid de carboni segons la reacció següent:



Aquesta reacció té una energia d'activació de 188 kJ mol^{-1} sense emprar cap catalitzador i una energia d'activació de 135 kJ mol^{-1} emprant iode com a catalitzador.

- a) Justifiqueu si es tracta d'una reacció endotèrmica o exotèrmica. Calculeu el valor de l'entalpia estàndard de formació de l'acetaldehid a 298 K. Dibuixeu en un mateix gràfic l'energia de la reacció en funció de la coordenada de reacció de la reacció catalitzada i no catalitzada, tot indicant la posició dels estats de transició, les energies d'activació i l'entalpia de reacció.

[1,25 punts]

- b) Determineu les energies d'activació de la reacció de síntesi de l'acetaldehid a partir de metà i monòxid de carboni del procés catalitzat i no catalitzat. Què és un catalitzador? Raoneu, a partir del model cinètic de l'estat de transició, com afecta un catalitzador a la velocitat de la reacció.

[1,25 punts]

DADES: Entalpies estàndard de formació a 298 K:

Substància	$\text{CH}_4(\text{g})$	$\text{CO}(\text{g})$
$\Delta H_f^\circ (\text{kJ mol}^{-1})$	-75	-111

Solució:

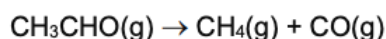
Problema 5a

Tipus de reacció

⇒ La reacció és **exotèrmica** perquè $\Delta H^{\circ}_{\text{reacció}} < 0$ i és després de calor.

[0,15 p.]

Càlcul de l'entalpia estàndard de formació de l'acetaldehid a 298 K



$$\Delta H^{\circ}_{\text{reacció}} = (\sum n_p \Delta H^{\circ}_f \text{ productes}) - (\sum n_r \Delta H^{\circ}_f \text{ reactius})$$

[0,10 p.]

$$(\sum n_p \Delta H^{\circ}_f \text{ productes}) = [(1 \times \Delta H^{\circ}_f, \text{CH}_4) + (1 \times \Delta H^{\circ}_f, \text{CO})]$$

$$(\sum n_r \Delta H^{\circ}_f \text{ reactius}) = (1 \times \Delta H^{\circ}_f, \text{CH}_3\text{CHO})$$

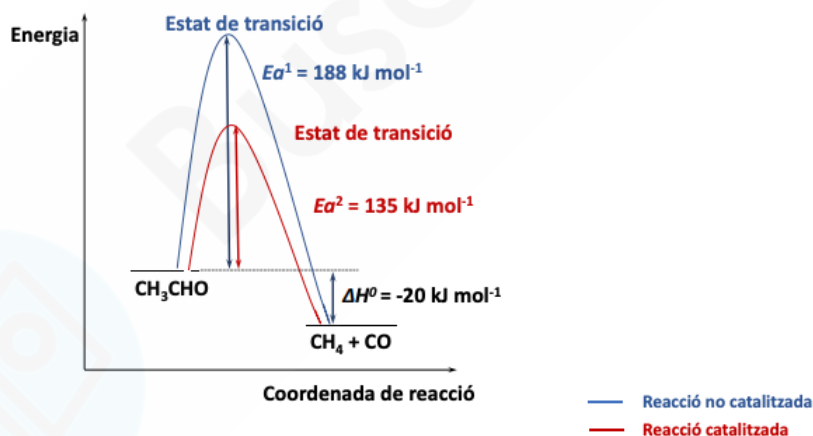
$$\Delta H^{\circ}_{\text{reacció}} = -20 \text{ kJ mol}^{-1} = [(-75 \text{ kJ mol}^{-1}) + (-111 \text{ kJ mol}^{-1})] - \Delta H^{\circ}_f, \text{CH}_3\text{CHO}$$

$$\Rightarrow \Delta H^{\circ}_f, \text{CH}_3\text{CHO} = -166 \text{ kJ mol}^{-1}$$

[0,25 p.]

Esquema energètic: energia en funció de la coordenada de reacció

[0,75 p.]



- Cada ítem compta 0,15 p. [ΔH° , energia d'activació de la reacció sense catalitzador (E_a^1), energia d'activació de la reacció catalitzada (E_a^2), estat de transició (complex activat) de la reacció sense catalitzador i estat de transició (complex activat) de la reacció catalitzada].

Problema 5b

Energies d'activació de la reacció de síntesi de l'acetaldehid del procés catalitzat i no catalitzat

La reacció inversa és el procés de transformació de productes en reactius. L'**energia d'activació del procés catalitzat i no catalitzat** és l'energia que és necessari subministrar als nous reactius ($\text{CH}_4 + \text{CO}$) per passar a producte (CH_3CHO). Per un procés exotèrmic ($\Delta H^\circ_{\text{reacció}} < 0$):

$$E_a(\text{reacció inversa}) = E_a(\text{directa}) + |\Delta H^\circ_{\text{reacció directa}}|$$

$$E_a^1(\text{reacció no catalitzada}) = 188 \text{ kJ/mol} + 20 \text{ kJ/mol} = 208 \text{ kJ/mol}$$

$$\Rightarrow E_a^1(\text{reacció no catalitzada}) = 208 \text{ kJ/mol}$$

[0,30 p.]

$$E_a^2(\text{reacció catalitzada}) = 135 \text{ kJ/mol} + 20 \text{ kJ/mol} = 155 \text{ kJ/mol}$$

$$\Rightarrow E_a^2(\text{reacció catalitzada}) = 155 \text{ kJ/mol}$$

[0,30 p.]

Què és un catalitzador?

Un catalitzador és una substància que s'afegeix a la reacció (sense consumir-se) i modifica la cinètica de la reacció (velocitat), però no altera la constant d'equilibri de la reacció, ni les concentracions dels compostos (reactius i productes) en equilibri.

[0,25 p.]

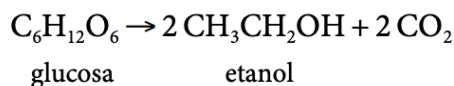
Efecte del catalitzador en la velocitat de reacció

Segons el **model cinètic de l'estat de transició**, la **velocitat d'una reacció depèn de l'energia d'activació** o energia que han d'assolir les molècules de reactius per arribar a l'estat de transició o complex activat (espècie inestable per la seva elevada energia): **com més petita sigui l'energia d'activació més alta serà la velocitat**.

\Rightarrow Un **catalitzador modifica el mecanisme de la reacció**, aconseguint que el nou mecanisme **disminueixi l'energia d'activació i augmenti la velocitat de reacció**.

[0,40 p.]

3. Als cellers on s'elabora vi, i durant el temps que dura el procés de fermentació del most, se sent un xiuxiueig constant que trenca el silenci, allò que en el món de l'enologia es coneix amb l'expressió «el vi bull». El sucre (glucosa) es converteix en etanol i, alhora, es produeix diòxid de carboni gasós:



- a) Sabem que les entalpies estàndard de combustió de la glucosa i de l'etanol són, respectivament, $-2\,816,8 \text{ kJ mol}^{-1}$ i $-1\,366,9 \text{ kJ mol}^{-1}$. Calculeu la calor que es desprèn, a pressió constant, quan es forma un mol d'etanol per fermentació de la glucosa.

[1,25 punts]

NOTA: Les entalpies estàndard de combustió estan expressades per mol de substància que es crema.

- b) En les taules termodinàmiques podem trobar l'entalpia estàndard de formació d'un compost. Escriviu la reacció química corresponent a l'entalpia estàndard de formació de l'etanol gasós, i estimeu-ne el valor a partir de les dades d'energia d'enllaç següents:

Enllaç	C—C	C—O	C—H	H—H	O—H	O=O
Energia d'enllaç (kJ mol^{-1})	347	360	414	436	464	498

[1,25 punts]

Solució:

Pregunta 3a

Calor despres a pressió constant

Reacció de fermentació de la glucosa: $C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2 CH_3CH_2OH + 2 CO_2$ ΔH° ?

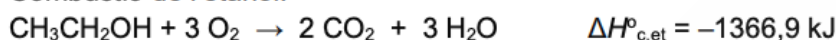
- Escriure i igualar les reaccions de combustió

Combustió de la glucosa:



[0,25 p]

Combustió de l'etanol:



[0,25 p]

- *L'etanol el poden escriure com C_2H_6O enlloc de CH_3CH_2OH en qualsevol reacció química.*

- Aplicar la llei de Hess

Combinem les dues reaccions de combustió perquè, en sumar-les, surti la reacció de fermentació de la glucosa.



$$\begin{aligned} \text{Llei de Hess: } \Delta H^\circ &= \Delta H^\circ_1 + \Delta H^\circ_2 \\ \Delta H^\circ &= -2816,8 + 2733,8 \\ \Delta H^\circ &= \mathbf{-83,0 \text{ kJ}} \end{aligned}$$

[0,4 p]

A pressió constant: $q_p = \Delta H$

[0,1 p]

⇒ la calor de la reacció de fermentació de la glucosa (tal com esta igualada) és de -83,0 kJ.
El signe negatiu ens indica que la calor es desprèn.

Aquesta dada és per 2 mol d'etanol:

$$1 \text{ mol } CH_3CH_2OH \times (-83,0 \text{ kJ} / 2 \text{ mol } CH_3CH_2OH) = -41,5 \text{ kJ}$$

⇒ **Calor despresa per mol d'etanol: 41,5 kJ** (ó -41,5 kJ)

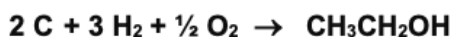
Pregunta 3b

Escriure la reacció química (entalpia estàndard de formació de l'etanol)

[0,4 p]

Reacció de formació l'etanol: $2 \text{ C(s)} + 3 \text{ H}_2\text{(g)} + \frac{1}{2} \text{ O}_2\text{(g)} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH(g)}$

- *Ho considerem correcte encara que no indiquen l'estat físic de les substàncies:*



- *No és correcte si l'igualen de forma diferent: penalitzarem 0,3 p.*

Estimar el valor de l'entalpia estàndard de formació de l'etanol

L'entalpia estàndard d'una reacció es pot calcular a partir de les energies dels enllaços trencats (reactius) menys les energies dels enllaços formats (productes):

$$\Delta H^\circ = \sum n_r E_{\text{trencats}} - \sum n_p E_{\text{formats}}$$

[0,2 p]

En els reactius cal trencar:

3 enllaços H-H

1/2 enllaç O=O

En els productes cal formar:

1 enllaç C-C

5 enllaços C-H

1 enllaç C-O

1 enllaç O-H

$$\Delta H^\circ = [(3 E_{\text{H-H}} + \frac{1}{2} \times E_{\text{O=O}})] - [(1 E_{\text{C-C}}) + (5 E_{\text{C-H}}) + (1 E_{\text{C-O}}) + (1 E_{\text{O-H}})]$$

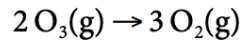
[0,4 p]

$$\Delta H^\circ = [(3 \times 436) + (1/2 \times 498)] - [(1 \times 347) + (5 \times 414) + (1 \times 360) + (1 \times 464)]$$

$$\Delta H^\circ = -1684 \text{ kJ mol}^{-1} \quad (\text{ó } -1684 \text{ kJ})$$

[0,25 p]

6. A la superfície terrestre, l'ozó (O_3) és un dels indicadors de la contaminació de l'aire. Diversos estudis indiquen que, quan l'ozó es troba en estat estacionari, és a dir, quan la velocitat de la reacció de producció i de destrucció de l'ozó és la mateixa, la seva concentració és $2,0 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$. Suposeu que l'únic procés de destrucció de l'ozó és la formació d'oxigen molecular, segons la reacció química següent:



- a) Escriviu l'equació de velocitat de la reacció de destrucció de l'ozó, si sabem que segueix una cinètica de segon ordre. Calculeu la constant de velocitat d'aquesta reacció si estímem que la producció de l'ozó degut a totes les fonts és $7,2 \times 10^{-13} \text{ mol L}^{-1} \text{ h}^{-1}$, i que l'ozó es troba en estat estacionari. Expliqueu, a partir d'un model cinètic, com afecta la temperatura a la velocitat de reacció.

[1,25 punts]

- b) Calculeu l'energia de Gibbs estàndard de la reacció de destrucció de l'ozó a 298 K i justifiqueu que és espontània. Si sabem que l'espontaneïtat d'aquesta reacció no depèn de la temperatura, raoneu si la reacció és endotèrmica o exotèrmica.

[1,25 punts]

DADA: Energia de Gibbs estàndard de formació a 298 K: $\Delta G_f^\circ (O_3) = 142,7 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Solució:

Pregunta 6a

Escriure l'equació de velocitat

Reacció de destrucció de l'ozó: $2 \text{O}_3 (\text{g}) \rightarrow 3 \text{O}_2 (\text{g})$

La velocitat d'una reacció és igual a la constant de velocitat multiplicada per la concentració de cada reactiu elevat al seu ordre de reacció, que en la reacció anterior és 2.

⇒ Equació velocitat: $v = k [\text{O}_3]^2$

[0,3 p]

Calcular la constant de velocitat

Dades. Velocitat de producció ozó = $7,2 \times 10^{-13} \text{ mol/L h}$
 $[\text{O}_3] = 2,0 \times 10^{-8} \text{ mol / L}$

L'ozó es troba en estat estacionari: velocitat de producció ozó = velocitat destrucció ozó

⇒ velocitat destrucció ozó = $7,2 \times 10^{-13} \text{ mol/L h}$

$k = v / [\text{O}_3]^2 \Rightarrow k = (7,2 \times 10^{-13}) / (2,0 \times 10^{-8})^2$

⇒ $k = 1800 \text{ mol}^{-1} \text{ L h}^{-1}$

[0,4 p]

Explicar com afecta la temperatura a la velocitat d'una reacció (model)

Un augment de temperatura de la reacció fa **augmentar la velocitat de la reacció**.

[0,15 p]

Raonaments: només cal que en proposin un.

[0,4 p]

Segons el model de col·lisions:

Un augment de temperatura provoca que hi hagi més molècules amb una energia cinètica mínima per xocar i reaccionar.

Segons el model de l'estat de transició o complex activat:

Un augment de temperatura fa que les molècules tinguin més energia per superar la barrera energètica que suposa l'energia d'activació (diferència d'energia entre reactius i estat de transició).

Pregunta 6b

Calcular l'energia lliure estàndard de la reacció de destrucció de l'ozó

Reacció de destrucció de l'ozó: $2 \text{O}_3(\text{g}) \rightarrow 3 \text{O}_2(\text{g})$ ΔG°_r ?

Relació entre la energia lliure d'una reacció i les energies lliures estàndard de formació de reactius i productes:

$$\Delta G^\circ_{\text{reacció}} = (\sum n_p \Delta G^\circ_{f, \text{productes}}) - (\sum n_r \Delta G^\circ_{f, \text{reactius}})$$
$$\Delta G^\circ_{\text{reacció}} = (3 \times \Delta G^\circ_{f, \text{oxigen}}) - (2 \times \Delta G^\circ_{f, \text{ozó}})$$

[0,2 p]

$$\Delta G^\circ_{f, \text{oxigen}} = 0$$

$$\Delta G^\circ_{f, \text{ozó}} = 142,7 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta G^\circ_{\text{reacció}} = (0) - (2 \times 142,7)$$

$$\Rightarrow \Delta G^\circ_{\text{reacció}} = -285,4 \text{ kJ} \quad (\text{o } -285,4 \text{ kJ/mol})$$

[0,2 p]

Raonar si la reacció de destrucció de l'ozó és endotèrmica o exotèrmica

Per determinar l'espontaneïtat d'una reacció, a p i T constant, es mesura la variació d'energia lliure (ΔG°), que es calcula: $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ$

[0,2 p]

$$\Rightarrow \text{Si } \Delta G^\circ < 0 \Rightarrow \text{reacció espontània}$$

[0,2 p]

El signe de la variació d'entropia serà positiva, ja que el desordre en els productes és superior al dels reactius, degut a que el nombre de molècules de gas és major en els productes (3 molècules) que en els reactius (2 molècules).

$$\Rightarrow \Delta S^\circ > 0$$

[0,2 p]

En la reacció de destrucció de l'ozó tenim:

$$T > 0 \quad (\text{temperatura en Kelvin})$$

$$\Delta S^\circ > 0$$

$$\Delta G^\circ < 0 \quad (\text{reacció espontània})$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ$$

El segon terme ($-T \Delta S^\circ$) serà sempre negatiu.

Si el valor de ΔH° es negatiu (reacció exotèrmica), el valor de ΔG° sempre serà negatiu (independentment de la T).

\Rightarrow Reacció exotèrmica