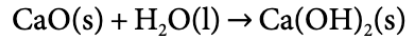


1. En el mercat hi ha diversos envasos per a aliments i begudes que són autoescalfables. Aquests envasos consten de dos compartiments: un que conté l'aliment o la beguda i l'altre on es produeix una reacció química exotèrmica. En les begudes autoescalfables comercials, la reacció que produeix la calor necessària per a escalfar-les és la següent:



- a) Calculeu la variació d'entalpia estàndard d'aquesta reacció a 25 °C. Justifiqueu, mitjançant els càlculs necessaris, si la reacció serà espontània a 25 °C.

[1,25 punts]

- b) Si dins de l'envàs hi ha 50,0 mL d'aigua i 14,0 g d'òxid de calci, calculeu quants mL d'una beguda de densitat 0,9 g mL⁻¹, que inicialment es troba a pressió constant i 20 °C, podem escalfar fins a 42 °C.

[1,25 punts]

DADES: Capacitat calorífica de la beguda (entre 10 °C i 45 °C); $C_e = 4,18 \text{ kJ kg}^{-1} \text{ °C}^{-1}$.

Masses atòmiques relatives: Ca = 40,0; O = 16,0; H = 1,0.

Densitat de l'aigua = 1,0 g mL⁻¹.

Densitat de la beguda = 0,9 g mL⁻¹.

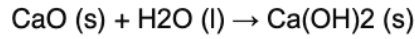
Entalpies estàndard de formació i entropies molars estàndard absolutes a 298 K:

Substància	CaO(s)	H ₂ O(l)	Ca(OH) ₂ (s)
$\Delta H_f^\circ \text{ (kJ mol}^{-1}\text{)}$	-635	-286	-987
$S^\circ \text{ (J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}\text{)}$	39,8	69,8	83,4

Solució:

Pregunta 1a

Càlcul de l'entalpia de la reacció



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

[0,10 punts]

$$(\sum n_p \Delta H^\circ_{f \text{ productes}}) = [(1 \times \Delta H^\circ_{f, \text{Ca(OH)}_2})]$$

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

$$\Delta H^\circ_{\text{reacció}} = [-987] - [(-635) + (-286)] = -66 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Rightarrow \Delta H^\circ_{\text{reacció}} = -66 \text{ kJ mol}^{-1}$$

[0,30 punts]

Càlcul de l'entropia de la reacció

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

[0,10 punts]

$$(\sum n_p S^\circ_{\text{productes}}) = [(1 \times S^\circ_{\text{Ca(OH)}_2})]$$

$$(\sum n_r S^\circ_{\text{reactius}}) = [(1 \times S^\circ_{\text{CaO}}) + (1 \times S^\circ_{\text{H}_2\text{O}})]$$

$$\Delta S^\circ_{\text{reacció}} = [83,4] - [39,8 + 69,8] = -26,2 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\Rightarrow \Delta S^\circ_{\text{reacció}} = -26,2 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

[0,30 punts]

Càlcul de l'espontaneïtat de la reacció

Una reacció serà espontània quan $\Delta G^\circ < 0$, i:

[0,10 punts]

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

[0,10 punts]

Primer es transformen les unitats d'entropia (de J a kJ):

$$-26,2 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times (1 \text{ kJ} / 1.000 \text{ J}) = \mathbf{-0,0262 \text{ kJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}}$$

Càlcul de ΔG° a 25 °C (298 K)

$$\Delta G^\circ = -66 \text{ kJ mol}^{-1} - [298 \text{ K} \times (-0,0262 \text{ kJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1})] = -58,194 \text{ kJ mol}^{-1}$$

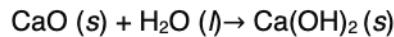
$$\Rightarrow \Delta G^\circ_{\text{reacció}} = -58,194 \text{ kJ mol}^{-1}$$

[0,10 punts]

La reacció serà espontània a 25 °C perquè $\Delta G^\circ < 0$.

[0,15 punts]

Pregunta 1b



Primer es calcula el reactiu limitant

$$\text{Massa molar CaO: } 40 + 16 = 56 \text{ g mol}^{-1}$$

$$\text{Massa molar H}_2\text{O: } 2 \times 1 + 16 = 18 \text{ g mol}^{-1}$$

$$14 \text{ g CaO} \cdot \frac{1 \text{ mol CaO}}{56 \text{ g CaO}} = 0,25 \text{ mol CaO}$$

$$50 \text{ mL H}_2\text{O} \cdot \frac{1 \text{ g H}_2\text{O}}{1 \text{ mL H}_2\text{O}} \Rightarrow 50 \text{ g H}_2\text{O} \cdot \frac{1 \text{ mol H}_2\text{O}}{18 \text{ g H}_2\text{O}} = 2,78 \text{ mol H}_2\text{O}$$

[0,10 punts]

$$\text{CaO} = 0,25 \text{ mol}$$

$$\text{H}_2\text{O} = 2,78 \text{ mol}$$

⇒ La reacció és 1 a 1, el reactiu limitant serà el que tingui menor nombre de mols:

$$\text{mols CaO} < \text{mols H}_2\text{O}$$

⇒ El reactiu limitant és el CaO.

[0,25 punts]

Càlcul de la calor despresada a pressió constant

$$\text{A pressió constant} \Rightarrow q_p = \Delta H^\circ_{\text{reacció}} \text{ i mol}^{-1}$$

[0,20 punts]

$$14 \text{ g CaO} \cdot \frac{1 \text{ mol CaO}}{56 \text{ g CaO}} \cdot \frac{-66 \text{ kJ}}{1 \text{ mol CaO}} = -16,5 \text{ kJ}$$

(signe negatiu: desprèn calor)

$$\Rightarrow \text{Calor despresada} = 16,5 \text{ kJ} \quad (\text{o } -16,5 \text{ kJ})$$

[0,25 punts]

Càlcul del volum de beguda que es pot escalfar

$$Q = m C_e \Delta T$$

[0,10 punts]

$$Q = m \cdot 4,18 \text{ kJ kg}^{-1} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1} \cdot (42 - 20) = 16,5 \text{ kJ}$$

$$\Rightarrow m = 0,1794 \text{ kg} = 179,4 \text{ g de beguda}$$

[0,25 punts]

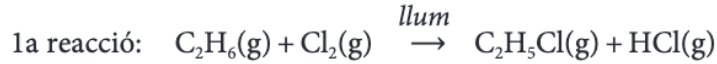
Amb la densitat calculem el volum:

$$179,4 \text{ g} \cdot \frac{1 \text{ mL}}{0,9 \text{ g}} = 199,33 \text{ mL}$$

$$\Rightarrow \text{volum} = 199,3 \text{ mL}$$

[0,10 punts]

2. El cloroetà (C_2H_5Cl), també anomenat *clorur d'etil*, s'ha utilitzat al llarg de la història com a anestèsic d'ús tòpic i d'acció ràpida que actua per refredament local en l'àrea aplicada. Actualment es recomana evitar el contacte físic amb aquesta substància. Per a obtenir cloroetà, es poden utilitzar dos mètodes diferents que es basen en les reaccions següents:



- a) Si els valors de les entropies estàndard a 298 K són $\Delta S^\circ = +2,09 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ i $\Delta S^\circ = -128,6 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ per a la primera i per a la segona reacció respectivament, comproveu que les dues reaccions són espontànies a la temperatura de 298 K. Justifiqueu la resposta. Expliqueu què indica, a escala microscòpica, el signe de la variació d'entropia estàndard d'aquestes dues reaccions.

[1,25 punts]

- b) Les fitxes de seguretat del cloroetà (pictogrames 1 i 2) i de l'àcid clorhídric (pictogrames 3 i 4) contenen els símbols següents:



Pictograma 1



Pictograma 2



Pictograma 3



Pictograma 4

Què volen dir aquests pictogrames de seguretat i de quins perills ens adverteixen?

[1,25 punts]

DADES: Entalpies estàndard de formació a 298 K:

Substància	$C_2H_5Cl(g)$	$HCl(g)$	$C_2H_6(g)$
$\Delta H_f^\circ (kJ mol^{-1})$	-104,9	-92,3	-84,7

Solució:

Pregunta 2a

Càlcul de l'entalpia estàndard de la primera reacció (ΔH° reacció)

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

[0,10 p]

$$(\sum n_p \Delta H^{\circ}_f \text{ productes}) = [(1 \times \Delta H^{\circ}_f, \text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}) + (1 \times \Delta H^{\circ}_f, \text{HCl})]$$

$$(\sum n_r \Delta H^{\circ}_f \text{ reactius}) = [(1 \times \Delta H^{\circ}_f, \text{C}_2\text{H}_6) + (1 \times \Delta H^{\circ}_f, \text{Cl}_2)]$$

$$\Delta H^{\circ}_{\text{reacció}} = [1 \times (-104,9 \text{ kJ mol}^{-1}) + 1 \times (-92,3 \text{ kJ mol}^{-1})] - [1 \times (-84,7 \text{ kJ mol}^{-1}) + 0]$$

$$\Rightarrow \Delta H^{\circ}_{\text{reacció}} = -112,5 \text{ kJ mol}^{-1}$$

[0,20 p]

Càlcul de l'energia de Gibbs de la primera reacció (ΔG°)

- Canvi unitats ΔS° (J a kJ):

$$\Delta S^{\circ} = 2,09 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 1 \text{ kJ} / 1000 \text{ J} = 2,09 \times 10^{-3} \text{ kJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

- Càlcul de ΔG° a 298 K:

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

$$\Delta G^{\circ} = -112,5 \text{ kJ mol}^{-1} - [298 \text{ K} \times (0,00209 \text{ kJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1})] = -113,123 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Rightarrow \Delta G^{\circ}_{\text{reacció}} = -113,1 \text{ kJ mol}^{-1}$$

[0,20 p]

\Rightarrow La primera reacció serà espontània a 298 K (25 °C) perquè $\Delta G^{\circ} < 0$

[0,15 p]

Càlcul de l'energia de Gibbs de la segona reacció (ΔG^0)

- Canvi unitats ΔS^0 (J a kJ):

$$\Delta S^0 = -128,6 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 1 \text{ kJ} / 1000 \text{ J} = -0,1286 \text{ kJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

- Càlcul de ΔG^0 a 298 K:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0$$

$$\Delta G^0 = -64,9 \text{ kJ mol}^{-1} - [298 \text{ K} \times (-0,1286 \text{ kJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1})] = -26,6 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Rightarrow \Delta G^0 \text{ reacció} = -26,6 \text{ kJ mol}^{-1}$$

[0,20 p]

\Rightarrow La segona reacció serà espontània a 298 K (25 °C) perquè $\Delta G^0 < 0$

[0,15 p]

Significat del signe de la variació d'entropia

A nivell microscòpic, l'entropia indica el grau de desordre d'un sistema.

\Rightarrow Si $S \uparrow \Rightarrow$ desordre \uparrow

$$\Rightarrow \Delta S^0_{\text{reacció}} = (\sum n_p S^0_{\text{productes}}) - (\sum n_r S^0_{\text{reactius}})$$

- Si la variació d'entropia d'una reacció és positiva, el desordre dels productes és superior al desordre dels reactius (1a reacció).

$$\text{Opcional: } \Delta S^0_{\text{reacció}} > 0 \Rightarrow (\sum n_p S^0_{\text{productes}}) > (\sum n_r S^0_{\text{reactius}})$$

- Si la variació d'entropia d'una reacció es negativa, el desordre dels reactius és superior al desordre dels productes (2a reacció).

$$\text{Opcional: } \Delta S^0_{\text{reacció}} < 0 \Rightarrow (\sum n_p S^0_{\text{productes}}) < (\sum n_r S^0_{\text{reactius}})$$

[0,25 p]

Pregunta 2b



El pictograma 1 indica que és inflamable.

Els productes amb aquest pictograma, acostumen a ser en format gas, aerosol, líquid o vapor i presenten un alt risc d'inflamació.

[0,30 p]



El pictograma 2 indica que és un perill greu per a la salut.

Substàncies que per ingestió o inhalació poden implicar riscos greus, aguts o crònics per a la salut. Es recomana evitar el contacte amb el cos humà.

[0,30 p]



El pictograma 3 indica irritació cutània.

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

[0,35 p]

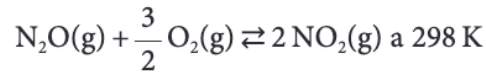


El pictograma 4 indica que és corrosiu.

Pot ser corrosiu per a alguns metalls, pot provocar cremades a la pell i lesions oculars greus.

[0,30 p]

5. El diòxid de nitrogen és un gas contaminant que es forma com a subproducte en els processos de combustió a altes temperatures, com en els vehicles motoritzats i les plantes elèctriques. Per això és un contaminant freqüent a les zones urbanes. El diòxid de nitrogen es pot obtenir també per l'oxidació del monòxid de dinitrogen segons la reacció:



- a) Calculeu l'entalpia, la variació d'entropia i la variació d'energia de Gibbs de la reacció. Indiqueu si es tracta d'un procés espontani en aquestes condicions, i en quin interval de temperatures ho serà. Supposeu que l'entalpia i l'entropia no varien amb la temperatura.

[1,25 punts]

- b) Feu una representació gràfica aproximada que mostri l'energia en funció de la coordenada de reacció. Supposeu que la reacció d'oxidació del monòxid de dinitrogen és una reacció lenta i que el seu mecanisme només té una etapa, i assenyaleu-hi l'energia d'activació, l'estat de transició i la variació d'entalpia de la reacció. Si hi afegim un catalitzador per accelerar la reacció, modificarem el valor de l'energia d'activació? I el valor de l'entalpia de la reacció? Justifiqueu les respostes.

[1,25 punts]

DADES:

Substància	N ₂ O(g)	NO ₂ (g)
Entalpia estàndard de formació a 298 K ΔH_f° (kJ mol ⁻¹)	81,6	33,2

Substància	N ₂ O(g)	NO ₂ (g)	O ₂ (g)
Entropia molar estàndard absoluta a 298 K S° (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	220,1	240,1	205,2

Solució:

Problema 5a

Càlcul de l'entalpia de la reacció

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

[0,10 p]

$$(\sum n_p \Delta H^{\circ}_{f, \text{productes}}) = (2 \times \Delta H^{\circ}_{f, \text{NO}_2})$$

$$(\sum n_r \Delta H^{\circ}_{f, \text{reactius}}) = [(1 \times \Delta H^{\circ}_{f, \text{N}_2\text{O}}) + [(3/2 \times \Delta H^{\circ}_{f, \text{O}_2})]]$$

$$\Delta H^{\circ}_{\text{reacció}} = (2 \times 33,2 \text{ kJ mol}^{-1}) - [(81,6 \text{ kJ mol}^{-1}) + (3/2 \times 0)]$$

$$\Delta H^{\circ}_{\text{reacció}} = \mathbf{-15,2 \text{ kJ mol}^{-1}}$$

[0,25 p]

Càlcul de la variació d'entropia

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

[0,10 p]

$$(\sum n_p S^{\circ}_{\text{productes}}) = (2 \times S^{\circ}_{\text{NO}_2})$$

$$(\sum n_r S^{\circ}_{\text{reactius}}) = [(1 \times S^{\circ}_{\text{N}_2\text{O}}) + [(3/2 \times S^{\circ}_{\text{O}_2})]]$$

$$\Delta S^{\circ}_{\text{reacció}} = (2 \times 240,1 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) - [(220,1 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) + (3/2 \times 205,2 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})]$$

$$\Delta S^{\circ}_{\text{reacció}} = \mathbf{-47,7 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}}$$

[0,25 p]

Càlcul de la variació d'energia Gibbs a 298 K

- Canvi unitats ΔH° (J a kJ):

$$\Delta S^{\circ} = -47,7 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 1 \text{ kJ} / 1000 \text{ J} = -0,0477 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

- Càlcul de ΔG° a 298 K:

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

$$\Delta G^{\circ} = -15,2 \text{ kJ mol}^{-1} - (298 \text{ K} \times -0,0477 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) = -0,9854 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Rightarrow \Delta G^{\circ} = \mathbf{-0,9854 \text{ kJ mol}^{-1}}$$

[0,25 p]

$$\Rightarrow \Delta G^{\circ} < 0 \text{ per tant la reacció és espontània a 298 K}$$

[0,10 p]

Interval de temperatures en què la reacció és espontània

$$\text{Si } \Delta G^{\circ} = 0 \text{ la reacció es troba en equilibri } \Rightarrow \Delta H^{\circ}_{\text{reacció}} = T \cdot \Delta S^{\circ}_{\text{reacció}}$$

$$-15,2 = T \cdot (-0,0477) \Rightarrow T = \frac{-15,2}{-0,0477} = 318,66 \text{ K}$$

$$\Rightarrow \Delta G^{\circ} < 0 \text{ si } T < 318,66 \text{ K}$$

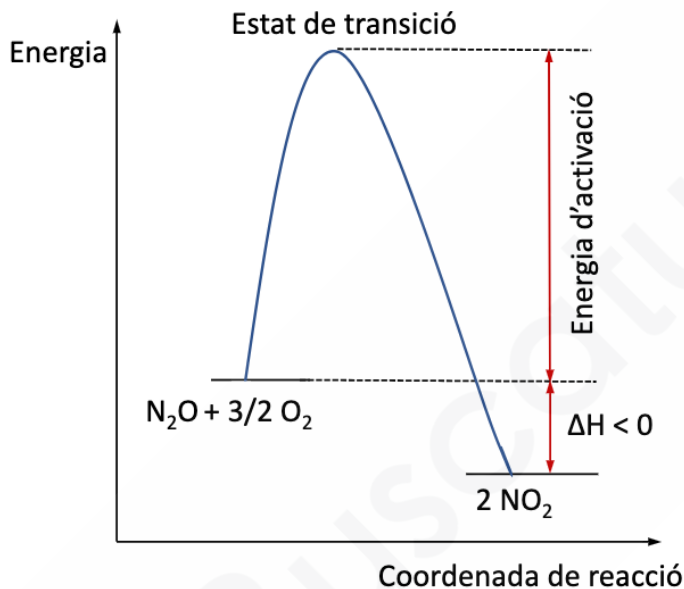
⇒ La reacció serà espontània a temperatures inferiors a 318,66 K

[0,20 p]

Pregunta 5b

Representació gràfica E vs. coordenada de reacció

[0,45 p]



- Cada ítem compta 0,15 p (□H, energia d'activació i estat de transició o complex activat)

Modificació de l'energia d'activació en afegir un catalitzador

Si la reacció es fa en presència d'un catalitzador, es modifica el valor de l'energia d'activació (E_a), ja que la funció del catalitzador és canviar el mecanisme de la reacció i amb això es pot modificar l'energia d'activació (disminueix) i la velocitat de la reacció (augmenta).

⇒ Un catalitzador modifica el mecanisme de la reacció, i aconsegueix que el nou mecanisme disminueixi l'energia d'activació i augmenti la velocitat de reacció.

[0,45 p]

Modificació de l'entalpia de la reacció en afegir un catalitzador

Si la reacció es fa en presència d'un catalitzador, la reacció global serà la mateixa i, per tant, la variació d'entalpia de la reacció no es modifica, ja que només depèn de l'entalpia de reactius i productes.

⇒ Un catalitzador no modifica l'entalpia de la reacció

[0,35 p]