

SÈIRE 1

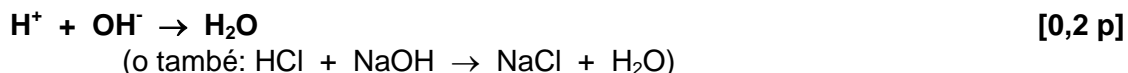
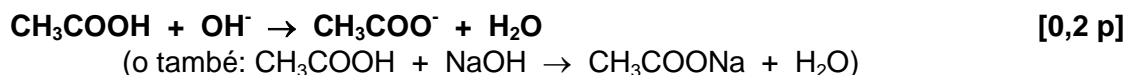
L'alumne ha de respondre 5 preguntes (qüestions). Obligatòriament ha de respondre la 1, la 2 i la 3; escollir una entre la 4 i la 5, i escollir una entre la 6 i la 7.

Com a norma general, tingueu en compte que un error no s'ha de penalitzar dues vegades. Si un càlcul 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 aquell apartat, com s'explicita en la pauta. En cap cas un apartat pot tenir una puntuació "negativa".

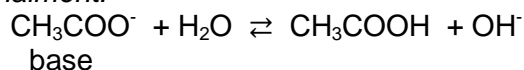
Pregunta 1.a)**Formulació. Àcid acètic: CH₃COOH**
Àcid clorhídric: HCl**[– 0,5 p si no formulen bé els DOS compostos]**

- *Es penalitza 0,5 p tant si s'equivoquen en la formulació d'un compost (HCl o CH₃COOH) o en els dos.*
- *La formulació incorrecta només penalitzarà en l'apartat "a" o en l'apartat "b".*

Reaccions de valoració**Valoració de l'àcid acètic:**

En el punt d'equivalència hem afegit una quantitat de base (NaOH) perquè tot l'àcid acètic reaccioni, sense que sobri NaOH. Tenim en la solució: ió acetat, (CH₃COO⁻), ió sodi i aigua. **El pH serà bàsic, ja que l'ió acetat és la base conjugada de l'àcid acètic (àcid feble) i amb aigua genera ions OH⁻.** [0,3 p]

Opcionalment:



- *És correcte si dedueixen que el pH en el punt d'equivalència és bàsic a partir de l'observació del gràfic A (meitat del salt bruscat de pH en la corba de valoració). Puntuació d'aquest subapartat: 0,3 p.*

Valoració de l'àcid clorhídric:

En el punt d'equivalència hem afegit una quantitat de base (NaOH) perquè tot l'àcid clorhídric reaccioni, sense que sobri NaOH. Tenim en la solució: ió clorur (Cl⁻), ió sodi i aigua. **El pH serà neutre, ja que l'ió clorur no actua de base ja que amb aigua no pot formar l'àcid clorhídric perquè és un àcid fort (no s'hidrolitza).**

[0,3 p]

- *És correcte si dedueixen que el pH en el punt d'equivalència és neutre a partir de l'observació del gràfic B (meitat del salt bruscat de pH en la corba de valoració). Puntuació d'aquest subapartat: 0,3 p.*

Pregunta 1.b)**Material i reactius per dur a terme la valoració****[0,4 p]**

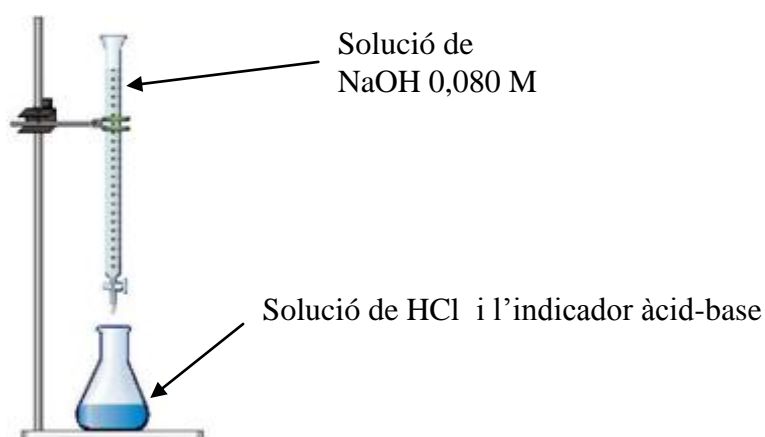
(a part de la solució de HCl i de la solució de NaOH 0,080 M).

- ✓ Bureta, amb un peu i pinça per subjectar-la.
 - ✓ Pipeta aforada de 25 mL, amb pera d'aspiració.
 - ✓ Erlenmeyer (o vas de precipitats).
 - ✓ Indicador àcid-base.
- *Es penalitzarà 0,1 p per cada un dels ítems que no hagin posat.*
 - *L'alumne pot afegir altres materials o reactius: embut per omplir la bureta, vas de precipitats per recollir el NaOH quan s'enrasa o aigua destil·lada. No penalitzem cap dècima de punt si no els indiquen.*

Procediment per dur a terme la valoració**[0,6 p]**

- ✓ S'omple la bureta amb la solució de NaOH 0,080 M, evitant que es formin bombolles d'aire dins de la bureta.
 - ✓ S'enrasa el volum de NaOH de la bureta (a zero o a un altre volum).
 - ✓ Amb la pipeta aforada (i la pera) agafem 25,0 mL de la solució de HCl i els transvasem a l'erlenmeyer (o vas de precipitats). Es pot afegir una mica d'aigua destil·lada per rentar les parets de l'erlenmeyer.
 - ✓ Afegim 2-3 gotes de l'indicador àcid-base a l'erlenmeyer.
 - ✓ Obrim la clau de la bureta i anem afegint NaOH, tot agitant contínuament l'erlenmeyer, fins a observar un canvi de color de la solució.
 - ✓ Tanquem la clau de la bureta i anotem el volum consumit de NaOH gastat.
- *Es penalitzarà 0,1 p per cada un dels ítems que no hagin posat.*

Dibuix (opcional):



Pregunta 2.a)

Tenim la longitud d'ona: $\lambda = 589 \text{ nm}$

Freqüència de la radiació:

$$v = c / \lambda$$

[0,2 p]

Transformem les unitats de la longitud d'ona:

$$\lambda = 589 \text{ nm} \times (10^{-9} \text{ m} / 1 \text{ nm}) = 5,89 \times 10^{-7} \text{ m}$$

$$v = (3,00 \times 10^8) / (5,89 \times 10^{-7})$$

$$v = 5,09 \times 10^{14} \text{ s}^{-1} \quad (\text{o Hz})$$

[0,3 p]

- *Si no transformen els nm a m es penalitza 0,2 p.*
- *Si no indiquen les unitats de la freqüència (o són errònies) es penalitza 0,2 p.*

Energia de la radiació:

$$E = h v$$

[0,2 p]

$$E = (6,63 \times 10^{-34}) \cdot (5,09 \times 10^{14})$$

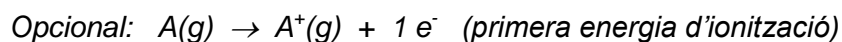
$$E = 3,37 \times 10^{-19} \text{ J}$$

[0,3 p]

- *Cal acceptar el valor de freqüència trobada en l'apartat anterior (encara que sigui erroni).*
- *Si no indiquen les unitats de l'energia (o són errònies) es penalitza 0,2 p.*
- *També es pot calcular a partir de l'equació: $E = h c / \lambda$.*

Pregunta 2.b)**Definició de primera energia d'ionització****[0,4 p]**

La primera energia d'ionització és l'energia que cal subministrar a un element en estat gasós per arrencar un electró:



- *Es penalitzarà 0,1 p pel fet de no explicitar que l'àtom ha d'estar en estat gasós.*

Configuració electrònica del sodi**[0,2 p]**

Abans de la descàrrega d'alta energia: àtom de sodi (Na)

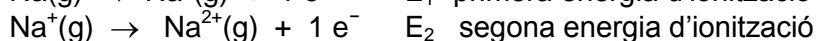
Na (Z=11, 11 electrons): $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^1$

Després de la descàrrega d'alta energia: ió de sodi (Na⁺)

Na⁺ (10 electrons): $1s^2, 2s^2, 2p^6$

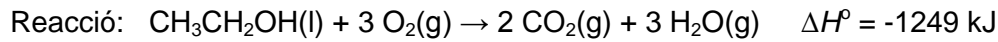
Comparació primera i segona energia d'ionització del sodi**[0,4 p]**

La segona energia d'ionització d'un element és l'energia que cal subministrar a un ió atòmic monopositiu (en estat gasós) per arrencar-hi un electró. Així, per al sodi tenim:



Arrencar l'electró del Na⁺(g) és més difícil que del Na(g), ja que l'electró del Na⁺(g) està en un orbital més intern (orbital 2p enlloc de 3s), de radi més petit, i, per tant, molt més atret pels protons del nucli.

⇒ La segona energia d'ionització (E₂) del sodi és més gran que la seva primera energia d'ionització (E₁).

Pregunta 3.a)

Dades: Massa d'etanol = 1,38 g
 Variació d'entalpia de la reacció (tal com està igualada) = -1249 kJ

Càlcul de la calor alliberada:

$\Delta H^\circ = q_p$ (on q_p és la calor de la reacció a pressió constant)

[0,1 p]

$$1,38 \text{ g CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \times (1 \text{ mol CH}_3\text{CH}_2\text{OH} / 46 \text{ g CH}_3\text{CH}_2\text{OH}) \times (-1249 \text{ kJ} / 1 \text{ mol CH}_3\text{CH}_2\text{OH}) = -37,47 \text{ kJ}$$

$$\Rightarrow \text{Calor despresa} = 37,47 \text{ kJ} \quad (\text{o } 37470 \text{ J})$$

[0,3 p]

- *No cal que en els factors de conversió escriguin la calor amb signe negatiu.*
- *És correcte si el resultat l'expressen en kJ o en J.*
- *Si no apliquen correctament la relació estequiomètrica entre els mols del reactiu i la calor alliberada es penalitza 0,3 p.*

Càlcul de la temperatura final de l'aigua:

Càlcul de la calor que es necessita per escalfar l'aigua: $q = C_e \cdot m \cdot \Delta T$

[0,2 p]

$$q = 37,47 \text{ kJ} \times (1000 \text{ J} / 1 \text{ kJ}) = 37470 \text{ J}$$

(és la calor alliberada per la combustió d'1,38 g d'etanol)

$$C_e \text{ (aigua líquida)} = 4,18 \text{ J g}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$$
$$\text{massa d'aigua} = m = V \times d = 300 \text{ cm}^3 \times (1,00 \text{ g} / 1 \text{ cm}^3) = 300 \text{ g}$$
$$\Delta T = (T_{\text{final}} - 15)$$

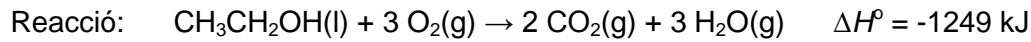
Substituint a l'equació:

$$37470 = 4,18 \times 300 \times (t_{\text{final}} - 15)$$
$$37470 = 1254 t_{\text{final}} - 18810$$

$$\Rightarrow \text{Temperatura final: } t_{\text{final}} = 44,9 \text{ }^\circ\text{C}$$

[0,4 p]

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

Pregunta 3.b)

L'entalpia estàndard d'aquesta reacció està relacionada amb l'entalpia (o energia) dels enllaços trencats (reactius) i l'entalpia (o energia) dels enllaços formats (productes):

$$\Delta H^\circ = (\sum n_r E_{\text{trencats}}) - (\sum n_p E_{\text{formats}}) \quad \text{[0,2 p]}$$

En els reactius cal trencar:

1 enllaç C-C

1 enllaç C-O

1 enllaç O-H

5 enllaços C-H

3 x 1 enllaç O=O

[0,2 p]

En els productes cal formar:

2 x 2 enllaços C=O

3 x 2 enllaços O-H

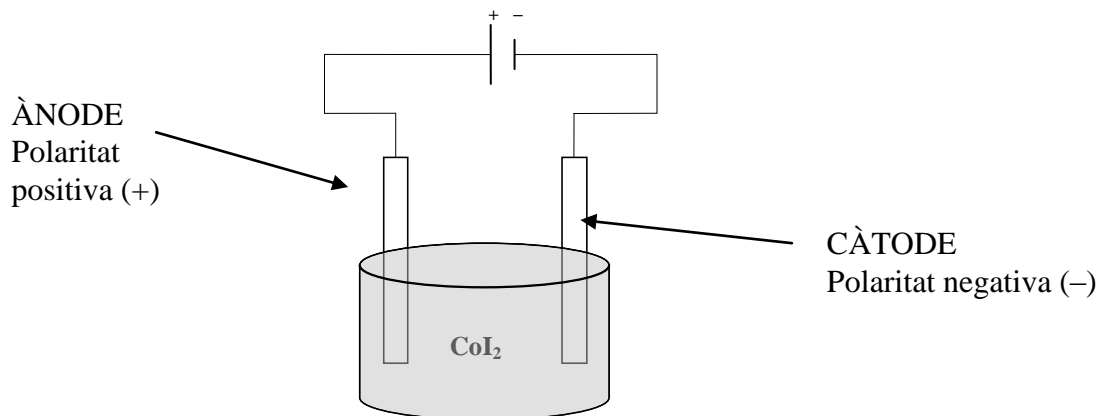
[0,2 p]

$$\Delta H^\circ = [1 E_{\text{C-C}} + 1 E_{\text{C-O}} + 1 E_{\text{O-H}} + 5 E_{\text{C-H}} + 3 E_{\text{O=O}}] - [4 E_{\text{C=O}} + 6 E_{\text{O-H}}]$$

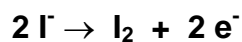
$$-1249 = [(1 \times 348) + (1 \times 360) + (1 \times 463) + (5 \times 412) + (3 \times E_{\text{O=O}})] - [(4 \times 797) + (6 \times 463)]$$

$$E_{\text{O=O}} = 495 \text{ kJ} \quad (\text{o } 495 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \quad \text{[0,4 p]}$$

- Si no indiquen les unitats (o són errònies) es penalitzarà 0,2 p.

Pregunta 4a**Dibuix esquemàtic del procés d'electròlisi****[0,4 p]****Nom i polaritat dels elèctrodes****[0,2 p]**

- Al dibuix esquemàtic s'ha de visualitzar una cel·la amb iodur de cobalt(II), dos elèctrodes i una pila externa connectada als dos elèctrodes.
- No és necessari indicar en quin elèctrode es forma el Co(s) i en quin el iode.
- El iodur de cobalt(II) es pot escriure en forma de sal (CoI_2) o en forma dissociada en ions (Co^{2+} i I^-).

Semireacció en l'elèctrode de polaritat positiva**[0,4 p]**

- Si la semireacció no està ben igualada es penalitza 0,3 p.
- Si indiquen la reacció que té lloc en l'altre elèctrode (Co^{2+} a Co) no es puntuarà cap dècima (0 p de 0,4 p).

Pregunta 4.b)

Dades del procés electrolític:

Temps = 90 minuts

Intensitat de corrent = 1,8 A = 1,8 C / s

Reacció per dipositar el cobalt: $\text{Co}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Co(s)}$ **Procediment 1 (factors de conversió)****[1,0 p]**

$$90 \text{ min} \times (60 \text{ s} / 1 \text{ min}) \times (1,8 \text{ C} / 1 \text{ s}) \times (1 \text{ mol e}^- / 9,65 \times 10^4 \text{ C}) \times (1 \text{ mol Co} / 2 \text{ mol e}^-) \times (59,0 \text{ g Co} / 1 \text{ mol Co}) = 2,9713 \text{ g de Co}$$

Massa de cobalt = 2,97 g

- *Si no indiquen les unitats (o són errònies) es penalitzarà 0,2 p.*
- *Si no utilitzen la relació estequiomètrica 1 a 2 entre mol de Co i mol d'electrons, es penalitza 0,5 p.*

Procediment 2

$$\text{càrrega elèctrica} = 90 \text{ min} \times (60 \text{ s} / 1 \text{ min}) \times (1,8 \text{ C} / 1 \text{ s}) = 9720 \text{ C}$$

[0,3 p]

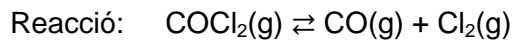
$$\text{mols d'electrons} = 9720 \text{ C} \times (1 \text{ mol e}^- / 9,65 \times 10^4 \text{ C}) = 0,1007253886 \text{ mols e}^-$$

[0,2 p]

$$\text{massa de cobalt} = 0,1007253886 \text{ mols e}^- \times (1 \text{ mol Co} / 2 \text{ mol e}^-) \times (59,0 \text{ g Co} / 1 \text{ mol Co}) = 2,9713 \text{ g de Co}$$

Massa de cobalt = 2,97 g**[0,5 p]**

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

Pregunta 5.a)**Càlcul de la constant d'equilibri en pressions**

Dades en equilibri:

Pressió total = 2,00 bar

Pressió parcial CO = 0,017 bar

Pressió parcial Cl_2 = 0,017 barExpressió de la constant d'equilibri: $K_p = (p_{\text{CO}} \times p_{\text{Cl}_2}) / (p_{\text{fosgen}})$ [0,3 p]

La pressió total es pot posar en funció de la pressió parcial de tots els gasos:

$$p = p_{\text{fosgen}} + p_{\text{CO}} + p_{\text{Cl}_2} \Rightarrow p_{\text{fosgen}} = p - p_{\text{CO}} - p_{\text{Cl}_2}$$

$$p_{\text{fosgen}} = 2,00 - 0,017 - 0,017$$

$$p_{\text{fosgen}} = 1,966 \text{ bar}$$

En equilibri, la pressió parcial del fosgen és 1,996 [0,2 p]Substituint valors: $K_p = (0,017 \times 0,017) / (1,966)$

$$K_p = 1,47 \times 10^{-4}$$
 [0,2 p]

- Si s'expressen la constant amb unitats es penalitza 0,1 p.

Comparació entre K_p i K_c La relació entre K_p i K_c ve donada per l'expressió: $K_p = K_c (RT)^{\Delta v}$ Δv = diferència entre els coeficients estequiòmètrics de productes i reactius gasosos.

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

En ser Δv diferent de zero, K_p i K_c no tenen el mateix valor. [0,3 p]

Pregunta 5.b)**Efecte d'una disminució del volum del recipient en la dissociació del fosgen**

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

Mols de gasos reactius = 1

Mols de gasos productes = 1 + 1 = 2

Per tant, la reacció es desplaçarà cap l'esquerra (reactius), és a dir, es fabricarà més fosgen.

⇒ **La dissociació del fosgen serà menor.**

[0,4 p]

Efecte de l'addició d'un catalitzador en la dissociació del fosgen

En afegir el catalitzador, les concentracions en equilibri de reactius i productes no s'alteren. El **catalitzador només modifica la cinètica de la reacció (velocitat)**, però no altera l'equilibri de la reacció.

⇒ **Per tant la dissociació del fosgen serà la mateixa.**

[0,4 p]

Efecte d'una disminució del volum del recipient o de l'addició d'un catalitzador en la constant t'equilibri

La constant d'equilibri, K_p , **NOMÉS depèn de la temperatura.**

Si la temperatura es manté constant:

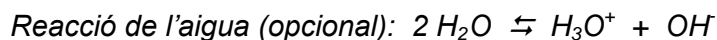
⇒ **la K_p no es modifica en cap dels dos casos.**

[0,2 p]

Pregunta 6.a)**Formulació.** Hidròxid de coure(II): $\text{Cu}(\text{OH})_2$ **[– 0,5 p si no formulen bé]**Càlcul de la concentració de OH^- :

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$\text{pH} = 6,0 \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 1,00 \times 10^{-6} \text{ M}$$



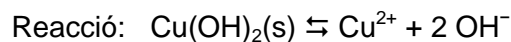
$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{OH}^-] = 1,0 \times 10^{-14}$$

$$[\text{OH}^-] = 1,0 \times 10^{-14} / [\text{H}_3\text{O}^+] = 1,00 \times 10^{-14} / 1,00 \times 10^{-6}$$

$$[\text{OH}^-] = 1,00 \times 10^{-8} \text{ M}$$

[0,3 p]

- És correcte si primer calculen el pOH (a partir de: $\text{pH} + \text{pOH} = 14$), i després calculen la concentració de OH^- .

Càlcul de la concentració de la concentració de Cu^{2+} 

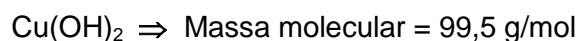
$$K_{\text{ps}} = [\text{Cu}^{2+}] [\text{OH}^-]^2$$

[0,3 p]

$$[\text{Cu}^{2+}] = K_{\text{ps}} / [\text{OH}^-]^2$$

$$[\text{Cu}^{2+}] = 2,20 \times 10^{-20} / (1,00 \times 10^{-8})^2$$

$$[\text{Cu}^{2+}] = 2,20 \times 10^{-4} \text{ M}$$

[0,2 p]Càlcul de la massa de l'hidròxid de coure(II) dissolta

$$1 \text{ L} \times (2,20 \times 10^{-4} \text{ mol Cu}^{2+} / 1 \text{ L}) \times (1 \text{ mol Cu}(\text{OH})_2 / 1 \text{ mol Cu}^{2+}) \times (99,5 \text{ g Cu}(\text{OH})_2 / 1 \text{ mol Cu}(\text{OH})_2) \times (1000 \text{ mg Cu}(\text{OH})_2 / 1 \text{ g Cu}(\text{OH})_2) = 21,89 \text{ mg}$$

 \Rightarrow Es poden dissoldre 21,89 mg de $\text{Cu}(\text{OH})_2$.**[0,2 p]**

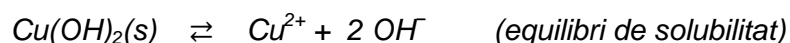
Pregunta 6.b)**Solubilitat del Cu(OH)₂ en una solució de CuCl₂**

Raonament. La solubilitat de l'hidròxid de coure(II) disminuirà en presència de clorur de coure(II) ja que els ions Cu²⁺ que provenen de la dissociació del CuCl₂ provoquen el desplaçament de l'equilibri de solubilitat cap a l'esquerra (reactius), formant més precipitat –hidròxid de coure(II)–.

[0,3 p]

Opcional: Aquest fenomen s'anomena "efecte de l'ió comú".

Reaccions (opcional):



⇒ La solubilitat del Cu(OH)₂ en aigua destil·lada serà més alta que en una solució aquosa de CuCl₂.

[0,2 p]**Solubilitat del Cu(OH)₂ en afegir amoníac (formació de complexos)**

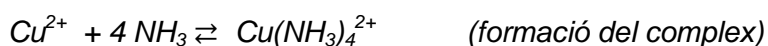
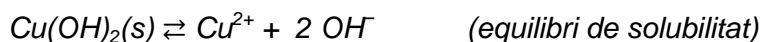
Raonament. La solubilitat de l'hidròxid de coure(II) augmentarà en presència d'amoníac, ja que aquest en reaccionar amb els ions Cu²⁺ provoca el desplaçament de l'equilibri de solubilitat cap a la dreta (productes), disminuint la quantitat de precipitat –hidròxid de coure(II)–.

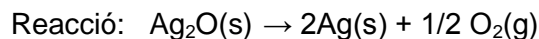
[0,3 p]

⇒ La formació de complexos de coure(II) augmenta la solubilitat del Cu(OH)₂

[0,2 p]

Reaccions: opcional



Pregunta 7.a)**Càlcul de la variació d'entropia de la reacció**

$$\Delta S^\circ(\text{reacció}) = (\sum n_p S^\circ_{\text{productes}}) - (\sum n_r S^\circ_{\text{reactius}}) \quad [0,2 \text{ p}]$$

$$\Delta S^\circ(\text{reacció}) = [2 \cdot S^\circ(\text{Ag}(\text{s})) + 1/2 \cdot S^\circ(\text{O}_2(\text{g}))] - [1 \cdot S^\circ(\text{Ag}_2\text{O}(\text{s}))]$$

$$\Delta S^\circ(\text{reacció}) = [(2 \cdot 42,7) + (1/2 \cdot 205,1)] - [(1 \cdot 127,8)] = 60,15 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta S^\circ(\text{reacció}) = 60,15 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \quad [0,4 \text{ p}]$$

- Si no indiquen les unitats (o són errònies) es penalitzarà 0,2 p.
- Si no expliciten la fórmula $\Delta S^\circ(\text{reacció}) = (\sum n_p S^\circ_{\text{productes}}) - (\sum n_r S^\circ_{\text{reactius}})$ perquè directament substitueixen els valors d'entropia de cada substància, no es penalitza CAP dècima (puntuació d'aquest subapartat: 0,6 p).

Significat del signe de la variació d'entropia**[0,4 p]**

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

Si: $S \uparrow \Rightarrow$ **desordre** \uparrow

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

Si la variació d'entropia d'una reacció és positiva (com ha sortit en el càlcul anterior):

$$\Delta S^\circ(\text{reacció}) > 0 \Rightarrow (\sum n_p S^\circ_{\text{productes}}) > (\sum n_r S^\circ_{\text{reactius}})$$

\Rightarrow **el desordre dels productes és superior al desordre dels reactius**

- És correcte si en el raonament indiquen que el desordre dels productes és superior al dels reactius perquè en la reacció es forma un gas (oxigen), a partir d'un sòlid.

Pregunta 7.b)**Influència de la temperatura amb l'espontaneïtat de la reacció**

L'espontaneïtat, a p i T constant, depèn del signe l'energia lliure de la reacció, ΔG° :

Si $\Delta G^\circ < 0 \Rightarrow$ reacció espontània [0,2 p]

En el gràfic s'observa:

A T baixes: $\Delta G^\circ > 0 \Rightarrow$ reacció no espontània

A T altes: $\Delta G^\circ < 0 \Rightarrow$ reacció espontània

[0,3 p]

Reacció exotèrmica o endotèrmica: justificació**Justificació 1**

A p i T constants, la variació d'energia lliure d'una reacció, ΔG° , es pot calcular com:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \quad [0,2 p]$$

En el gràfic tenim representats ΔG° (ordenada) i T (abscissa); per tant, la variació d'entalpia seria l'ordenada a l'origen de la recta.

\Rightarrow **segons el gràfic: ordenada a l'origen > 0**

\Rightarrow **$\Delta H^\circ > 0 \Rightarrow$ Reacció endotèrmica [0,3 p]**

Justificació 2

A p i T constants, la variació d'energia lliure d'una reacció, ΔG° , es pot calcular com:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \quad [0,2 p]$$

Del càlcul de la pregunta 7.a) hem vist que: $\Delta S^\circ > 0$

I en el gràfic es pot veure que a temperatures altes $\Rightarrow \Delta G^\circ < 0$

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

Segon terme negatiu: $T \Delta S^\circ < 0$ (T –en Kelvin– sempre és positiva)

Si el primer terme és positiu: $\Delta H^\circ > 0$

\Rightarrow A T altes aconseguirem que el segon terme sigui més gran que el primer (però negatiu) i que $\Delta G^\circ < 0$ (reacció espontània)

\Rightarrow **$\Delta H^\circ > 0 \Rightarrow$ Reacció endotèrmica [0,3 p]**

Opcionalment:

Si tinguéssim $\Delta H^\circ < 0$ (amb $\Delta S^\circ > 0$), la reacció seria espontània per a qualsevol temperatura.

Això no concorda amb el gràfic, ja que observem que l'espontaneïtat ($\Delta G^\circ < 0$) depèn de la temperatura.

$\Rightarrow \Delta H^\circ > 0 \Rightarrow$ Reacció endotèrmica