

Exercici 4a

Tipus de reacció de polimerització

Els polímers es poden sintetitzar mitjançant dos tipus de processos de polimerització: **polimerització per reaccions per addició** (creixement en cadena) i **polimerització per reaccions per condensació** (creixement en etapes).

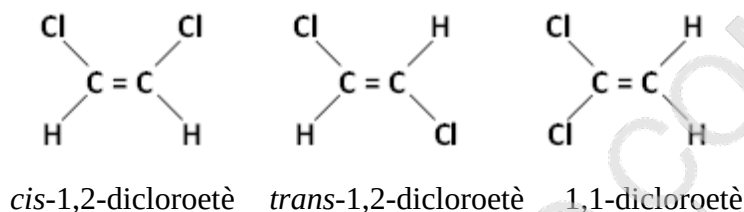
En les reaccions per addició es produeix un creixement de la cadena. En aquest tipus de reacció la molècula de monòmer sencer passa a formar part de la cadena de polímer.

El PVC és un polímer que s'obté a partir d'un monòmer, el clorur de vinil, mitjançant una reacció de **polimerització per addició** perquè s'obté una **macromolècula formada amb múltiples unitats del monòmer original i no s'obté cap altra molècula** a part del polímer.

[0,30 p.]

Formulació, tipus d'isomeria i nom dels diferents isòmers del dicloroetè i del tricloroetà

Dicloroetè:

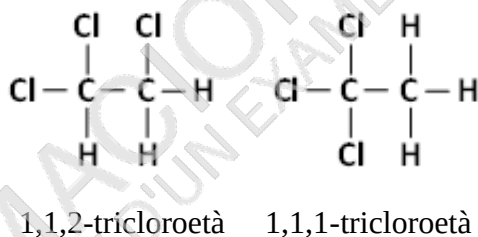


Els ***cis*-1,2-dicloroetè** i el ***trans*-1,2-dicloroetè** són **isòmers geomètrics** (mateixa fórmula molecular i mateixa connectivitat però diferent disposició en l'espai).

L'**1,1-dicloroetè** és un **isòmer estructural de posició** (mateixa fórmula molecular però diferent connectivitat) dels compostos ***cis*-1,2-dicloroetè** i ***trans*-1,2-dicloroetè**.

[0,50 p.]

Tricloroetà:



El 1,1,2-tricloroetà i el 1,1,1-tricloroetà són **isòmers estructurals de posició**. [0,30 p.]

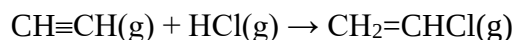
Raonament. Aquests dos compostos **no presenten estereoisomeria òptica** perquè **no tenen cap carboni asimètric**, és a dir, no tenen cap carboni amb els quatre substituents diferents.

[0,15 p.]

Exercici 4b

Càlcul de la calor a pressió constant

Càlcul de l'entalpia estàndard de la reacció de síntesi del clorur de vinil



$$\Delta H^{\circ}_{\text{reacció}} = (\sum n_p \Delta H^{\circ}_{f, \text{productes}}) - (\sum n_r \Delta H^{\circ}_{f, \text{reactius}}) \quad [0,10 \text{ p.}]$$

$$(\sum n_p \Delta H^{\circ}_{f, \text{productes}}) = (1 \times \Delta H^{\circ}_{f, \text{CH}_2=\text{CHCl}})$$

$$(\sum n_r \Delta H^{\circ}_{f, \text{reactius}}) = [(1 \times \Delta H^{\circ}_{f, \text{CH}\equiv\text{CH}}) + (1 \times \Delta H^{\circ}_{f, \text{HCl}})]$$

$$\Delta H^{\circ}_{\text{reacció}} = 1 \times (-37,26 \text{ kJ mol}^{-1}) - [1 \times (-226,9 \text{ kJ mol}^{-1}) + 1 \times (-92,3 \text{ kJ mol}^{-1})]$$

$$\Rightarrow \Delta H^{\circ}_{\text{reacció}} = 281,94 \text{ kJ mol}^{-1} \quad [0,35 \text{ p.}]$$

Calor a pressió constant

$$\Rightarrow q_p = \Delta H^{\circ}_{\text{reacció}}$$

$$\Rightarrow q_p = 281,94 \text{ kJ mol}^{-1} \quad [0,20 \text{ p.}]$$

Càlcul de la calor a volum constant

$$\Rightarrow q_v = \Delta U^{\circ}_{\text{reacció}} \quad [0,10 \text{ p.}]$$

Energia interna de la reacció a 25 °C (298 K)

$$\Delta H^{\circ} = \Delta U^{\circ} + \Delta n R T$$

$$\Delta n = 1 - 2 = -1 \text{ mol}$$

$$281,94 \text{ kJ} \frac{1000 \text{ J}}{1 \text{ kJ}} = \Delta U^{\circ} + ((-1) \times 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{mol}^{-1} \times 298 \text{ K})$$

$$\Delta U^{\circ} = 281940 \text{ J} + (1 \times 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{mol}^{-1} \times 298 \text{ K}) = 284.417,57 \text{ J mol}^{-1}$$

$$\Rightarrow \Delta U^{\circ} = 284.417,57 \text{ J mol}^{-1} \quad [0,35 \text{ p.}]$$

Justificació de quin tipus de reacció es tracta

La **reacció** que es produeix és **endotèrmica a 25 °C (298 K)**, perquè $\Delta H^{\circ}_{\text{reacció}} > 0$ i, això significa que s'**absorbeix calor** durant la síntesi de clorur de vinil.

[0,15 p.]

Exercici 4c

Càlcul de l'entalpia estàndard de la reacció d'obtenció de l'1,1,2-tricloroetà

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):

$$\Delta H^0 = \sum n_r E_{\text{trencats}} - \sum n_p E_{\text{formats}} \quad [0,15 \text{ p.}]$$

Per a la reacció: $\text{CH}_2=\text{CHCl}(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CH}_2\text{Cl}-\text{CHCl}_2(\text{l})$

En els reactius cal trencar:

- 1 enllaç C=C
- 3 enllaços C-H
- 1 enllaç C-Cl
- 1 enllaç Cl-Cl

En els productes cal formar:

- 3 enllaços C-Cl
- 1 enllaç C-C
- 3 enllaços C-H

Per tant,

$$\Delta H^0 = [1 E_{\text{C}=\text{C}} + 3 E_{\text{C}-\text{H}} + 1 E_{\text{C}-\text{Cl}} + 1 E_{\text{Cl}-\text{Cl}}] - [3 E_{\text{C}-\text{Cl}} + 1 E_{\text{C}-\text{C}} + 3 E_{\text{C}-\text{H}}] \quad [0,25 \text{ p.}]$$

$$\Delta H^0 = [(1 \times 608) + (3 \times 412) + (1 \times 328) + (1 \times 242)] - [(3 \times 328) + (1 \times 348) + (3 \times 412)] = -154 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Rightarrow \Delta H^0 = -154 \text{ kJ mol}^{-1} \quad [0,20 \text{ p.}]$$

Raonament del signe de l'entropia de la reacció i justificació qualitativa de la espontaneïtat en front de la temperatura

L'entropia és una magnitud que mesura el desordre d'un sistema. En aquesta reacció química es passa de **2 mols de gas en els reactius** a **1 mol de líquid en els productes**, per tant, **durant** el transcurs de la reacció el desordre disminueix i per això ΔS serà negatiu.

[0,25 p.]

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

[0,10 p.]

$$\Rightarrow \Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0 \quad [0,10 \text{ p.}]$$

En aquesta reacció ΔG^0 serà **negativa** quan el terme $|T \Delta S^0|$ sigui **menor que** $|\Delta H^0|$, per tant, a temperatures baixes la reacció serà espontània.

[0,20 p.]

$$\Delta H^0 < 0 \text{ i } \Delta S^0 < 0 \quad \Rightarrow \quad \Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0$$

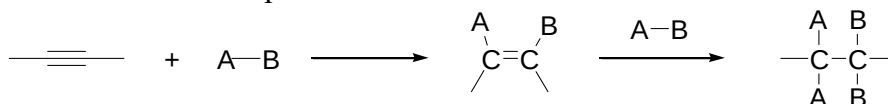
(-) - T (-)
(-) + T

Exercici 4d

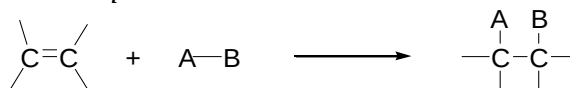
Tipus de reacció

Les dues reaccions són **reaccions d'addició a un enllaç múltiple on una molècula s'addiciona a l'enllaç múltiple**: es trenca un dels enllaços C-C i l'enllaç de la molècula A-B que s'addiciona per generar dos nous enllaços C-A i C-B amb el carbonis que formaven el doble enllaç. La molècula AB pot ser hidrogen, aigua, halògens, halogenurs d'hidrogen, etc.

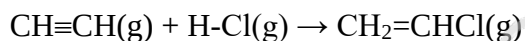
Opcional. *Reacció general en alquins*: en els alquins, com que hi ha un enllaç triple, si hi ha suficient molècula AB l'addició pot continuar:



Opcional. *Reacció general en alquens*:

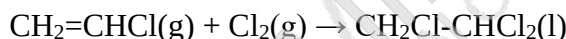


Formació del clorur de vinil:



⇒ Es trenca un dels tres enllaços entre els dos carbonis de l'acetilè i l'enllaç H-Cl (molècula AB) per formar un nou enllaç C-H i C-Cl dels dos carbonis de l'acetilè.

Formació de l'1,1,2-tricloroetà:



⇒ Es trenca un dels dos enllaços entre els dos carbonis del clorur de vinil i l'enllaç Cl-Cl (molècula AB, on els dos elements A i B són iguals) per formar dos nous enllaços C-Cl.

[0,50 p.]

Geometria molècula acetilè segons la teoria RPECV

Per la teoria de repulsions dels parells d'electrons de la capa de valència (RPECV) l'acetilè (CH≡CH) té **geometria lineal**. L'**àtom central** serà **qualsevol dels àtoms de carboni** que està unit a **dos parells enllaçats**, ja que els enllaços múltiples comptabilitzen com si fos un enllaç senzill, per tant, serà una **estructura tipus AB₂** de geometria lineal.

[0,35 p.]

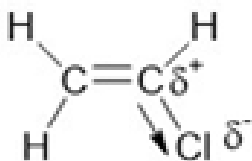
Exercici 4d (continuació)

Raonament polaritat molècula de clorur de vinil

Els enllaços C-C no estan polaritzats perquè els dos àtoms tenen la mateixa electronegativitat. Els enllaços C-H pràcticament no estan polaritzats perquè la diferència d'electronegativitat entre el C (2,5) i el H (2,2) és molt petita, en canvi l'enllaç C-Cl està fortament polaritzat perquè el Cl té una electronegativitat (3,5) molt més gran que la del C (2,5) i atraurà amb més força els electrons de l'enllaç C-Cl, i això provoca un determinat moment dipolar en les molècules.

Les molècules que presenten enllaços fortament polaritzats seran polars si la geometria de la molècula no compensa els enllaços polaritzats.

⇒ La molècula de clorur de vinil és polar perquè no s'anul·la el moment dipolar de l'enllaç C-Cl.



[0,40 p.]