



SÈRIE 3

L'alumnat ha de respondre les 4 preguntes proposades.

Les tres primeres preguntes consten de dos apartats (a i b) que valen sempre 1,25 punts. La pregunta quatre consta de quatre apartats dels quals només s'han de respondre dos.

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".



Exercici 1a

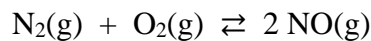
Càlcul de la K_c

Càlcul de les concentracions a l'inici (M) de cada compost ($V = 500 \text{ cm}^3 = 0,5 \text{ L}$):

Concentració de $\text{N}_2 = 0,5 \text{ mol} / 0,5 \text{ L} = 1 \text{ M}$

Concentració d' $\text{O}_2 = 0,5 \text{ mol} / 0,5 \text{ L} = 1 \text{ M}$

Concentració de totes les espècies en l'equilibri:



Concentració a l'inici	1	1		
Concentració a l'equilibri	1-x	1-x	2x	[0,20 p.]

La constant d'equilibri (K_c) a 1100 K és $1,0 \times 10^{-5}$, per tant:

$$1,0 \times 10^{-5} = \frac{[\text{NO}]^2}{[\text{N}_2][\text{O}_2]} = \frac{(2x)^2}{(1-x) \cdot (1-x)} = \frac{4x^2}{1-2x+x^2} \quad [0,30 \text{ p.}]$$

S'ha de resoldre l'equació de segon grau:

$$1,0 \cdot 10^{-5} - 2,0 \cdot 10^{-5} x + 1,0 \cdot 10^{-5} x^2 = 4x^2$$

$$4x^2 - 1,0 \cdot 10^{-5} x^2 + 2,0 \cdot 10^{-5} x - 1,0 \cdot 10^{-5} = 0$$

i com que $4x^2 \gg 1,0 \times 10^{-5} x^2$, es pot simplificar a $4x^2 - 1,0 \times 10^{-5} x^2 \cong 4x^2$

$$4x^2 + 2,0 \cdot 10^{-5} x - 1,0 \cdot 10^{-5} = 0$$

L'equació de segon grau té dues solucions:

$$x = 1,58 \cdot 10^{-3} \text{ i } x = -1,58 \cdot 10^{-3} < 0 \text{ que es descarta.}$$

$$\Rightarrow x = 1,58 \cdot 10^{-3} \text{ M} \quad [0,30 \text{ p.}]$$

Per tant, les concentracions dels tres gasos a l'equilibri són:

$$[\text{N}_2]_{\text{eq}} = 1 - x = 1 - 1,58 \cdot 10^{-3} = 0,998 \text{ M} \quad [0,15 \text{ p.}]$$

$$[\text{O}_2]_{\text{eq}} = 1 - x = 1 - 1,58 \cdot 10^{-3} = 0,998 \text{ M} \quad [0,15 \text{ p.}]$$

$$[\text{NO}]_{\text{eq}} = 2 \times 1,58 \cdot 10^{-3} = 3,16 \cdot 10^{-3} \text{ M} \quad [0,15 \text{ p.}]$$



Exercici 1b

Justificació del tipus de reacció: exotèrmica o endotèrmica

Segons les dades de l'enunciat, la constant d'equilibri en concentracions (K_c) és més gran a temperatures altes (1100 K) i menor a temperatures baixes (298 K), per tant, la reacció és endotèrmica ($\Delta H^0 > 0$), ja que si la temperatura augmenta ($T_2 > T_1$), s'afavoreix la reacció cap a la dreta (productes) i la K_c augmenta.

$$\Rightarrow K_c (298 \text{ K}) = 1,0 \times 10^{-30} < K_c (1100 \text{ K}) = 1,0 \times 10^{-5}$$

\Rightarrow A temperatura més elevada la K_c és més gran, per tant, la reacció és endotèrmica.

[0,30 p.]

Rendiment a altes i baixes temperatures

Com que la reacció és endotèrmica i la K_c incrementa amb la temperatura, la concentració del producte (NO) és més gran també a altes temperatures; per tant, el rendiment de la reacció és més gran a altes temperatures.

$$\Rightarrow K_c (1100 \text{ K}) > K_c (298 \text{ K})$$

\Rightarrow El rendiment a altes temperatures serà més gran perquè la concentració de NO serà més gran en l'equilibri.

[0,30 p.]

Efecte en l'equilibri i el rendiment un augment de pressió a temperatura constant

En augmentar la pressió segons el principi de Le Châtelier, l'equilibri es desplaça cap el sentit amb menys nombre de mols, per, d'aquesta manera, produir una disminució de la pressió. En aquest cas no hi haurà cap efecte perquè el nombre de mols de reactius i de productes és el mateix ($\Delta n = 0$).

\Rightarrow No s'afavoreix ni la reacció inversa (cap a l'esquerra) ni la reacció directa (cap a la dreta)

\Rightarrow No es modifica el rendiment de la reacció quan incrementa la pressió. [0,30 p.]

Càlcul de la K_p

Relació entre K_c i K_p

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n} \quad [0,10 \text{ p.}]$$

R: constant universal dels gasos ideals

T: temperatura en K

Δn : increment del nombre de mols de gasos al passar de reactius a productes.

Càlcul K_p (pressions expressades en atmosferes)

$$\Delta n = \sum n_{\text{productes}} - \sum n_{\text{reactius}} = 2 - 2 = 0 \quad \text{i} \quad RT = 0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \times 1100 \text{ K}$$

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n} = 1,0 \times 10^{-5} \left(0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \times 1100 \text{ K} \right)^0 = 1,0 \cdot 10^{-5}$$

$$\Rightarrow K_p = 1,0 \times 10^{-5} \quad [0,25 \text{ p.}]$$



Exercici 2a

Tipus d'enllaç compostos A i B

La **representació A** representa un **enllaç covalent per a formar molècules**. En la molècula l'àtom de beril·li és l'àtom central i la geometria és lineal.

Predomina el caràcter covalent, per això s'ha representat com a molècula. Es tracta de clorur de beril·li en estat gasós. La **diferència d'electronegativitat** entre el Cl i Be és $3,0 - 1,5 = 1,5 < 1,7$ (menys del 50 % de caràcter iònic).

La **representació B** correspon a una **xarxa tridimensional iònica** on hi ha representats els ions Li^+ en els vèrtexs i els ions Cl^- en les arestes. En la xarxa cada ió positiu està envoltat a la distància més curta per ions negatius, de manera que les forces d'atracció superen les de repulsió.

Predomina el caràcter d'enllaç iònic, per això hi ha representada una xarxa tridimensional iònica. La **diferència d'electronegativitat** entre el Cl i Li és $3,0 - 1,0 = 2 > 1,7$ (més del 50 % de caràcter iònic). [0,40 p.]

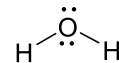
Estructures Lewis de BeCl_2 i de H_2O

H_2O

O = 6 electrons de valència

H = 1 electró de valència

$6 + 2 \times 1 = 8$ electrons (4 parells per col·locar)



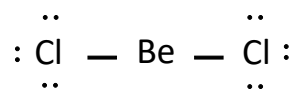
[0,20 p.]

BeCl_2

Be = 2 electrons de valència

Cl = 7 electrons de valència

$2 + 7 \times 2 = 16$ electrons (8 parells per col·locar)



[0,20 p.]

Geometria de les molècules segons la teoria de RPECV i polaritat

En el **BeCl_2** , l'àtom central (Be) s'envolta de 2 parells d'electrons, per tant, la forma bàsica és lineal. Com que els 2 parells d'electrons són enllaçants (d'enllaç), la **geometria és lineal**.

[0,15 p.]

En l' **H_2O** , l'àtom central (O) s'envolta de 4 parells d'electrons, per tant, la forma bàsica és tetraèdrica. Com que hi ha 2 parells d'electrons enllaçants (d'enllaç) i 2 parells d'electrons no enllaçants (lliures) la **geometria és angular**.

[0,15 p.]

La **molècula de BeCl_2** és **apolar** perquè com que és **lineal s'anul·len els moments dipolars**. La **molècula d'aigua** és **polar** ja que com que és **angular no s'anul·len els moments dipolars**, i hi ha un moment dipolar resultant. [0,15 p.]



Exercici 2b

Valor de les energies d'ionització

Els valors de les energies d'ionització són positius perquè cal subministrar energia per arrencar un electró d'un àtom i es tracta d'un procés endotèrmic.

[0,25 p.]

Grup i període

Configuracions electròniques

Li (Z=3) $1s^2, 2s^1$

Be (Z=4) $1s^2, 2s^2$

[0,10 p.]

Grup i període

Li (Z=3) és del **període 2** (n=2) i del **grup 1** ($2s^1$)

[0,20 p.]

Be (Z=4) és del **període 2** (n=2) i del **grup 2** ($2s^2$)

[0,20 p.]

Raonament dels valors d'energia d'ionització en base al model de càrregues de l'àtom

Opcional:

- Els dos elements liti i beril·li es troben en el **mateix període** de la taula periòdica i, per tant, ambdós tenen el mateix nombre quàntic **n=2**.
- El **liti té només un electró** en la capa de **valència** ($2s^1$) i el **beril·li té dos electrons** en la capa de **valència** ($2s^2$), només hi ha una diferència d'1 electró.

L'àtom de **liti té un protó menys en el nucli** (menys carrega positiva) que l'àtom de **beril·li** (més carrega positiva), llavors la **força d'atracció del nucli** de l'àtom de **liti és menor** que la de l'àtom de **beril·li**.

L'**electró del liti és atret amb menys força pel nucli** que els **dos electrons del beril·li** (lleï de Coulomb) **que es troben al mateix orbital i no es troben separats**. Per tant, el radi atòmic del beril·li és més petit que el radi atòmic del liti.

⇒ El **radi** de l'àtom de **beril·li és més petit** que el **radi** de l'àtom de **liti**. [0,25 p.]

Com **més petit és el radi atòmic més atrets es troben els electrons** (càrrega negativa) pel nucli (càrrega positiva) i **més energia es necessita per arrencar un electró**. Costarà més arrencar un electró de l'àtom de beril·li ($2s^2$) que d'un àtom de liti ($2s^1$).

El beril·li té una primera energia d'ionització més gran que el liti.

⇒ La primera **energia d'ionització de l'àtom de beril·li és més gran que la primera energia d'ionització de l'àtom de liti**.

[0,25 p.]



Exercici 3a

Formulació. Hidròxid de sodi: NaOH

[-0,50 p. si no formulen bé]

pH de la solució d'àcid fòrmic 0,20 M

Equilibri de l'àcid metanoic

	$\text{HCOOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCOO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$		
Concentració a l'inici	0,20	--	--
Concentració a l'equilibri	0,20 - x	x	x

$$K_a = \frac{[\text{HCOO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HCOOH}]} \quad \text{[0,15 p.]}$$

Càlcul concentració de ió hidroni (oxidani/oxoni) i pH

$$1,77 \times 10^{-4} = \frac{[(x) \cdot (x)]}{(0,20-x)} \quad (\text{equació 1})$$

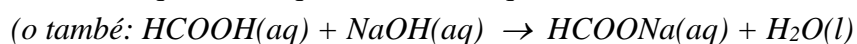
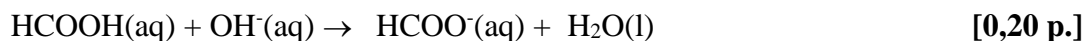
$$x^2 + 1,77 \times 10^{-4} x - 3,54 \times 10^{-5} = 0$$

Resolent l'equació quadràtica, es troba que $x = \mathbf{0,005862}$. L'altra solució és negativa.

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 5,862 \times 10^{-3} \text{ M} \quad \text{[0,30 p.]}$$

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log (5,862 \times 10^{-3}) \Rightarrow \text{pH} = \mathbf{2,23} \quad \text{[0,20 p.]}$$

Reacció de valoració



Càlcul del volum de NaOH

A partir de la reacció igualada (estequiometria 1 a 1 perquè es tracta d'un àcid monopròtic) i coneixent que:

$$[\text{HCOOH}] = 0,20 \text{ M}; V(\text{HCOOH}) = 25 \text{ mL} = 0,025 \text{ L} \text{ i } [\text{NaOH}] = 0,15 \text{ M}$$

es pot calcular el $V(\text{NaOH})$: $(0,20 \text{ mol/L}) \times (0,025 \text{ L}) = 0,15 \text{ mol/L} \times V(\text{NaOH})$

$$V(\text{NaOH}) = (0,20 \text{ mol/L} \times 0,025 \text{ L}) / 0,15 \text{ mol/L} = 0,0333 \text{ L de NaOH } 0,15 \text{ M}$$

$$\Rightarrow V(\text{NaOH}) = \mathbf{0,0333 \text{ L o } 33,3 \text{ mL}} \quad \text{[0,40 p.]}$$

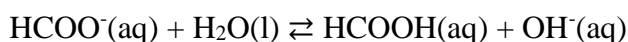


Exercici 3b

Justificació del pH en el punt d'equivalència i elecció d'indicador

La sal que es forma en el procés de neutralització és el **metanoat de sodi** (HCOONa).

El catió Na^+ no reacciona amb l'aigua però l'**anió metanoat (HCOO^-)**, que és la **base conjugada d'un àcid dèbil**, reaccionarà amb l'aigua i donarà lloc a una **hidròlisi bàsica**:



En el punt d'equivalència només tindrem l'anió HCOO^- i el catió Na^+ . Per tant, **el pH en el punt d'equivalència només ve determinat per la presència de l'anió HCOO^- i serà bàsic.** [0,25 p.]

L'indicador més adient per dur a terme la valoració i la detecció del punt final és la **fenolftaleïna** perquè és l'indicador que **canvia de color al pH més bàsic** (8,0-9,5). [0,20 p.]

Material i altres substàncies per dur a terme la valoració:

[0,20 p.]

(a part de les solucions d'àcid metanoic i NaOH)

- ✓ 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 que viri a la zona de pH bàsic.

Procediment per dur a terme la valoració:

[0,60 p.]

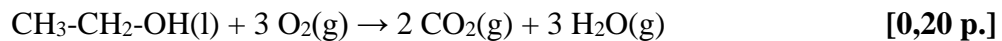
- ✓ S'omple la bureta amb la solució de NaOH, evitant que es formin bombolles d'aire dins de la bureta.
- ✓ S'enrasa el volum de NaOH de la bureta (a zero o a un altre volum).
- ✓ Amb la pipeta aforada (i la pera) agafem els 25,0 mL de la solució d'àcid metanoic i els transvasem a l'erenmeyer (o vas de precipitats). Es pot afegir una mica d'aigua destil·lada per rentar les parets de l'erenmeyer.
- ✓ Afegim 2-3 gotes de l'indicador àcid-base a l'erenmeyer.
- ✓ Obrim la clau de la bureta i anem afegint NaOH, tot agitant contínuament l'erenmeyer, fins a observar un canvi de color de la solució.
- ✓ Tanquem la clau de la bureta i anotem el volum consumit de NaOH gastat.



Exercici 4a

Formulació. Etanol: CH₃-CH₂-OH

Reacció de combustió de l'etanol



Càlcul de l'entalpia estàndard de combustió 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):

$$\Delta H^\circ = \sum n_r E_{\text{trencats}} - \sum n_p E_{\text{formats}} \quad [0,10 \text{ p.}]$$

En els reactius cal trencar:

- 1 enllaç C-C
- 5 enllaços C-H
- 1 enllaç C-O
- 1 enllaç O-H
- 3 enllaços O=O (3 mol O₂)

En els productes cal formar:

- 4 enllaços C=O (2 mol CO₂)
- 6 enllaços O-H (3 mol H₂O)

Per tant,

$$\Delta H^\circ = [1 E_{\text{C-C}} + 5 E_{\text{C-H}} + 1 E_{\text{C-O}} + 1 E_{\text{O-H}} + 3 E_{\text{O=O}}] - [4 E_{\text{C=O}} + 6 E_{\text{O-H}}] \quad [0,30 \text{ p.}]$$

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ &= [(1 \times 348) + (5 \times 412) + (1 \times 358) + (1 \times 463) + (3 \times 498)] - [(4 \times 799) + (6 \times 463)] = \\ &= -1251 \text{ kJ mol}^{-1} \Rightarrow \Delta H^\circ = -1251 \text{ kJ mol}^{-1} \quad [0,20 \text{ p.}] \end{aligned}$$

Eficiència energètica de l'etanol i l'èter dimetílic per unitat de massa

Energia per gram de compost

Massa molar etanol (CH₃CH₂OH): 6 x 1 + 2 x 12 + 1 x 16 = 46 g mol⁻¹

Massa molar èter dimetílic (CH₃OCH₃): 6 x 1 + 2 x 12 + 1 x 16 = 46 g mol⁻¹

Etanol: - 1251 kJ mol⁻¹ x 1 mol etanol / 46 g = - 27,196 kJ g⁻¹

Éter dimetílic: - 1292 kJ mol⁻¹ x 1 mol èter dietílic / 46 g = - 28,086 kJ g⁻¹ [0,25 p.]

Justificació

L'èter dimetílic allibera més energia per gram i el fa més eficient com a combustible per unitat de massa. [0,20 p.]



Exercici 4b

Raonament i justificació tipus d'isomeria

L'etanol i l'èter dimetílic són isòmers perquè tenen la mateixa fórmula molecular C_2H_6O , però **diferent connectivitat** entre els seus àtoms, per tant, es tracta de **diferents molècules** i tenen **diferents grups funcionals**.

[0,25 p.]

Això els converteix en **isòmers estructurals o constitucionals de grup funcional**, ja que pertanyen a diferents tipus de compostos: l'etanol és un **alcohol** (amb un grup hidroxil: $-OH$), mentre que l'èter dimetílic és un **èter** (amb un oxigen enllaç a dos àtoms de carboni: $C-O-C$).

[0,30 p.]

Efecte de l'estructura en la temperatura o punt d'ebullició

La diferència estructural té un impacte en les seves **propietats físiques**.

L'etanol té una **temperatura o punt d'ebullició més alta** que l'èter dimetílic a causa dels **enllaços d'hidrogen intermolecular** que pot formar amb altres molècules, entre l'hidrogen (H) d'una molècula d'etanol i l'oxigen (O) d'una altra molècula d'etanol, ja que té un grup $-OH$.

L'èter dimetílic **no pot formar aquests enllaços d'hidrogen**, resultant en un **punt d'ebullició més baix**.

[0,45 p.]

Les forces intermoleculars d'enllaç d'hidrogen són les més fortes que es poden establir entre molècules. L'etanol té el punt d'ebullició o temperatura d'ebullició més alts ja que cal **donar més energia** per separar les molècules d'etanol perquè passin a l'estat gasós.

[0,25 p.]



Exercici 4c

Enllaços característics de les molècules

Etanol: C-H, C-O i O-H

Èter dimetílic: C-H i C-O

- ⇒ Els **dos compostos** tenen en **comú enllaços C-H**.
- ⇒ Els dos compostos tenen en **comú enllaços C-O**. L'**enllaç C-O** de l'**alcohol** i l'**enllaç C-O-C** de l'**èter dimetílic** (del grup funcional èter).
- ⇒ L'**etanol** té un **grup funcional alcohol** i, per tant, un **enllaç O-H**.

[0,30 p.]

Identificació dels pics principals a l'espectre

Els pics principals (senyals) que es poden observar a l'espectre són:

- Banda a 3400 cm^{-1} : característica dels **alcohols**, **enllaç O-H** (3550 – 3200 cm^{-1})
- Banda a 3000-2800 cm^{-1} : característica de l'**enllaç C-H** (3000 – 2850 cm^{-1}), la presenten les **dues molècules**.
- Banda a 1100-1000 cm^{-1} : característica de l'**enllaç C-O** de l'**alcohol** (1260 – 1000 cm^{-1}) i l'**enllaç C-O-C** de l'**èter** (1300 – 1000 cm^{-1}), la presenten les **dues molècules**.

[0,45 p.]

Identificació de la molècula

Es tracta de la **molècula d'etanol** perquè la **banda de l'enllaç O-H** correspon al **grup funcional alcohol** (grup hidroxil), i **no estaria present** en l'espectre de l'**èter dimetílic**.

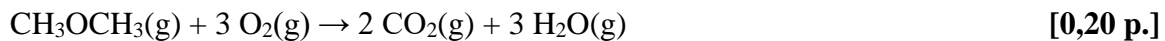
[0,50 p.]



Exercici 4d

Càlcul de l'entropia estàndard de la reacció

Reacció de combustió de l'èter dimetílic



Entropia estàndard de la reacció

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

$$(\sum n_p S^\circ_{\text{productes}}) = [(2 \times S^\circ \text{CO}_2) + (3 \times S^\circ \text{H}_2\text{O})]$$

$$(\sum n_r S^\circ_{\text{reactius}}) = [(1 \times S^\circ \text{CH}_3\text{OCH}_3) + (3 \times S^\circ \text{O}_2)]$$

$$\Delta S^\circ_{\text{reacció}} = [2 \times 213,6 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} + 3 \times 188,8 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}] - [1 \times 267,34 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} + 3 \times 205,0 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}] = 111,26 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\Rightarrow \Delta S^\circ_{\text{reacció}} = 111,26 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \quad [0,30 \text{ p.}]$$

Càlcul de l'espontaneïtat de la reacció

Una reacció serà espontània quan $\Delta G^0 < 0$, i [0,10 p.]

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

Primer, transformem les unitats d'entropia (J a kJ):

$$111,26 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times (1 \text{ kJ} / 1000 \text{ J}) = 0,11126 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Càlcul de l'espontaneïtat a 25 °C

$$T = 25 \text{ °C} + 273 \text{ K} = 298 \text{ K}$$

$$\Delta H^0 = -1292 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ (enunciat)}$$

$$\Delta G^0 = -1292 \text{ kJ mol}^{-1} - (298 \text{ K} \times (0,11126 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1})) = -1325,15 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Rightarrow \Delta G^0 = -1325,15 \text{ kJ mol}^{-1} \quad [0,30 \text{ p.}]$$

\Rightarrow La reacció serà espontània a 25 °C perquè $\Delta G^0 < 0$ [0,15 p.]