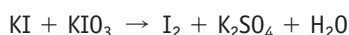


Unitat 8. Reaccions de transferència d'electrons

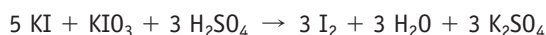
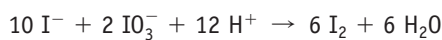
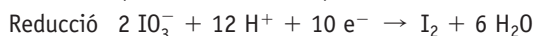
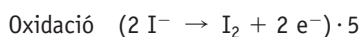
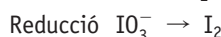
Activitats

1. El iode és un constituent essencial de la tiroxina, hormona de la tiroide. La deficiència de iode en la dieta pot provocar una hipertròfia en la glàndula. Per obtenir iode podem fer reaccionar el iodur de potassi en medi àcid amb el iodat de potassi.

a) Iguala la reacció.



L'ió iodat es redueix en disminuir el nombre d'oxidació de v a 0, mentre que l'ió iodur s'oxida i augmenta el nombre d'oxidació de -1 a 0.

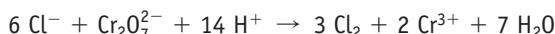
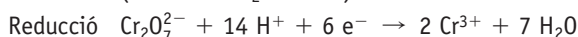
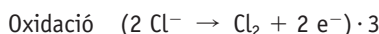
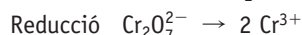


b) Indica quin ió és el reductor i quin l'oxidant.

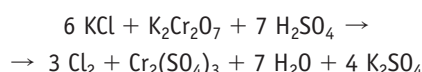
L'ió iodur és el reductor i l'ió iodat és l'oxidant.

2. El dicromat de potassi reacciona amb el clorur de potassi i s'obté sulfat de crom(III) i clor. Iguala la reacció i indica quina és l'espècie reductora i quina l'oxidant.

El clor s'oxida de -1 a 0, mentre que el crom es redueix de VI a III.



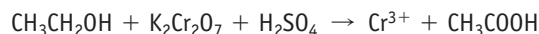
Escrivim l'equació en forma molecular:



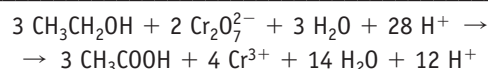
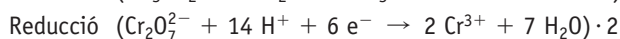
L'ió clorur és el reductor i l'ió dicromat és l'oxidant.

3. Podem obtenir àcid acètic fent reaccionar l'etanol amb el dicromat de potassi en medi àcid i s'obté una sal de crom(III). Iguala la reacció, considerant que el medi àcid prové de l'àcid sulfúric.

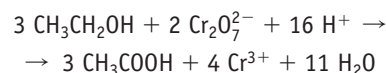
La reacció que es produeix és la següent:



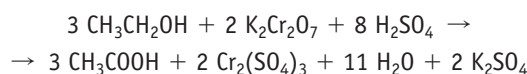
La igualem pel mètode de l'ió-electró:



Simplifiquem:

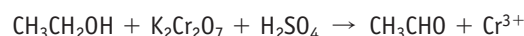


I escrivim la reacció en forma molecular:

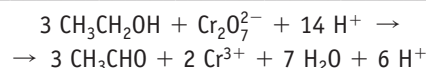
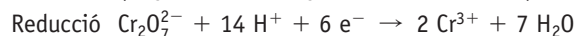
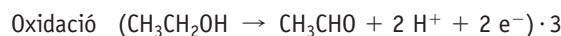


4. En les proves d'alcoholèmia, la reacció que hi té lloc és l'oxidació de l'etanol a etanal de l'aire que es bufa. L'oxidant són els cristalls taronges de dicromat de potassi en medi àcid, que es redueixen a una sal de crom(III) de color verd. Escribeu la reacció que es produeix, tenint en compte que el medi àcid ve donat per l'àcid sulfúric.

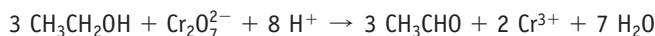
La reacció que es produeix és la següent:



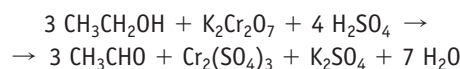
La igualem pel mètode de l'ió-electró:



Simplifiquem:

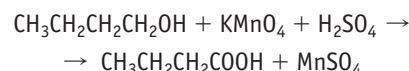


I escrivim la reacció en forma molecular:



5. Si fem reaccionar l'1-butanol amb el permanganat de potassi obtenim àcid butanoic i sulfat de manganès(II), tenint en compte que el medi àcid ve donat per l'àcid sulfúric. Iguala la reacció.

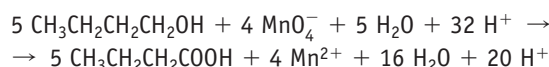
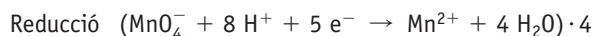
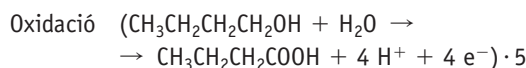
La reacció que es produeix és la següent:



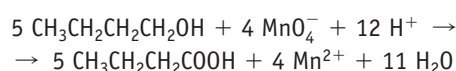
L'ió permanganat es redueix en disminuir el nombre d'oxidació de VII a II, mentre que l'1-butanol s'oxida.



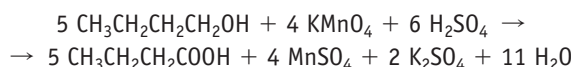
Igualem la reacció pel mètode de l'ió-electró:



Simplifiquem:



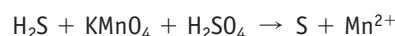
I escrivim la reacció en forma molecular:



6. El sulfur d'hidrogen és un gas d'olor desagradable, que es produeix en el clavegueram per putrefacció de la matèria orgànica en absència d'oxigen. La dissolució de sulfur d'hidrogen en aigua és l'àcid sulfhídric, que es pot oxidar a sofre si el fem reaccionar en medi àcid amb el permanganat de potassi, que es redueix a ió manganès(II).

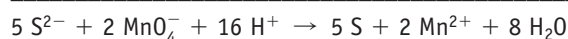
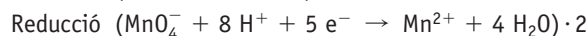
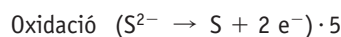
a) Iguala la reacció.

La reacció que es produeix és la següent:

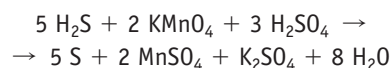


L'ió permanganat es redueix en disminuir el nombre d'oxidació de VII a II, mentre que l'ió sulfur s'oxida.

Igualem la reacció pel mètode de l'ió-electró:



I escrivim la reacció en forma molecular:



- b) Determina la concentració de l'àcid sulfúric si 10 mL han necessitat 5 mL d'una dissolució 0,05 M de permanganat de potassi per reaccionar.

Per estequiometria, podem calcular la concentració de l'àcid sulfúric:

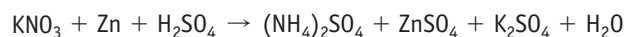
$$5 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3 \text{ KMnO}_4 \cdot \frac{0,05 \text{ mol KMnO}_4}{1 \text{ dm}^3 \text{ KMnO}_4} \cdot \frac{3 \text{ mol H}_2\text{SO}_4}{2 \text{ mol KMnO}_4} = 3,75 \cdot 10^{-4} \text{ mol H}_2\text{SO}_4$$

$$[\text{H}_2\text{SO}_4] = \frac{3,75 \cdot 10^{-4} \text{ mol H}_2\text{SO}_4}{10 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3} = 0,0625 \text{ M}$$

7. El nitrat de potassi en àcid sulfúric reacciona amb el zinc i es produeixen sulfat d'amoni, sulfat de zinc, sulfat de potassi i aigua.

a) Iguala la reacció.

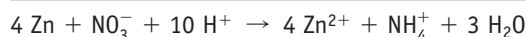
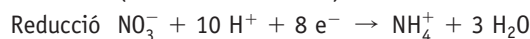
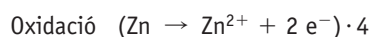
La reacció que es produeix és la següent:



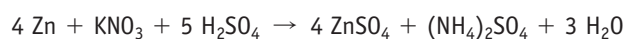
L'ió nitrat es redueix en disminuir el nombre d'oxidació de V a -III, mentre que el zinc s'oxida i augmenta el nombre d'oxidació de 0 a II.



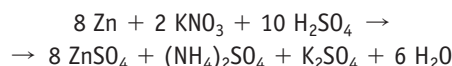
Igualem la reacció pel mètode de l'ió-electró:



Escrivim la reacció en forma molecular:



Finalment, acabem d'igualar la reacció:



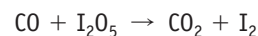
- b) Calcula quin volum de nitrat de potassi 0,1 M necessites per fer reaccionar 3,27 g de zinc.

$$3,27 \text{ g Zn} \cdot \frac{1 \text{ mol Zn}}{65,4 \text{ g Zn}} \cdot \frac{2 \text{ mol KNO}_3}{8 \text{ mol Zn}} \cdot \frac{1 \text{ dm}^3}{0,1 \text{ mol KNO}_3} = 0,125 \text{ dm}^3$$

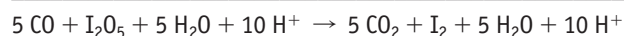
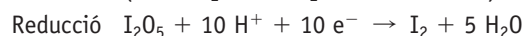
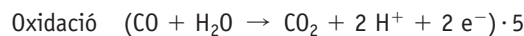
8. El monòxid de carboni és un gas molt tòxic produït en les combustions amb deficiència d'oxigen. L'òxid de iode(V) és capaç d'oxidar-lo a diòxid de carboni en absència d'aigua i es redueix a iode.

a) Iguala la reacció.

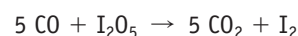
La reacció que es produeix és:



Igualem la reacció pel mètode de l'ió-electró:



Finalment, simplifiquem:



- b) Calcula la massa de I_2O_5 necessària per oxidar 5 dm³ de monòxid de carboni mesurats a 1,01 · 10⁵ Pa i 20 °C.

A partir de l'equació dels gasos ideals, calculem quants mols de monòxid de carboni volem oxidar:

$$pV = nRT \rightarrow n = \frac{pV}{RT}$$

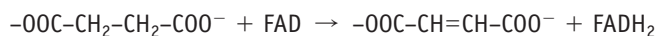
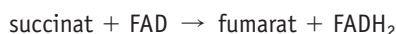
$$n = \frac{1,01 \cdot 10^5 \text{ Pa} \cdot 5 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3}{8,31 \text{ J} \cdot \text{K/mol} \cdot 293 \text{ K}} = 0,2 \text{ mol CO}$$

Finalment, per estequiometria calculem la massa de I_2O_5 que es necessita:

$$0,2 \text{ mol CO} \cdot \frac{1 \text{ mol I}_2\text{O}_5}{5 \text{ mol CO}} \cdot \frac{334 \text{ g I}_2\text{O}_5}{1 \text{ mol I}_2\text{O}_5} = 13,36 \text{ g I}_2\text{O}_5$$

9. Un dels processos oxidants més importants, energèticament parlant, del nostre organisme és el cicle de l'àcid cítric o cicle de Krebs. Una de les reaccions redox d'aquest cicle és la transformació del succinat a fumarat mitjançant la reacció amb un enzim transportador d'electrons anomenat flavina adenina dinucleòtid, FAD. Escriu la reacció i indica quina espècie química es redueix i quina s'oxida.

Esquemàticament podem escriure la reacció de la manera següent:



El FAD es redueix a FADH_2 . S'oxida el succinat, ja que perd dos hidrògens.

10. Quan hi ha una disposició limitada d'oxigen en les cèl·lules del nostre organisme, per exemple quan el múscul realitza una activitat física intensa, el piruvat, $\text{CH}_3\text{COCOO}^-$, es transforma en àcid làctic. L'acumulació d'aquest àcid causa el cruiximent. Busca informació de la reacció que es produeix i indica quina és la molècula oxidant i quina la reductora.

La reacció que es produeix és:



El piruvat és l'oxidant, ja que es redueix a àcid làctic, mentre que el reductor és el NADPH, ja que perd un hidrogen.

11. Quins són els principals factors atmosfèrics que afavoreixen la corrosió?

- Humitat relativa alta i nivells elevats de diòxid de sofre i clorurs.
- Humitat relativa alta i temperatura elevada.
- Sol i el pas del temps.

La resposta correcta és la a).

12. Per què els materials es rovellan més en zones costaneres que en zones d'interior?

Bàsicament, perquè la humitat relativa de l'aire és molt més gran que en zones d'interior.

13. Quina funció realitza la pedra calcària en el procés d'obtenció del ferro colat a l'alt forn?

La pedra calcària es combina amb les impureses del mineral per formar l'escòria.

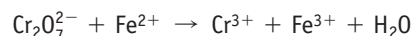
14. Antigament, per obtenir ferro i acer s'utilitzava la farga catalana. Busca informació de com funcionava i les característiques que tenia.

Resposta oberta.

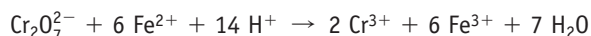
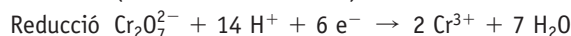
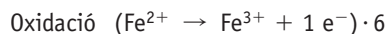
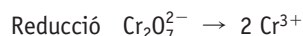
Activitats finals

1. Escriu i iguala les reaccions químiques següents:

- a) L'ió ferro(II) reacciona amb l'ió dicromat en medi àcid i forma l'ió crom(III), ferro(III) i aigua.



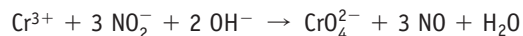
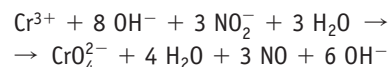
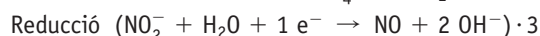
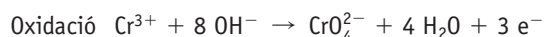
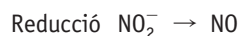
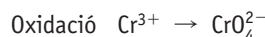
El ferro s'oxida de II a III, mentre que el crom es redueix de VI a III.



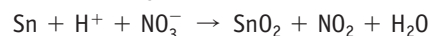
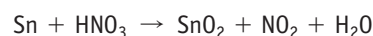
- b) L'ió crom(III) reacciona amb l'ió nitrit en medi bàsic i forma l'ió cromat, monòxid de nitrogen i aigua.



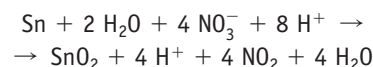
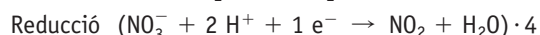
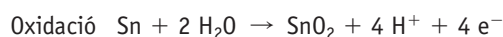
El nitrogen es redueix en disminuir el nombre d'oxidació de III a II, mentre que el crom s'oxida i augmenta el nombre d'oxidació de III a VI.

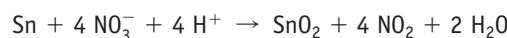


- c) L'àcid nítric reacciona amb l'estany i forma diòxid d'estany, diòxid de nitrogen i aigua.

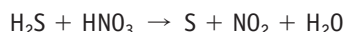


El nitrogen es redueix en disminuir el nombre d'oxidació de V a IV, mentre que l'estany s'oxida i augmenta el nombre d'oxidació de 0 a IV.

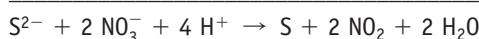
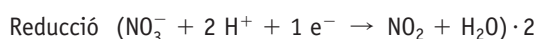
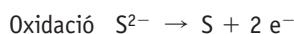
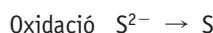




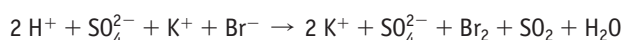
d) L'àcid sulfhídric reacciona amb l'àcid nítric i forma sofre, diòxid de nitrogen i aigua.



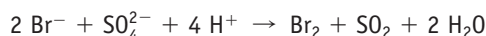
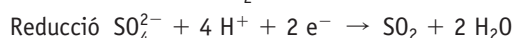
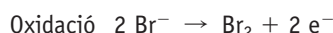
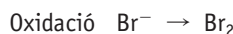
El nitrogen es redueix en disminuir el nombre d'oxidació de V a IV, mentre que l'ió sulfur s'oxida i augmenta el nombre d'oxidació de -II a 0.



e) L'àcid sulfúric reacciona amb el bromur de potassi i forma sulfat de potassi, brom, diòxid de sofre i aigua.



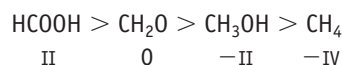
El sofre es redueix en disminuir el nombre d'oxidació de VI a IV, mentre que l'ió bromur s'oxida i augmenta el nombre d'oxidació de -I a 0.



2. Ordena els compostos següents en ordre creixent de nombre d'oxidació del carboni:



De més oxidat a més reduït:

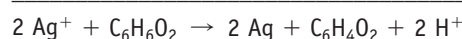
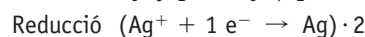
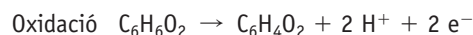
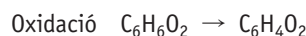


3. En el revelatge de la pel·lícula fotogràfica en blanc i negre es produeix un procés redox entre l'emulsió de la pel·lícula, constituïda per bromur de plata, i el revelador d'hidroquinona, $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$. Aquest procés forma com a productes plata metàl·lica, àcid bromhídric i quinona, $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$. Escriu i iguala la reacció.

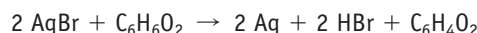
La reacció que es produeix és:



La plata es redueix de I a 0, mentre que la hidroquinona s'oxida perquè perd hidrogen.

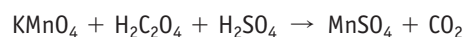


La reacció igualada és:

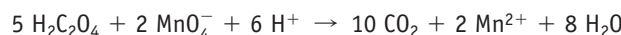
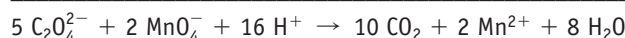
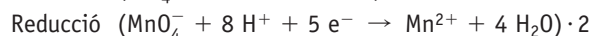
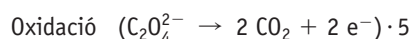
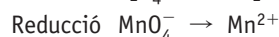
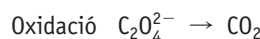


4. Quan afegim una dissolució de permanganat de potassi a una dissolució d'àcid oxàlic en presència d'àcid sulfúric, es formen unes bombolles de diòxid de carboni, mentre que el manganès el trobem dissolt en forma de sulfat de manganès(II). Escriu i iguala l'equació.

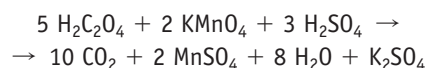
La reacció que es produeix és:



El carboni s'oxida de III a IV, mentre que el manganès es redueix de VII a II.



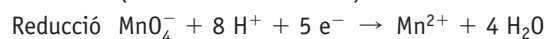
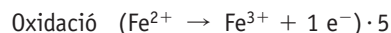
Els protons que falten els afegim en forma d'àcid sulfúric i així igualem els sulfats i el potassi que falta com a producte en forma de sulfat de potassi:

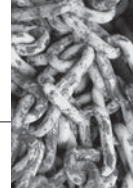


5. Al laboratori, es vol determinar la concentració de ferro(II) d'una dissolució mitjançant una volumetria amb permanganat. Quan el permanganat reacciona amb els ions ferro(II) en medi àcid, s'obtenen ions manganès(II), ions ferro(III) i aigua.

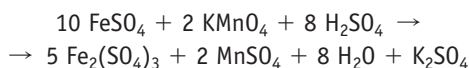
Si valorem 10 cm³ d'una dissolució de sulfat de ferro(II) amb una dissolució 0,1 M de permanganat, s'assoleix el punt d'equivalència quan han reaccionat 11,5 cm³ de permanganat de potassi. Calcula la concentració de ferro(II) en la dissolució.

Primer escrivim la reacció redox i la igualam:





Escrivim i igulem la reacció en forma molecular:



Finalment, per estequiometria, podem calcular la concentració d'ions ferro(II):

$$0,0115 \text{ dm}^3 \text{ KMnO}_4 \cdot \frac{0,1 \text{ mol KMnO}_4}{1 \text{ dm}^3 \text{ KMnO}_4} \cdot \frac{10 \text{ mol FeSO}_4}{2 \text{ mol KMnO}_4} \cdot \frac{1 \text{ mol Fe}^{2+}}{1 \text{ mol FeSO}_4} = 5,75 \cdot 10^{-3} \text{ mol Fe}^{2+}$$

$$[\text{Fe}^{2+}] = \frac{5,75 \cdot 10^{-3} \text{ mol Fe}^{2+}}{0,01 \text{ dm}^3} = 0,575 \text{ M}$$

6. L'ió peroxodisulfat, $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, és un oxidant enèrgic. Volem oxidar l'ió fluorur a fluor i l'ió manganès(II) a permanganat.

Iguala pel mètode de l'ió-electró l'equació o les equacions corresponents a les reaccions esmentades.

Per tal que es produeixin les oxidacions cal que es compleixi la condició següent:

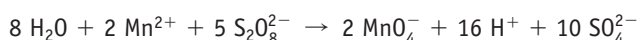
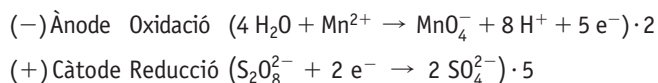
$$E_{\text{pila}}^\circ = E_{\text{càtode}}^\circ - E_{\text{ànode}}^\circ > 0$$

$$E_{\text{pila}}^\circ = E^\circ (\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SO}_4^{2-}) - E^\circ (\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+})$$

$$E_{\text{pila}}^\circ = 2,01 \text{ V} - 1,51 \text{ V} = 0,50 \text{ V}$$

$$E_{\text{pila}}^\circ = E^\circ (\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SO}_4^{2-}) - E^\circ (\text{F}_2/\text{F}^-)$$

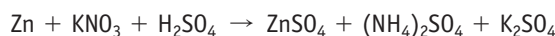
$$E_{\text{pila}}^\circ = 2,01 \text{ V} - 2,87 \text{ V} < 0 \quad \text{No funciona}$$



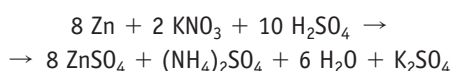
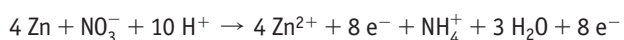
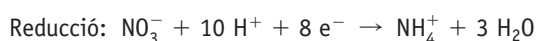
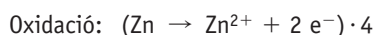
7. El zinc és un element essencial per al desenvolupament dels organismes. En els humans, afavoreix el creixement i ajuda a cicatritzar ferides. En la indústria, és utilitzat per recobrir metalls i protegir-los de l'oxidació. El procés pel qual el ferro o l'acer es recobreixen d'un bany de zinc es coneix amb el nom de *galvanitzat*.

El zinc pot ser atacat pel nitrat de potassi en presència d'àcid sulfúric i dona sulfat de zinc i amoni.

- a) Ajusta la reacció pel mètode de l'ió-electró.



- b) Tenim 5 g d'una mostra d'un metall que conté zinc. Si hem utilitzat 15 mL de dissolució de nitrat de potassi 1,2 M, quin era el percentatge de zinc en la mostra?

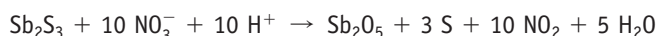
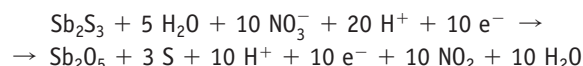
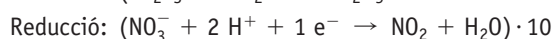
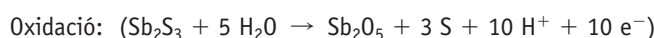


$$15 \text{ mL KNO}_3 \cdot \frac{1,2 \text{ mol KNO}_3}{1000 \text{ mL KNO}_3} \cdot \frac{8 \text{ mL Zn}}{2 \text{ mol KNO}_3} \cdot \frac{65,38 \text{ g Zn}}{1 \text{ mol Zn}} = 4,71 \text{ g Zn}$$

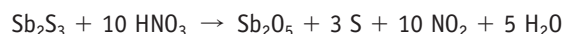
$$\frac{4,71 \text{ g Zn}}{5 \text{ g mostra}} \cdot 100 = 94,2\%$$

8. El sulfur d'antimoni(III) és un sòlid de color negre que s'utilitza en pirotècnia i en la fabricació de llumins (forma part de la punta del fòsfor). Si es fa reaccionar sulfur d'antimoni amb àcid nítric s'obté òxid d'antimoni(V), òxid de nitrogen(IV) i sofre. Iguala la reacció i indica quines espècies s'oxiden i quines es redueixen.

S'oxiden dues espècies: el Sb^{3+} , que passa a Sb^{5+} , i el S^{2-} , que passa a S. Es redueix el NO_3^- , que passa a NO_2 .



Escrivim la reacció en forma molecular:



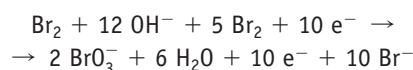
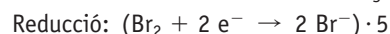
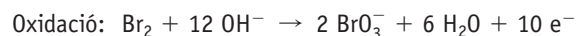
9. El brom, a temperatura ambient, és un element líquid de color marró vermellós. Provoca greus irritacions en els ulls, a la pell i a les mucoses. Si fem reaccionar brom amb hidròxid de potassi s'obté bromur de potassi, bromat de potassi i aigua.

- a) Quina és l'espècie oxidant i quina la reductora?

L'espècie reductora és el Br_2 , que passa a BrO_3^- .

L'espècie oxidant és el Br_2 , que passa a Br^- .

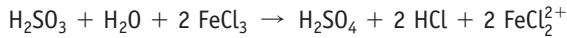
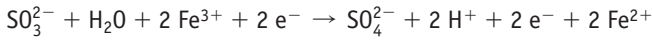
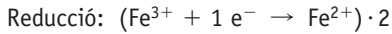
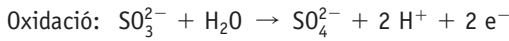
- b) Iguala la reacció en medi bàsic.



- c) Quin volum d'hidròxid de potassi 0,4 M necessitem perquè reaccionï amb 2 g de brom?

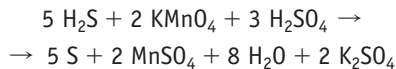
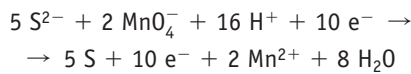
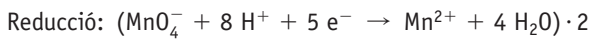
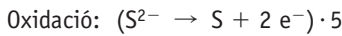
$$2 \text{ g Br}_2 \cdot \frac{1 \text{ mol Br}_2}{160 \text{ g Br}_2} \cdot \frac{12 \text{ mol KOH}}{6 \text{ mol Br}_2} \cdot \frac{1 \text{ L}}{0,4 \text{ mol KOH}} = 0,0625 \text{ L KOH} = 62,5 \text{ mL KOH}$$

10. Una de les maneres de reduir el ferro(III) a ferro(II) és fer reaccionar el clorur de ferro(III) amb àcid sulfúric. S'obté clorur de ferro(II) i àcid sulfúric. Iguala la reacció corresponent.



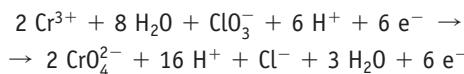
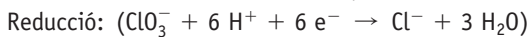
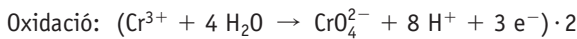
11. Escriu la reacció redox entre l'àcid sulfhídric i el permanganat de potassi per produir sofre i sulfat de manganès(II), i indica quin és l'oxidant i quin és el reductor.

L'espècie oxidant és el MnO_4^- , que passa a Mn^{2+} . L'espècie reductora és el S^{2-} , que passa a S.

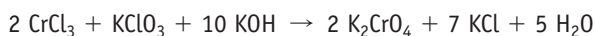
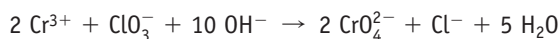
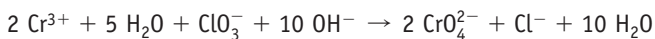
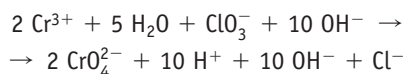


12. El crom és un dels elements químics que s'afegeix a l'acer per augmentar-ne la duresa i la resistència al desgast. Tenim un mineral que conté crom(III) i volem determinar-ne la quantitat. Per això, farem servir la reacció redox entre el crom(III), que s'oxida a cromat, i el clorat de potassi, que es redueix a ió clorur.

Determina el percentatge de crom d'una mostra d'1,5 g de mineral si han estat necessaris 12 mL d'una dissolució de clorat de potassi 0,05 M.



Neutralitzem amb 10 OH^- :



$$12 \text{ mL KClO}_3 \cdot \frac{0,05 \text{ mol KClO}_3}{1000 \text{ mL}} \cdot \frac{2 \text{ mol CrCl}_3}{1 \text{ mol KClO}_3} \cdot \frac{1 \text{ mol Cr}}{1 \text{ mol CrCl}_3} \cdot \frac{52 \text{ g Cr}}{1 \text{ mol Cr}} = 0,0624 \text{ g Cr}$$

$$\frac{0,0624 \text{ g Cr}}{1,5 \text{ g mostra}} \cdot 100 = 4,16\%$$

Prepara la selectivitat

1. [Curs 10-11] Quan es fabrica una reixa de ferro, per col·locar-la a l'exterior d'un habitatge, es pinta freqüentment amb una capa de vermell de plom (mini) per evitar la corrosió del ferro.

Dades: suposeu que la temperatura ambiental és 298 K.

Parell redox	Zn^{2+}/Zn	Ni^{2+}/Ni	Fe^{2+}/Fe	Ag^+/Ag	$\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$
Potencial estàndard de reducció, a 298 K E° (V)	-0,76	-0,24	0,36	0,80	1,23

- a) Indiqueu, esquemàticament, els processos involucrats en la corrosió d'una reixa de ferro, sotmesa a les condicions ambientals d'humitat i oxigen atmosfèrics.

Els processos que tenen lloc són:

- L'oxigen gasós es dissol a l'aigua.
- Aquesta dissolució entra en contacte amb el ferro.
- Es produeix una reacció redox: el ferro s'oxida a Fe(II) i l'oxigen dissolt es redueix a aigua.

- b) Si comparem els metalls ferro, níquel, plata i zinc, indiqueu quins d'ells són susceptibles de ser corroïts per les condicions ambientals. Quin d'aquests metalls té més facilitat per dur a terme un procés de corrosió? Justifiqueu les respostes.

Si la reacció entre l'oxigen i el metall (corrosió) es produeix en una pila, el potencial de la cel·la seria:

$$E^\circ = E^\circ \text{ CÀTODE} - E^\circ \text{ ÀNODE} = E^\circ (\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) - E^\circ (\text{M}^{n+}/\text{M})$$

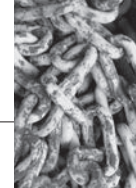
Segons l'equació: $\Delta G^\circ = -n \cdot F \cdot E^\circ$, quan E° és positiu tenim una variació d'energia lliure negativa i el procés és espontani.

Per tant, tots els metalls donats (Zn, Ni, Fe i Ag) són susceptibles de ser corroïts, ja que el potencial estàndard de reducció de l'espècie que es redueix (O_2) és més gran que el de l'espècie que s'oxida (el metall).

El metall que tingui el potencial estàndard de reducció més petit és el que donarà un potencial de cel·la (E°) més gran i és el que tindrà més facilitat per dur a terme el procés de corrosió. Amb les dades de la taula, el Zn és el metall amb més facilitat per dur a terme el procés de corrosió.

2. El cinabri és un mineral que conté sulfur de mercuri(II). Una mostra de cinabri es fa reaccionar amb àcid nítric concentrat de manera que el sulfur de mercuri(II) present en el mineral reacciona amb l'àcid formant aigua, monòxid de nitrogen i sulfat de mercuri(II).

Dades: Masses atòmiques: Hg = 200,6; S = 32,1



- a) Igualeu la reacció pel mètode de l'ió-electró i indiqueu l'espècie que s'oxida i la que es redueix.

Reacció igualada:



El compost que s'oxida és el HgS (de fet, l'anió sulfur) i el que es redueix és el HNO₃ (de fet, l'anió NO₃⁻).

- b) Calculeu el volum d'àcid nítric 13,0 M que reaccionarà amb el sulfur de mercuri(II) present en 10,0 g d'un cinabri que té un 92,5 % de sulfur de mercuri(II).

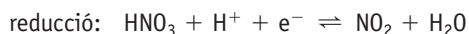
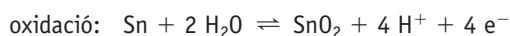
Per factors de conversió: $V = 8,15 \text{ mL}$ de dissolució d'àcid nítric.

3. L'estany metàl·lic reacciona amb l'àcid nítric concentrat i forma òxid d'estany(IV), diòxid de nitrogen i aigua.

Dades: Masses atòmiques: Sn = 118,7; H = 1,0; N = 14,0; O = 16,0

- a) Ajusteu la reacció que té lloc pel mètode de l'ió-electró.

Reaccions d'oxidació i reducció:



- b) Calculeu el volum d'una solució d'àcid nítric del 16,0 % en massa i densitat 1,09 g·mL⁻¹, que reaccionarà estequiomètricament amb 2,00 g d'estany.

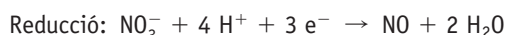
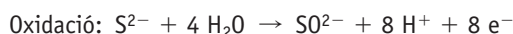
Massa molecular del HNO₃ = 63,0 g/mol

$$2,00 \text{ g Sn} \cdot \frac{1 \text{ mol Sn}}{118,7 \text{ g Sn}} \cdot \frac{4 \text{ mol HNO}_3}{1 \text{ mol Sn}} \cdot \frac{63,0 \text{ g HNO}_3}{1 \text{ mol HNO}_3} \cdot \frac{100 \text{ g diss.}}{16,0 \text{ g HNO}_3} \cdot \frac{1 \text{ mL diss.}}{1,09 \text{ g diss.}} = 24,35 \text{ mL}$$

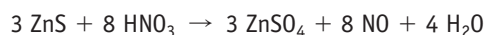
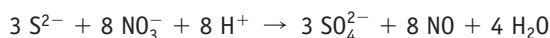
4. El ZnSO₄ es pot obtenir a partir del ZnS per oxidació amb HNO₃, una reacció en la qual es produeix, a més, NO.

Dades: Masses atòmiques: H = 1, O = 16, N = 14, S = 32, Zn = 65,4

- a) Escriviu i ajusteu la reacció indicada, pel mètode de l'ió-electró.



Total:



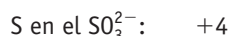
- b) Calculeu el volum mínim de HNO₃ de concentració 6 M necessari per reaccionar amb una mostra de 8 g del mineral blenda, que conté un 70 % en massa de ZnS.

Per factors de conversió: 25,6 cm³ HNO₃

5. En medi sulfúric, el sulfit de potassi reacciona amb el permanganat de potassi i dona sulfat de potassi i sulfat de manganès(II).

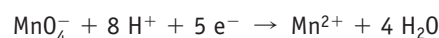
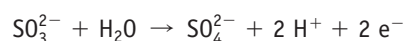
- a) Indiqueu els estats d'oxidació del Mn i del S en el permanganat de potassi i el sulfit de potassi, respectivament.

Estats d'oxidació:

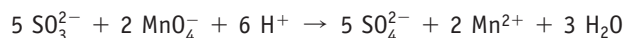


- b) Igualeu la reacció redox pel mètode de l'ió-electró.

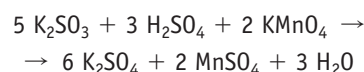
Esriptura de les semireaccions:



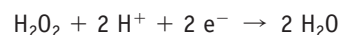
Reacció iònica ajustada:



Reacció molecular ajustada:



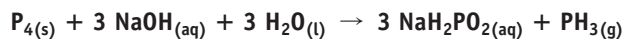
Al llarg de la seva reducció el MnO₄⁻ dona lloc a Mn²⁺, que posseeix una certa toxicitat ambiental, mentre que en el decurs de la seva reducció, el peròxid d'hidrogen forma aigua:



que és atòxica per al medi ambient.

Quimitest

1. La fosfina, PH₃, és un reductor potent de moltes sals metàl·liques que passen a metall. És un gas incolor i molt verinós que crema en presència d'aire. El podem obtenir fent reaccionar en calent el fòsfor blanc segons la reacció següent:



Si disposem de 12,4 g de fòsfor blanc, el volum de NaOH 1,2 M que necessitem per fer-lo reaccionar totalment és de:

- a) 120 mL
b) 250 mL
c) 330 mL
d) 8 mL

La resposta correcta és la b).

2. L'òxid de manganès(II) reacciona amb l'òxid de plom(IV) en medi àcid i dona àcid permangànic i nitrat de plom(II). De les afirmacions següents, quina és incorrecta?

- a) Els ions permanganat s'oxiden.
b) En la semireacció d'oxidació es guanyen tres electrons.
c) En aquesta reacció el reductor és l'òxid de manganès(II).



- d) El coeficient estequiomètric de l'òxid de plom(IV) en la reacció un cop igualada és 5.
e) L'òxid de plom(IV) actua com a oxidant donant l'ió plom(II).

La resposta és la b).

3. En medi àcid els ions sulfur i el dicromat reaccionen per donar sofre i ions crom(III). Quina quantitat de sofre s'obté a partir de 7,8 g de dicromat de potassi?

- a) 1,53 g
b) 3,62 g
c) 2,55 g
d) 4,06 g

La resposta correcta és la c).

4. En solució aquosa i en medi àcid els ions dicromat reaccionen amb els ions iodur i s'obté crom(III), iode i aigua. Quants mL de dissolució de dicromat de potassi 0,1 M són necessaris perquè reaccionin amb 3 g de iodur de potassi?

- a) 21,25 mL
b) 12,84 mL
c) 30,12 mL
d) 19,12 mL

La resposta correcta és la c).

5. Dos grams de siderita, FeCO_3 , es dissolen en àcid sulfúric. Perquè reaccionin tot el ferro(II) present en el mineral calen 20 mL d'una dissolució 0,2 M de permanganat de potassi. El percentatge de ferro en el mineral és:

- a) 35 %
b) 45 %
c) 56 %
d) 65 %

La resposta correcta és la c).

6. La reacció de l'òxid de sofre(IV) amb l'àcid iòdic i aigua dona àcid sulfúric i iode. Quin és el volum d'àcid iòdic 2 M necessari perquè reaccionin amb 6,4 g d'òxid de sofre(IV)?

- a) 21 mL
b) 28 mL
c) 20 mL
d) 25 mL

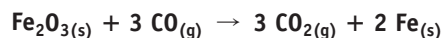
La resposta correcta és la c).

7. El dicromat de potassi reacciona amb el clorur d'estany(II) en presència d'àcid clorhídric i s'obté clorur d'estany(IV) i clorur de crom(III). Quina és la concentració de dicromat de potassi si 60 mL d'una dissolució d'aquest producte han reaccionat amb 45 mL d'una dissolució de clorur d'estany(II) 0,5 M?

- a) 0,125 M
b) 0,321 M
c) 0,185 M
d) 0,312 M

La resposta correcta és la a).

8. La fabricació de l'acer implica una reducció del ferro. El procés es pot simplificar amb la reacció:



D'aquesta reacció es dedueix que:

- a) El Fe_2O_3 s'oxida.
b) El CO s'oxida.
c) El CO es redueix.
d) Cap de les opcions anteriors és certa, ja que la reacció va en sentit contrari.

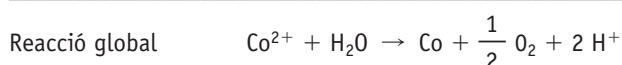
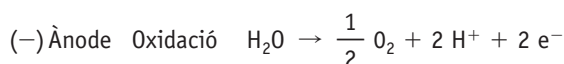
La resposta correcta és la b).

Unitat 9. Aplicacions de les reaccions redox

Activitats

1. Si fem passar un corrent elèctric per una dissolució aquosa de nitrat de cobalt(II) es desprèn oxigen i cobalt.

a) Indica les reaccions que hi ha en cada elèctrode.



- b) Calcula la intensitat de corrent que es necessita per dipositar 10,72 g de cobalt en 33 minuts.

Per estequiometria:

$$10,72 \text{ g Co} \cdot \frac{1 \text{ mol Co}}{59 \text{ g Co}} \cdot \frac{2 \text{ mol e}^-}{1 \text{ mol Co}} \cdot \frac{96500 \text{ C}}{1 \text{ mol e}^-} = 35067,12 \text{ C}$$

Apliquem la fórmula següent:

$$Q = I \cdot t \rightarrow I = \frac{Q}{t} = \frac{35067,12 \text{ C}}{1980 \text{ s}} = 17,71 \text{ A}$$

- c) Calcula el volum d'oxigen gasós mesurat a 25 °C i $9,5 \cdot 10^4 \text{ Pa}$.

Per estequiometria, primer, i a partir de l'equació dels gasos ideals, després, esbrinem el volum d'oxigen que es desprèn:

$$10,72 \text{ g Co} \cdot \frac{1 \text{ mol Co}}{59 \text{ g Co}} \cdot \frac{0,5 \text{ mol O}_2}{1 \text{ mol Co}} = 0,09 \text{ mol O}_2$$

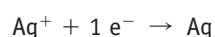
$$pV = nRT \rightarrow V = \frac{nRT}{p}$$

$$V = \frac{0,09 \text{ mol} \cdot 8,31 \text{ J/(K} \cdot \text{mol)} \cdot 298 \text{ K}}{9,5 \cdot 10^4 \text{ Pa}} = 2,3 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ O}_2$$

2. En l'electròlisi de 250 mL d'una dissolució 0,1 M de nitrat de plata es fa passar un corrent elèctric de 0,15 A durant 4 hores.

a) Determina la massa de plata dipositada en el càtode.

En el càtode es produeix la reacció de reducció següent:



Apliquem la fórmula següent:

$$Q = I \cdot t \rightarrow Q = 0,15 \text{ A} \cdot 14400 \text{ s} = 2160 \text{ C}$$

Per estequiometria:

$$2160 \text{ C} \cdot \frac{1 \text{ mol e}^-}{96500 \text{ C}} \cdot \frac{1 \text{ mol Ag}}{1 \text{ mol e}^-} \cdot \frac{108 \text{ g Ag}}{1 \text{ mol Ag}} = 2,42 \text{ g Ag}$$

- b) Calcula la concentració d'ió plata de la dissolució un cop acabada l'electròlisi. Suposa que el volum es manté.

Calculem la concentració d'ió plata que reacciona en l'electròlisi:

$$2160 \text{ C} \cdot \frac{1 \text{ mol e}^-}{96500 \text{ C}} \cdot \frac{1 \text{ mol Ag}^+}{1 \text{ mol e}^-} = 0,022 \text{ mol Ag}^+$$

$$[\text{Ag}^+]_{\text{reacciona}} = \frac{0,022 \text{ mol Ag}^+}{0,25 \text{ dm}^3} = 0,088 \text{ M}$$

La concentració final la calculem de la manera següent:

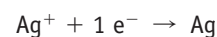
$$[\text{Ag}^+]_{\text{final}} = [\text{Ag}^+]_{\text{inicial}} - [\text{Ag}^+]_{\text{reacciona}}$$

$$[\text{Ag}^+]_{\text{final}} = 0,1 \text{ M} - 0,088 \text{ M} = 0,012 \text{ M}$$

3. Volem conèixer la quantitat d'electricitat que circula a través de dues cel·les electrolítiques connectades en sèrie. La primera conté una dissolució de nitrat de plata, mentre que la segona conté una dissolució de clorur de ferro(II). Si en el càtode de la primera s'han dipositat 1,3 g de plata:

a) Determina el corrent elèctric que hi ha circulat.

En el càtode de la primera cel·la electrolítica es produeix la reacció de reducció següent:

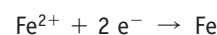


Per estequiometria:

$$1,3 \text{ g Ag} \cdot \frac{1 \text{ mol Ag}}{107,9 \text{ g Ag}} \cdot \frac{1 \text{ mol e}^-}{1 \text{ mol Ag}} \cdot \frac{96500 \text{ C}}{1 \text{ mol e}^-} = 1162,65 \text{ C}$$

- b) Calcula l'augment de massa de la segona cel·la.

En el càtode de la segona cel·la electrolítica es produeix la reacció de reducció següent:



Per estequiometria:

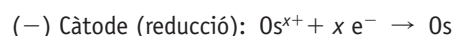
$$1162,65 \text{ C} \cdot \frac{1 \text{ mol e}^-}{96500 \text{ C}} \cdot \frac{1 \text{ mol Fe}}{2 \text{ mol e}^-} \cdot \frac{58 \text{ g Fe}}{1 \text{ mol Fe}} = 0,34 \text{ g Fe}$$

Per tant, el càtode ha augmentat 0,34 g.

4. Els aliatges de l'osmi s'empren per a la fabricació de puntes de bolígraf, ja que és un metall de gran duresa. Es fa passar un corrent continu de 2,7 A durant dues hores i mitja per una dissolució aquosa de sal d'osmi.

Determina la càrrega de l'ió osmi en la dissolució si en l'electròlisi s'han dipositat 7,98 g d'osmi en el càtode.

En aquest cas, la reacció que es produeix en el càtode és:



Aplicuem la fórmula:

$$Q = I \cdot t \rightarrow Q = 2,7 \text{ A} \cdot 9000 \text{ s} = 24300 \text{ C}$$

Per estequiometria:

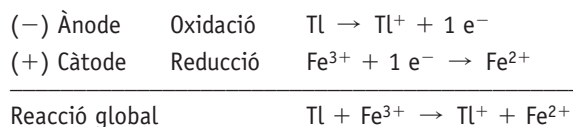
$$24300 \text{ C} \cdot \frac{1 \text{ mol e}^-}{96500 \text{ C}} \cdot \frac{1 \text{ mol Os}}{x \text{ mol e}^-} \cdot \frac{190,2 \text{ g Os}}{1 \text{ mol Os}} = 7,98 \text{ g Os}$$

$$x = \frac{24300 \text{ C} \cdot 190,2 \text{ g Os}}{7,98 \text{ g Os} \cdot 96500 \text{ C}} = 6 \text{ mol e}^-$$

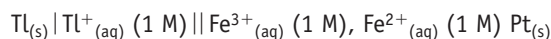
Per tant, $\text{Os}^{6+} + 6 \text{ e}^- \rightarrow \text{Os}$.

5. El tal·li és un element verinós que es troba present en ratificades. Construïm una pila amb un elèctrode de tal·li submergit en una dissolució de tal·li(I) i el càtode és de platí submergit en una dissolució de sulfat de ferro(II) i sulfat de ferro(III). Indica:

a) Les semireaccions dels elèctrodes i la seva polaritat.

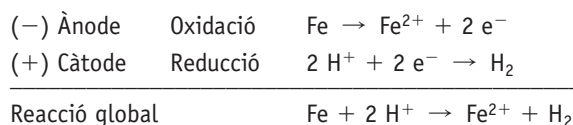


b) El diagrama de pila.

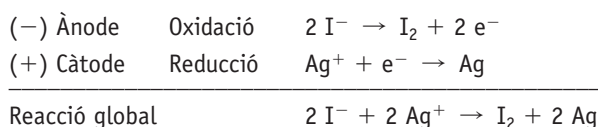


6. D'acord amb les notacions de piles següents, indica les semireaccions dels elèctrodes i la seva la polaritat:

a) $\text{Fe}_{(s)} | \text{Fe}^{2+}_{(aq)} (1 \text{ M}) || \text{H}^+_{(aq)} (1 \text{ M}) | \text{H}_{2(g)} (1 \text{ atm}) | \text{Pt}$



b) $(\text{Pt}) \text{I}_{2(g)} (1 \text{ atm}) | \text{I}^-_{(aq)} (1 \text{ M}) || \text{AgI}_{(s)} | \text{Ag}_{(s)}$



7. En el laboratori disposem de magnesi, alumini, or i àcid nítric.

a) Quines espècies escolliries per construir una pila amb el potencial més alt?

Per construir la pila amb el potencial més alt escollim l'or i el magnesi:

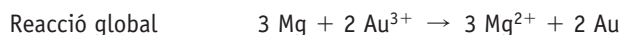
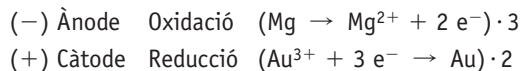
$$E^\circ_{\text{pila}} = E^\circ_{\text{càtode}} - E^\circ_{\text{ànode}} > 0$$

$$E^\circ_{\text{pila}} = E^\circ(\text{Au}^{3+}/\text{Au}) - E^\circ(\text{Mg}^{2+}/\text{Mg})$$

$$E^\circ_{\text{pila}} = 1,50 \text{ V} - (-2,34 \text{ V}) = 3,84 \text{ V}$$

- b) Indica les semireaccions que es produiran a cada elèctrode, el sentit dels electrons i la reacció global de la pila.

Les reaccions que es produeixen en cada elèctrode són:



Dades: $E^\circ(\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}) = -2,34 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Al}^{3+}/\text{Al}) = -1,66 \text{ V}$;
 $E^\circ(\text{Au}^{3+}/\text{Au}) = 1,50 \text{ V}$; $E^\circ(\text{NO}_3^-/\text{NO}) = 0,96 \text{ V}$

8. D'acord amb els potencials estàndard de reducció següents, indica:

$$E^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1,36 \text{ V}; E^\circ(\text{Br}_2/\text{Br}^-) = 1,06 \text{ V};$$

$$E^\circ(\text{I}_2/\text{I}^-) = 0,54 \text{ V}$$

a) Quina és l'espècie més oxidant?

El clor és l'espècie més oxidant, perquè el seu potencial estàndard de reducció és més gran i, per tant, té més tendència a reduir-se.

b) La reacció entre l'ió clorur i el iode molecular és espontània?

Per tal que la reacció sigui espontània, cal que es compleixi la condició següent:

$$E^\circ_{\text{pila}} = E^\circ_{\text{càtode}} - E^\circ_{\text{ànode}} > 0$$

L'ió clorur només es pot oxidar; per tant, ha d'actuar com a ànode:

$$E^\circ_{\text{pila}} = E^\circ(\text{I}_2/\text{I}^-) - E^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 0,54 \text{ V} - 1,36 \text{ V} = -0,82 \text{ V}$$

Per tant, la reacció no és espontània.

c) La reacció entre el clor molecular i l'ió bromur és espontània?

Per tal que la reacció sigui espontània, cal que es compleixi la condició següent:

$$E^\circ_{\text{pila}} = E^\circ_{\text{càtode}} - E^\circ_{\text{ànode}} > 0$$

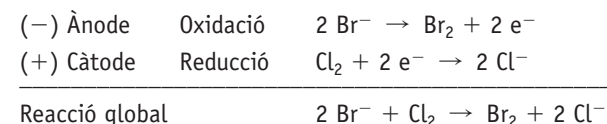
El clor només es pot reduir; per tant, ha d'actuar com a càtode:

$$E^\circ_{\text{pila}} = E^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) - E^\circ(\text{Br}_2/\text{Br}^-) = 1,36 \text{ V} - 1,06 \text{ V} = 0,30 \text{ V}$$

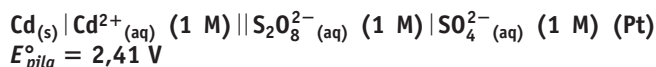
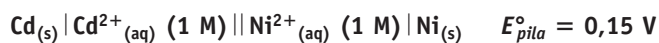
Per tant, la reacció és espontània.

d) Indica les semireaccions i les reaccions globals possibles.

La reacció que es produeix és:



9. Tenint en compte el potencial $E^\circ(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) = -0,25 \text{ V}$ i la força electromotriu de les piles següents:



- a) Dedueix $E^\circ(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SO}_4^{2-})$.

De la FEM de la primera pila, deduïm el potencial estàndard de reducció del cadmi:

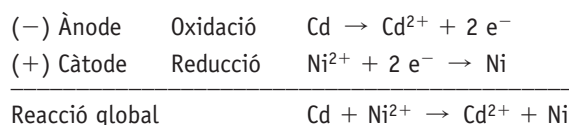
$$\begin{aligned} E^\circ_{\text{pila}} &= E^\circ_{\text{càtode}} - E^\circ_{\text{ànode}} \\ 0,15 \text{ V} &= E^\circ(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) - E^\circ(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}) \\ 0,15 \text{ V} &= -0,25 \text{ V} - E^\circ(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}) \\ E^\circ(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}) &= -0,4 \text{ V} \end{aligned}$$

A partir de la FEM de la segona pila, deduïm el potencial estàndard de reducció que ens demana l'enunciat:

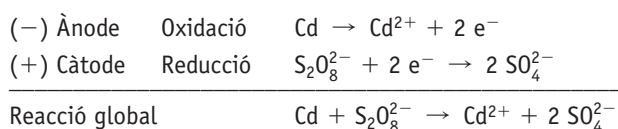
$$\begin{aligned} E^\circ_{\text{pila}} &= E^\circ_{\text{càtode}} - E^\circ_{\text{ànode}} \\ 2,41 \text{ V} &= E^\circ(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SO}_4^{2-}) - E^\circ(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}) \\ 2,41 \text{ V} &= E^\circ(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SO}_4^{2-}) - (-0,4 \text{ V}) \\ E^\circ(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SO}_4^{2-}) &= 2,01 \text{ V} \end{aligned}$$

- b) Escribeu les semireaccions de les piles.

Les semireaccions de la primera pila són:



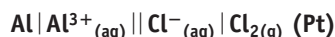
I les de la segona pila:



10. Busca informació sobre els avantatges i els inconvenients de les piles fotovoltaiques. Quines aplicacions quotidianes en coneixes?

Resposta oberta.

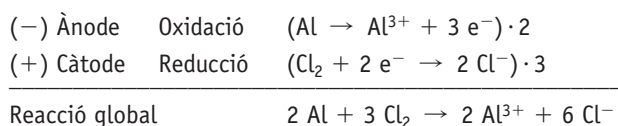
11. Donada la pila següent:



en condicions estàndards:

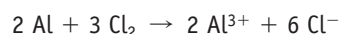
- a) Indica les semireaccions dels elèctrodes i la seva polaritat.

Les semireaccions de la primera pila són:



- b) Indica la reacció global i calcula'n la FEM.

La reacció global és:



En calculem la FEM:

$$\begin{aligned} E^\circ_{\text{pila}} &= E^\circ_{\text{càtode}} - E^\circ_{\text{ànode}} \\ E^\circ_{\text{pila}} &= E^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) - E^\circ(\text{Al}^{3+}/\text{Al}) = 1,36 \text{ V} - (-1,66 \text{ V}) \\ E^\circ_{\text{pila}} &= 3,02 \text{ V} \end{aligned}$$

- c) Si aquesta pila produeix un corrent de 80 mA, calcula el temps que durarà si el metall de l'ànode pesa 3 g.

Per estequiometria:

$$3 \text{ g Al} \cdot \frac{1 \text{ mol Al}}{27 \text{ g Al}} \cdot \frac{3 \text{ mol e}^-}{1 \text{ mol Al}} \cdot \frac{96500 \text{ C}}{1 \text{ mol e}^-} = 32166,67 \text{ C}$$

Apliquem la fórmula següent:

$$\begin{aligned} Q &= I \cdot t \rightarrow t = \frac{Q}{I} \\ t &= \frac{32166,67 \text{ C}}{80 \cdot 10^{-3} \text{ A}} = 402082,75 \text{ s} = 111,7 \text{ h} \end{aligned}$$

Dades: $E^\circ(\text{Al}^{3+}/\text{Al}) = -1,66 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1,36 \text{ V}$

12. Explica què pot passar quan en una dissolució de sulfat de ferro(II) s'introdueix una làmina de:

a) Níquel

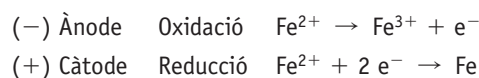
b) Zinc

c) Alumini

d) Plata

Dades: $E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$;
 $E^\circ(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) = -0,25 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$;
 $E^\circ(\text{Al}^{3+}/\text{Al}) = -1,66 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,8 \text{ V}$

El Fe^{2+} pot actuar com a càtode, reduint-se a Fe, i com a ànode, oxidant-se a Fe^{3+} :



Els metalls níquel, zinc, alumini i plata només poden oxidar-se i, per tant, actuen com a ànode. En conseqüència, el ferro actua com a càtode. Sempre s'ha de complir que:

$$E^\circ_{\text{pila}} = E^\circ_{\text{càtode}} - E^\circ_{\text{ànode}} > 0$$

- a) Níquel

Quan s'introdueix una làmina de níquel no hi ha reacció, ja que:

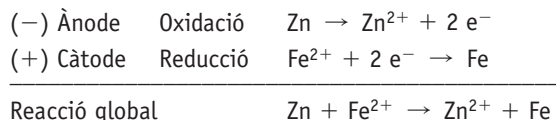
$$\begin{aligned} E^\circ_{\text{pila}} &= E^\circ_{\text{càtode}} - E^\circ_{\text{ànode}} \\ E^\circ_{\text{pila}} &= E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) - E^\circ(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) = -0,44 \text{ V} - (-0,25 \text{ V}) \\ E^\circ_{\text{pila}} &= -0,19 \text{ V} < 0 \end{aligned}$$

- b) Zinc

Quan s'introdueix una làmina de zinc hi ha reacció:

$$\begin{aligned} E^\circ_{\text{pila}} &= E^\circ_{\text{càtode}} - E^\circ_{\text{ànode}} \\ E^\circ_{\text{pila}} &= E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) - E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,44 \text{ V} - (-0,76 \text{ V}) \\ E^\circ_{\text{pila}} &= 0,32 \text{ V} > 0 \end{aligned}$$

La reacció global és:



c) Alumini

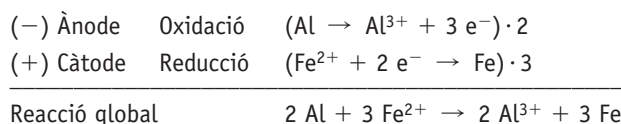
Quan s'introdueix una làmina d'alumini hi ha reacció:

$$E_{\text{pila}}^{\circ} = E_{\text{càtode}}^{\circ} - E_{\text{ànode}}^{\circ}$$

$$E_{\text{pila}}^{\circ} = E^{\circ}(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) - E^{\circ}(\text{Al}^{3+}/\text{Al}) = -0,44 \text{ V} - (-1,66 \text{ V})$$

$$E_{\text{pila}}^{\circ} = 1,22 \text{ V} > 0$$

La reacció global és:



d) Plata

Quan s'introdueix una làmina de plata no hi ha reacció, ja que:

$$E_{\text{pila}}^{\circ} = E_{\text{càtode}}^{\circ} - E_{\text{ànode}}^{\circ}$$

$$E_{\text{pila}}^{\circ} = E^{\circ}(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) - E^{\circ}(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = -0,44 \text{ V} - 0,8 \text{ V}$$

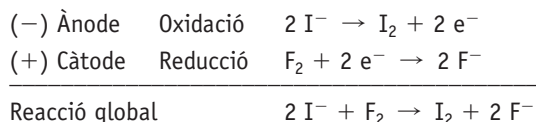
$$E_{\text{pila}}^{\circ} = -1,24 \text{ V} < 0$$

Dades: $E^{\circ}(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44 \text{ V}$; $E^{\circ}(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$;
 $E^{\circ}(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) = -0,25 \text{ V}$; $E^{\circ}(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$;
 $E^{\circ}(\text{Al}^{3+}/\text{Al}) = -1,66 \text{ V}$; $E^{\circ}(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,8 \text{ V}$

13. El fluor reacciona amb els iodurs per donar els fluorurs corresponents.

a) Escriu les equacions de les semireaccions que tenen lloc.

La reacció que es produeix és:



b) Si $E^{\circ}(\text{I}_2/\text{I}^-) = 0,54 \text{ V}$, justifica quin dels tres valors de E° següents correspon a $E^{\circ}(\text{F}_2/\text{F}^-)$: 2,87 V; +0,52 V i -0,67 V.

Sabem que perquè la reacció s'esdevingui, cal que es compleixi la condició següent:

$$E_{\text{pila}}^{\circ} = E_{\text{càtode}}^{\circ} - E_{\text{ànode}}^{\circ} > 0$$

$$E_{\text{pila}}^{\circ} = E^{\circ}(\text{F}_2/\text{F}^-) - E^{\circ}(\text{I}_2/\text{I}^-) = E^{\circ}(\text{F}_2/\text{F}^-) - 0,54 \text{ V} > 0$$

L'únic valor que compleix aquesta condició és 2,87 V:

$$E_{\text{pila}}^{\circ} = E^{\circ}(\text{F}_2/\text{F}^-) - E^{\circ}(\text{I}_2/\text{I}^-) = 2,87 \text{ V} - 0,54 \text{ V} > 0$$

Per tant:

$$E^{\circ}(\text{F}_2/\text{F}^-) = 2,87 \text{ V}$$

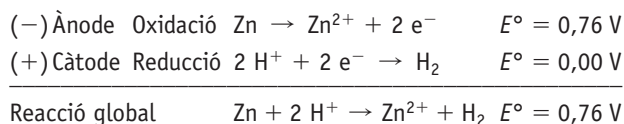
14. El llautó és un aliatge de zinc i coure. Una mostra de 10 g de llautó és atacada per àcid clorhídric i es desprenen 1,4 L d'hidrogen mesurats a $1,01 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ i 25°C .

a) Escriu les reaccions que tenen lloc tenint en compte que: $E^{\circ}(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$; $E^{\circ}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$; $E^{\circ}(\text{H}_2/\text{H}^+) = 0,00 \text{ V}$.

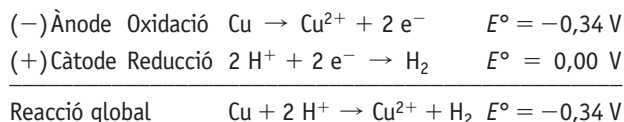
El zinc i el coure només es poden oxidar; per tant, els protons de l'àcid clorhídric s'han de reduir. S'ha de complir que:

$$E_{\text{pila}}^{\circ} = E_{\text{càtode}}^{\circ} - E_{\text{ànode}}^{\circ} > 0$$

El zinc es redueix segons:

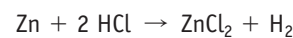


En el cas del coure:



El coure no reacciona, ja que $E_{\text{pila}}^{\circ} < 0$.

Per tant:



b) Calcula el percentatge de cada metall present en l'aliatge.

Aplicuem l'equació d'estat dels gasos ideals per esbrinar el nombre de mols d'hidrogen que s'han després:

$$pV = nRT \rightarrow n = \frac{pV}{RT}$$

$$n = \frac{1,01 \cdot 10^5 \text{ Pa} \cdot 1,4 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3}{8,31 \text{ J/(K} \cdot \text{mol)} \cdot 298 \text{ K}} = 0,057 \text{ mol H}_2$$

Per estequiometria:

$$0,057 \text{ mol H}_2 \cdot \frac{1 \text{ mol Zn}}{1 \text{ mol H}_2} \cdot \frac{65,4 \text{ g Zn}}{1 \text{ mol Zn}} = 3,73 \text{ g Zn}$$

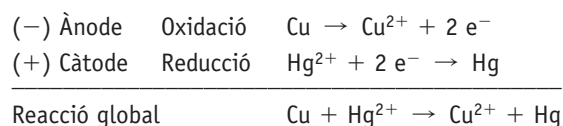
Calculem el percentatge de cada metall en la mostra de llautó:

$$\frac{3,73 \text{ g Zn}}{10 \text{ g mostra}} \cdot 100 = 37,3\% \text{ Zn}$$

El llautó té un 37,3% de Zn i un 62,7% de Cu.

15. Si $E^{\circ}(\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}) = 0,85 \text{ V}$; $E^{\circ}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$:

a) Indica quin és el càtode i quin és l'ànode i el sentit en què es mouen els electrons pel circuit exterior.



Al circuit exterior els electrons van de l'ànode al càtode.

b) Fes un diagrama de pila.



c) Calcula'n la FEM.

Calculem la FEM de la pila:

$$E_{\text{pila}}^{\circ} = E_{\text{càtode}}^{\circ} - E_{\text{ànode}}^{\circ}$$

$$E_{\text{pila}}^{\circ} = E^{\circ} (\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}) - E^{\circ} (\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,85 \text{ V} - 0,34 \text{ V}$$

$$E_{\text{pila}}^{\circ} = 0,51 \text{ V}$$

d) Calcula l'energia lliure de Gibbs de la reacció.

Calculem la variació d'energia lliure de Gibbs:

$$\Delta G^{\circ} = -nFE^{\circ} = -2 \cdot 96\,500 \cdot 0,51 = 98\,430 \text{ J} = 98,43 \text{ kJ}$$

Activitats finals

1. En l'electròlisi de l'aigua, en quin elèctrode es forma l'oxigen? I l'hidrogen? En quin dels dos elèctrodes s'allibera més gas?

L'oxigen migra cap a l'ànode(+), elèctrode on es produeix l'oxidació, i l'hidrogen migra cap al càtode(-), on hi ha la reducció. Cal destacar que els ions migren a l'elèctrode de signe contrari. L'oxigen es forma, doncs, en l'ànode.

S'allibera més gas en el càtode, ja que per a una mateixa quantitat de corrent elèctric s'obté el doble d'hidrogen.

2. Es fa passar un corrent elèctric de 3 A durant mitja hora a través de dues cel·les electrolítiques connectades en sèrie que contenen 200 cm³ de dissolució de sulfat de coure(II) 0,5 M i 300 cm³ de dissolució d'àcid clorhídric 0,2 M.

a) Calcula la concentració final d'ions coure(II) a la primera cel·la i d'ions hidrogen a la segona, suposant que el volum de la dissolució es manté constant.

Apliquem la fórmula següent:

$$Q = I \cdot t = 3 \text{ A} \cdot 1800 \text{ s} = 5400 \text{ C}$$

Calculem el nombre de mols d'ió Cu²⁺ que reaccionen:

$$5400 \text{ C} \cdot \frac{1 \text{ mol e}^{-}}{96\,500 \text{ C}} \cdot \frac{1 \text{ mol Cu}^{2+}}{2 \text{ mol e}^{-}} = 0,028 \text{ mol Cu}^{2+}$$

Per estequiometria, calculem els mols d'ió Cu²⁺ inicials:

$$0,2 \text{ dm}^3 \text{ CuSO}_4 \cdot \frac{0,5 \text{ mol CuSO}_4}{1 \text{ dm}^3 \text{ CuSO}_4} \cdot \frac{1 \text{ mol Cu}^{2+}}{1 \text{ mol CuSO}_4} =$$

$$= 0,1 \text{ mol Cu}^{2+}$$

Ara ja podem calcular els mols d'ió Cu²⁺ finals:

$$0,1 \text{ mol Cu}^{2+} - 0,028 \text{ mol Cu}^{2+} = 0,072 \text{ mol Cu}^{2+}$$

I la concentració respectiva:

$$[\text{Cu}^{2+}] = \frac{0,072 \text{ mol Cu}^{2+}}{0,2 \text{ dm}^3} = 0,36 \text{ M}$$

Seguim el mateix procediment per als ions hidrogen:

$$5400 \text{ C} \cdot \frac{1 \text{ mol e}^{-}}{96\,500 \text{ C}} \cdot \frac{1 \text{ mol H}^{+}}{1 \text{ mol e}^{-}} = 0,056 \text{ mol H}^{+}$$

$$0,3 \text{ dm}^3 \text{ HCl} \cdot \frac{0,2 \text{ mol HCl}}{1 \text{ dm}^3 \text{ HCl}} \cdot \frac{1 \text{ mol H}^{+}}{1 \text{ mol HCl}} = 0,06 \text{ mol H}^{+}$$

$$0,06 \text{ mol H}^{+} - 0,056 \text{ mol H}^{+} = 4 \cdot 10^{-3} \text{ mol H}^{+}$$

$$[\text{H}^{+}] = \frac{4 \cdot 10^{-3} \text{ mol H}^{+}}{0,3 \text{ dm}^3} = 0,013 \text{ M}$$

b) Determina la variació de pH produïda a la segona cel·la.

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

$$\text{pH}_{\text{inicial}} = -\log 0,2 = 0,698$$

$$\text{pH}_{\text{final}} = -\log 0,013 = 1,886$$

$$\Delta \text{pH} = 1,886 - 0,698 = 1,188$$

3. Una cel·la electrolítica conté una dissolució concentrada de clorur de potassi. Quan s'hi fa passar un corrent elèctric de 3 kA durant 1 h, a l'ànode s'obté clor i al càtode, hidrogen i ions hidròxid provinents de la reducció de l'aigua.

Calcula les masses d'hidròxid de potassi i de clor obtingudes.

Apliquem la fórmula següent:

$$Q = I \cdot t = 3000 \text{ A} \cdot 3600 \text{ s} = 1,08 \cdot 10^7 \text{ C}$$

$$1,08 \cdot 10^7 \text{ C} \cdot \frac{1 \text{ mol e}^{-}}{96\,500 \text{ C}} = 111,92 \text{ mol e}^{-}$$

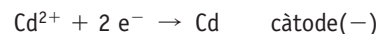
$$111,92 \text{ mol e}^{-} \cdot \frac{1 \text{ mol Cl}_2}{2 \text{ mol e}^{-}} \cdot \frac{71 \text{ g Cl}_2}{1 \text{ mol Cl}_2} = 3973,16 \text{ g Cl}_2$$

$$111,92 \text{ mol e}^{-} \cdot \frac{1 \text{ mol H}^{+}}{1 \text{ mol e}^{-}} \cdot \frac{1 \text{ mol OH}^{-}}{1 \text{ mol H}^{+}} \cdot$$

$$\cdot \frac{1 \text{ mol KOH}}{1 \text{ mol OH}^{-}} \cdot \frac{56 \text{ g KOH}}{1 \text{ mol KOH}} = 6267,52 \text{ g KOH}$$

4. Una cel·la electrolítica conté sulfat de cadmi.

a) Indica el nom i la polaritat de l'elèctrode en què es produirà la transformació dels ions cadmi.



b) Calcula el temps necessari perquè es dipositin 6 · 10²¹ ions cadmi si utilitzem un corrent elèctric de 2 A.

$$6 \cdot 10^{21} \text{ ions Cd}^{2+} \cdot \frac{1 \text{ mol Cd}^{2+}}{6,02 \cdot 10^{23} \text{ ions Cd}^{2+}} \cdot$$

$$\cdot \frac{2 \text{ mol e}^{-}}{1 \text{ mol Cd}^{2+}} \cdot \frac{96\,500 \text{ C}}{1 \text{ mol KOH}} = 1923,6 \text{ C}$$

Apliquem la fórmula:

$$Q = I \cdot t \rightarrow t = \frac{Q}{I} = \frac{1923,6 \text{ C}}{2 \text{ A}} = 961,8 \text{ s} = 16 \text{ min } 1,8 \text{ s}$$

5. Dues cel·les electrolítiques contenen dissolucions aquoses de nitrat de plata i d'àcid sulfúric, respectivament. Si hi fem passar la mateixa intensitat de corrent durant el mateix temps, obtenim a la primera 0,12 g de plata.

Calcula els mols d'hidrogen alliberats a la segona cel·la.

$$0,12 \text{ g Ag} \cdot \frac{1 \text{ mol Ag}}{107,9 \text{ g Ag}} \cdot \frac{1 \text{ mol e}^-}{1 \text{ mol Ag}} \cdot \frac{96500 \text{ C}}{1 \text{ mol e}^-} = 107,32 \text{ C}$$

$$107,32 \text{ C} \cdot \frac{1 \text{ mol e}^-}{96500 \text{ C}} \cdot \frac{2 \text{ mol H}_2}{1 \text{ mol e}^-} = 5,56 \cdot 10^{-4} \text{ mol H}_2$$

6. Dues cel·les electrolítiques connectades en sèrie contenen una dissolució de clorur de coure(II) i una de nitrat de plata, respectivament. En circular-hi el corrent elèctric, a la primera cel·la es dipositen $3 \cdot 10^{22}$ àtoms de coure. Determina la massa de plata dipositada a la segona cel·la.

$$3 \cdot 10^{22} \text{ àtoms Cu} \cdot \frac{1 \text{ mol Cu}}{6,02 \cdot 10^{23} \text{ àtoms Cu}} \cdot \frac{2 \text{ mol e}^-}{1 \text{ mol Cu}} = 0,0996 \text{ mol e}^-$$

$$0,0996 \text{ mol e}^- \cdot \frac{1 \text{ mol Ag}}{1 \text{ mol e}^-} \cdot \frac{107,9 \text{ g Ag}}{1 \text{ mol Ag}} = 10,75 \text{ g Ag}$$

7. En passar un corrent continu de 10 A d'intensitat per una cuba electrolítica que conté una dissolució d'una sal de níquel(II), s'obtenen 58 g de níquel metàl·lic al cap de 5 h i 20 min. Calcula, a partir d'aquestes dades, el nombre d'Avogadro.

Apliquem la fórmula següent:

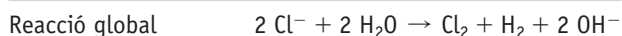
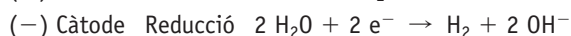
$$Q = I \cdot t = 10 \text{ A} \cdot 19200 \text{ s} = 192000 \text{ C}$$

$$58 \text{ g Ni} \cdot \frac{1 \text{ mol Ni}}{58,71 \text{ g Ni}} \cdot \frac{2 \text{ mol e}^-}{1 \text{ mol Ni}} = 1,976 \text{ mol e}^-$$

$$1 \text{ mol e}^- \cdot \frac{192000 \text{ C}}{1,976 \text{ mol e}^-} \cdot \frac{1 \text{ e}^-}{1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}} = 6,065 \cdot 10^{23} \text{ e}^-$$

8. En l'electròlisi del clorur de sodi en dissolució aquosa s'obté clor a l'ànode, i hidrogen i medi bàsic al càtode. Fem circular un corrent de 3 A durant 5 min per 100 mL d'una dissolució aquosa de clorur de sodi.

- a) Indica les equacions dels processos anòdic i catòdic i de la reacció global.



- b) Calcula el pH de la solució final suposant que el volum de la solució es manté constant.

Apliquem la fórmula següent:

$$Q = I \cdot t = 3 \text{ A} \cdot 300 \text{ s} = 900 \text{ C}$$

$$900 \text{ C} \cdot \frac{1 \text{ mol e}^-}{96500 \text{ C}} \cdot \frac{2 \text{ mol OH}^-}{2 \text{ mol e}^-} = 9,33 \cdot 10^{-3} \text{ mol OH}^-$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{9,33 \cdot 10^{-3} \text{ mol OH}^-}{0,1 \text{ dm}^3} = 0,093 \text{ M}$$

$$\text{pOH} = -\log[\text{OH}^-] = -\log 0,093 = 1,03$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 12,97$$

9. Indica si són certes o falses les afirmacions següents i justifica la resposta:

- a) Al càtode es produeix la reducció en l'electròlisi i l'oxidació en una pila.

Falsa, en el càtode sempre es produeix la reducció.

- b) Mitjançant l'electròlisi es produeixen reaccions redox no espontànies.

Certa, mitjançant el pas d'electricitat aconseguim que es produeixin reaccions redox no espontànies.

- c) A l'ànode sempre es produeix la reacció d'oxidació.

Certa.

- d) En una pila, en la qual una de les espècies implicades és l'ió clorur, el trobem al càtode.

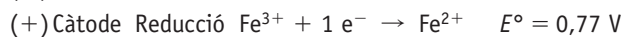
Falsa, depèn del potencial estàndard de reducció de l'altra espècie.

- e) Tots els elements amb potencial normal de reducció positiu són oxidats per l'ió hidrogen, H^+ .

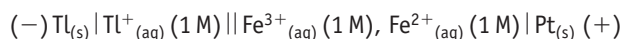
Falsa, és a l'inrevés.

10. Una pila té en una cel·la una vareta de platí submergida en una solució 1 M de Fe^{2+} i 1 M de Fe^{3+} . L'altra cel·la consisteix en un elèctrode de tal·li metàl·lic en una solució 1 M de Tl^+ .

- a) Escribeu les equacions de les reaccions que tenen lloc a l'ànode i al càtode, i la reacció global.



- b) Escribeu la notació de la pila i calculeu la FEM.

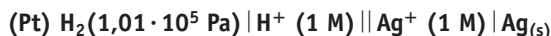


- c) Calcula el valor de la variació de l'energia lliure de Gibbs estàndard de la reacció.

$$\Delta G^\circ = -n F E^\circ = -1 \cdot 96500 \cdot 1,11 = -107115 \text{ J} = -107,12 \text{ kJ}$$

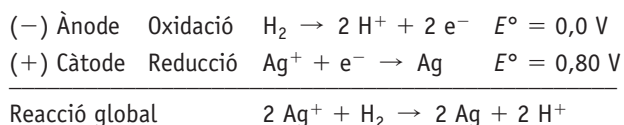
Dades: $E^\circ (\text{Tl}^+/\text{Tl}) = -0,34 \text{ V}$; $E^\circ (\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$

11. Una pila té la notació següent:



Indica:

a) La polaritat, el nom dels elèctrodes i les reaccions espontànies de cada elèctrode i de la pila.



b) El valor de la FEM de la pila.

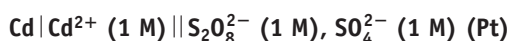
$$E^\circ_{\text{pila}} = E^\circ_{\text{càtode}} - E^\circ_{\text{ànode}} = 0,80 \text{ V} - 0 \text{ V} = 0,80 \text{ V}$$

c) El valor de la variació de l'energia lliure de Gibbs estàndard de la reacció.

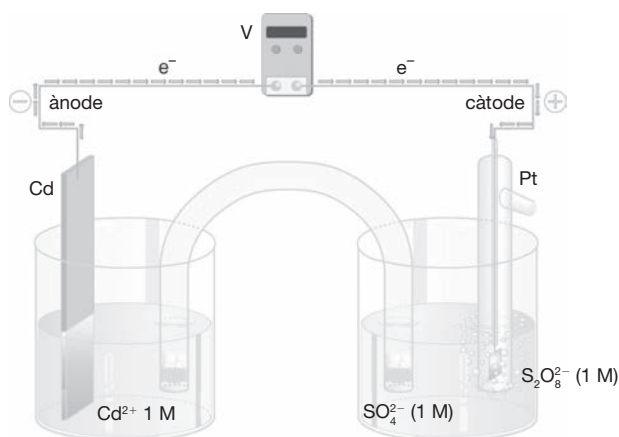
$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ = -2 \cdot 96\,500 \cdot 0,80 = -154\,400 \text{ J} = -154,4 \text{ kJ}$$

Dades: $E^\circ (\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80 \text{ V}$

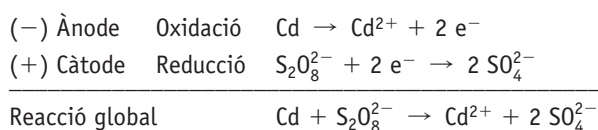
12. Per a una pila la notació de la qual és:



a) Dibuixa el muntatge que faries i indica el material i els reactius que empraries per construir la pila.



b) Calcula la força electromotriu de la pila.



$$E^\circ_{\text{pila}} = E^\circ_{\text{càtode}} - E^\circ_{\text{ànode}} > 0$$

$$E^\circ_{\text{pila}} = E^\circ (\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SO}_4^{2-}) - E^\circ (\text{Cd}/\text{Cd}^{2+})$$

$$E^\circ_{\text{pila}} = 2,01 \text{ V} - (-0,40 \text{ V}) = 2,41 \text{ V}$$

c) Calcula la disminució de massa de l'ànode quan la pila hagi subministrat un corrent de 0,05 A durant mitja hora.

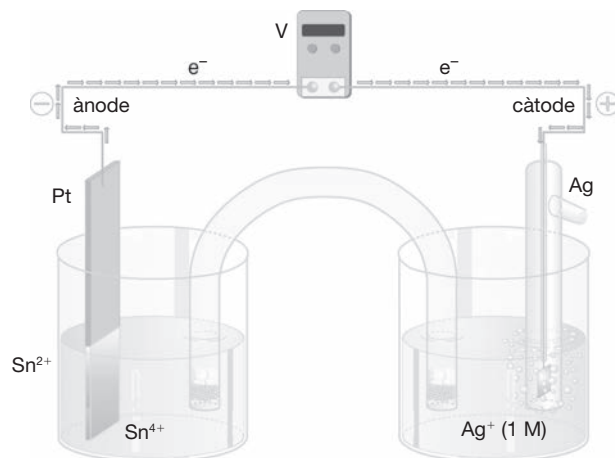
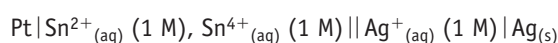
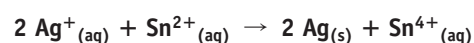
Apliquem la fórmula següent:

$$Q = I \cdot t = 0,05 \text{ A} \cdot 1800 \text{ s} = 90 \text{ C}$$

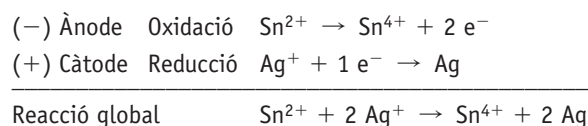
$$90 \text{ C} \cdot \frac{1 \text{ mol e}^-}{96\,500 \text{ C}} \cdot \frac{1 \text{ mol Cd}}{2 \text{ mol e}^-} \cdot \frac{112,4 \text{ g Cd}}{1 \text{ mol Cd}} = 0,05 \text{ g Cd}$$

Dades: $E^\circ (\text{Cd}/\text{Cd}^{2+}) = -0,40 \text{ V}$; $E^\circ (\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SO}_4^{2-}) = 2,01 \text{ V}$

13. a) Dissenya i escriu la notació d'una pila basada en la reacció següent:



b) Indica la polaritat dels elèctrodes i escriu les equacions de les semireaccions que tenen lloc al càtode i a l'ànode.



c) Calcula la FEM estàndard de la pila.

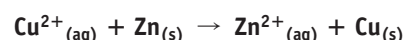
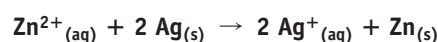
$$E^\circ_{\text{pila}} = E^\circ_{\text{càtode}} - E^\circ_{\text{ànode}} > 0$$

$$E^\circ_{\text{pila}} = E^\circ (\text{Ag}^+/\text{Ag}) - E^\circ (\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+})$$

$$E^\circ_{\text{pila}} = 0,80 \text{ V} - 0,15 \text{ V} = 0,65 \text{ V}$$

Dades: $E^\circ (\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) = 0,15 \text{ V}$; $E^\circ (\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80 \text{ V}$

14. Donades les reaccions següents:



- a) Justifica si es pot muntar una pila o no i calcula'n la FEM estàndard.

$$E_{\text{pila}}^{\circ} = E^{\circ}(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) - E^{\circ}(\text{Ag}^{+}/\text{Ag})$$

$$E_{\text{pila}}^{\circ} = -0,76 \text{ V} - 0,80 \text{ V} < 0 \text{ no funciona}$$

$$E_{\text{pila}}^{\circ} = E^{\circ}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - E^{\circ}(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$$

$$E_{\text{pila}}^{\circ} = 0,34 \text{ V} - (-0,76 \text{ V}) = 1,10 \text{ V}$$

- b) Fes un esquema del muntatge experimental de la pila i indica el material, els productes i les dissolucions que empraries.

Consulteu la figura 9.5 de la pàgina 176 del llibre de text.

Dades: $E^{\circ}(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$; $E^{\circ}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$;
 $E^{\circ}(\text{Ag}^{+}/\text{Ag}) = 0,80 \text{ V}$

15. Al laboratori, disposem de plata, iode, ferro i fluor. Segons els potencials estàndard de reducció, quins dels compostos següents podem preparar mitjançant una reacció redox espontània? Justifica les respostes.

a) AgI b) FeI₃ c) AgF

Dades: $E^{\circ}(\text{Ag}^{+}/\text{Ag}) = 0,80 \text{ V}$; $E^{\circ}(\text{I}_2/\text{I}^{-}) = 0,54 \text{ V}$;
 $E^{\circ}(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$; $E^{\circ}(\text{F}_2/\text{F}^{-}) = 2,87 \text{ V}$

Mitjançant una reacció redox espontània podem preparar el compost AgF. La resposta correcta és la c).

Perquè la pila funcioni, cal que es compleixi la condició següent:

$$E_{\text{pila}}^{\circ} = E_{\text{càtode}}^{\circ} - E_{\text{ànode}}^{\circ} > 0$$

$$E_{\text{pila}}^{\circ} = E^{\circ}(\text{I}_2/\text{I}^{-}) - E^{\circ}(\text{Ag}^{+}/\text{Ag}) = 0,54 \text{ V} - 0,80 \text{ V} < 0$$

$$E_{\text{pila}}^{\circ} = E^{\circ}(\text{I}_2/\text{I}^{-}) - E^{\circ}(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,54 \text{ V} - 0,77 \text{ V} < 0$$

$$E_{\text{pila}}^{\circ} = E^{\circ}(\text{F}_2/\text{F}^{-}) - E^{\circ}(\text{Ag}^{+}/\text{Ag}) = 2,87 \text{ V} - 0,80 \text{ V} = 2,07 \text{ V}$$

16. Justifica quines de les reaccions següents es produiran espontàniament en condicions estàndards:

a) $\text{Ag}_{(\text{s})} + \text{H}^{+}_{(\text{aq})} \rightarrow \text{Ag}^{+}_{(\text{aq})} + 1/2 \text{H}_{2(\text{g})}$

$$E_{\text{pila}}^{\circ} = E^{\circ}(\text{H}_2/\text{H}^{+}) - E^{\circ}(\text{Ag}^{+}/\text{Ag})$$

$$E_{\text{pila}}^{\circ} = 0 \text{ V} - 0,80 \text{ V} = -0,80 \text{ V} \quad \text{No funciona}$$

b) $\text{Ag}^{+}_{(\text{aq})} + \text{I}^{-}_{(\text{aq})} \rightarrow \text{Ag}_{(\text{s})} + 1/2 \text{I}_{2(\text{aq})}$

$$E_{\text{pila}}^{\circ} = E^{\circ}(\text{Ag}^{+}/\text{Ag}) - E^{\circ}(\text{I}_2/\text{I}^{-}) = 0,80 \text{ V} - 0,54 \text{ V} = 0,26 \text{ V}$$

c) $\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})} + \text{I}^{-}_{(\text{aq})} \rightarrow \text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})} + 1/2 \text{I}_{2(\text{aq})}$

$$E_{\text{pila}}^{\circ} = E^{\circ}(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) - E^{\circ}(\text{I}_2/\text{I}^{-}) = 0,77 \text{ V} - 0,54 \text{ V} = 0,23 \text{ V}$$

Dades: $E^{\circ}(\text{Ag}^{+}/\text{Ag}) = 0,80 \text{ V}$; $E^{\circ}(\text{I}_2/\text{I}^{-}) = 0,54 \text{ V}$;
 $E^{\circ}(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$

17. L'ió peroxodisulfat és un oxidant enèrgic. Volem oxidar l'ió fluorur a fluor i l'ió manganès(II) a permanganat.

Serà capaç l'ió peroxodisulfat de provocar aquestes oxidacions en condicions estàndard? Justifica la resposta.

Dades: $E^{\circ}(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SO}_4^{2-}) = 2,01 \text{ V}$;
 $E^{\circ}(\text{MnO}_4^{-}/\text{Mn}^{2+}) = 1,51 \text{ V}$; $E^{\circ}(\text{F}_2/\text{F}^{-}) = 2,87 \text{ V}$

Perquè es produeixin les oxidacions cal que es compleixi la condició següent:

$$E_{\text{pila}}^{\circ} = E_{\text{càtode}}^{\circ} - E_{\text{ànode}}^{\circ} > 0$$

$$E_{\text{pila}}^{\circ} = E^{\circ}(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SO}_4^{2-}) - E^{\circ}(\text{MnO}_4^{-}/\text{Mn}^{2+})$$

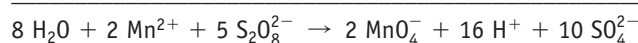
$$E_{\text{pila}}^{\circ} = 2,01 \text{ V} - 1,51 \text{ V} = 0,50 \text{ V}$$

$$E_{\text{pila}}^{\circ} = E^{\circ}(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SO}_4^{2-}) - E^{\circ}(\text{F}_2/\text{F}^{-})$$

$$E_{\text{pila}}^{\circ} = 2,01 \text{ V} - 2,87 \text{ V} < 0 \quad \text{No funciona}$$

(-) Ànode Oxidació
 $(4 \text{H}_2\text{O} + \text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{MnO}_4^{-} + 8 \text{H}^{+} + 5 \text{e}^{-}) \cdot 2$

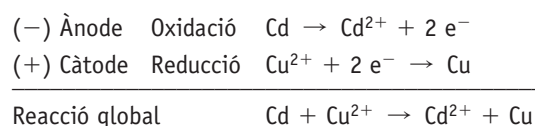
(+) Càtode Reducció $(\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2 \text{e}^{-} \rightarrow 2 \text{SO}_4^{2-}) \cdot 5$



18. Sabent que:

$E^{\circ}(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}) = -0,40 \text{ V}$ i $E^{\circ}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$

- a) Calcula el potencial de la pila, indica'n el càtode i l'ànode i el sentit en què es mouen els electrons pel circuit exterior.



$$E_{\text{pila}}^{\circ} = E_{\text{càtode}}^{\circ} - E_{\text{ànode}}^{\circ} > 0$$

$$E_{\text{pila}}^{\circ} = E^{\circ}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - E^{\circ}(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd})$$

$$E_{\text{pila}}^{\circ} = 0,34 \text{ V} - (-0,40 \text{ V}) = 0,74 \text{ V}$$

- b) Justifica quin dels dos cations és més oxidant.

El Cu^{2+} és més oxidant, perquè el seu potencial normal de reducció és més gran.

- c) Si aquesta pila produeix un corrent de 4,6 mA, calcula el temps que durarà si el metall de l'ànode pesa 2 g.

$$2 \text{ g Cd} \cdot \frac{1 \text{ mol Cd}}{112,4 \text{ g Cd}} \cdot \frac{2 \text{ mol e}^{-}}{1 \text{ mol Cd}} \cdot \frac{96500 \text{ C}}{1 \text{ mol e}^{-}} =$$

$$= 3434,16 \text{ C}$$

Apliquem la fórmula:

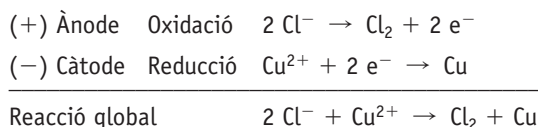
$$Q = I \cdot t \rightarrow t = \frac{Q}{I} = \frac{3434,16 \text{ C}}{4,6 \cdot 10^{-3} \text{ A}} =$$

$$= 746556,5 \text{ s} = 207,4 \text{ h}$$

19. En electrolitzar una dissolució de clorur de coure(II) s'obté clor i coure.

S'electrolitzen 500 mL d'una dissolució de clorur de coure(II) 0,1 M emprant un corrent de 5 A durant 30 min.

a) Escriu les reaccions que tenen lloc als elèctrodes.



b) Calcula la massa de coure i el volum de clor mesurat a 27 °C i 1 atm.

Apliquem la fórmula següent:

$$Q = I \cdot t = 5 \text{ A} \cdot 1800 \text{ s} = 9000 \text{ C}$$

Per estequiometria:

$$9000 \text{ C} \cdot \frac{1 \text{ mol e}^-}{96500 \text{ C}} \cdot \frac{1 \text{ mol Cu}}{2 \text{ mol e}^-} \cdot \frac{63,5 \text{ g Cu}}{1 \text{ mol Cu}} = 2,96 \text{ g Cu}$$

$$9000 \text{ C} \cdot \frac{1 \text{ mol e}^-}{96500 \text{ C}} \cdot \frac{1 \text{ mol Cl}_2}{2 \text{ mol e}^-} = 0,047 \text{ mol Cl}_2$$

Apliquem l'equació dels gasos ideals:

$$pV = nRT \rightarrow V = \frac{nRT}{p}$$

$$V = \frac{0,047 \text{ mol} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L}/(\text{K} \cdot \text{mol}) \cdot 300 \text{ K}}{1 \text{ atm}} = 1,16 \text{ L}$$

c) Calcula la concentració en mol/L de la dissolució de coure(II) en acabar el procés d'electròlisi.

Per estequiometria, calculem els mols d'ió Cu^{2+} inicials:

$$0,5 \text{ dm}^3 \text{ CuCl}_2 \cdot \frac{0,1 \text{ mol CuCl}_2}{1 \text{ dm}^3 \text{ CuCl}_2} \cdot \frac{1 \text{ mol Cu}^{2+}}{1 \text{ mol CuCl}_2} = 0,05 \text{ mol Cu}^{2+}$$

Calculem el nombre de mols d'ió Cu^{2+} que reaccionen:

$$9000 \text{ C} \cdot \frac{1 \text{ mol e}^-}{96500 \text{ C}} \cdot \frac{1 \text{ mol Cu}^{2+}}{2 \text{ mol e}^-} = 0,047 \text{ mol Cu}^{2+}$$

Ara ja podem calcular els mols d'ió Cu^{2+} finals:

$$0,05 \text{ mol Cu}^{2+} - 0,047 \text{ mol Cu}^{2+} = 0,003 \text{ mol Cu}^{2+}$$

I la concentració corresponent:

$$[\text{Cu}^{2+}] = \frac{0,003 \text{ mol Cu}^{2+}}{0,5 \text{ dm}^3} = 0,006 \text{ M}$$

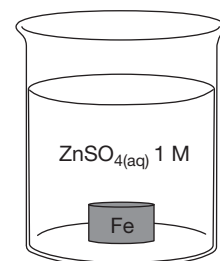


Figura A

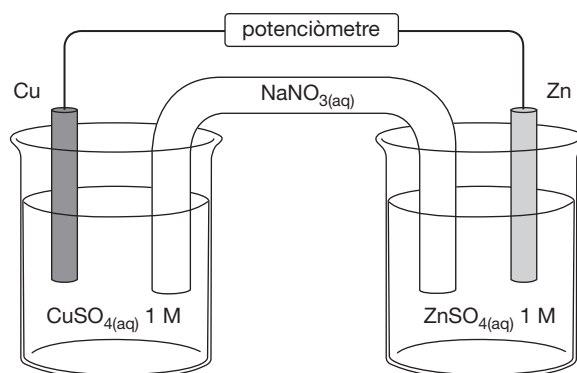


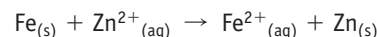
Figura B

Dades:

Parell redox	$\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}$	$\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}$	$\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}$
E° (V), a 25 °C	-0,76	-0,44	0,34

a) En l'experiència de la figura A, introduïm una peça de ferro en una solució aquosa de ZnSO_4 . La peça de ferro quedarà recoberta d'una capa de zinc sòlid?

Si això succeís, voldria dir que la reacció de formació de zinc sòlid a partir d'una solució de Zn^{2+} seria espontània en presència de $\text{Fe}_{(s)}$:



Raonament 1:

Per saber si la reacció redox és espontània cal calcular la força electromotriu de la pila en què tingués lloc aquesta reacció en condicions estàndards (E°). Tenim:

$$E^\circ > 0 \rightarrow \text{reacció redox espontània}$$

$$(\text{opcional: espontani} \rightarrow \Delta G < 0)$$

Calculem el valor de E° .

El càtode és Zn^{2+}/Zn (reducció) i l'ànode és el Fe^{2+}/Fe (oxidació).

$$E^\circ = E^\circ_{\text{càtode}} - E^\circ_{\text{ànode}} = E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) - E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe})$$

$$E^\circ = (-0,76) - (-0,44) = -0,32 \text{ V} < 0$$

$E^\circ < 0$ Reacció no espontània. El ferro no es recobreix de zinc sòlid.

Prepara la selectivitat

1. [Curs 11-12] Amb l'ajut de les figures (fig. 9.22), que representen experiències dutes a terme al laboratori, contesteu les qüestions següents i justifiqueu les respostes. (Experiències realitzades al laboratori, a 25 °C.)

Raonament 2:

També es pot raonar indicant que el potencial de reducció del parell que es redueix (Zn^{2+}/Zn , càtode) hauria de ser més gran que el que s'oxida (Fe^{2+}/Fe , ànode) perquè la reacció sigui espontània.

Tenim: $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) < E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe})$ ó $E^\circ_{\text{càtode}} < E^\circ_{\text{ànode}}$

Reacció no espontània. El ferro no es recobreix de zinc sòlid.

b) En l'experiència de la figura B, es connecten les solucions aquoses de CuSO_4 i ZnSO_4 amb un pont salí de NaNO_3 . Què marcarà el potenciòmetre? Cap a on es mouran els ions Na^+ i NO_3^- ?

Hem de buscar quin parell redox fa de càtode i quin fa d'ànode. Entre el Cu i el Zn, el que tingui el potencial de reducció més alt fa de càtode: $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) > E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$

Cu^{2+}/Cu Càtode

Zn^{2+}/Zn Ànode

- També és correcte si indiquen que la pila ha de donar una força electromotriu positiva (E°), i fan càlculs per deduir que el parell Cu^{2+}/Cu ha de ser el càtode.

La força electromotriu (FEM) d'aquesta pila és:

$$E^\circ = E^\circ_{\text{càtode}} - E^\circ_{\text{ànode}} = E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$$

$$E^\circ = (0,34) - (-0,76) = 1,10 \text{ V}$$

El potenciòmetre marcarà: 1,10 V

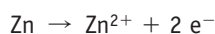
- Si no indiquen les unitats (o són errònies) es penalitzarà 0,2 p.

Els ions Na^+ del pont salí aniran cap la cel·la on disminueixi la concentració d'ions positius. En el càtode reaccionen ions Cu^{2+} (ions positius) per donar $\text{Cu}_{(s)}$:



Els ions Na^+ aniran cap a la cel·la on hi ha el parell Cu^{2+}/Cu (càtode) per compensar el descens de càrrega positiva de la semireacció de reducció.

Els ions NO_3^- del pont salí aniran cap la cel·la on augmenti la concentració d'ions positius. En l'ànode reacciona el $\text{Zn}_{(s)}$ per donar Zn^{2+} (ions positius):



Els ions NO_3^- aniran cap a la cel·la on hi ha el parell Zn^{2+}/Zn (ànode) per compensar l'augment de càrrega positiva de la semireacció d'oxidació.

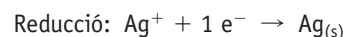
2. [Curs 09-10] A partir de solucions de Zn^{2+} 1,0 M i Ag^+ 1,0 M, i emprant una solució de KNO_3 2,0 M com a pont salí, es construeix al laboratori la pila següent, a una temperatura de 25 °C:



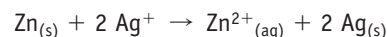
a) Escriu les equacions de les semireaccions d'oxidació i reducció, i l'equació de la reacció iònica global de la pila. Calculeu-ne la força electromotriu (FEM).

La notació de la pila ens indica que el primer elèctrode (Zn) fa d'ànode (oxidació) i que el segon (Ag) fa de càtode (reducció).

Les semireaccions seran:



La reacció iònica global de la pila la trobarem sumant les dues semireaccions, havent doblat prèviament la de reducció per ajustar el nombre d'electrons intercanviats en el procés redox:



La força electromotriu (E°):

$$E^\circ = E^\circ_{\text{càtode}} - E^\circ_{\text{ànode}}$$

$$E^\circ = (+0,80) - (-0,76)$$

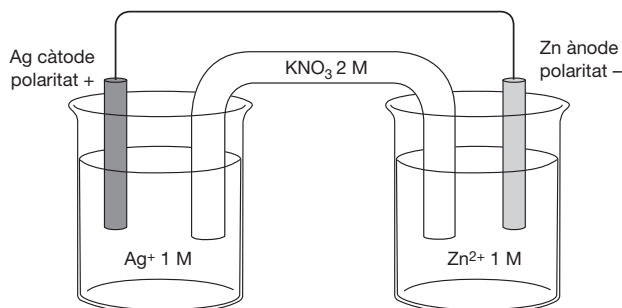
$$E^\circ = 1,56 \text{ V}$$

b) Dibuixeu un esquema de la pila. Indiqueu-hi la polaritat i el nom de cada elèctrode i assenyalau en quin sentit es mouen els ions del pont salí.

Dades: Parell redox Zn^{2+}/Zn Ag^+/Ag

$$E^\circ (\text{V}), \text{ a } 25^\circ \text{C } -0,76 + 0,80$$

Parell redox	Zn^{2+}/Zn	Ag^+/Ag
$E^\circ (\text{V}), \text{ a } 25^\circ \text{C}$	-0,76	+0,80



Esquema de la pila: dues cel·les, elèctrodes i solucions i pont salí

Ag (càtode) polaritzat positiva (+)

Zn (ànode) polaritzat negativa (-)

Els ions K^+ del pont salí es mouran cap al càtode per compensar la càrrega positiva que reacciona, mentre que els ions NO_3^- es mouran cap a l'ànode per compensar la càrrega positiva que es genera. (No cal que indiquin el raonament.)

3. [Curs 09-10] Al laboratori disposem d'una solució aquosa de Zn^{2+} 1,0 M, d'una solució aquosa de Cu^{2+} 1,0 M i de ferro i alumini sòlids.

Dades: Considereu que les reaccions es produeixen a 25 °C.

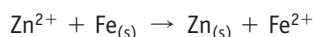
$$F = 9,65 \cdot 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Temperatura = = 25 °C	Cu ²⁺ / Cu	Fe ²⁺ / Fe	Zn ²⁺ / Zn	Al ³⁺ / Al
E° (V)	+0,34	-0,44	-0,76	-1,68

a) Quina reacció faríeu per obtenir zinc sòlid? Justifiqueu la resposta.

Per obtenir Zn sòlid cal fer reaccionar la solució de Zn²⁺ amb Fe o Al sòlids.

Reaccions possibles:



Cal saber el signe de E°.

$$\text{Si } E^{\circ} > 0 \Rightarrow +\Delta G < 0 \text{ (reacció espontània)}$$

Possibilitat 1: calcular els valor de E° per a les dues reaccions.

Per a la primera reacció:

$$E^{\circ} = E^{\circ}_{\text{càtode}} - E^{\circ}_{\text{ànode}}$$

$$E^{\circ}(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) - E^{\circ}(\text{Al}^{3+}/\text{Al})$$

$$E^{\circ} = (-0,76) - (-1,68) = 0,92 \text{ V} > 0$$

Si calculem el valor de E° per a la segona reacció (amb Fe), trobem E° < 0.

Cal afegir alumini sòlid.

Possibilitat 2: perquè E° sigui positiu, cal que l'espècie que es redueix (Zn) tingui un potencial més alt que la que s'oxida (Fe o Al). Això succeeix amb l'alumini:

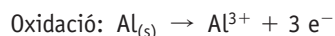
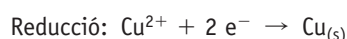
$$E^{\circ}(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) < E^{\circ}(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}) \Rightarrow \text{reacció no espontània}$$

$$E^{\circ}(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) > E^{\circ}(\text{Al}^{3+}/\text{Al}) \Rightarrow \text{reacció espontània}$$

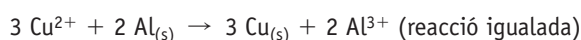
Cal afegir alumini sòlid.

b) Escriviu l'equació de la reacció entre la solució aquosa de Cu²⁺ i l'alumini sòlid i calculeu l'energia lliure estàndard d'aquesta reacció.

Semireaccions:



Cal multiplicar la primera equació per 3 i la segona per 2 per poder igualar els electrons que intervenen en el procés redox.



És correcte si igualen sense les semireaccions (per tempteig).

És correcta qualsevol altra equació igualada que sigui múltiple o submúltiple de l'anterior.

L'energia lliure es calcula amb l'expressió: $\Delta G^{\circ} = -n \cdot F \cdot E^{\circ}$

$$n = 6$$

$$E^{\circ} = E^{\circ}_{\text{càtode}} - E^{\circ}_{\text{ànode}}$$

$$\begin{aligned} E^{\circ}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - E^{\circ}(\text{Al}^{3+}/\text{Al}) &= E^{\circ} = \\ &= (+0,34) - (-1,68) = 2,02 \text{ V} \end{aligned}$$

$$\Delta G^{\circ} = -n \cdot F \cdot E^{\circ} = -6 \cdot 9,65 \cdot 10^4 \cdot 2,02$$

$$\Delta G^{\circ} = -1169580 \text{ J (o } -1169,58 \text{ kJ)}$$

4. [Curs 10-11] Quan es fabrica una reixa de ferro per col·locar-la a l'exterior d'un habitatge, es pinta freqüentment amb una capa de vermell de plom (mini) per evitar la corrosió del ferro.

Dades: Supposeu que la temperatura ambiental és de 298 K.

Parell redox	Zn ²⁺ / Zn	Ni ²⁺ / Ni	Fe ²⁺ / Fe	Ag ⁺ / Ag	O ₂ / H ₂ O
Potencial estàndard de reducció, a 298 K, E° (V)	-0,76	-0,24	0,36	0,80	1,23

a) Si comparem els metalls ferro, níquel, plata i zinc, indiqueu quins són susceptibles de ser corroïts per les condicions ambientals.

Si la reacció entre l'oxigen i el metall (corrosió) es produïu en una pila, el potencial de la cel·la seria:

$$E^{\circ} = E^{\circ}_{\text{càtode}} - E^{\circ}_{\text{ànode}} = E^{\circ}(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) - E^{\circ}(\text{M}^{n+}/\text{M})$$

Segons l'equació: $\Delta G^{\circ} = -n \cdot F \cdot E^{\circ}$, quan E° és positiu tenim una variació d'energia lliure negativa i el procés és espontani.

Per tant, tots els metalls donats (Zn, Ni, Fe i Ag) són susceptibles de ser corroïts, ja que el potencial estàndard de reducció de l'espècie que es redueix (O₂) és més gran que el de l'espècie que s'oxida (el metall).

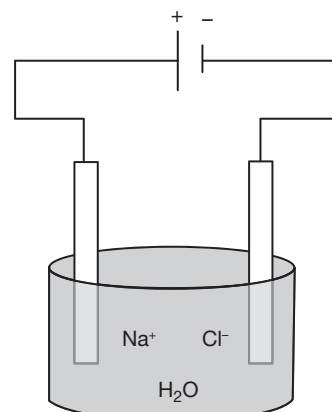
b) Quin d'aquests metalls té més facilitat per dur a terme un procés de corrosió? Justifiqueu les respostes.

El metall que tingui el potencial estàndard de reducció més petit és el que donarà un potencial de cel·la (E°) més gran i és el que tindrà més facilitat per dur a terme el procés de corrosió. Amb les dades de la taula, el Zn és el metall amb més facilitat per dur a terme el procés de corrosió.

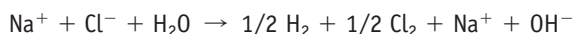
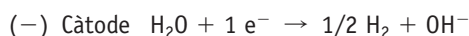
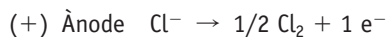
5. [Curs 09-10] El procés electrolític de producció de Cl₂ i NaOH a partir de l'aigua de mar (solució salina constituïda principalment de NaCl) es basa en el següent esquema (fig. 9.23) i semireaccions:

$$\text{Dades: } F = 9,65 \cdot 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{Massa atòmica relativa del clor} = 35,5$$



- a) Indica quina reacció té lloc a l'ànode i quina al càtode, i la polaritat d'aquests elèctrodes. Explica per què en aquest procés es forma NaOH.



En el procés es forma NaOH, ja que el potencial de reducció del sodi és més petit que el de l'hidrogen.

- b) Quina massa de $\text{Cl}_{2(g)}$ es produeix en la cel·la electrolítica si hi fem passar un corrent de 100 mA durant 1 hora?

$$Q = I \cdot t \quad Q = 0,1 \text{ A} \cdot 3600 \text{ s} = 360 \text{ C}$$

$$360 \text{ C} \cdot \frac{1 \text{ mol e}^-}{96500 \text{ C}} \cdot \frac{1/2 \text{ mol Cl}_2}{1 \text{ mol e}^-} \cdot \frac{71 \text{ g}}{1 \text{ mol Cl}_2} = 0,1324 \text{ g}$$

Quimitest

1. Quina de les reaccions següents no es produeix en condicions estàndards?

Dades: $E^\circ (\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$; $E^\circ (\text{Br}_2/\text{Br}^-) = 1,06 \text{ V}$;
 $E^\circ (\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1,51 \text{ V}$; $E^\circ (\text{F}_2/\text{F}^-) = 2,87 \text{ V}$;
 $E^\circ (\text{I}_2/\text{I}^-) = 0,54 \text{ V}$; $E^\circ (\text{NO}_3^-/\text{NO}_2) = 0,78 \text{ V}$;
 $E^\circ (\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,8 \text{ V}$; $E^\circ (\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,78 \text{ V}$

- a) $2 \text{FeBr}_2 + \text{Br}_2 \rightarrow 2 \text{FeBr}_3$
 b) $2 \text{KMnO}_4 + 10 \text{KF} + 8 \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 5 \text{F}_2 + 2 \text{MnSO}_4 + 6 \text{K}_2\text{SO}_4 + 8 \text{H}_2\text{O}$
 c) $2 \text{HI} + 2 \text{HNO}_3 \rightarrow \text{I}_2 + 2 \text{NO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$
 d) $2 \text{Ag} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Ag}_2\text{SO}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$

La resposta correcta és la b).

2. Quin és el valor de l'energia lliure de Gibbs a la pila següent?



Dades: $E^\circ (\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}) = -0,14 \text{ V}$; $E^\circ (\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = -0,13 \text{ V}$

- a) $-1,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
 b) $-2,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
 c) $-0,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
 d) $2,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

La resposta correcta és la a).

3. Una pila consta d'una semicel·la amb un elèctrode de zinc submergit en una dissolució 1 M de Zn^{2+} . L'altra semicel·la consisteix en un elèctrode de níquel submergit en una dissolució 1 M de Ni^{2+} . Quina de les afirmacions següents és correcta?

Dades: $E^\circ (\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$; $E^\circ (\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) = -0,25 \text{ V}$

- a) La concentració de Zn^{2+} disminueix a mesura que té lloc la reacció.
 b) El potencial estàndard de la pila és 1,01 V.
 c) La massa de l'elèctrode de Ni disminueix a mesura que té lloc la reacció.
 d) La concentració de Ni^{2+} disminueix a mesura que té lloc la reacció.

La resposta correcta és la d).

4. L'alumini es pot obtenir mitjançant l'electròlisi de Al_2O_3 . Quina és la càrrega necessària per obtenir 100 g d'alumini?

- a) $10,72 \cdot 10^5 \text{ C}$
 b) $5,12 \cdot 10^5 \text{ C}$
 c) $8,70 \cdot 10^6 \text{ C}$
 d) $9,16 \cdot 10^4 \text{ C}$

La resposta correcta és la a).

5. Indica quina de les afirmacions és incorrecta:

Dades: $E^\circ (\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}) = -2,34 \text{ V}$; $E^\circ (\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$;
 $E^\circ (\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,8 \text{ V}$; $E^\circ (\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}) = -0,40 \text{ V}$

- a) En una pila, el zinc fa de càtode, i el magnesi, d'ànode.
 b) La FEM d'una pila formada per cadmi i plata té el valor d'1,2 V.
 c) El cadmi davant del magnesi es comporta com un reductor.
 d) El magnesi és molt més reductor que el cadmi.

La resposta incorrecta és la c).

6. Tenint en compte els valors dels potencials normals de reducció, E° , els metalls de la llista següent que es dissoldran espontàniament en una dissolució aquosa de HCl 1 M són:

Dades: $E^\circ (\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44 \text{ V}$; $E^\circ (\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,8 \text{ V}$;
 $E^\circ (\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$; $E^\circ (\text{Al}^{3+}/\text{Al}) = -1,66 \text{ V}$;
 $E^\circ (\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$

- a) L'alumini, el coure i el zinc.
 b) El coure i la plata.
 c) El ferro, el zinc i el coure.
 d) El ferro, el zinc i l'alumini.

La resposta correcta és la b).

7. Què passa si posem una dissolució de sulfat de coure(II) en un recipient de zinc? I en un de plata?

Dades: $E^\circ (\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,8 \text{ V}$; $E^\circ (\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$;
 $E^\circ (\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$

- a) El recipient de plata es desfà.

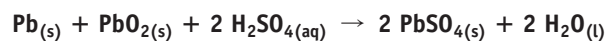


- b) El recipient de zinc es desfà.
c) El coure es redueix en el recipient de plata.
d) El zinc es redueix en contacte amb el sulfat de coure(II).

La resposta correcta és la b).

8. L'acumulador de plom és una cel·la electroquímica que serveix per posar en marxa el motor d'un cotxe. Un cop esgota-

da, pot ser recarregada fàcilment mitjançant un corrent elèctric. La reacció global del procés és:



Si es recarrega l'acumulador amb un corrent elèctric d'1,5 A durant 3 hores, la variació en la massa del plom és de:

- a) 16,2 g b) 17,4 g c) 23,2 g d) 25,3 g

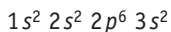
La resposta correcta és la b).



Unitat 10. Propietats periòdiques dels elements

Activitats

1. Un element pertany al grup 2 i al tercer període. Quina és la seva configuració electrònica?



2. L'urani torna a ser un element molt controvertit, perquè la crisi econòmica provocada per l'augment incontrolat del preu del petroli l'ha tornat a posar damunt la taula com a alternativa energètica a les centrals nuclears. Tenint en compte que el seu nombre atòmic és 92, on el situaries en la taula periòdica?

En el període 7 i dins el actínids.

3. [Curs 09-10] Amb l'ajut de la gràfica (fig. 10.9), en què es mostra l'energia d'ionització dels seixanta primers elements de la taula periòdica, responeu a les qüestions següents:

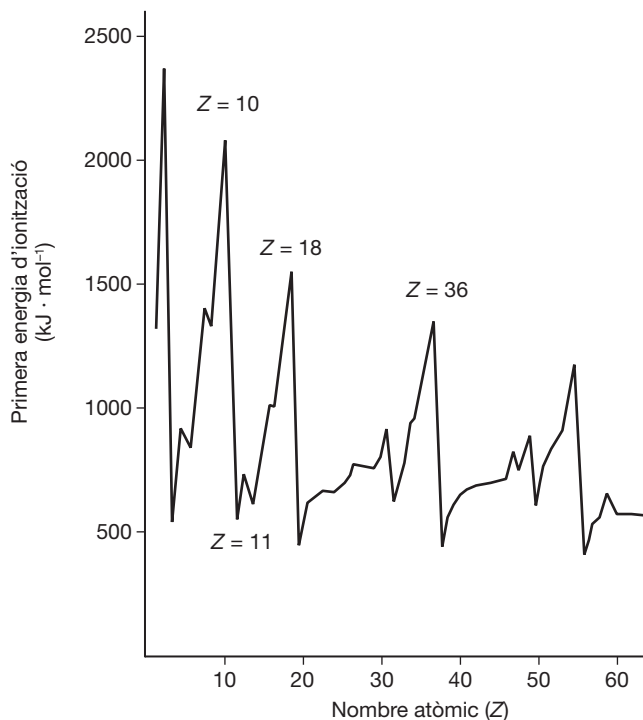
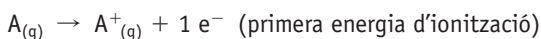


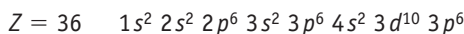
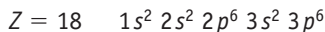
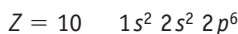
Fig. 10.9. Primera energia d'ionització en funció del nombre atòmic.

- a) Definiu el concepte d'energia d'ionització d'un element. Justifiqueu, a partir de l'estructura electrònica dels àtoms, per què la primera energia d'ionització és tan alta en els elements situats en els pics de la figura.

L'energia d'ionització és l'energia que cal subministrar a un element en estat gasós per arrencar-ne un electró:



Els elements situats als pics de la figura tenen aquestes configuracions electròniques:



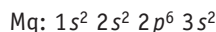
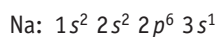
Observem que totes les configuracions acaben amb un orbital p ple, és a dir, 6 electrons (grup dels gasos nobles).

El fet de tenir el darrer orbital complet d'electrons fa que costi molt arrencar-ne un i, per tant, aquests elements tenen valors de la primera energia d'ionització molt alts, comparats amb els altres elements de la taula periòdica.

- b) Compareu l'energia d'ionització del sodi ($Z = 11$) amb la del magnesi ($Z = 12$) i justifiqueu-ne els valors segons les estructures electròniques d'aquests dos elements.

La primera energia d'ionització del magnesi és més alta que la del sodi, com s'observa a la figura; per tant, cal donar més energia al magnesi que al sodi per arrencar-ne un electró.

Si fem les configuracions electròniques dels dos elements:



Observem que els dos elements tenen l'electró més extern (electró que s'arrencarà) en l'orbital $3s$.

Raonament 1

Com que el radi atòmic del magnesi és més petit que el del sodi (els dos tenen els electrons més externs en la capa 3, però el magnesi té un protó i un electró més, i això en fa disminuir el radi), costarà més arrencar un electró de l'orbital $3s$ en el magnesi que no en el sodi.

Raonament 2

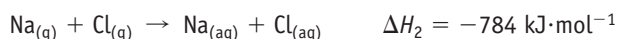
El magnesi té l'orbital $3s$ ple (complet amb els 2 electrons), mentre que el sodi no el té complet. Això farà que costi més arrencar l'electró al magnesi que al sodi, ja que el magnesi té una configuració electrònica més estable.

4. [Curs 10-11] El clorur de sodi és un compost molt present a les nostres vides, ja que és el component majoritari de la sal de cuina.

- a) Raoneu, a partir de les dades que teniu a continuació, si el procés de dissolució del clorur de sodi en aigua és un procés endotèrmic o exotèrmic. Quins noms reben les variacions d'entalpia ΔH_1 i ΔH_2 ?



Tenim les equacions següents:





Aplicant la llei de Hess, es pot trobar que si invertim la primera equació i li sumem la segona, obtenim l'equació de la reacció de dissolució del $\text{NaCl}_{(s)}$:



ΔH_3 entalpia de dissolució del NaCl

Per tant, la variació d'entalpia del procés de dissolució del clorur de sodi serà:

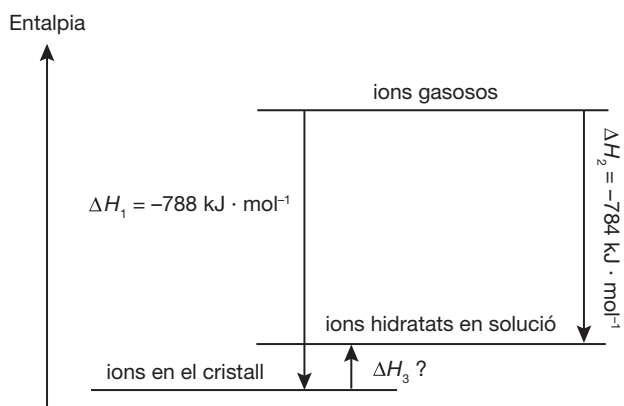
$$\Delta H_3 = (-\Delta H_1) + (\Delta H_2) = -(-788) + (-784)$$

$$\Delta H_3 = 4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

El procés de dissolució és un procés endotèrmic, ja que la variació d'entalpia és superior a zero.

ΔH_1 és l'entalpia reticular del clorur de sodi i ΔH_2 és la variació d'entalpia del procés d'hidratació dels ions sodi i clorur.

Una altra manera de visualitzar el càlcul de l'entalpia de dissolució seria amb el diagrama d'entalpies següent:



b) Expliqueu per què el procés de dissolució del clorur de sodi és espontani.

Perquè el procés de dissolució del clorur de sodi sigui espontani cal que la variació d'energia lliure del procés sigui negativa:

$$\Delta G < 0$$

A pressió i temperatura constants:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$$

Tot i que la variació d'entalpia del procés de dissolució del NaCl és positiva ($4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$), tenim una variació d'entropia positiva, ja que en el procés hi ha un augment important del desordre molecular. A temperatura ambient podem suposar que el terme $T \cdot \Delta S$ és superior al terme ΔH i, per tant, la variació d'energia és negativa (procés espontani).

5. Dels elements següents, quin és menys electronegatiu que el ferro: el sofre, el brom, el titani, el coure, el zinc, l'hidrogen o l'oxigen?

El titani, que és l'únic que és més a l'esquerra del ferro en la taula periòdica. Tots els altres són més a la dreta, i alguns més amunt, de la taula periòdica.

6. Les primeres energies d'ionització dels elements clor, carboni, sodi i rubidi són: 5,14 eV; 11,26 eV; 4,18 eV; 12,97 eV. Relaciona cada energia amb l'element que hi correspon.

Cl: 12,97 eV; C: 11,26 eV; Na: 5,14 eV; Rb: 4,18 eV. Es pot explicar perquè la més alta ha de ser la del clor (més a la dreta i més amunt) i la més baixa ha de ser la del rubidi. La del carboni ha de ser més alta que la del sodi perquè està situat més a la dreta.

7. L'obtenció d'energia elèctrica a partir de cel·les fotovoltaïques s'ha incrementat considerablement en els darrers anys. Malgrat que s'està investigant amb diversos materials per substituir-lo, el silici encara és l'element de referència amb el qual es fabriquen la majoria de les plaques fotovoltaïques. Quin dels elements següents té una afinitat electrònica més elevada que la del silici: l'alumini, el potassi, el bari o el sofre?

És el sofre, perquè és l'únic que és més a la dreta del silici en la taula periòdica.

8. Indica quin és l'error en l'afirmació següent: «El radi atòmic de l'argó és superior al del clor, però inferior al del criptó; en canvi, el caràcter oxidant del clor és superior al de l'argó».

El radi atòmic de l'argó és inferior al del clor perquè el clor és més a l'esquerra en la taula periòdica.

9. Dels elements següents, quin té un caràcter més metàl·lic i quin un de més no metàl·lic: Co, Pt, Ba, Cl, He, Ar i Cu?

Caràcter més metàl·lic: l'element de més a l'esquerra i més avall és el bari. Caràcter menys metàl·lic o més no metàl·lic: l'element més a la dreta i més amunt (excepte els gasos nobles) és el clor.

10. Qui oxidaria a qui en les parelles d'elements següents: S/Ca, Na/N, Fe/Cl, O/F?

S/Ca: el sofre oxida el calci.

Na/N: el nitrogen oxida el sodi.

Fe/Cl: el clor oxida el ferro.

O/F: el fluor oxida l'oxigen.

Activitats finals

1. Per als tancaments metàl·lics s'utilitza l'alumini per les seves propietats. L'alumini té un nombre atòmic de 13.

a) Escriu-ne la configuració electrònica.

$$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$$

b) Indica el període i el grup al qual pertany.

Període 3 i grup 13.

2. La configuració electrònica d'un element és $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$. Indica'n:

a) El nombre atòmic.

Nombre atòmic 15.

b) El període i el grup.

Període 3 i grup 15.



3. Associa les configuracions electròniques següents a la solució correcta:

a) $1s^2 2s^2 2p^6$

(5) Gas noble

b) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^2$

(2) Element de transició

c) $[\text{Xe}] 6s^1$

(3) Alcalí

d) $[\text{Kr}] 5s^2 4d^{10} 5p^5$

(6) Grup 17

e) $[\text{Xe}] 6s^2 4f^{14}$

(5) Gas noble

f) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$

(1) 3r període

Possibles solucions:

(1) 3r període

(2) Element de transició

(3) Alcalí

(4) Lantànid

(5) Gas noble

(6) Grup 17

4. Quines de les afirmacions següents són correctes?

a) La configuració electrònica de l'última capa d'un halogen és $ns^2 np^6$.

b) Un element de transició omple els orbitals p .

c) L'element de nombre atòmic 20 pertany al quart període.

d) La configuració electrònica externa d'un metall alcalí és ns^1 .

e) L'últim element conegut de la taula periòdica és del setè període.

Les respostes c), d) i e) són correctes.

5. Determina la configuració electrònica, el grup, el període i l'ió més estable dels elements de nombres atòmics 30, 35 i 38.

Nombre atòmic 30

Configuració electrònica: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10}$

Grup 12

Període 4

Ío més estable: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} (\text{Zn}^{2+})$

Nombre atòmic 35

Configuració electrònica: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^5$

Grup 17

Període 4

Ío més estable: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 (\text{Br}^-)$

Nombre atòmic 38

Configuració electrònica: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2$

Grup 2

Període 5

Ío més estable: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 (\text{Sr}^{2+})$

6. Només una de les afirmacions següents —referides a la primera energia d'ionització— és correcta. Indica quina.

a) El Na té més energia d'ionització que el Cs.

b) El F té menys energia d'ionització que el K.

c) El Na i el Li tenen la mateixa energia d'ionització.

d) El Se té una energia d'ionització més gran que el O.

e) L'element que té més energia d'ionització és el Cs.

L'única afirmació correcta és la a).

7. Quants kJ es necessiten per arrencar un electró a 1 250 àtoms de Fe?

Dades: $E_i(\text{Fe}) = 7,87 \text{ eV/àtom}$

$$1250 \text{ àtoms Fe} \cdot \frac{7,87 \text{ eV}}{1 \text{ àtom Fe}} \cdot \frac{1,602 \cdot 10^{-19} \text{ J}}{1 \text{ eV}} \cdot \frac{1 \text{ kJ}}{1000 \text{ J}} = 1,58 \cdot 10^{-18} \text{ kJ}$$

8. Com expliques el fet que la segona energia d'ionització del Mg és de 15,03 eV mentre que la del Li és de 75,62 eV?

Amb la segona energia d'ionització el magnesi passa a Mg^{2+} i aconsegueix una configuració electrònica estable; per això, l'energia és baixa. En canvi, la segona energia d'ionització del liti és alta, perquè passa a Li^{2+} , que no presenta una configuració electrònica estable.

9. Quanta energia, expressada en kJ, es desprèn quan tots els àtoms d'un mol de silici capten un electró?

Dades: $E_{af}(\text{Si}) = -1,24 \text{ eV/àtom}$

$$1 \text{ mol Si} \cdot \frac{6,02 \cdot 10^{23} \text{ àtom Si}}{1 \text{ mol Si}} \cdot \frac{1,24 \text{ eV}}{1 \text{ àtom Si}} \cdot \frac{1,602 \cdot 10^{-19} \text{ J}}{1 \text{ eV}} \cdot \frac{1 \text{ kJ}}{1000 \text{ J}} = 119,59 \text{ kJ/mol}$$

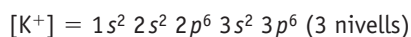
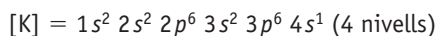
10. Ordena de menor a major l'electroafinitat dels elements següents: Ge, Si, Pb, C i Sn.

L'electroafinitat augmenta de baix a dalt en un grup; per tant: $\text{Pb} < \text{Sn} < \text{Ge} < \text{Si} < \text{C}$.



11. L'ió potassi és més gran, igual o més petit que l'àtom de potassi? Raona la resposta.

L'ió potassi és més petit que l'àtom de potassi, perquè té un nivell energètic menys:



12. Ordena els elements Ca, Sr, Ba i Be en ordre creixent de:

- a) Primera energia d'ionització.

La primera energia d'ionització augmenta de baix a dalt en un grup: Ba < Sr < Ca < Be.

- b) Volum atòmic.

El volum atòmic augmenta de dalt a baix en un grup: Be < Ca < Sr < Ba.

- c) Caràcter reductor.

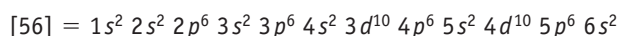
El caràcter reductor augmenta de dalt a baix en un grup: Be < Ca < Sr < Ba.

13. Ordena, en ordre creixent, els radis atòmics dels elements Si, Cl, S i P.

El radi atòmic augmenta de dreta a esquerra al llarg d'un període: Cl < S < P < Si.

14. Ordena els elements P, F, Fe, O, Mg i Rb, de menys a més electronegativitat.

L'electronegativitat augmenta d'esquerra a dreta al llarg d'un període, i de baix a dalt en un grup: Rb < Mg < Fe < P < O < F.



És del grup 2, alcalinoterris, i del període 6. La configuració electrònica acaba en $6s^2$.

15. Els nombres atòmics de quatre elements són 8, 16, 17, 52. Quines de les afirmacions següents són correctes?

- 1) L'element de nombre atòmic 8 és més electronegatiu que l'element de nombre atòmic 16.
- 2) El radi atòmic de l'element de nombre atòmic 16 és més gran que el radi de l'element de nombre atòmic 8, però més petit que el radi de l'element de nombre atòmic 52.
- 3) El primer potencial d'ionització de l'element de nombre atòmic 16 és més petit que el potencial de l'element de nombre atòmic 17.
- 4) L'electronegativitat de l'element de nombre atòmic 16 és més gran que l'electronegativitat de l'element de nombre atòmic 17.
- 5) Els elements de nombre atòmic 8, 16 i 52 pertanyen al mateix grup de la taula periòdica.

Indica el conjunt d'afirmacions correctes:

- a) 1, 2, 5
- b) 1, 3, 5

- c) 2, 3, 5

- d) 1, 2, 4, 5

- e) 1, 2, 3, 5

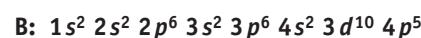
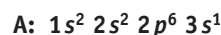
- f) 2, 4

L'única afirmació errònia és la 4; per tant, la resposta correcta és la e).

16. Quin dels elements següents és el més reductor: Cl, B, Mg o Rb? Per què?

El poder reductor augmenta de dalt a baix en un grup, i de dreta a esquerra en un període; per tant, l'element més reductor és el Rb, perquè és més a l'esquerra i més avall que els altres elements.

17. Un element A i un altre B tenen les configuracions electròniques següents:



Compara'n les propietats periòdiques. Justifica les respostes.

L'element A és a l'esquerra de la taula periòdica (metall alcalí) i l'element B és a la dreta (halogen); per tant:

- L'energia d'ionització, l'afinitat electrònica, l'electronegativitat i el caràcter oxidant de l'element A és inferior a l'element B.
- El caràcter metàl·lic i el poder reductor són més elevats en l'element A.
- El radi atòmic és difícil de determinar, ja que l'element A és més a l'esquerra i l'element B més avall de la taula periòdica. En realitat, A té un radi atòmic més gran que B.

18. Les espècies H, He⁺ i Li²⁺ són isoelectròniques (tenen el mateix nombre d'electrons). Quina tindrà:

- a) El radi més gran?

En el cas dels àtoms, el Li és el que té un radi més gran. En esdevenir cations, es produeix una contracció i es pot dir que tindran volums similars; però, teòricament, el H, com que té menys càrrega nuclear, és el que hauria de tenir un radi més gran.

- b) L'energia d'ionització més gran?

L'ió He⁺ és el que probablement tindrà una energia d'ionització més gran, ja que és un gas noble i el fet de passar a ió He⁺ ja és molt costós energèticament. També serà bastant costós energèticament passar de Li²⁺ a Li³⁺. L'energia d'ionització més petita, amb diferència, serà la del H.

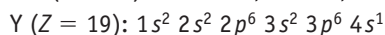
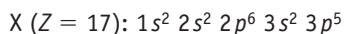
Justifica les respostes.

19. Dos elements X i Y tenen els nombres atòmics 17 i 19, respectivament.



a) Indica si tenen caràcter metàl·lic o no metàl·lic.

Configuracions electròniques:



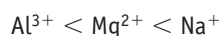
L'element de nombre atòmic 19 és un metall alcalí (caràcter metàl·lic) i el de nombre atòmic 17 és un halogen (caràcter no metàl·lic).

b) Compara'n les energies d'ionització i les afinitats electròniques.

L'element de nombre atòmic 17 és més a la dreta i més amunt en la taula periòdica; per tant, té més energia d'ionització i afinitat electrònica.

20. Ordena segons el volum atòmic les espècies Na^+ , Mg^{2+} i Al^{3+} . Justifica l'ordenació.

Els tres ions tenen la mateixa configuració electrònica, $1s^2 2s^2 2p^6$. Per tant, tenen menys volum els que tenen més protons al nucli, perquè atrauen més els electrons. Així, l'ordre creixent de volum és el següent:



21. En cuina la sal comuna es considera el saboritzant per excel·lència. A més, la seva alta temperatura de fusió permet utilitzar-la per a receptes com l'orada a la sal. Aquesta propietat és deguda a l'energia associada a la seva xarxa cristal·lina. Calculeu aquesta energia reticular.

Dades:

Entalpia de formació del clorur de sodi:

$$\Delta H_f^\circ = -411 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Entalpia de sublimació del sodi: $\Delta H_{\text{sub}}^\circ = 107,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

Entalpia de dissociació del clor: $\Delta H_{\text{dis}}^\circ = 121,3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

Primera energia d'ionització del sodi:

$$\Delta H_i^\circ = 493,7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Afinitat electrònica del clor: $\Delta H_{\text{af}}^\circ = -364,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

Segons el cicle de Born-Haber:

$$E_{\text{reticular}} = \Delta H_f^\circ - E_{\text{dis}} - E_{\text{sub}} - (E_i + A_e)$$

$$\begin{aligned} \text{Energia reticular} &= \text{Entalpia de formació} - \text{Energia} \\ &\text{de dissociació} - \text{Energia de sublimació} - \\ & - (\text{Energia d'ionització} + \text{Afinitat electrònica}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} E_{\text{reticular}} &= -411 - 121,3 - 107,5 - 493,7 + 364,5 = \\ &= -769 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

22. [Curs 10-11] El iodur de potassi és un compost iònic que es presenta en forma de cristalls incoloros. S'addiciona en petites quantitats a la sal de cuina per prevenir malalties de carència de iode que poden afectar la glàndula tiroide, i les seves dissolucions saturades s'empren, en medicina, com a expectorant i en el tractament de l'espótricosi, una infecció causada per fongs.

a) Definiu el concepte d'energia reticular d'un compost iònic. Justifiqueu la diferència entre l'energia reticular

del iodur de potassi i la del fluorur de potassi, a partir del model electrostàtic del sòlid iònic.

Dades:

Nombres atòmics (Z). Fluor: $Z = 9$; Iode: $Z = 53$

Energia reticular del iodur de potassi (KI):

$$\Delta H_{\text{ret}_1}^\circ = -631,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Energia reticular del fluorur de potassi (KF):

$$\Delta H_{\text{ret}_2}^\circ = -812,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Entalpia de formació del iodur de potassi:

$$\Delta H_f^\circ = -330,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Entalpia de sublimació del potassi:

$$\Delta H_{\text{sub}}^\circ = 87,9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Entalpia de sublimació del iode, $\text{I}_{2(s)}$:

$$\Delta H_{\text{sub}}^\circ = 43,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Entalpia de dissociació del iode, $\text{I}_{2(g)}$:

$$\Delta H_{\text{dis}}^\circ = 150,9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Primera energia

d'ionització del potassi:

$$\Delta H_i^\circ = 418,3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

L'energia reticular d'un compost iònic és l'energia emmagatzemada per la seva estructura tridimensional. Es calcula aplicant la llei de Hess al cicle de Born-Haber. Aquest cicle descompon la reacció directa de pas del compost iònic cap als seus elements ionitzats en tres etapes: la descomposició del compost iònic sòlid en els seus elements en estat gasós; la descomposició dels elements en estat gasós en els seus àtoms, i la ionització dels àtoms fins a donar els elements ionitzats.

Segons el cicle de Born-Haber:

$$E_{\text{reticular}} = \Delta H_f^\circ - E_{\text{atomització}} - E_{\text{sublimació}} - (E_i + A_e)$$

Energia reticular = Entalpia de formació - Energia d'atomització - (Energia d'ionització + Afinitat electrònica)

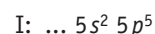
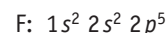
Energia reticular del iodur de potassi (KI):

$$\Delta H_{\text{ret}_1}^\circ = -631,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Energia reticular del fluorur de potassi (KF):

$$\Delta H_{\text{ret}_1}^\circ = -812,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

La diferència és deguda al fet que el fluor té una afinitat electrònica més elevada que el iode (l'afinitat electrònica augmenta cap amunt dins del grup).



Això influeix en l'energia reticular en aquest cas. A més, l'energia de sublimació i atomització del iode és més baixa que la del fluor.

b) Calculeu l'afinitat electrònica del iode.

Segons el cicle de Born-Haber per al iodur de potassi:

$$E_{\text{reticular}} = \Delta H_f^\circ - E_{\text{dis}} - E_{\text{sub}} - (E_i + A_e)$$



$$\begin{aligned} \text{Energia reticular} &= \text{Entalpia de formació} - \text{Energia de dissociació} - \text{Energies de sublimació} - \\ &- (\text{Energia d'ionització} + \text{Afinitat electrònica}) \\ &= -631,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = -330,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} - \\ &- 150,9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} - 87,9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} - 43,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} - \\ &- 418,3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} - \text{Afinitat electrònica} \\ \text{Afinitat electrònica} &= -399,3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

Prepara la selectivitat

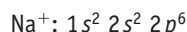
1. [Curs 09-10] El fluor (nombre atòmic 9) i el sodi (nombre atòmic 11) són dos elements que es troben en grups allunyats entre si a la taula periòdica (grups 17 i 1, respectivament).

a) Cal més energia per arrencar un electró d'un àtom de fluor gasós o d'un àtom de sodi gasós? Raoneu la resposta en funció de les seves estructures electròniques.

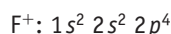
Segons les seves configuracions electròniques:



Com diu l'enunciat, el fluor pertany al grup 17 i el sodi al grup 1. La primera energia d'ionització augmenta cap a la dreta i cap amunt. Això és degut al fet que si el sodi perd el seu electró es queda amb una configuració electrònica estable:



En canvi, en el cas del fluor:

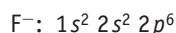
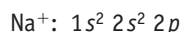


La configuració electrònica resultant no és estable.

Per tant, cal assignar al fluor una energia d'ionització (energia necessària per arrencar un electró) més elevada que al sodi.

b) Tot i que l'ió fluorur i l'ió sodi tenen el mateix nombre d'electrons, quin d'aquests dos ions té el radi més gran? Per què?

L'àtom de sodi és més gran que el de fluor, perquè l'àtom de sodi té 3 capes (3r període) i el de fluor dues (2n període). En el cas dels ions, els dos tenen 2 capes, perquè el sodi ha perdut la seva tercera capa:



Aleshores, el nombre de protons del nucli fa que l'ió sodi sigui més petit (augmenta l'atracció nuclear). Per tant, l'ió fluorur és més gran.

2. [Curs 10-11] Dos elements tenen les configuracions electròniques següents en l'estat fonamental: element X: $1s^2 2s^2 2p^2$; element Y: $1s^2 2s^2 2p^4$.

La primera energia d'ionització d'un dels elements és $1310 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, mentre que la de l'altre és $1090 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

a) Quin dels dos elements té un radi atòmic més gran?

Segons les seves configuracions electròniques:



Pertanyen al segon període: l'element X al grup 14 i el Y al grup 16. Com que el radi atòmic augmenta de la dreta a l'esquerra dins el mateix període, l'element X té un radi més gran que Y.

b) Assigneu els valors de la primera energia d'ionització a cadascun dels elements, X i Y.

La primera energia d'ionització augmenta cap a la dreta en el mateix període i, per tant, cal assignar:

$$E_i^Y = 1310 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$E_i^X = 1090 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

3. [Curs 09-10] La figura 10.23 mostra el radi atòmic dels quaranta-cinc primers elements de la taula periòdica:

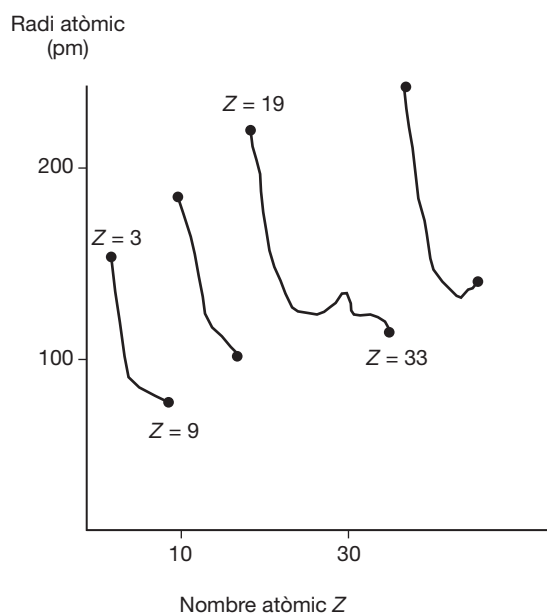
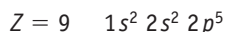
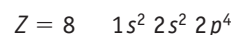
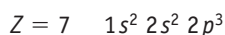
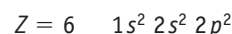
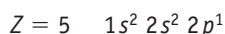
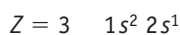


Fig. 10.23. Radi atòmic d'alguns elements en funció del nombre atòmic.

a) Justifiqueu, a partir de l'estructura electrònica dels àtoms, la variació del radi atòmic al llarg del segon període de la taula periòdica (nombres atòmics del 3 al 9).

La configuració electrònica dels elements del segon període és:



Tots tenen els electrons més externs a la capa 2 (orbital 2s o 2p).

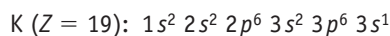
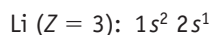
La càrrega nuclear augmenta en passar de $Z = 3$ a $Z = 9$ (cada vegada hi ha un protó més i un electró més), i això provoca una contracció del núvol electrònic.



Per tant, en el període disminueix el radi atòmic en passar de $Z = 3$ a $Z = 9$, com es veu a la figura.

b) Compareu el radi atòmic del liti ($Z = 3$) i el del potassi ($Z = 19$) i justifiqueu aquests valors a partir de l'estructura electrònica dels dos àtoms.

Les configuracions electròniques del liti i del potassi són:



Els dos elements estan situats en un mateix grup a la taula periòdica. Tenen l'electró més extern en l'orbital s , però el liti a la capa 2 i el potassi a la capa 3. Com més gran sigui la capa, el radi atòmic és més alt.

Per tant, com es veu a la figura, el radi del potassi és més gran que el del liti.

4. [Curs 10-11] El fluorur de liti, LiF, és un compost iònic que s'utilitza en òptica per la seva transparència a la llum ultraviolada. A partir del següent gràfic (fig. 10.24):

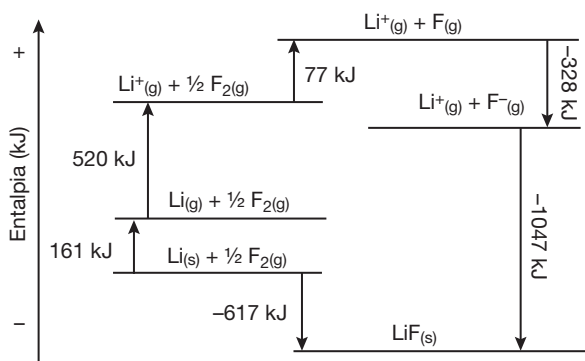
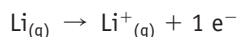


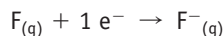
Fig. 10.24. Diagrama d'entalpies del fluorur de liti.

a) Indiqueu quin valor tenen l'energia d'ionització del liti i l'afinitat electrònica del fluor. Definiu el concepte d'energia reticular d'un sòlid iònic i indiqueu quin valor té per al fluorur de liti.

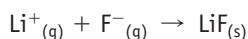
L'energia d'ionització del liti és $520 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, segons el diagrama d'entalpies, ja que correspon a la reacció:



L'afinitat electrònica del fluor és $-328 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, segons el diagrama d'entalpies, ja que correspon a la reacció:



L'energia reticular és la variació d'entalpia de la reacció de formació d'un mol d'un compost iònic sòlid a partir dels ions en estat gasós i en condicions estàndards.



A partir del diagrama d'entalpies del LiF es dedueix que:

$$\text{Energia reticular del LiF} = -1047 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

b) L'energia reticular del iodur de potassi (KI) serà més petita o més gran que la del fluorur de liti? Justifiqueu-ho a partir del model electrostàtic del sòlid iònic.

Dades: Liti: $Z = 3$; Fluor: $Z = 9$; Potassi: $Z = 19$;

Iode: $Z = 53$

Per comparar els valors de l'energia reticular del KI i del LiF cal tenir en compte que l'energia reticular dóna una idea de la força d'atracció entre els ions del compost iònic. Aquesta atracció depèn, segons el model electrostàtic del sòlid iònic (lleis de Coulomb), de la càrrega dels ions i de la distància que els separa:

$$F = \frac{k(q_1 \cdot q_2)}{r_2}$$

Com més alta sigui la càrrega dels ions i més petita la distància entre ells (ions més petits), hi haurà més atracció.

En els compostos KI i LiF les càrregues són les mateixes. Pel que fa a la mida, els ions K^+ i I^- són, tots dos, més grans que els ions Li^+ i F^- , i això fa que l'atracció entre els ions K^+ i I^- sigui més petita que entre els ions Li^+ i F^- . L'energia alliberada en la formació d'un mol del compost iònic KI serà més petita (en valor absolut) que en el compost iònic LiF, cosa que implica que l'energia reticular del KI serà més gran (tenint en compte el signe) que la del LiF.

5. [Curs 10-11] Per calcular l'energia reticular del clorur de sodi ($-787 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) cal conèixer les dades termodinàmiques que apareixen en la taula següent:

Magnituds termodinàmiques	Valor ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)
Entalpia de sublimació del $\text{Na}_{(s)}$	107
Primera energia d'ionització del Na	496
Entalpia de formació del $\text{Cl}_{(g)}$	122
Afinat electrònica del Cl	-349
Entalpia de formació del $\text{NaCl}_{(s)}$	-411

Taula 10.5. Dades termodinàmiques en condicions estàndards i a 298 K.

Dades: Nombres atòmics (Z): $Z(\text{Na}) = 11$; $Z(\text{Cl}) = 17$;

$Z(\text{K}) = 19$; $Z(\text{Br}) = 35$

a) Expliqueu la diferència que hi ha entre els conceptes energia d'ionització i afinitat electrònica d'un element, i entre els conceptes energia reticular i entalpia de formació d'un compost iònic.

La diferència entre l'energia d'ionització i l'afinitat electrònica és que en el primer cas es tracta de l'energia del procés d'arrencar un electró a un àtom gasós, i en el segon cas es tracta de l'energia del procés de captar un electró per part d'un àtom en estat gasós.

(opcional)

Energia d'ionització d'un element A:



Afinat electrònica d'un element A:



La diferència entre l'energia reticular i l'entalpia de formació és que en el primer cas es tracta de l'energia del procés per formar el compost a partir dels seus ions en estat gasós i en



el segon cas es tracta de l'energia per formar el compost a partir dels seus elements en la seva forma més estable en les condicions fixades.

(opcional)

Energia reticular d'un compost iònic AB:



Entalpia de formació d'un compost iònic AB:



- b) Expliqueu raonadament, a partir del model electrostàtic del sòlid iònic, si l'energia reticular del bromur de potassi serà més gran o més petita que la del clorur de sodi.**

Formulació: KBr

Per justificar els valors de l'energia reticular del KBr i del NaCl, cal tenir en compte que l'energia reticular dóna una idea de la força d'atracció entre els ions del compost iònic. Aquesta atracció depèn, segons el model electrostàtic del sòlid iònic (lleï de Coulomb), de la càrrega dels ions i de la distància que els separa:

$$F = \frac{k(q_1 \cdot q_2)}{r^2}$$

Com més alta sigui la càrrega dels ions i més petita la distància entre ells (ions més petits), hi haurà més atracció.

En el cas del KBr i del NaCl les càrregues són les mateixes. Pel que fa a la mida, el catió K^+ és més gran que el catió Na^+ , i l'anió Br^- és més gran que l'ió Cl^- (es pot deduir de la configuració electrònica dels àtoms). Això fa que l'atracció entre els ions K^+ i Br^- sigui més petita que en els ions Na^+ i Cl^- ; l'energia alliberada en la formació d'un mol del compost iònic KBr serà més petita (en valor absolut) que en el compost iònic NaCl.

Per tant, si tenim en compte el signe negatiu, el valor de l'energia reticular del KBr serà més gran que en el cas del NaCl:

$$\text{Energia reticular KBr} > -787 \text{ kJ}$$

$$\text{o } |\text{Energia reticular KBr}| < 787 \text{ kJ}$$

a) Potassi.

b) Fluor.

c) Carboni.

d) Liti.

La resposta correcta és la b).

- 3. L'electronegativitat del liti és 0,98. Quina és la del potassi?**

a) 0,82

b) 0,25

c) 1,05

d) 3,04

La resposta correcta és la a).

- 4. Dels elements següents, quin és el que té la segona energia d'ionització més baixa:**

a) Liti.

b) Sodi.

c) Alumini.

d) Calci.

La resposta correcta és la d).

- 5. El clorur de sodi forma una xarxa tridimensional iònica. En la construcció d'un model d'aquest compost, quin component seria més gran que l'altre?**

a) Els dos tenen les mateixes dimensions.

b) L'ió sodi.

c) L'àtom de sodi.

d) L'ió clorur.

La resposta correcta és la d).

- 6. Quin dels elements següents té l'energia d'ionització més petita?**

a) Ferro.

b) Crom.

c) Rubidi.

d) Or.

La resposta correcta és la c).

- 7. La paraula oxidant deriva d'oxigen. Existeix algun element de la taula periòdica més oxidant que l'oxigen?**

a) Sí, el fluor.

b) Sí, l'heli.

Quimitest

- 1. A quin grup pertany l'element de nombre atòmic 10 que va fer molt coneguts uns llums fluorescents vermells i que té de nombre atòmic 10?**

a) 8

b) 10

c) 18

d) 2

La resposta correcta és la c).

- 2. Dels elements següents, quin té la primera energia d'ionització més alta: potassi, fluor, carboni i liti?**

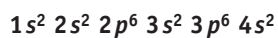


c) Sí, el clor.

d) No.

La resposta correcta és la a).

8. La configuració electrònica d'un element és:



Quina de les afirmacions següents és correcta?

a) És un element molt electronegatiu.

b) Té una primera energia d'ionització més alta que la segona.

c) El seu radi és més gran que el de l'element que té una configuració electrònica $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$.

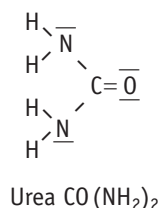
d) El seu caràcter metàl·lic és més gran que el del sodi.

La resposta correcta és la c).

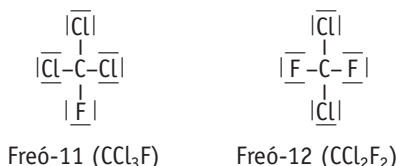
Unitat 11. Quantificació de l'energia. Anàlisi espectroscòpica. Enllaç químic

Activitats

1. En alguns adobs, la urea, $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, és el component que aporta el nitrogen. Quina és la seva estructura de Lewis?



2. El freó-11 (CCl_3F) i el freó-12 (CCl_2F_2) eren propel·lents d'aerosols, utilitzats en laques, desodorants, colònies, etc. Són compostos que incideixen en la destrucció de la capa d'ozó. Per sort, pràcticament han deixat d'utilitzar-se, perquè han estat prohibits, i s'han anat substituint per altres propel·lents que no destrueixen la capa d'ozó. Dibuixa les estructures de Lewis del freó-11 i del freó-12.



3. L'OMS aconsella no consumir més de 6 grams de sal al dia, que equivalen a uns 50 grams de permil salat. El 2008, un grup de científics catalans de l'Institut de Recerca i Tecnologia Alimentàries (IRTA) van descobrir una modificació tècnica per tal d'aconseguir pernills salats amb la meitat de la proporció de sal, conservant-ne el gust. Dibuixa l'estructura de Lewis de la sal (clorur de sodi).



Clorur de sodi (compost iònic)

4. Un dels verins més utilitzats al llarg de la història és l'àcid cianhídric. Per exemple, es va utilitzar a les cambres de gas durant la Segona Guerra Mundial. S'obté de la reacció entre el cianur de sodi i l'àcid sulfúric.

a) Quin és el seu angle d'enllaç.



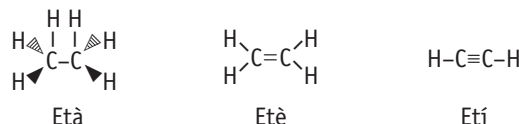
Àcid cianhídric HCN

b) I la seva geometria?

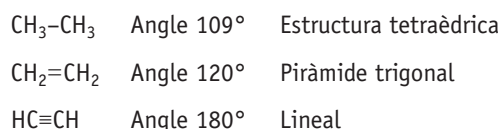
Té geometria lineal i l'angle d'enllaç és de 180° .

5. Una manera de classificar els hidrocarburs és dividir-los en alcans, alquens i alquins segons que tinguin tots els enllaços simples, o algun enllaç doble o triple. Comparant l'età, l'etè o etilè, i l'etí o acetilè:

a) Quins són els seus angles d'enllaç.



b) I les formes de cada molècula?



6. Quina és la geometria dels compostos BeF_2 i PCl_5 ? Digueu també si tindran moment dipolar i raona-ho.

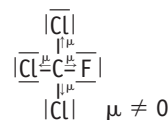
El BeF_2 és lineal. L'electronegativitat dels dos fluors és igual i de sentit contrari, cosa que fa que la molècula tingui moment dipolar nul. El BeF_2 és una molècula apolar.

El PCl_5 és una bipiràmide trigonal, com la del pentabromur de fòsfor dibuixada al llibre. El clor és fortament electronegatiu. Cada clor genera amb el fòsfor un moment dipolar. El moment dipolar total dels tres clor coplanars equatorials s'anul·la per geometria de forces, i alhora també s'anul·len entre si els dos moments dipolars dels clors dels vèrtexs piramidals, ja que són iguals i de sentit contrari. El PCl_5 és una molècula apolar.

7. El freó-11 (fluorotriclorometà) havia tingut molta acceptació com a propel·lent d'aerosols, però la seva contribució a la destrucció de la capa d'ozó l'ha fet pràcticament desaparèixer. Sabries dir si els enllaços que forma són polars? I la molècula?

Els enllaços $\text{C}-\text{Cl}$ i $\text{C}-\text{F}$ són polars, perquè existeix diferència d'electronegativitat entre els àtoms (el fluor i el clor són més electronegatius que el carboni).

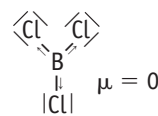
La molècula també és polar, ja que no s'anul·len les polaritats de l'enllaç, tal com podeu observar a la figura següent:



En el freó-11 els moments dipolars no s'anul·len.

8. De les molècules següents, digues quines són polars: triclorur de bor, clor, alcohol metílic, clorur d'hidrogen, metà i monòxid de carboni.

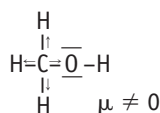
Són polars l'alcohol metílic, el clorur d'hidrogen i el monòxid de carboni, tal com podeu observar en les estructures de Lewis següents:



En el triclorur de bor, Cl_3B , els moments dipolars s'anul·len.



En la molècula de clor, Cl_2 , no existeix polaritat d'enllaç, ja que l'electronegativitat dels dos àtoms és la mateixa.



En l'alcohol metílic, CH_3OH , existeix polaritat d'enllaç, ja que els moments dipolars no s'anul·len.



En el clorur d'hidrogen, existeix polaritat d'enllaç, ja que l'electronegativitat de l'àtom de clor és major que la de l'àtom d'hidrogen.



En el monòxid de carboni, CO , existeix polaritat d'enllaç, ja que l'electronegativitat de l'oxigen és més gran que la del carboni.

9. Per determinar la fórmula d'un anestèsic, es realitza la combustió de 4,2 g del producte, que ens dóna 13,2 g de CO_2 i 5,4 g de H_2O . A més, el seu estudi espectroscòpic revela la informació següent:

— L'espectre de masses indica que la massa molecular és 42 i la RMN, la IR i la UV indiquen que no té cap doble enllaç.

De quin compost es tracta?

Primer hem d'esbrinar la fórmula empírica del compost:

A partir dels 13,2 g de CO_2 , per estequiometria, deduïm que conté 3,6 g de carboni:

$$13,2 \text{ g } \text{CO}_2 \cdot \frac{12 \text{ g C}}{44 \text{ g } \text{CO}_2} = 3,6 \text{ g C}$$

A partir dels 5,4 g d'aigua deduïm que conté 0,6 g d'hidrogen:

$$5,4 \text{ g } \text{H}_2\text{O} \cdot \frac{2 \text{ g H}}{18 \text{ g } \text{H}_2\text{O}} = 0,6 \text{ g H}$$

La suma dels grams de C i H és 4,2 g i, per tant, és un hidrocarburi. Podem trobar-ne, doncs, la fórmula empírica dividint per les masses atòmiques i així tenim que és CH_2 .

$$\frac{3,6 \text{ g C}}{12 \text{ g C}} = 0,3 \rightarrow \frac{0,3}{0,3} = 1$$

$$\frac{0,6 \text{ g H}}{1 \text{ g H}} = 0,6 \rightarrow \frac{0,6}{0,3} = 2$$

Com que la massa molecular és 42, deduïm que la fórmula molecular és C_3H_6 .

També sabem que no conté cap doble enllaç, i si consultem dades bibliogràfiques, deduïm que l'anestèsic és el ciclopropà.

Activitats finals

1. A partir de l'estructura electrònica del Br, sabries dibuixar el diagrama de Lewis del Br_2 ?



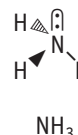
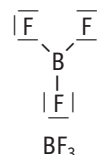
2. a) Escriu l'estructura electrònica del B i la del N.

$$\text{B} (Z = 5): 1s^2 2s^2 2p^1 \text{ i } \text{N} (Z = 7): 1s^2 2s^2 2p^3$$

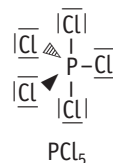
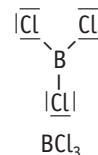
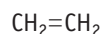
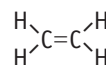
- b) Compara les estructures de Lewis del trifluorur de bor i de l'amoníac.

El trifluorur de bor té una estructura de Lewis amb deficiència d'electrons en el bor i no compleix la regla de l'octet.

L'amoníac té un parell d'electrons no enllaçats i compleix la regla de l'octet.



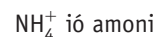
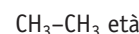
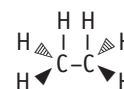
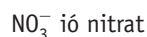
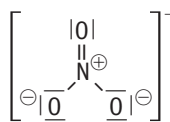
3. a) Dibuixa les estructures de Lewis de les molècules de sulfur d'hidrogen, triclorur de bor, etè i pentaclorur de fòsfor.



- b) Explica, a partir de les estructures de Lewis anteriors, la geometria d'aquestes molècules.

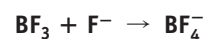
La molècula de sulfur d'hidrogen (H_2S) és lineal, la de triclorur de bor (BCl_3) és plana triangular; la d'etè ($\text{CH}_2=\text{CH}_2$) és plana triangular en els dos carbonis, i la del pentaclorur de fòsfor (PCl_5) té geometria de bipiràmide trigonal.

4. Els nombres atòmics del H, del C, del N i del O són, respectivament, 1, 6, 7 i 8. Escriu l'estructura de Lewis i justifica la geometria de les espècies químiques següents: NO_3^- , CH_3-CH_3 i NH_4^+ .



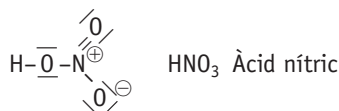
La geometria de l'ió nitrat NO_3^- és plana triangular, la de l'età CH_3-CH_3 és tetraèdrica en els dos carbonis i la de l'ió amoni és tetraèdrica.

5. Escriu les estructures de Lewis de totes les espècies que participen en la reacció:

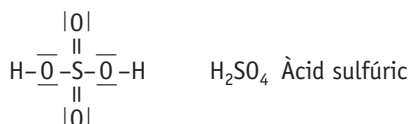


6. Escriu les estructures de Lewis dels àcids següents:

a) àcid nítric



b) àcid sulfúric



c) àcid nítrós



d) àcid clòric



En tots aquests casos, els àtoms d'hidrogen es troben units a àtoms d'oxigen.

7. Un dels tres àtoms d'hidrogen de l'àcid fosforós no es troba unit a cap àtom d'oxigen. Això fa que només dos dels àtoms d'hidrogen presentin característiques àcides. Amb aquesta informació, troba:

a) L'estructura de Lewis de l'àcid fosforós.



b) La fórmula dels compostos fosfit de potassi i hidrogenfosfit de potassi.

K_3PO_3 (fosfit de potassi) i K_2HPO_3 (hidrogenfosfit de potassi).

8. La formació de l'ió $\text{Mg}^{2+}_{(g)}$ a partir d'un àtom de $\text{Mg}_{(s)}$ requereix energia, i la formació de l'ió $\text{O}^{2-}_{(g)}$ a partir de l'oxigen molecular $\text{O}_{2(g)}$ també en requereix. Com podem explicar, aleshores, que l'òxid de magnesi, $\text{MgO}_{(g)}$, sigui més estable que els elements que el componen?

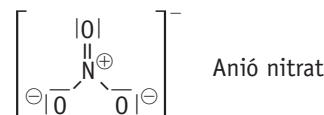
L'energia reticular de l'òxid de magnesi, MgO , és superior al requeriment d'energia de formació dels ions Mg^{2+} i O^{2-} , i per tant, l'estat energètic del MgO és inferior i més estable que el dels àtoms per separat.

9. L'energia de l'enllaç $\text{C}=\text{C}$ és més gran que la del $\text{C}-\text{C}$. En les longituds d'enllaç també passa el mateix?

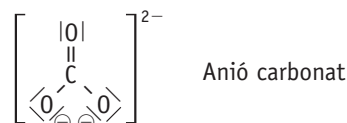
En les longituds d'enllaç passa a l'inrevés: la longitud de l'enllaç doble és més petita que la de l'enllaç senzill.

10. Escriu les estructures de Lewis dels anions següents:

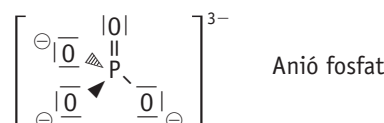
a) anió nitrat



b) anió carbonat



c) anió fosfat



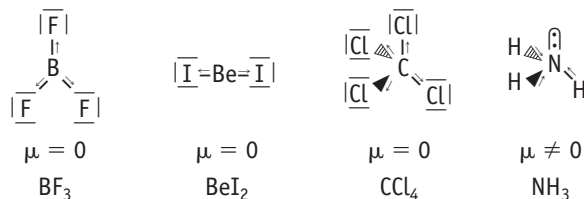
d) anió cianur



Indica la geometria de cada anió segons la teoria de repulsió dels electrons de valència.

La geometria de l'anió nitrat NO_3^- , i la de l'anió carbonat, CO_3^{2-} , és plana triangular; la de l'anió fosfat, PO_4^{3-} , és tetraèdrica, i la de l'anió cianur, CN^- , és lineal.

11. D'acord amb la teoria de repulsió dels electrons de valència, indica la geometria de les molècules següents: BF_3 , BeI_2 , CCl_4 i NH_3 . N'hi ha cap de polar? Justifica la resposta.



BF_3 : plana triangular. No polar.

BeI_2 : lineal. No polar.

CCl_4 : tetraèdrica. No polar.

NH_3 : piràmide trigonal. Polar.

12. a) Indica les geometries possibles d'un compost de fórmula XY_3 , si sabem que entre els àtoms X i Y s'estableix un enllaç de tipus covalent.

Per exemple: BF_3 (plana triangular) o NH_3 (piràmide trigonal).

b) Assigna a les molècules de NCl_3 i BCl_3 la geometria que els pertoca i digues, justificant la resposta, quin d'aquests dos compostos pot ser soluble en un dissolvent polar.

NCl_3 : piràmide trigonal. Polar.

BCl_3 : plana triangular. No polar.

Per tant, el NCl_3 , com que és polar, és soluble en dissolvents polars com per exemple l'aigua.

13. Justifica el motiu pel qual l'anió carbonat té geometria plana i l'anió clorat és piramidal.

L'anió carbonat, CO_3^{2-} , té geometria plana triangular i hibridació sp^2 , mentre que l'anió clorat, ClO_3^- , té estructura de piràmide trigonal amb hibridació sp^3 i un parell d'electrons no enllaçants.

14. Justifica la forma de les molècules de cadascuna de les espècies químiques següents:

a) NCl_3

Piràmide trigonal, ja que el nitrogen té un parell d'electrons no enllaçants.

b) NH_4^+

Tetraèdrica, ja que és una molècula no polar.

c) CHCl_3

Piràmide trigonal, ja que és una molècula polar.

d) CO_2

Lineal, ja que el carboni presenta hibridació sp^2 .

15. a) Justifica el caràcter polar o apolar de les molècules següents: Br_2 , HCl , H_2S i CCl_4 .

b) Justifica la geometria de les molècules emprant la teoria de repulsió dels electrons de valència.

El Br_2 és una molècula apolar, ja que és un enllaç amb elements iguals que tenen la mateixa electronegativitat.

El HCl és polar, ja que forma un enllaç amb elements diferents i, per tant, de diferent electronegativitat.

El H_2S és polar, ja que forma dos enllaços en forma angular, i per tant, els vectors de moment dipolar no s'anul·len. Geometria angular.

El CCl_4 és una molècula apolar, ja que forma quatre enllaços en forma tetraèdrica, i per tant, els vectors de moment dipolar s'anul·len. Geometria tetraèdrica.

16. De les molècules següents: clor, àcid clorhídric, metà, aigua i diòxid de carboni, digues:

a) Quines tenen moment dipolar?

L'àcid clorhídric i l'aigua tenen moment dipolar. En el clor el moment dipolar és zero, i en el metà i en el diòxid de carboni, els moments dipolars dels enllaços s'anul·len.

b) Indica'n la geometria.

El metà és tetragonal, l'aigua és angular i el diòxid de carboni és lineal. El clor i l'àcid clorhídric només tenen un enllaç i, per tant, no es pot parlar de geometria.

c) Quines són solubles en aigua?

Només és soluble en aigua l'àcid clorhídric, perquè és polar. Les altres molècules són molt poc solubles, perquè són molècules apolars.

Justifica les respostes.

17. De les molècules següents: diclorometà, tetraclorur de carboni, triclorur de bor, cloroform i aigua, justifica'n la geometria molecular i indica quines molècules presenten moment dipolar.

CH_2Cl_2 : tetraèdrica. No polar.

CCl_4 : tetraèdrica. No polar.

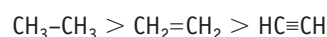
BCl_3 : plana triangular. No polar.

CHCl_3 : tetraèdrica. Polar.

H_2O : angular. Polar.

18. Ordena les molècules d'età, etilè i acetilè segons la longitud d'enllaç carboni-carboni.

En ordre de longitud d'enllaç decreixent:



19. Indica raonadament si són certes o falses les afirmacions següents:

a) La molècula de PF_3 és apolar.

Falsa. La molècula de PF_3 és polar, ja que té geometria de piràmide trigonal, i per tant, els moments dipolars no s'anul·len.

b) L'anió carbonat es representa amb tres estructures.

Certa, té tres estructures ressonants.

c) La molècula de sulfur d'hidrogen és angular.

Certa, el H_2S forma dos enllaços en forma angular.

d) El bromur de potassi és soluble en tetraclorur de carboni, dissolvent amb fort caràcter polar.

Falsa. El CCl_4 és tetraèdric i apolar; per tant, no solubilitza un compost iònic.

20. Justifica el motiu pel qual existeixen molècules de PCl_5 i, en canvi, no n'hi ha de NCl_5 .

Perquè el fòsfor, P, té la possibilitat d'ocupar orbitals $3d$ i, en canvi, el nitrogen, N, no en té.

21. D'un compost orgànic tenim les dades següents: bon dissolvent orgànic, $T_e = 34,6^\circ\text{C}$ i fórmula empírica $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$. Els estudis espectroscòpics ens indiquen que la massa molecular és 74 i que conté un grup èter i radicals etil. De quin compost es tracta?

Si coneixem la fórmula empírica i la massa molecular, podem esbrinar la fórmula molecular:

$$(MM \text{ fórmula empírica}) \cdot n = MM \text{ fórmula molecular}$$

$$74n = 74$$

Com que $n = 1$, la fórmula molecular coincideix amb la fórmula empírica i el compost orgànic té per fórmula $C_4H_{10}O$.

Com que els estudis espectroscòpics indiquen que conté un grup èter i radicals etil, només es pot tractar de l'èter etílic: $CH_3CH_2-O-CH_2CH_3$.

22. En un compost orgànic de punt d'ebullició $-7,5\text{ }^\circ\text{C}$ es detecta espectroscòpicament la presència de nitrogen i la massa molecular, que és 31. De quin compost parlem?

Com que és un compost orgànic, ha de tenir C i H, a més del nitrogen detectat espectroscòpicament.

Per tant, si la massa molecular és 31:

$$12(C) + 14(N) + x(H) = 31$$

$$x = 5$$

La fórmula molecular del compost que busquem és CNH_5 , que correspon a la metilamina, CH_3NH_2 .

23. Tenim un compost desconegut i cal esbrinar quina substància és. Primer, en busquem el punt d'ebullició, que és de $44\text{ }^\circ\text{C}$, però amb aquesta dada encara no n'hi ha prou. Per aquest motiu, fem una combustió controlada i n'obtenim la fórmula empírica, que és C_3H_5 . Ara ja sabem que es tracta d'un hidrocarbur, però encara ens calen més dades. Finalment fem una anàlisi espectroscòpica, que ens indica que el compost és cíclic, que té un doble enllaç, una massa molecular de 82 i que no conté radicals. Saps de quin compost es tracta?

Si coneixem la fórmula empírica, C_3H_5 , i la massa molecular, podem esbrinar la fórmula molecular:

$$(MM \text{ fórmula empírica}) \cdot n = MM \text{ fórmula molecular}$$

$$41n = 82$$

Com que $n = 2$, la fórmula molecular és C_6H_{10} .

Com que sabem que és un compost cíclic i que té un doble enllaç, només pot ser el ciclohexè.

24. Dos grams d'un compost orgànic es cremen per combustió controlada i s'obtenen 4 g de diòxid de carboni i 1,64 g d'aigua. Espectroscòpicament es detecta la presència d'un grup carboxil i determinem que té una massa molecular de 88 amb l'espectròmetre de masses. Indica de quin compost es tracta:

- a) Àcid butanoic
- b) Acetaldehid
- c) Acetona (propanona)
- d) Àcid acètic

Primer hem d'esbrinar la fórmula empírica del compost:

A partir dels 4 g de CO_2 , per estequiometria, deduïm que conté 1,09 g de carboni:

$$4 \text{ g } CO_2 \cdot \frac{12 \text{ g C}}{44 \text{ g } CO_2} = 1,09 \text{ g C}$$

A partir dels 1,64 g d'aigua deduïm que conté 0,182 g d'hidrogen:

$$1,64 \text{ g } H_2O \cdot \frac{2 \text{ g H}}{18 \text{ g } H_2O} = 0,182 \text{ g H}$$

La suma dels grams de C i H és 1,272 g i, per tant, hi ha $2 - 1,272 = 0,728$ g de O. En podem trobar la fórmula empírica dividint per les masses atòmiques:

$$\frac{1,09 \text{ g C}}{12 \text{ g C}} = 0,091 \rightarrow \frac{0,091}{0,0455} = 2$$

$$\frac{0,182 \text{ g H}}{1 \text{ g H}} = 0,182 \rightarrow \frac{0,182}{0,0455} = 4$$

$$\frac{0,728 \text{ g O}}{16 \text{ g O}} = 0,0455 \rightarrow \frac{0,0455}{0,0455} = 1$$

Si dividim pel més petit, obtenim que la fórmula empírica és C_2H_4O .

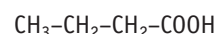
Si coneixem la fórmula empírica, C_2H_4O , i la massa molecular, podem esbrinar la fórmula molecular:

$$(MM \text{ fórmula empírica}) \cdot n = MM \text{ fórmula molecular}$$

$$44n = 88$$

Com que $n = 2$, la fórmula molecular és $C_4H_8O_2$.

Les dades espectroscòpiques ens informen de la presència d'un grup carboxil; per tant, es tracta de l'àcid butanoic:



La resposta correcta és la a).

25. Digueu quin dels compostos següents és polar:

- a) El metà és l'hidrocarbur més petit.
- b) El diòxid de carboni és el gas present en les begudes carbòniques.
- c) El clor és un gas tòxic.
- d) El metanol és un compost perillós si s'ingereix.
- e) L'oxigen ens permet respirar.

El metanol.

26. Respon a les qüestions següents de forma qualitativa:

a) El metanol i l'etanol presenten diferents punts d'ebullició?

Els dos tenen enllaços covalents amb enllaços intermoleculars de pont d'hidrogen, però el metanol té una massa molecular més baixa i, per tant, el seu punt d'ebullició és més baix.

b) El metà té un punt d'ebullició més gran o més petit que el metanol? Per què?

El metanol té enllaços de pont d'hidrogen i, per tant, el seu punt d'ebullició és més elevat que el del metà. A més, té una massa molecular més elevada.



- c) El butanol té un punt d'ebullició més gran o més petit que l'etanol? Per què?

Els dos tenen enllaços covalents amb enllaços intermoleculars de pont d'hidrogen, però l'etanol té una massa molecular més baixa i, per tant, el seu punt d'ebullició és més baix.

- d) Per què l'etanol té un punt d'ebullició més alt que l'èter etílic?

Malgrat que la massa molecular de l'èter etílic és superior a la de l'etanol, el seu punt d'ebullició és més baix, per la manca o poca abundància d'enllaços intermoleculars de pont d'hidrogen.

27. Un grup d'investigadors ha estat fent recerca amb aplicacions de compostos d'argent que es poden utilitzar en medicina. Entre aquests compostos hi ha una sal de plata. A més, les dades espectroscòpiques indiquen que té enllaços C-H, un grup carbonil (C=O) i que és lineal.

Per tal d'acabar d'esbrinar el compost se n'escalfen 0,5 g i s'obtenen 0,24215 g d'argent. Quin és aquest compost?

Dades: Masses atòmiques: C = 12 g/mol; H = 1 g/mol; Ag = 108 g/mol

$$\frac{108 \text{ g/mol Ag}}{x} = \frac{0,24215 \text{ g Ag}}{0,5 \text{ g compost}}$$

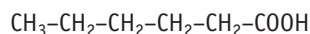
$$x = 223 \text{ g/mol compost}$$

La plata té una massa atòmica de 108 g/mol i, per tant, l'àcid carboxílic orgànic que ens indica l'espectroscòpia és:

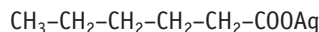
$$223 - 108 = 115$$

Cal sumar-hi 1 de l'hidrogen; per tant, són 116 g/mol.

Així, doncs, tenim:



I el compost és:



28. El consum d'amfetamines és molt preocupant entre els joves des de ja fa molt temps. Una de les variants de l'amfetamina és l'anomenada tècnicament MDMA o èxtasi. Evidentment, és prohibida i hi ha estudis rigorosos que detallen els problemes greus que ocasiona a curt i llarg termini.

Per tal de saber si unes pastilles són d'aquest compost es fan diferents proves, entre les quals podem destacar:

■ Anàlisis espectroscòpiques:

— L'espectre de masses indica que la massa molecular és 194.

— La RMN, la IR i la UV indiquen que hi ha una cadena benzènica, enllaços N-H, -O- i que la seva fórmula molecular és $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}$.

■ Anàlisi elemental: 68 % C; 8,25 % H; 7,22 % N i la resta d'oxigen.

Per calcular la fórmula empírica:

$$\text{C: } \frac{68 \text{ g C}}{12 \text{ g C}} = 5,67$$

$$\text{H: } \frac{8,25 \text{ g H}}{1 \text{ g H}} = 8,25$$

$$\text{N: } \frac{7,22 \text{ g N}}{14 \text{ g N}} = 0,516$$

$$\text{C: } \frac{16,53 \text{ g C}}{16 \text{ g C}} = 1,033$$

Dividim pel nombre més petit:

$$\text{C: } \frac{5,67}{0,516} = 11$$

$$\text{H: } \frac{8,25}{0,516} = 16$$

$$\text{N: } \frac{0,516}{0,516} = 1$$

$$\text{C: } \frac{1,033}{0,516} = 2$$



Per tant, la fórmula empírica coincideix amb la de MDMA. Les pastilles són d'èxtasi.

29. Identifica i corregeix la frase que és incorrecta:

- El SO_2 té geometria lineal.
- El HF presenta ponts d'hidrogen intermoleculars.
- El SO_2 presenta estructures en forma ressonant.
- Cadascun dels enllaços del tetraclorur de carboni és polar, però la molècula és no polar.
- La IR ens dóna informació de l'existència de grups funcionals orgànics.
- L'aigua és un dissolvent polar.

La primera afirmació és falsa.

- El SO_2 té una geometria angular, a causa dels parells d'electrons no enllaçants que té el S.

30. La figura 11.25 és la gràfica corresponent a un espectre de l'acetat d'etil.

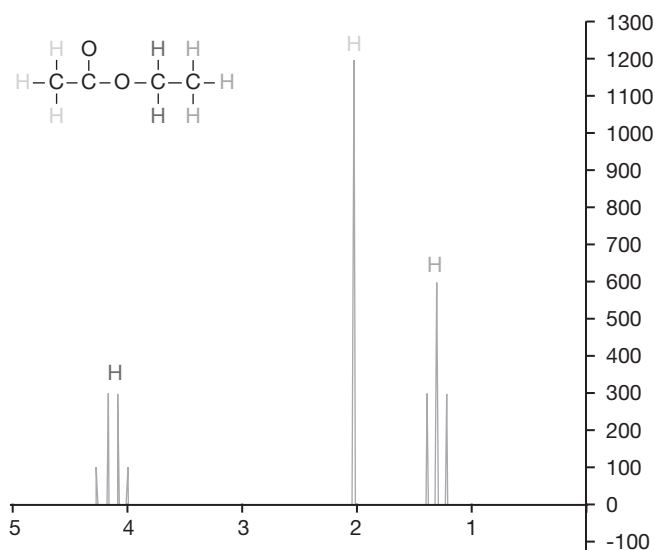
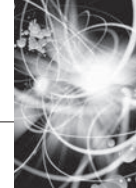


Fig. 11.25

a) A quina mena d'espectre correspon: IR, de masses o RMN?

És un RMN.

b) Diques què es representa a les abscesses.

És δ , el desplaçament químic (en ppm).

c) Raona per què no correspon a un dels dos isòmers següents:



d) Sabries dir quants pics apareixerien en els espectres de cadascun d'aquests compostos?

c) i d) El $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CH}_2\text{OH}$ generaria els següents grups: un grup de 3 pics del $-\text{CH}_2-$; un grup de 4 pics del $-\text{CH}_3$; dos grups d'1 pic, de diferent alçada, dels hidrògens del $-\text{CH}_2\text{OH}$.

El $\text{H}_3\text{C}-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3$ generaria els següents grups: tres grups d'un sol pic. El pic del $-\text{CH}_3$, més alt que el del $-\text{CH}_2$.

31. L'espectre de la figura 11.26 correspon al 1,1-dibromoetà.

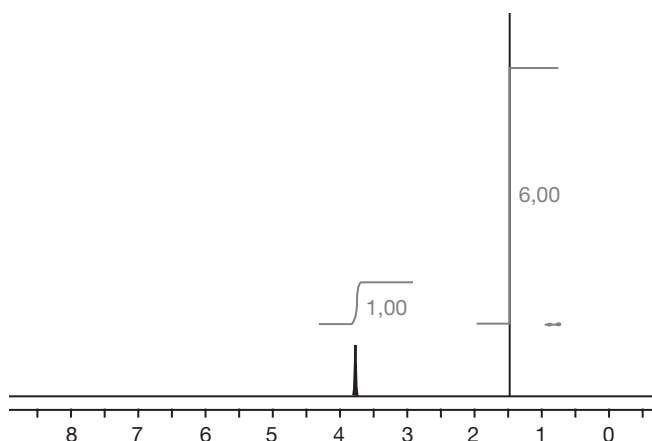


Fig. 11.26

a) Quina mena d'espectre és? Què indiquen i signifiquen les abscesses?

És un RMN.

És δ , el desplaçament químic (en ppm).

b) Si fos del 1,2-dicloroetà, hi hauria alguna diferència? En cas afirmatiu, digues quina i raona-ho.

En el 1,2-dicloroetà, com que és una molècula simètrica, només apareixeria un sol pic. Aquest pic estaria més desplaçat cap a l'esquerra, ja que el clor és més electronegatiu que el brom i desapaentalla més.

32. Una aigua absorbeix radiació electromagnètica de freqüència $5,0 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$.

Tipus de radiació	Tipus de canvi	Interval d'energia (J)
Microones	Nivells d'energia de rotació	$1 \cdot 10^{-22}$ a $1 \cdot 10^{-20}$
Infraroja	Nivells d'energia de vibració	$1 \cdot 10^{-20}$ a $1 \cdot 10^{-19}$
Visible i UV	Nivells d'energia electrònica	$1 \cdot 10^{-19}$ a $1 \cdot 10^{-16}$

Taula 11.11. Interacció entre la radiació electromagnètica i les molècules.

Dades: Velocitat de la llum: $c = 3,0 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$

Constant de Planck: $h = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$

a) Calcula la longitud d'ona (en nm) i el nombre d'ona (en cm^{-1}) de la radiació absorbida per l'aigua.

$$\lambda = \frac{c}{\nu} = \frac{3 \cdot 10^8 \text{ m/s}}{5,0 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}} = 6,0 \cdot 10^{-7} \text{ m} = 600 \text{ nm} = 6,0 \cdot 10^{-5} \text{ cm}$$

$$E = h\nu = (6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}) \cdot (5,0 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}) = 3,315 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

b) Tenint en compte la taula anterior, explica, a nivell molecular i atòmic, quina mena de canvi produirà aquesta radiació en les molècules d'aigua.

$$\text{Nombre d'ona} = \frac{1}{\lambda} = \frac{1}{6,0 \cdot 10^{-5} \text{ cm}} = 16666,6 \text{ cm}^{-1}$$

La radiació produirà canvis de nivell d'energia electrònica.

33. El CO_2 de l'atmosfera absorbeix una petita part de la radiació infraroja emesa per la superfície del nostre planeta.

Dades: Constant de Planck: $h = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$

Velocitat de la llum: $c = 3 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$

a) Explica què li succeeix a la molècula de CO_2 quan absorbeix un fotó d'infraroig. Per què les molècules de diòxid de carboni absorbeixen només algunes freqüències de radiació infraroja?

Quan la molècula de CO_2 absorbeix radiació infraroja (IR) es produeixen canvis d'energia vibracional. L'energia d'aquest tipus de radiació és capaç de provocar un salt des del nivell fonamental d'energia vibracional fins a un nivell excitat.

Les molècules de CO_2 només absorbeixen certes radiacions IR perquè per passar una molècula d'un nivell de vibració a un altre nivell de vibració ens cal una determinada energia (diferència d'energies dels dos nivells vibracionals).

Aquesta energia l'aporta una determinada freqüència de la radiació electromagnètica que, per tant, pot ser absorbida.

- b) **Calcula la freqüència i la longitud d'ona d'un fotó de radiació infraroja que té una energia d' $1,33 \cdot 10^{-20} \text{ J}$.**

A partir de l'equació de Planck relacionarem l'energia de la radiació amb la freqüència (ν) o la longitud d'ona (λ).

$$E = h \nu$$

$$\text{Freqüència } \nu = \frac{E}{h} = \frac{1,33 \cdot 10^{-20} \text{ J}}{6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}}$$

$$\text{Freqüència} = 2,01 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$$

Longitud d'ona:

$$\lambda = \frac{c}{\nu} \left(\text{o } \lambda = \frac{hc}{E} \right) \quad \lambda = \frac{c}{\nu} = \frac{3 \cdot 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}}{2,01 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}}$$

$$\text{Longitud d'ona} = 1,49 \cdot 10^{-5} \text{ m}$$

34. Al laboratori disposem d'un dissolvent líquid incolor, d'olor característica i amb un punt d'ebullició de 114°C , que correspon a un compost de fórmula molecular $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_3$. Per determinar-ne l'estructura, s'enregistra l'espectre de ressonància magnètica nuclear de protó (RMN) d'aquest compost.

- a) **En l'eix d'abscisses d'un espectre de ressonància magnètica nuclear es representa el desplaçament químic. Defineix aquest concepte.**

El desplaçament químic està relacionat amb la freqüència de la radiació absorbida per un nucli (H, protó), en comparar-la amb la d'un patró (TMS, tetrametilsilà), quan la molècula està exposada a un camp magnètic extern i s'ha irradiat amb radiació electromagnètica de radiofreqüències.

- b) **Explica com es deduiria, a partir de l'espectre de ressonància magnètica nuclear, si el dissolvent es correspon a l'1,1,2-tricloroetà o a l'1,1,1-tricloroetà.**

En la molècula d'1,1,1-tricloroetà, $\text{Cl}_3\text{C}-\text{CH}_3$, només hi ha un tipus de protons (grup CH_3), i això implica un únic pic a l'espectre de RMN.

En la molècula d'1,1,2-tricloroetà, $\text{Cl}_2\text{CH}-\text{CH}_2\text{Cl}$, tenim dos tipus de protons: els del grup CH_2 i els del grup CH. En l'espectre s'observarien dos pics, amb una relació d'àrees de 2 a 1.

Prepara la selectivitat

1. Per passar un mol de molècules de HCl des del nivell més baix de vibració (estat fonamental) fins al nivell de vibració següent es requereix una energia de $32,7 \text{ kJ}$.

Dades: Constant d'Avogadro = $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Constant de Planck = $h = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$

Velocitat de la llum = $c = 3,0 \cdot 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$

- a) **Calculeu l'energia, expressada en J, que es necessita per passar una molècula de HCl des de l'estat fonamental fins al nivell de vibració següent. Quin tipus de radiació electromagnètica hauria d'absorbir una molècula de HCl per realitzar aquest procés?**

Ens donen l'energia per fer la transició vibracional d'un mol de molècules de HCl i ens demanen l'energia per a una molècula:

$$\frac{32,7 \text{ kJ}}{\text{mol HCl}} \cdot \frac{1000 \text{ J}}{1 \text{ kJ}} \cdot \frac{1 \text{ mol HCl}}{6,02 \cdot 10^{23} \text{ molècules HCl}} =$$

$$= 5,432 \cdot 10^{-20} \text{ J/molècula}$$

Energia: $5,432 \cdot 10^{-20} \text{ J/molècula}$

Un molècula de HCl hauria d'absorbir una radiació infraroja (IR), ja que aporten l'energia suficient per provocar transicions vibracionals en un molècula.

- b) **Calculeu la freqüència i la longitud d'ona de la radiació electromagnètica que hauria d'absorbir una molècula de HCl per passar de l'estat fonamental al nivell de vibració següent.**

A partir de l'equació de Planck relacionarem l'energia de la radiació amb la freqüència (ν), i la longitud d'ona (λ):

$$E = h \nu$$

$$\text{Freqüència: } \nu = \frac{E}{h} = \frac{5,432 \cdot 10^{-20} \text{ J}}{6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}}$$

$$\text{Freqüència} = 8,19 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$$

Longitud d'ona:

$$\lambda = \frac{c}{\nu} \left(\text{o } \lambda = \frac{hc}{E} \right)$$

$$\lambda = \frac{3 \cdot 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}}{8,19 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}}$$

$$\text{Longitud d'ona} = 3,66 \cdot 10^{-6} \text{ m}$$

2. El diòxid de carboni, CO_2 , és un dels gasos d'efecte d'hivernacle més coneguts, ja que absorbeix part de la radiació infraroja emesa per la superfície de la Terra. L'espectre d'infraroig del CO_2 mostra que aquest gas absorbeix intensament la radiació electromagnètica de $4,237 \mu\text{m}$ de longitud d'ona.

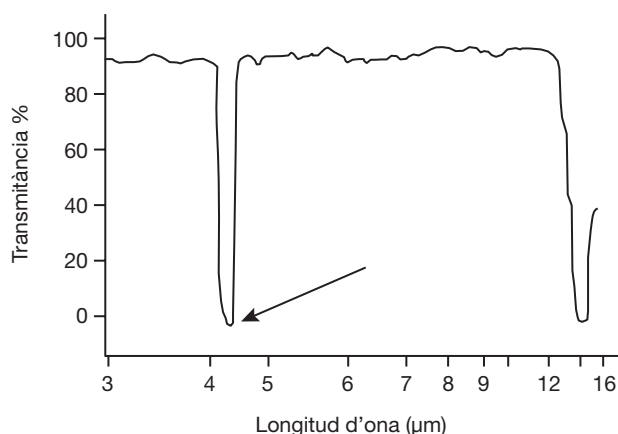


Fig. 11.29. Espectre IR del CO₂.

Dades: Constant de Planck: $h = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$

Velocitat de la llum: $c = 3,00 \cdot 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$

a) Calculeu la freqüència i l'energia d'aquesta radiació absorbida pel diòxid de carboni.

$$\text{Freqüència: } \nu = \frac{c}{\lambda}$$

Transformem les unitats de la longitud d'ona:

$$\lambda = 4,237 \text{ } \mu\text{m} \cdot \frac{1 \text{ m}}{10^6 \text{ } \mu\text{m}} = 4,237 \cdot 10^{-6} \text{ m}$$

$$\nu = \frac{3 \cdot 10^8}{4,237 \cdot 10^{-6}}$$

$$\nu = 7,08 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1} \text{ (o Hz)}$$

Energia de la radiació:

Procediment 1

$$E = h\nu$$

$$E = h\nu = (6,63 \cdot 10^{-34}) \cdot (7,08 \cdot 10^{13})$$

$$E = 4,69 \cdot 10^{-20} \text{ J}$$

Procediment 2

$$E = \frac{hc}{\lambda}$$

$$E = \frac{(6,63 \cdot 10^{-34}) \cdot (3,00 \cdot 10^8)}{4,237 \cdot 10^{-6}}$$

$$E = 4,69 \cdot 10^{-20} \text{ J}$$

b) Expliqueu breument què produeix la radiació electromagnètica infraroja en una molècula de diòxid de carboni. Per què les molècules d'aquest gas absorbeixen només certes longituds d'ona de radiació infraroja?

Aquesta radiació infraroja (IR) produeix un canvi d'estat (o nivell) vibracional de les molècules de CO₂. Les molècules passen d'un estat vibracional de menys energia a un altre de més energia.

Les molècules de CO₂ gas només absorbeixen certes radiacions IR, perquè per passar una molècula d'un nivell de vibració a un altre nivell de vibració ens cal una determinada energia (diferència d'energies dels dos nivells vibracionals).

Aquesta energia l'aporta una determinada longitud d'ona de radiació electromagnètica que, per tant, pot ser absorbida.

3. La fórmula molecular d'un compost orgànic és C₅H₁₀O. Es tracta d'un compost lineal que pot tenir un doble enllaç C=C, o un doble enllaç C=O. A partir de la figura i taula següents:

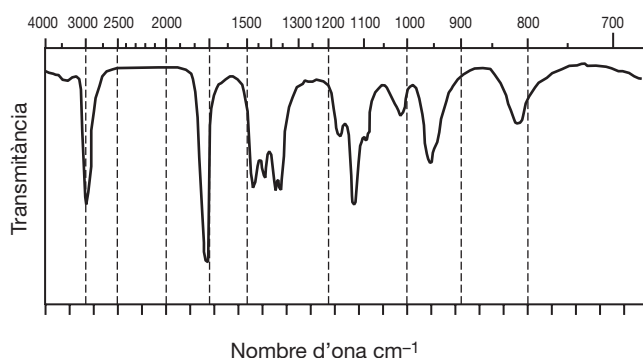


Fig. 11.30. Espectre d'absorció a l'infraroig (IR) del compost C₅H₁₀O.

Nombre d'ona (cm ⁻¹)	Grup funcional
3 400	O-H o N-H
3 100	C-H (carboni enllaçat a un altre carboni amb enllaç doble, C=C)
2 900	C-H (carboni enllaçat a un altre carboni amb enllaç simple, C-C)
1 710	C=O
1 610	C=C

Taula 11.10. Absorcions de diversos grups funcionals a l'infraroig (IR).

a) Argumenteu quin dels següents compostos, X, Y o Z, és compatible amb la fórmula i l'espectre infraroig donat:

Compost X, 3-pentanona, CH₃CH₂COCH₂CH₃

Compost Y, àcid pentanoic, CH₃CH₂CH₂CH₂COOH

Compost Z, 2-penten-1-ol, CH₃CH₂CH=CHCH₂OH

Hem de descartar, d'entrada, el compost Y (àcid pentanoic), ja que la seva fórmula molecular és C₅H₁₀O₂, i té un oxigen més que el compost orgànic que analitzem.

Per decidir si el compost desconegut és el compost X o el Z cal comprovar si es tracta d'una cetona (compost X) o d'un alcohol amb un doble enllaç carboni-carboni (compost Z). En l'espectre infraroig (IR) del compost desconegut, s'observa un pic al voltant de 1710 cm⁻¹ i no s'observa cap pic al voltant de 1610 cm⁻¹; això, segons la taula d'absorcions de diversos grups funcionals a l'infraroig, ens permet deduir que el compost desconegut té un grup carbonil (C=O) i no té cap doble enllaç entre carbonis (C=C).

També podem observar en l'espectre infraroig un pic al voltant de 2900 cm⁻¹ que correspondria als enllaços C-H amb el carboni unit a enllaços C-C. Per tant, el compost desconegut és el compost X, la 3-pentanona.



- b) Expliqueu, breument, en què es basa l'espectroscòpia infraroja. Quina és la causa dels pics que apareixen en un espectre d'infraroig (IR)?

L'espectroscòpia d'infraroig es basa a fer interaccionar una molècula amb radiació electromagnètica de la zona de l'infraroig, per determinar quines radiacions concretes és capaç d'absorbir. Amb aquesta tècnica s'obté un espectre d'infraroig (espectre IR) on es representa l'absorbància (o transmissió) per a cada radiació infraroja, mesurada habitualment pel seu nombre d'ona (o a vegades per la seva longitud d'ona o freqüència).

Quan una molècula absorbeix radiació infraroja es produeixen canvis d'energia vibracional a causa de les deformacions dels enllaços per tensió i flexió. L'energia d'aquest tipus de radiació és capaç de provocar un salt des del nivell fonamental d'energia vibracional fins a un nivell excitat. L'espectre IR obtingut per a una molècula es caracteritza per a una sèrie de pics, de diferents alçades, que corresponen a les diferents transicions vibracionals dels enllaços de la molècula.

Quimitest

- El monòxid de carboni és un dels components del fum del tabac. Quan entra en contacte amb els pulmons fa que disminueixi l'oxigen en sang transportat per l'hemoglobina i, per tant, és nociu per a l'organisme. Quina de les afirmacions és correcta?
 - És una molècula covalent polar.
 - És una molècula iònica.
 - És una molècula covalent pura.
 - És una molècula amb enllaç de pont d'hidrogen.

La resposta correcta és la a).

- L'ozó de l'estratosfera protegeix dels raigs ultraviolats que ens arriben del Sol. Quina és la molècula d'ozó i quin tipus d'enllaç té?
 - $O_2 + O$, covalent
 - O , iònic
 - O_3 , iònic
 - O_3 , covalent

La resposta correcta és la d).

- Quines de les substàncies següents són covalents?
 - Or i aigua
 - Sucre i aigua
 - Sucre i sal
 - Aigua i sal

La resposta correcta és la b).

- La nitroglicerina és una substància tremendament explosiva. Alfred Nobel va mesclar-la amb una varietat de sílice (SiO_2) i va obtenir la dinamita. Quin és l'angle d'enllaç del diòxid de silici?
 - 120°
 - 109°
 - 180°
 - 90°

La resposta correcta és la c).

- En la Primera Guerra Mundial, el gas clor va causar milers de morts. Quina és l'estructura de Lewis resumida d'aquesta molècula?
 - $|\text{Cl}=\text{Cl}|$
 - $|\text{Cl}=\text{Cl}|$
 - $|\text{Cl}=\overline{\text{Cl}}|$
 - $|\overline{\text{Cl}}-\overline{\text{Cl}}|$

La resposta correcta és la d).

- En les combustions es produeix diòxid de carboni i monòxid de carboni. Quina de les afirmacions següents és correcta?
 - Són polars les dues substàncies.
 - Només és polar el diòxid de carboni.
 - Només és polar el monòxid de carboni.
 - Cap de les dues substàncies és polar.
- De les molècules següents, quina té una estructura tetraèdrica i és no polar?
 - Tetraclorur de carboni
 - Freó-11
 - Metanal
 - Cloroform

La resposta correcta és la a).

- El semen utilitzat per a reproduccions assistides es guarda congelat a baixes temperatures amb nitrogen líquid per un procés anomenat *crionització*. Abans de congelar-lo cal barrejar-lo amb una altra substància per evitar la cristallització de l'aigua quan es forma gel. Si s'analitza espectroscòpicament aquesta substància, es veu que es tracta d'una molècula de massa molecular 92, amb enllaços senzills i tres grups alcohol situats un a cada carboni. Quina és la fórmula d'aquest compost?
 - 1,2,3-benzentriol
 - 1,2,4-butantriol
 - Glicerina
 - Glucosa

La resposta correcta és la c).