

Proves d'accés a la Universitat

Solucions al model d'exercicis de continguts/contextos avaluables en la prova de Química PAU-2013

Exercici 1

- a) Hem de descartar, d'entrada, el compost Y (àcid pentanoic) ja que la seva fórmula molecular és $C_5H_{10}O_2$, 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) L'espectroscòpia d'infraroig es basa en fer interaccionar una molècula amb radiació electromagnètica de la zona de l'infraroig, per a 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 degut a 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 a un nivell excitat. L'espectre IR obtingut per una molècula es caracteritza per una sèrie de pics, de diferents alçades, que corresponen a les diferents transicions vibracionals dels enllaços de la molècula.

Exercici 2

- a) 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) En la molècula 1,1,1-tricloroetà, Cl_3C-CH_3 , només hi ha un tipus de protons (grup CH_3), el que implica un únic pic a l'espectre de RMN.

En la molècula 1,1,2-tricloroetà, Cl_2CH-CH_2Cl , 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.

No s'exigirà, en els exercicis de RMN, el concepte de multiplicitat. Per tant, n'hi prou treballar amb espectres de baixa resolució.

Exercici 3

a) Processos bàsics en espectrometria de masses:

- La mostra s'ha de volatilitzar i portar a pressions molt baixes.
- El compost (M) es trenca en diferents fragments que tenen càrrega, normalment positiva i de valor unitat. Pot quedar compost sense trencar-se i carregat positivament (M^+ , ió molecular).
- Els ions són accelerats en presència d'un camp elèctric.
- Els diferents fragments carregats son separats segons el valor de la relació massa / càrrega que tenen.
- Es detecta la quantitat de cadascun dels diferents fragments.

b) La massa molecular de la butanona és 72. L'ió de quocient massa/càrrega 72 pot correspondre a la butanona ionitzada: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCH}_3^+$ (ió molecular).

El pic de quocient massa/càrrega 43 pot correspondre al fragment CH_3CO^+ , ja que el seu pes (dos carbonis, tres hidrògens i un oxigen) és de 43.

Si enlloc de la butanona tinguéssim la propanona, CH_3COCH_3 , no es veuria el pic de 72, perquè la propanona té menys massa molecular. Sí que es podria veure el pic de 43, ja que la propanona també pot fragmentar-se i donar l'ió CH_3CO^+ , igual que feia la butanona.

Exercici 4

a) Gas ideal: $pV = nRT$

$$T = 0^\circ\text{C} = 273 \text{ K}$$

$$P = 1,00 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

$$n = 1 \text{ mol}$$

$$R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$V = (1 \cdot 8,31 \cdot 273) / (1,00 \cdot 10^5)$$

$$V = 0,02269 \text{ m}^3 = 22,69 \text{ dm}^3$$

$$\mathbf{V = 22,69 \text{ litres}}$$

La teoria cinèticomolecular considera el gas ideal format per partícules puntuals, és a dir sense volum propi, en constant moviment, que xoquen entre si elàsticament i que no s'exerceixen forces d'interacció. Els gasos reals s'acosten més a aquest comportament quan estan sotmesos a pressions relativament baixes i temperatures altes perquè en aquestes condicions, el volum de les partícules pot ser negligible davant el volum total, les forces d'interacció són menors perquè les partícules estan més separades i les partícules es mouen a més velocitat.

b) El volum molar de l'hidrogen (22,72 l) és molt semblant al volum d'un gas ideal (22,69 l), mentre que el volum molar de l'amoníac (22,38 l) és força menor. Això es justifica perquè en les condicions de pressió i temperatures fixades (0°C i $1,00 \cdot 10^5 \text{ Pa}$) les forces intermoleculars en l'amoníac gasós són molt més fortes que en l'hidrogen gasós, el que provoca una desviació més gran del comportament ideal.

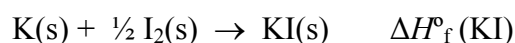
Exercici 5

- a) 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 estàndard.

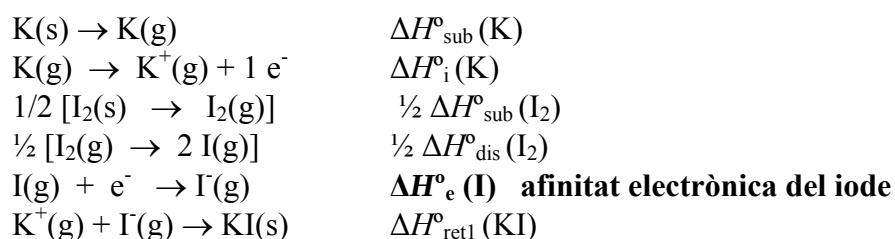
Per justificar els valors de l'energia reticular del KF i del KI, cal tenir en compte que l'energia reticular dóna una idea de la força d'atracció entre els ions del compost iònic. Aquesta atracció depèn, segons el model electrostàtic del sòlid iònic (lleï de Coulomb), de la càrrega dels ions i de la distància que els separa: $F = k (q_1 \cdot q_2) / r^2$. 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 fluorur de potassi i del iodur de potassi, les càrregues són les mateixes. En quant a la mida, el catió és el mateix però l'anió iodur és més gran que l'ió fluorur, el que fa l'atracció entre els ions K^+ i I^- sigui més petita que en els ions K^+ 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 KF: 631.8 kJ pel KI i 812.5 kJ pel KF.

- b) La reacció de formació del KI(s):



es pot desglossar en les següents reaccions:



Per tant, segons la llei de Hess:

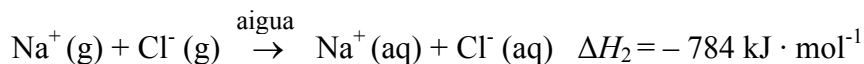
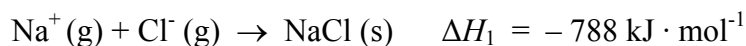
$$\Delta H_f^\circ = \Delta H_{\text{sub}}^\circ (K) + \Delta H_i^\circ (K) + \frac{1}{2} \Delta H_{\text{sub}}^\circ (I_2) + \frac{1}{2} \Delta H_{\text{dis}}^\circ (I_2) + \Delta H_e^\circ (I) + \Delta H_{\text{retl}}^\circ (KI)$$

$$\Delta H_e^\circ = (-330,5) - (87,9) - (418,3) - (\frac{1}{2} \cdot 43,5) - (\frac{1}{2} \cdot 150,9) - (-631,8)$$

$$\Delta H_e^\circ (I) = -302,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Exercici 6

a) 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 NaCl(s):



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

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

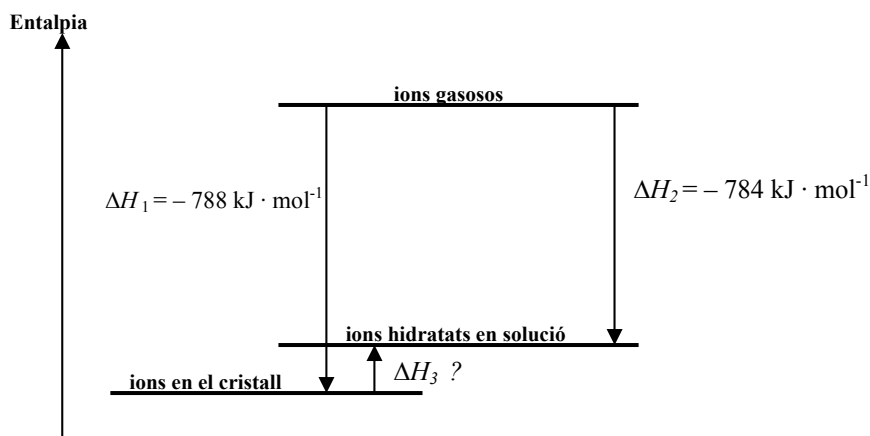
$$\Delta H_3 = 4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

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

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 següent diagrama d'entalpies:



b) Per que 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, tenir una variació d'energia lliure negativa (procés espontani).

Exercici 7

a) Calculem la variació d'entropia estàndard de la reacció:



$$\Delta S^\circ_r = [S^\circ(\text{CaO}) + S^\circ(\text{CO}_2)] - [S^\circ(\text{CaCO}_3)]$$

$$\Delta S^\circ_r = (39,8 + 213,7) - (92,9)$$

$$\Delta S^\circ_r = 160,6 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (\text{a } 298 \text{ K})$$

$$\Delta S^\circ_{\text{entorn}} = -600,1 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta S^\circ_{\text{total}} = \Delta S^\circ_r + \Delta S^\circ_{\text{entorn}} = (160,6) + (-600,1) = -439,5 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

La reacció no és espontània, ja que $\Delta S^\circ_{\text{total}} < 0$

b) A pressió i temperatura constants: $\Delta S^\circ_{\text{entorn}} = -\Delta H^\circ_r / T$

Per tant, la variació d'entalpia de la reacció en condicions estàndard i a 298 K serà:

$$-600,1 = -\Delta H^\circ_r / 298$$

$$\Delta H^\circ_r = (600,1 \cdot 298) = 178830 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{Tenim que: } \Delta S^\circ_{\text{total}} = \Delta S^\circ_r + \Delta S^\circ_{\text{entorn}} = \Delta S^\circ_r + (-\Delta H^\circ_r / T)$$

Si suposem que en variar la temperatura no es modifica ni la variació d'entropia ni la variació d'entalpia de la reacció, podem calcular la temperatura per aconseguir que la variació d'entropia total sigui zero. Caldrà una temperatura superior a aquesta per que la reacció sigui espontània ($\Delta S^\circ_{\text{total}} > 0$).

$$\Delta S^\circ_{\text{total}} = 0 = \Delta S^\circ_r + (-\Delta H^\circ_r / T)$$

$$0 = (160,6) + (-178830 / T)$$

$$\mathbf{T = 1113,5 \text{ K}}$$

L'exercici es podria també fer (raonaments i càlculs) si a partir de $\Delta S^\circ_{\text{entorn}}$ es calcula la ΔH°_r , i posteriorment es treballa amb la variació d'energia lliure de reacció (ΔG°) com a criteri d'espontaneïtat.

Exercici 8

a) 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 la reacció entre l'oxigen i el metall (corrosió) es produís en una pila, el potencial de la cel·la seria: $E^{\circ} = E^{\circ}_{\text{CATODE}} - E^{\circ}_{\text{ANODE}} = E^{\circ}(\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}) - E^{\circ}(\text{M}^{n+} / \text{M})$

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) son susceptibles de ser corroïts donat que el potencial estàndard de reducció de l'espècie que es redueix (l' O_2) es més gran que el de l'espècie que s'oxida (el metall).

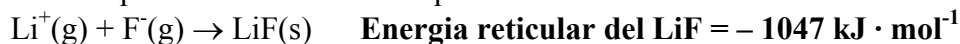
El metall que tingui el potencial estàndard de reducció més petit és el que donarà un potencial de cel·la (E°) més gran i és el que tindrà més facilitat per a dur a terme el procés de corrosió. Amb les dades de la taula, el Zn és el metall amb més facilitat per a dur a terme el procés de corrosió.

Exercici 9

a) **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: $\text{Li(g)} \rightarrow \text{Li}^+(\text{g}) + 1 \text{ e}^-$

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

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



b) 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 (Llei de Coulomb), de la càrrega dels ions i de la distància que els separa: $F = k (q_1 \cdot q_2) / r^2$. 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. En quant a la mida, els ions K^+ i I^- són, ambdós, més grans que els ions Li^+ i F^- , el que fa 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, el que implica que **l'energia reticular del KI serà més gran** (tenint en compte el signe) que la del LiF.