

Nom i cognoms _____

*Cal fer el problema 3 (3P). Podeu optar entre l'opció A i B per als problemes 1 i 2. Cal tenir present que l'opció B són problemes (extrets del Petrucci) un pel més senzills i estan puntuats a 3.5P, de manera que fent (1B, 2B, 3) es pot assolir una puntuació màxima de 10P. Els problemes de l'opció A, que són un pel més complicats, estan puntuats a 4.5P, de manera que fent (1A, 2A, 3) es pot assolir una puntuació màxima de 12P. Finalment, les opcions (1A, 2B, 3) i (1B, 2A, 3) permeten assolir 11P. **Cal entregar tres problemes resolts. Si s'entreguen les dues opcions A i B d'un problema es corregirà i puntuarà l'opció B.***

1A. (4.5 P) Afegim lentament una dissolució de Pb^{+2} (dissolució A) a 20 mL d'un altra dissolució (dissolució B) simultàniament 0.02M en SO_4^{2-} , 0.005M en $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, 0.0097M en I^- , 0.05M en Cl^- i 0.001M en IO_3^- .

Portem consumits 21.6 mL de la dissolució A de Pb^{+2} just quan el precipitat groc brillant de PbI_2 inicia la precipitació.

1A.1) (3 P) Determina l'ordre de precipitació dels anions.

1A.2) (1.5 P) Calcula la concentració de Pb^{+2} en la dissolució A.

Dades: p(KPs) del PbSO_4 , $\text{Pb}(\text{IO}_3)_2$, PbI_2 , PbC_2O_4 , PbCl_2 són: 7.66, 12.61, 7.86, 10.05 i 4.77.

2A. (4.5 P) El potencial standard de reducció $E^\circ[\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_4^{2-}]$ és 0.56 volts. El potencial standard de reducció $E^\circ[\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2(\text{s})]$ és 1.7 volts.

2A.1) (1.5 P) Determina el potencial standard de reducció $E^\circ[\text{MnO}_4^{2-}/\text{MnO}_2(\text{s})]$.

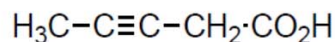
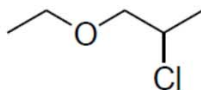
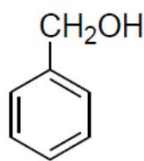
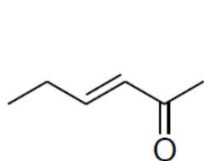
2A.2) Considera la reacció: $3 \text{MnO}_4^{2-} + 4 \text{H}^+ \rightarrow 2 \text{MnO}_4^- + \text{MnO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$

(1 P) A partir dels potencials de reducció identifica la forma oxidada del oxidant, la forma oxidada del reductor, la forma reduïda de l'oxidant i la forma reduïda del reductor.

2.3) (1 P) A partir dels potencials de reducció indica si la reacció anterior serà espontània en el sentit que està escrita.

2.4) (1 P) Calcula la constant d'equilibri de la reacció anterior (que et pot confirmar si has fet be l'apartat anterior)

3. (3 P) Indica i nomena els grups funcionals presents en cada molècula, així com (1 P) el nombre d'enllaços σ i π de cada molècula. Ajuda: escriuiu tots els àtoms que hi ha en cada molècula, és a dir escriuiu l'estructura detallada de cadascuna d'elles.



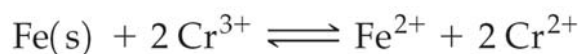
Alternativa B als problemes 1 i 2

Puntuació problema 1B (3.5 P): (a: 1P)(b: 1P)(c: 1P)(d: 0.5P)

- 1B. KI(aq) is slowly added to a solution with $[\text{Pb}^{2+}] = [\text{Ag}^+] = 0.10 \text{ M}$. For PbI_2 , $K_{\text{sp}} = 7.1 \times 10^{-9}$; for AgI , $K_{\text{sp}} = 8.5 \times 10^{-17}$.
- (a) Which precipitate should form first, PbI_2 or AgI ?
 - (b) What $[\text{I}^-]$ is required for the *second* cation to begin to precipitate?
 - (c) What concentration of the first cation to precipitate remains in solution at the point at which the second cation begins to precipitate?
 - (d) Can $\text{Pb}^{2+}(\text{aq})$ and $\text{Ag}^+(\text{aq})$ be effectively separated by fractional precipitation of their iodides?

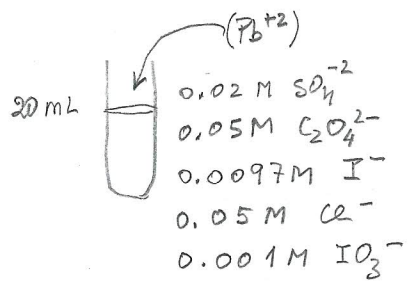
Puntuació problema 2B (3.5 P)

- 2B. For the half-reaction $\text{Cr}^{3+} + \text{e}^- \longrightarrow \text{Cr}^{2+}$, $E^\circ = -0.424 \text{ V}$. If excess $\text{Fe}(\text{s})$ is added to a solution in which $[\text{Cr}^{3+}] = 1.00 \text{ M}$, what will be $[\text{Fe}^{2+}]$ when equilibrium is reached at 298 K?



For the half-reaction $\text{Fe}^{2+} + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{Fe}(\text{s})$, $E^\circ = -0.44 \text{ V}$.

1



(Pb^{2+})	ordre
$10^{-7.66} = (\text{SO}_4^{2-}) (\text{Pb}^{2+}) \rightarrow 1.09 \cdot 10^{-6}$	3
$10^{-12.61} = (\text{IO}_3^-)^2 (\text{Pb}^{2+}) \rightarrow 2.455 \cdot 10^{-7}$	2
$10^{-7.86} = (\text{I}^-)^2 (\text{Pb}^{2+}) \rightarrow 1.467 \cdot 10^{-4}$	4 ←
$10^{-10.05} = (\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) (\text{Pb}^{2+}) \rightarrow 1.78 \cdot 10^{-8}$	1
$10^{-4.77} = (\text{Cl}^-)^2 (\text{Pb}^{2+}) \rightarrow 6.793 \cdot 10^{-3}$	5

quan s'inicia la precipitació del PbI_2 , que és el punt que inicia precipitació; la concentració de $(\text{Pb}^{2+}) = 1.467 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ per tant podem considerar que el

PbI_2 i PbCl_2 no han precipitat encara. Respecte al altre, quan (Pb^{2+}) comença a precipitar el volum és $20 + 21.6 = 41.6 \text{ mL}$, per tant $[\text{I}^-] = \frac{20 \times 0.0097}{41.6} = 4.66 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ $K_{\text{ps}} = (\text{I}^-)^2 (\text{Pb}^{2+})$

i $[\text{Pb}^{2+}] = 6.35 \cdot 10^{-4} \text{ M}$. Per tant:

$$10^{-7.66} = (\text{SO}_4^{2-}) \times 6.35 \cdot 10^{-4} \rightarrow (\text{SO}_4^{2-}) = 3.45 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

$$10^{-12.61} = (\text{IO}_3^-)^2 \times 6.35 \cdot 10^{-4} \rightarrow (\text{IO}_3^-) = 1.97 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

$$10^{-10.05} = (\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) \times 6.35 \cdot 10^{-4} \rightarrow (\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = 1.4 \cdot 10^{-7} \text{ M}$$

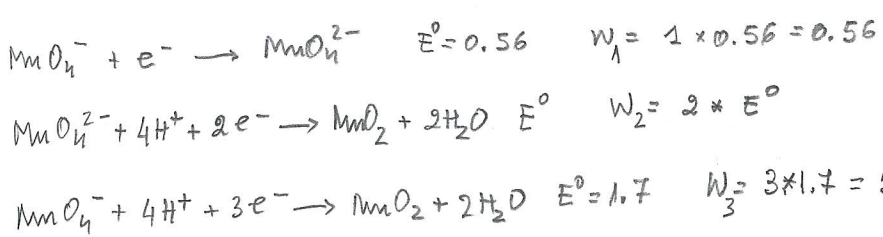
Açò queda en dissolució de volum $20 + 21.6 = 41.6 \text{ mL}$

Els milimols de Pb^{2+} consumits seran

$$0.02 \times 20 - 3.45 \cdot 10^{-5} \times 41.6 + \frac{1}{2} (0.001 \times 20 - 1.97 \cdot 10^{-5} \times 41.6) + 0.05 \times 20 - 1.4 \cdot 10^{-7} \times 41.6$$

$$= 21.6 (\text{Pb}^{2+})_A \rightarrow (\text{Pb}^{2+})_A = 0.065 \text{ M}$$

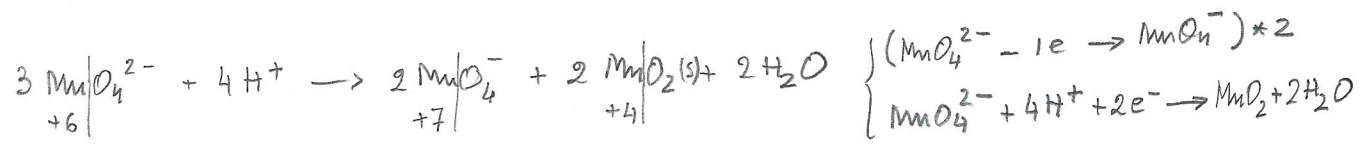
2



$$W_3 = W_1 + W_2$$

$$5.1 = 0.56 + 2E^\circ$$

$$\rightarrow E^\circ = 2.27 \text{ V}$$



$E^\circ_{\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_4^{2-}} = 0.56 \rightarrow$ parell reductor
 $E^\circ_{\text{MnO}_4^{2-}/\text{MnO}_2} = 2.27 \rightarrow$ parell oxidant
 El MnO_4^{2-} (FOR) oxida al MnO_4^- (FRR)
 a MnO_4^- (FOR) i deshores passa a MnO_2 (FRO) $\Rightarrow$ Reacció espontània

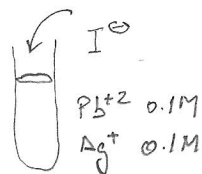
$$2.27 + \frac{0.059}{2} \lg (\text{MnO}_4^{2-}) (\text{H}^+)^4 = 0.56 + 0.059 \lg \frac{(\text{MnO}_4^-)}{(\text{MnO}_4^{2-})}$$

$$\Rightarrow \lg \frac{(\text{MnO}_4^-)^2}{(\text{MnO}_4^{2-})^3 (\text{H}^+)^4} = \frac{(2.27 - 0.56) \times 2}{0.059}$$

$$K \approx 10^{58}$$

Reacció desplaçada a la dreta

18



$$7.1 \cdot 10^{-9} = (I^-)^2 (Pb^{2+}) \xrightarrow{0.1M} (I^-) = 2.66 \cdot 10^{-4} M$$

$$8.5 \cdot 10^{-17} = (I^-) (Ag^+) \xrightarrow{0.1M} (I^-) = 8.5 \cdot 10^{-16} M$$

(a) precipita primer el PbI_2 (b) per a que iniciï la precipitació el PbI_2 cal que $(I^-) = 2.66 \cdot 10^{-4} M$

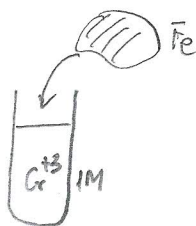
(c) Si comença a precipitar PbI_2 , $(I^-) = 2.66 \cdot 10^{-4} \Rightarrow 8.5 \cdot 10^{-17} = 2.66 \cdot 10^{-4} (Ag^+)$
 $\Rightarrow (Ag^+) = 3.2 \cdot 10^{-13} M$

(d) Com $3.2 \cdot 10^{-13} < \frac{0.1}{1000} = 10^{-4}$, la resposta és **si**

28

$$E_{Cr^{3+}/Cr^{2+}} = -0.424 V$$

$$E_{Fe^{2+}/Fe} = -0.44 V$$

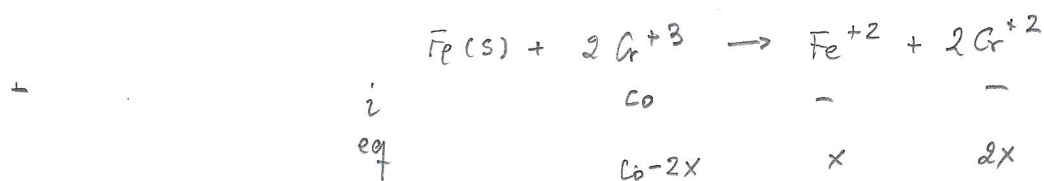


$$E_{Cr^{3+}/Cr^{2+}} = -0.424 + 0.059 \lg \frac{(Cr^{3+})}{(Cr^{2+})}$$

$$E_{Fe^{2+}/Fe} = -0.44 + \frac{0.059}{2} \lg (Fe^{2+})$$

En el moment inicial $\left\{ \begin{array}{l} (Cr^{3+}) = 1, (Cr^{2+}) = 0 \rightarrow E_{Cr^{3+}/Cr^{2+}} \text{ és infinitament gran} \\ (Fe^{2+}) = 0 \rightarrow E_{Fe^{2+}/Fe} \text{ és infinitament negatiu} \end{array} \right.$

Per tant, el parell Cr^{3+}/Cr^{2+} és oxidant, i.e. el Cr^{3+} oxida el Fe^0 generant Fe^{2+} i reduint-se a Cr^{2+} fins que els potencials s'igualen



$$-0.424 + 0.059 \lg \frac{Co-2x}{2x} = -0.44 + \frac{0.059}{2} \lg x \Rightarrow 0.016 = \frac{0.059}{2} \lg \frac{x \cdot 4x^2}{(Co-2x)^2}$$

$$\Rightarrow 3.49 = \frac{4x^3}{1+4x^2-4x} \Rightarrow 4x^3 - 13.96x^2 + 13.96x - 3.49 = 0$$

$$\rightarrow x = 0.376$$

$$\rightarrow [Fe^{2+}]_{eq} = 0.38 M$$

