

Química

Críteris específics d'avaluació

Críteris d'avaluació	Indicadors	Valor
1a. Utilitzar terminologia científica de manera precisa, així com saber escriure i formular compostos i equacions químiques aplicant les regles de la IUPAC	Utilitza termes científics específics del tema d'equilibri i cinètica química de manera adequada. Utilitza els termes de manera coherent dins de la frase.	1
1b. Utilitzar terminologia científica de manera precisa, així com saber escriure i formular compostos i equacions químiques aplicant les regles de la IUPAC	Escriu de manera correcta l'equació d'equilibri entre NO i NO ₂ i l'equació entre NO ₂ i N ₂ O ₄ .	0,5
1c. Utilitzar terminologia científica de manera precisa, així com saber escriure i formular compostos i equacions químiques aplicant les regles de la IUPAC	Desenvolupa de manera correcta les principals reaccions de formació de la boira fotoquímica i especifica que són reaccions fotoquímiques en les quals és necessari l'aportació de llum perquè es puguin produir.	1
2a. Identificar i caracteritzar els sistemes químics des de la perspectiva de models per entendre els fenòmens naturals	Relaciona les emissions de NO ₂ amb la crema de combustibles fòssils dels motors dels cotxes. Es valorarà que l'alumne o alumna hagi descrit la diferència entre els motors de gasolina i els dièsel.	1
2b. Identificar i caracteritzar els sistemes químics des de la perspectiva de models per entendre els fenòmens naturals	Aplica el concepte d'equilibri químic i el principi de Le Chatelier per predir l'evolució del sistema i com els diferents factors afecten en la formació dels contaminants.	1
3a. Interpretar dades numèriques, gràfiques, esquemes i diagrames per abordar la resolució de la situació problema plantejada	Realitza correctament un esquema del progrés cinètic de la reacció plantejada.	1
3b. Interpretar dades numèriques, gràfiques, esquemes i diagrames per abordar la resolució de la situació problema plantejada	Identifica i justifica quina és l'etapa determinant de la velocitat d'una reacció química, així com l'intermediari i el nombre d'estats de transició.	1

Criteris d'avaluació	Indicadors	Valor
3c. Interpretar dades numèriques, gràfiques, esquemes i diagrames per abordar la resolució de la situació problema plantejada	Determina i justifica les unitats de la constant de velocitat a partir de l'equació de velocitat.	0,5
4. Analitzar, resoldre i treure conclusions de problemes científics contextualitzats	Utilitza el seus coneixements per trobar una solució al problema mediambiental plantejat.	0,5
5a. Comprendre i comunicar ciència de manera coherent i estructurada	Coneix i valora la contaminació generada pels motors de combustió i els mètodes per reduir-la.	1
5b. Comprendre i comunicar ciència de manera coherent i estructurada	Explica detalladament el problema mediambiental de la boira fotoquímica. Relaciona l'efecte que tenen els gasos que desprenen els motors dièsel amb la boira fotoquímica.	1
5c. Comprendre i comunicar ciència de manera coherent i estructurada	Sintetitza i relaciona tota la informació. El text és coherent i té fil conductor.	0,5

Criteris específics d'avaluació complementaris. Exemple de resolució

El setembre de 2015 va saltar la notícia que Volkswagen havia instal·lat il·legalment un programari a milions de cotxes dièsel per alterar els resultats dels controls tècnics d'emissions de gasos contaminants. Els vehicles implicats superaven amb escreix els límits legals d'emissions de gasos contaminants. Els motors de combustió interna dels automòbils dièsel, a diferència dels motors de gasolina, tenen una eficiència més alta ja que entra més quantitat d'aire. Aquest aire està format per oxigen i nitrogen, entre d'altres gasos. Als motors dièsel, a diferència dels de gasolina, la combustió es realitza a temperatures més elevades, la qual cosa provoca que el nitrogen, tot i ser molt estable, reaccioni amb l'oxigen per formar els anomenats òxids de nitrogen. Principalment es forma monòxid de nitrogen i monòxid de carboni.

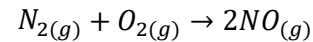
Tant els motors dièsel com de gasolina converteixen l'energia química en energia mecànica. El dièsel està format per molècules d'hidrocarburs de cadena més llarga (cadena d'entre 10 i 15 carbonis), a diferència de la gasolina, que de mitjana està formada per cadenes de 8 carbonis. Com més llargues són les molècules dels hidrocarburs més difícilment es vaporitzen i, per tant, entren en ignició a temperatures i pressions més altes; això provoca compressions majors en els motors de dièsel. En la combustió dièsel cal afegir més aire per disminuir les emissions de partícules sòlides i això afavoreix l'augment de la formació d'òxids de nitrogen. Així doncs, els motors dièsel són més contaminants que els de gasolina i per aquest motiu la Unió Europea vol deixar de vendre cotxes dièsel.

Es coneixen diversos òxids de nitrogen diferents però només dos, el monòxid de nitrogen i el diòxid de nitrogen, tenen interès com a contaminants. La resta es troben en equilibri entre ells, però en concentracions insignificants. El monòxid de nitrogen (NO) és un gas incolor, no inflamable i tòxic. El diòxid de nitrogen és un gas marronós i irritant que es forma per oxidació del nitrogen atmosfèric durant els processos de combustió a temperatures elevades.

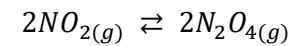
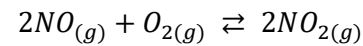
Aquests òxids són considerats uns dels principals contaminants responsables de la boira fotoquímica. A més, altres productes que acompanyen aquests gasos són restes d'hidrocarburs i hidrocarburs oxidats. Tots ells són els precursors de l'anomenada boira fotoquímica. També s'han identificat altres gasos com l'ozó, un compost molt actiu i un dels principals responsables dels problemes respiratoris de la boira fotoquímica. Altres productes de les diferents reaccions són els compostos orgànics com el nitrat de peroxiacetil. Molts dels productes de les reaccions d'oxidació (aldehids, cetones, etc.) tenen punts d'ebullició relativament baixos. Aquest fet provoca que es condensin a l'atmosfera en forma de petites gotes, i així es genera la boira.

Quant als efectes de la boira fotoquímica, s'ha observat que la inhalació de gasos tòxics (monòxid de carboni, monòxid de nitrogen, diòxid de nitrogen, etc.) i de partícules en suspensió produeix inflamació a les vies respiratòries, irritació a la faringe i dificultat respiratòria; això pot arribar a produir problemes cardíacs, asmàtics i l'aparició de diferents càncers així com la mort prematura d'algunes persones. El nitrat de peroxiacetil produeix la formació de llàgrimes als ulls i danys en la vegetació. També cal afegir que l'emissió d'aquests gasos contaminants a l'atmosfera causa l'anomenada pluja àcida, un problema que té efectes directes sobre la vegetació i els ecosistemes aquàtics i contribueixen a l'escalfament global del planeta.

Només podem donar un mecanisme simplificat de la formació de la boira fotoquímica ja que es tracta d'un procés molt complex que encara està en estudi. Inicialment, a dintre el motor dièsel, el nitrogen en excés, que prové de l'aire, reacciona amb l'oxigen a altes temperatures i forma el monòxid de nitrogen.



Es produeix una reacció d'equilibri entre el monòxid de nitrogen (NO) i el diòxid de nitrogen (NO₂) en presència d'oxigen. A més, el diòxid de nitrogen (NO₂) també està en equilibri a temperatura ambient amb el tetraòxid de dinitrogen (N₂O₄).

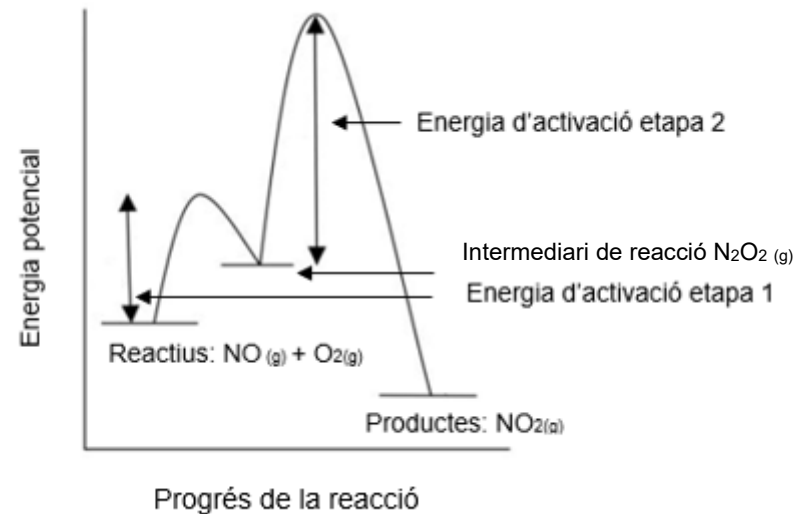


Les constants d'equilibri K_c i K_p de les dues reaccions són respectivament:

$$K_c = \frac{[NO_2]^2}{[O_2] \cdot [NO]^2} \quad K_p = \frac{P_{NO_2}^2}{P_{O_2} \cdot P_{NO}^2}$$

$$K_c = \frac{[N_2O_4]^2}{[NO]^2} \quad K_p = \frac{P_{N_2O_4}^2}{P_{NO}^2}$$

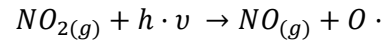
L'etapa determinant de la velocitat d'una reacció és l'etapa lenta. Aquesta etapa és la que té una energia d'activació més elevada. Un intermediari de reacció és una substància que es forma en una de les etapes d'un mecanisme de reacció, però que reacciona en una altra etapa, ja que és una espècie força inestable i reactiva. No apareix en la reacció global, ni com a reactiu ni com a producte.



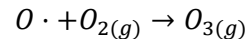
A partir de l'equació de velocitat que ens proporcionen $v = k \cdot [NO]^2[O_2]$ podem determinar les unitats de la constant de velocitat (k):

$$k = \frac{v}{[NO]^2[O_2]} = \frac{\frac{mol}{L \cdot s}}{\frac{mol^3}{L^3}} = \frac{L^2}{mol^2 \cdot s}$$

Perquè es produeixin les reaccions fotoquímiques és necessària la llum del dia. La radiació implicada és selectiva, en concret és la radiació ultraviolada (longitud d'ona 10^{-8} m) i els seus voltants, ja que són radiacions molt energètiques. Per tant, el diòxid de nitrogen en presència de la llum del dia (reacció fotoquímica) experimenta la reacció:

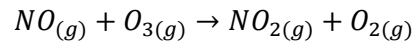


El radical oxigen reacciona amb l'oxigen molecular i forma l'anomenat ozó troposfèric:

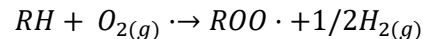


L'ozó troposfèric és un contaminant secundari, ja que és emès a l'atmosfera no directament a través d'una font sinó gràcies a un conjunt de reaccions fotoquímiques entre contaminants primaris. Les concentracions elevades d'ozó troposfèric poden ser molt perjudicials per a la salut. Aquest contaminant causa problemes respiratoris, oculars i cardíacs i pot arribar a incrementar la mortalitat diària.

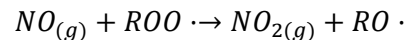
En absència d'hidrocarburs, el monòxid de nitrogen reacciona amb l'ozó i torna a generar diòxid de nitrogen:



Els hidrocarburs procedents de la combustió reaccionen amb l'oxigen i produeixen radicals lliures:



El monòxid de nitrogen reacciona amb compostos orgànics volàtils oxidats i formen radicals lliure amb un elevat poder oxidant:



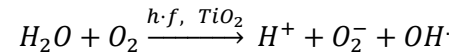
Els radicals lliures reaccionen entre ells, amb altres contaminants primaris i amb alguns constituents de l'aire, i produeixen una mescla complexa de productes oxidants entre els quals hi ha els nitrats de peroxiacetil (NPA).

La boira fotoquímica està formada per: $R \cdot CHO + NO_2 + O_3 + PAN$

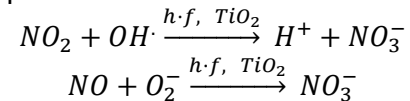
La boira fotoquímica es forma gràcies a la reacció entre els hidrocarburs, els òxids de nitrogen procedents de la combustió del carburant, l'oxigen i la llum. Les reaccions químiques catalitzades per la llum s'anomenen reaccions fotoquímiques.

Una de les solucions per poder reduir les emissions d'òxids de nitrogen i, en conseqüència, la boira fotoquímica consisteix a incorporar un catalitzador de tres vies per tractar els gasos produïts. Una altra possible solució consisteix a incorporar filtres als motors dièsel per eliminar les partícules. També s'ha dissenyat del sistema Adblue, un sistema que afegeix urea als gasos d'escapament per eliminar els òxids de nitrogen. Des de fa uns anys s'estan desenvolupant diferents tipus de paviments i asfalts (BITUMENOx) que porten en la composició diòxid de titani, un compost que actua com a fotocatalitzador heterogeni d'una reacció que transforma els òxids de nitrogen en ions nitrat que es converteixen en sals innòcues que són eliminades gràcies a l'aigua de la pluja. Finalment, s'han proposat diversos sistemes d'injecció directa que regulen mitjançant un programari la injecció a pressió per afavorir la combustió completa.

1. El diòxid de titani (catalitzador) afavoreix la reacció, absorbeix la radiació solar i activa l'oxigen de l'aire, i es produeix O_2^- i el radical hidroxil $OH\cdot$.



2. El contacte dels òxids de nitrogen amb l'asfalt produeixen els ions nitrat:



3. Els ions nitrats són eliminats amb l'aigua de la pluja i formen sals de diferents ions.

Altres mesures que es poden implementar són: l'ús d'hidrogen com a combustible, ja que els productes que es formen són vapor d'aigua i oxigen, gasos no contaminants; la reducció de la velocitat màxima dels cotxes en les àrees urbanes, i l'ús de mètodes de transport sostenible (bicicletes, patinets elèctrics, transport públic, etc.).

Per poder estudiar com es desplaçarà l'equilibri de la reacció, cal tenir en compte que és una reacció endotèrmica ($\Delta H^\circ > 0$). Això significa que la reacció necessita absorbir calor per poder formar els productes. Segons el principi de Le Chatelier, si augmentem la temperatura d'una reacció, la reacció tendeix a desplaçar-se en sentit endotèrmic. Si augmenta la temperatura, com en dies calorosos, se subministra més calor a la reacció i s'afavoreix que es desplaci cap a la formació de productes. Es produeix més diòxid de nitrogen i augmenta la boira fotoquímica.

Per poder estudiar l'efecte de la pressió sobre l'equilibri cal conèixer el nombre de mols de gas de la reacció. Si la pressió augmenta, el volum disminueix i la reacció es desplaça cap a on hi hagi menys mols de gasos. En la reacció de formació del diòxid de nitrogen, en els productes tenim menys mols de gasos que en els reactius. Així doncs, en dies d'alta pressió afavorim que la reacció es desplaci cap a la dreta (formació de productes, NO_2) i en conseqüència augmenta la boira fotoquímica.

Al gràfic 1 es poden observar les fluctuacions horàries de contaminants. L'augment de la concentració d'hidrocarburs i monòxid de nitrogen està relacionat amb les hores punta del dia (les primeres hores del matí), en les quals hi ha una gran congestió de trànsit i

comença l'activitat humana a les ciutats (calefaccions). El monòxid de nitrogen s'oxida a diòxid de nitrogen, cosa que n'incrementa la concentració en l'atmosfera. A mesura que avança el dia, les elevades concentracions de diòxid de nitrogen en presència de radiació solar generen monòxid de nitrogen i oxigen atòmic, fet que provoca un increment en la concentració d'ozó troposfèric en combinar-se el monòxid de nitrogen amb els radicals lliures que s'han originat a partir de l'oxidació dels hidrocarburs. A partir del migdia, la concentració d'ozó i dels hidrocarburs disminueix a causa de certes reaccions químiques en les quals l'ozó actua com a oxidant. Per tant, el procés de la boira fotoquímica es veu afavorit en les hores punta, quan hi ha una gran densitat de trànsit i una elevada concentració de gasos contaminants, en situacions anticiclòniques, de forta insolació (forta radiació solar) i vents febles que dificulten la dispersió dels contaminants.