

OPCIÓN A

CUESTIÓN 1.- Para la reacción química general $A + B \rightarrow C + D$, a una temperatura determinada, la velocidad inicial de desaparición de A varía con las concentraciones iniciales de los reactivos en la forma que se indica en la tabla:

Experimento	$[A]_0$ (M)	$[B]_0$ (M)	Velocidad inicial ($M \cdot s^{-1}$)
1	0,2	0,2	$2,32 \cdot 10^{-4}$
2	0,8	0,2	$9,28 \cdot 10^{-4}$
3	1,2	1,2	$8,35 \cdot 10^{-3}$

a) Determina la ecuación de velocidad para la reacción, indicando el orden de reacción parcial respecto del reactivo A y del reactivo B.

b) Calcula el valor de la constante de velocidad, k, e indica sus unidades.

Solución:

a) Para determinar la ecuación de velocidad hay que determinar primero el orden parcial de los reactivos. Se observa, que al cuadruplicar la concentración del reactivo A, manteniendo constante la de B, la velocidad se hace cuatro veces mayor, según indica la experiencia 2. Dividiendo la velocidad de la experiencia 2 entre la de 1, se obtiene el orden de reacción del reactivo A:

Velocidad experiencia 1: $v_1 = k \cdot [A]^\alpha \cdot [B]^\beta$; velocidad experiencia 2: $v_2 = k \cdot [4 \cdot A]^\alpha \cdot [B]^\beta$

Sustituyendo valores en cada una de ellas y dividiendo la segunda entre la primera:

$$\frac{9,28 \cdot 10^{-4}}{2,32 \cdot 10^{-4}} = \frac{k \cdot 4^\alpha \cdot 0,2^\alpha \cdot 0,2^\beta}{k \cdot 0,2^\alpha \cdot 0,2^\beta} \Rightarrow 4 = 4^\alpha \Rightarrow \alpha = 1$$

El orden de reacción respecto al reactivo A es 1.

Dividiendo la velocidad de la experiencia 3 entre la de 2, se obtiene el orden de reacción del reactivo B:

Velocidad experiencia 2: $v_2 = k \cdot [0,8] \cdot [0,2]^\beta$; velocidad experiencia 3: $v_3 = k \cdot [1,2] \cdot [1,2]^\beta$

Sustituyendo valores en cada una de ellas y dividiendo la segunda entre la primera:

$$\frac{8,35 \cdot 10^{-3}}{9,28 \cdot 10^{-4}} = \frac{k \cdot 1,2 \cdot 1,2^\beta}{k \cdot 0,8 \cdot 0,2^\beta} \Rightarrow 9 = 1,5 \cdot \left(\frac{1,2}{0,2}\right)^\beta \Rightarrow 6 = 6^\beta \Rightarrow \beta = 1.$$

El orden de reacción respecto al reactivo B es 1.

Luego la expresión de la velocidad es: $v = k \cdot [A] \cdot [B]$, y el orden total de la reacción 2.

b) Despejando k de la expresión anterior y sustituyendo los valores de v, [A] y [B] de cualquiera de las experiencias, por ejemplo, la 1, se tiene:

$$k = \frac{v}{[A] \cdot [B]} = \frac{2,32 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}{0,2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}} = 5,8 \cdot 10^{-3} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

PROBLEMA 1.- Calcula el pH de la disolución resultante de diluir 10 mL de una disolución acuosa de amoníaco, NH_3 , al 10% en masa de amoníaco y densidad $0,98 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$, con agua hasta un volumen final de la disolución de 1 L.

DATOS. $K_b(\text{NH}_3) = 1,8 \cdot 10^{-5}$; $A_r(\text{N}) = 14 \text{ u}$; $A_r(\text{H}) = 1 \text{ u}$.

Solución:

a) La concentración de 1 L de la disolución de partida es:

$$0,98 \frac{\text{g disolución}}{\text{mL disolución}} \cdot \frac{1000 \text{ mL disolución}}{\text{L disolución}} \cdot \frac{10 \text{ g } \text{NH}_3}{100 \text{ g disolución}} \cdot \frac{1 \text{ mol } \text{NH}_3}{17 \text{ g } \text{NH}_3} = 5,76 \text{ M}$$

Los moles contenidos en el volumen que se toma de la disolución es:

$n(\text{NH}_3) = M \cdot V = 5,76 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,010 \text{ L} = 0,0576 \text{ moles}$, que al diluirlos hasta un volumen

final de 1 L, proporciona a la disolución la concentración: $M = \frac{\text{moles}}{\text{Volumen}} = \frac{0,0576 \text{ moles}}{1 \text{ L}} = 0,0576 \text{ M}$.

b) Para calcular el pH hay que conocer la concentración de iones OH^- . Llamando "x" a la concentración de base que se disocia, las concentraciones en el equilibrio de las distintas especies que lo forman son:

$$n(\text{SO}_2) = \frac{P \cdot V}{R \cdot T} = \frac{10 \text{ atm} \cdot 2 \text{ L}}{0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 1000 \text{ K}} = 0,24 \text{ moles, que al ser menor que los 0,5}$$

moles introducidos inicialmente, pone de manifiesto que el sistema evoluciona reaccionando SO_2 y O_2 para producir SO_3 , es decir, el sistema evoluciona para alcanzar el equilibrio hacia la derecha.

b) La estequiometría de la ecuación química indica que dos moles de SO_2 reaccionan con 1 mol de O_2 para producir dos moles de SO_3 , por lo que llamando "x" a los moles de O_2 que reaccionan, de SO_2 reaccionarán $2 \cdot x$ moles y se formarán $2 \cdot x$ moles de SO_3 . Luego, si una vez alcanzado el equilibrio los moles de SO_2 (g) son 0,244 moles, ello indica que se han consumido 0,256 moles, habiendo reaccionado de O_2 , según la estequiometría de la reacción, la mitad de ellos, 0,128 moles, quedando en el equilibrio de oxígeno 0,072 moles, y se han formado de SO_3 los mismos moles que de SO_2 se han consumido, 0,256 moles. Luego, los moles de cada especie al inicio y en el equilibrio son:

	2 SO_2 (g)	+	O_2 (g)	\rightleftharpoons	2 SO_3 (g)
Moles en el inicio:	0,5		0,2		0,5
Moles en el equilibrio:	0,244		0,072		0,756

La concentración en el equilibrio de cada especie es:

$$[\text{SO}_2] = \frac{0,244 \text{ moles}}{2 \text{ L}} = 0,122 \text{ M}; \quad [\text{O}_2] = \frac{0,072 \text{ moles}}{2 \text{ L}} = 0,036 \text{ M}; \quad [\text{SO}_3] = \frac{0,756 \text{ moles}}{2 \text{ L}} = 0,378 \text{ M}.$$

Sustituyendo estos valores en la expresión de K_c :

$$K_c = \frac{[\text{SO}_3]^2}{[\text{SO}_2]^2 \cdot [\text{O}_2]} = \frac{0,378^2 \text{ M}^2}{0,122^2 \text{ M}^2 \cdot 0,036 \text{ M}} = 266,66..$$

Resultado: a) Derecha; b) $K_c = 266,66$.

CUESTIÓN 1.-Se construye una pila voltaica con los siguientes electrodos:

a) Una tira de cobre sumergida en una disolución acuosa de Cu^{2+} (ac) 1 M;

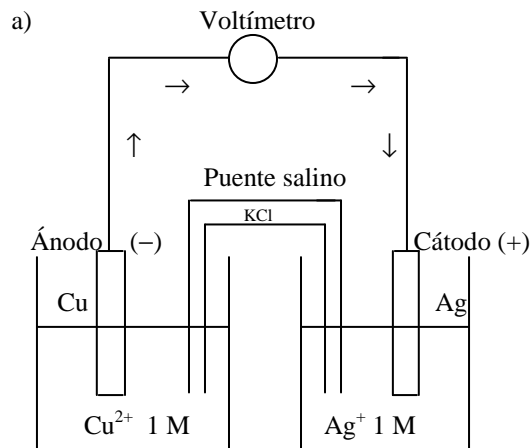
b) Una tira de plata sumergida en una disolución acuosa de Ag^+ (ac) 1 M.

i) Escribe las semirreacciones de oxidación y de reducción que se producen, de forma espontánea, durante el funcionamiento de la pila. Calcula el potencial estándar de la pila.

ii) Dibuja un esquema de la pila indicando el ánodo, el cátodo y el sentido en el que fluyen los electrones cuando funciona la pila.

DATOS. $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$ $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80 \text{ V}$.

Solución:

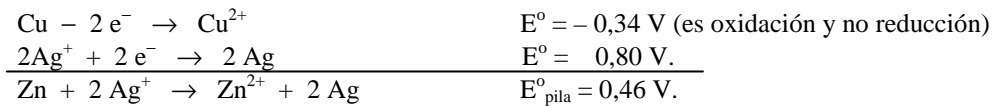


b) Para calcular la fuerza electromotriz de la pila se establecen las semirreacciones de oxidación-reducción que tiene lugar, cambiando el signo del potencial estándar de la semirreacción de oxidación:

i) $\text{Cu} - 2 \text{ e}^- \rightarrow \text{Cu}^{2+}$ $E^\circ = -0,34 \text{ V}$ (es oxidación y no reducción)

ii) $\text{Ag}^+ + 1 \text{ e}^- \rightarrow \text{Ag}$ $E^\circ = 0,8 \text{ V}$.

Multiplicando la semirreacción de reducción por 2 para igualar los electrones intercambiados y sumándolas para eliminarlos, se obtiene la fuerza electromotriz de la pila:



Resultado: b) f.e.m. = 0,46 V.

PROBLEMA 2.- En la realización de una volumetría ácido-base para determinar la concentración de ácido acético, CH_3COOH , en una disolución acuosa, 10 mL de la disolución acuosa del ácido se diluyen con 50 mL de agua. La neutralización exacta de esta disolución consume 15 mL de disolución acuosa de hidróxido de sodio, NaOH , 0,05 M.

- a) Calcula la concentración del ácido acético en la disolución inicial.
- b) Indica el nombre del material de laboratorio en el que se alojaría la disolución acuosa de hidróxido de sodio.

Solución:

a) La reacción de neutralización es: $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{NaOH} \rightarrow \text{CH}_3\text{COONa} + \text{H}_2\text{O}$, en la que la estequiometría indica que un mol de ácido reacciona con un mol de base.

Los moles de base que se consumen son:

$n(\text{NaOH}) = M \cdot V = 0,05 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,015 \text{ L} = 7,5 \cdot 10^{-4}$, que son los moles de ácido presentes

en su disolución, siendo su concentración: $M = \frac{\text{moles}}{\text{volumen}} = \frac{7,5 \cdot 10^{-4} \text{ moles}}{0,010 \text{ L}} = 7,5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$.

b) Bureta.

Resultado: a) $[\text{CH}_3\text{COOH}] = 7,5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$; b) Bureta.