

OPCIÓN A

CUESTIÓN 2.- Razona el efecto que tendría sobre la siguiente reacción en equilibrio, cada uno de los cambios que se indican: $\text{CO (g)} + 3 \text{H}_2 \text{(g)} \rightleftharpoons \text{CH}_4 \text{(g)} + \text{H}_2\text{O (g)}$ $\Delta H^\circ = -15 \text{ kJ}$.

- Disminución de la temperatura a presión constante.
- Aumento de la presión total a temperatura constante.
- Adición de H_2 .
- Eliminación parcial de vapor de agua.

Solución:

a) Al bajar la temperatura el equilibrio evoluciona en el sentido en el que se produce un desprendimiento de calor, y por ser la reacción exotérmica, el desplazamiento del equilibrio se realiza la derecha, hacia la formación de metano.

c) Un aumentar de presión disminuye el volumen, ley de Boyle-Mariotte, y ante la disminución de capacidad del reactor, el sistema reacciona desplazando el equilibrio en el sentido en el que aparece un menor número de moles, menos cantidad de materia, hacia la derecha.

c) La introducción de H_2 aumenta su concentración, y la reacción recupera el equilibrio haciendo reaccionar H_2 y CO para formar agua, es decir, el equilibrio se desplaza hacia la derecha, provocando una disminución de la concentración de CO .

b) La retirar $\text{H}_2\text{O (g)}$ disminuye su concentración y en consecuencia su número de moléculas por unidad de volumen, restableciéndose el equilibrio al reaccionar moléculas de CO (g) y H_2 para producir la sustancia retirada, es decir, el equilibrio se desplaza hacia la formación de metano, la derecha.

PROBLEMA 1.- El grado de acidez indicado en la etiqueta de un vinagre es 5°. Esto equivale a una concentración de 5 g de ácido acético por cada 100 mL de vinagre. Determina:

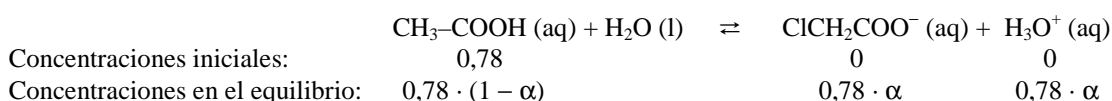
- El grado de disociación del ácido acético en este vinagre.
- El pH que tendrá dicho vinagre.

DATO: $K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$; $A_r (\text{C}) = 12 \text{ u}$; $A_r (\text{O}) = 16 \text{ u}$; $A_r (\text{H}) = 1 \text{ u}$.

Solución:

a) La concentración de 1 L de disolución es: $[\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2] = 5 \cdot \frac{\text{g}}{100\text{mL}} \cdot \frac{1.000\text{mL}}{1\text{L}} \cdot \frac{1\text{mol}}{64\text{g}} = 0,78 \text{ M}$.

Si el grado de disociación es α , tanto por uno de moles disociados, la concentración al inicio y en el equilibrio de las distintas especies es:



Sustituyendo estas concentraciones en la constante de acidez del ácido:

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \Rightarrow 1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{0,78^2 \cdot \alpha^2}{0,78 \cdot (1 - \alpha)} \Rightarrow \alpha = \sqrt{\frac{1,8 \cdot 10^{-5}}{0,78}} = 4,8 \cdot 10^{-3}, \text{ que expresada}$$

en tanto por ciento es: $\alpha = 0,48 \%$.

b) La concentración de iones oxonios es $[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,78 \cdot 0,0048 = 3,74 \cdot 10^{-3}$, y el pH del acético es: $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 3,74 \cdot 10^{-3} = 3 - \log 3,74 = 3 - 0,57 = 2,43$.

Resultado: a) $\alpha = 4,8 \cdot 10^{-3}$, = 0,48 %; b) pH = 2,43.

PROBLEMA 2.- En una celda electrolítica con 50 mL de disolución acuosa de sulfato de cobre, CuSO_4 , 0,5 M acidulada con ácido sulfúrico se introducen dos electrodos de platino por los que se hace pasar una corriente de 5,0 A. Al final del proceso, el cátodo, que inicialmente pesaba 11,1699 g, ha aumentado su peso hasta 12,4701 g por la formación de un depósito sólido.

- ¿Qué reacción ha tenido lugar en el cátodo?
- ¿Cuál ha sido el rendimiento de la electrolisis?

c) ¿Cuál es la carga eléctrica (en culombios) empleada en formar el depósito sólido sobre el cátodo?

DATOS: $F = 96.490 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Solución:

a) En la disolución aparecen iones $\text{Cu}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$, siendo la reacción que tiene lugar en el cátodo, por ser el metal cobre el que se deposita en él: $\text{Cu}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$.

b) Los moles que se encuentran disueltos en la disolución son:

$$n(\text{CuSO}_4) = M \cdot V = 0,5 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,050 \text{ L} = 0,025 \text{ moles, cuya masa } 0,025 \cdot \frac{63,5 \text{ g Cu}}{1 \text{ mol}} = 1,59 \text{ g}$$

La masa de cobre depositada en el cátodo es $12,4701 \text{ g} - 11,1699 \text{ g} = 1,3 \text{ g}$, por lo que, el rendimiento de la electrolisis en % es: $r(\%) = \frac{\text{masa depositada}}{\text{masa inicial}} \cdot 100 = \frac{1,3 \text{ g}}{1,59} \cdot 100 = 81,77 \%$.

c) A partir de la expresión de la ley de Faraday, se obtiene la carga consumida en la electrolisis:

$$m = \frac{M \cdot Q}{z \cdot F} \Rightarrow Q = \frac{m \cdot z \cdot F}{M} = \frac{1,3 \text{ g} \cdot 2 \cdot 96.490 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}}{63,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 3.950,77 \text{ C}.$$

Resultado: b) $r(\%) = 81,77 \%$; c) $Q = 3.950,77 \text{ C}$.

OPCIÓN B

CUESTIÓN 1.- Responde a las siguientes cuestiones:

a) ¿Qué son los momentos dipolares instantáneo, inducido y permanente?

b) Indica y justifica cuáles de estas especies HF, H₂, CH₃ – CO – CH₃ (acetona) y CH₃–CH₂OH (etanol) son polares.

c) Indica y justifica cuáles de las especies del apartado anterior formarán enlaces de hidrógeno.

Solución:

a) Momento dipolar instantáneo es el que corresponde a una molécula apolar que, sufre un desplazamiento de su carga electrónica en un instante, formando un dipolo al que corresponde un momento dipolar.

Una molécula apolar puede sufrir, por la presencia de una molécula polar próxima, que su carga electrónica sufra un desplazamiento y forme un dipolo inducido al cuál corresponde un determinado momento dipolar inducido.

Las moléculas polares constituyen dipolos permanentes a los que corresponden un determinado momento dipolar. Mientras mayor sea la polaridad de los enlaces, mayor será el momento dipolar correspondiente.

b) Son polares las moléculas que presentan enlaces covalentes entre átomos de diferente electronegatividad, y no presentan simetría, es decir, la suma de los momentos dipolares de enlace no se anulan. Son polares las moléculas HF y CH₃–CH₂OH.

c) El enlace de hidrógeno se produce en moléculas en las que un átomo de H se encuentra unido, covalentemente, a un átomo de pequeño radio y muy electronegativo, F, O o N. Los dipolos formados interaccionan electrostáticamente entre sí en sus compuestos, uniéndose las moléculas de los mismos por un enlace o puente de hidrógeno.

PROBLEMA 1.- Para la reacción $A + B \rightarrow \text{productos}$, se determinaron experimentalmente las siguientes velocidades iniciales:

Experimento	$[A_0]$ (M)	$[B_0]$ (M)	Velocidad $\cdot 10^{-3}$ (M \cdot s ⁻¹)
1	0,20	0,10	3,40
2	0,20	0,30	10,20
3	0,40	0,30	40,80

Calcula numéricamente:

- a) La ley de velocidad para la reacción.
 b) El orden de reacción (total y parciales).
 c) La constante de velocidad y la velocidad de reacción si las concentraciones iniciales de A y de B son 0,5 M.

Solución:

a) La ley de velocidad es el producto de la constante de velocidad, K, por el producto de las concentraciones de los reactivos elevados a un coeficiente determinado que constituye el orden parcial de cada reactivo. La expresión de la velocidad es: $v = K \cdot [A]^\alpha \cdot [B]^\beta$.

b) El orden total de una reacción es la suma de los órdenes parciales de cada uno de los reactivos., es decir, $\alpha + \beta$, por lo que es necesario obtener el orden de cada uno de los reactivos para determinar el orden total de la reacción.

Para determinar el orden del reactivo B se toman las experiencias 1 y 2. Se observa, que al triplicar la concentración del reactivo B, manteniendo constante la del A, se triplica la velocidad, según indica, la experiencia 2. Dividiendo la expresión de la velocidad de la experiencia 2 entre la de 1, se halla el orden de reacción del reactivo B:

$$\text{Velocidad experiencia 2: } v_1 = k \cdot [A]^\alpha \cdot [B]^\beta ; \quad \text{velocidad experiencia 3: } v_2 = k \cdot [A]^\alpha \cdot [3 \cdot B]^\beta$$

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

$$\frac{10,20 \cdot 10^{-3}}{3,40 \cdot 10^{-3}} = \frac{k \cdot 0,20^\alpha \cdot 3^\beta \cdot 0,10^\beta}{k \cdot 0,20^\alpha \cdot 0,10^\beta} \Rightarrow 3 = 3^\beta \Rightarrow \beta = 1$$

El orden de reacción respecto al reactivo B es 1.

Operando igual que en el apartado anterior entre las experiencias 2 y 3, se determina el orden del reactivo A.

En las experiencias 2 y 3, se observa que al mantener constante la concentración de B, la velocidad se hace cuatro veces mayor al duplicar la concentración de A.

$$\text{Velocidad experiencia 2: } v_2 = k \cdot [A]^\alpha \cdot [B]^\beta ; \quad \text{velocidad experiencia 3: } v_3 = k \cdot [2 \cdot A]^\alpha \cdot [B]^\beta$$

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

$$\frac{40,80 \cdot 10^{-3}}{10,20 \cdot 10^{-3}} = \frac{k \cdot 2^\alpha \cdot 0,20^\alpha \cdot 0,30^\beta}{k \cdot 0,20^\alpha \cdot 0,30^\beta} \Rightarrow 4 = 2^\alpha \Rightarrow 2^2 = 2^\alpha \Rightarrow \alpha = 2$$

El orden de reacción respecto al reactivo A es 2.

c) La expresión de la velocidad es: $v = k \cdot [A]^2 \cdot [B]$, siendo el orden total de la reacción 3.

Despejando k de la expresión anterior y sustituyendo los valores de v, [NO] y [O₂] de cualquiera de las experiencias, por ejemplo, la 2, se tiene:

$$k = \frac{v}{[A]^2 \cdot [B]} = \frac{4,40 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}{0,20^2 \text{ mol}^2 \cdot \text{L}^{-2} \cdot 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}} = 1,1 \text{ L}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}.$$

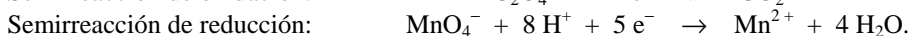
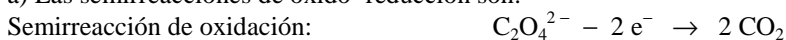
Resultado: b) orden parcial: reactivo B = 1 y A = 2; orden total = 3; c) k = 1,1 L² · mol⁻² · s⁻¹.

PROBLEMA 2.- La reacción entre el permanganato potásico (KMnO₄) y el oxalato sódico (Na₂C₂O₄), en medio sulfúrico, genera dióxido de carbono y sulfato de manganeso (II) (MnSO₄).

- a) Ajusta la reacción molecular por el método del ión-electrón.
 b) Calcula la concentración de una disolución de oxalato de sodio teniendo en cuenta que 20 mL de ésta consumen 17 mL de permanganato potásico de concentración 0,5 M.

Solución:

a) Las semirreacciones de oxidación-reducción son:



Al tener las semirreacciones distinto número de electrones, estos se igualan multiplicando cada una por el coeficiente de los electrones en la otra, se suman para eliminarlos y queda la ecuación iónica ajustada:

Semirreacción de oxidación: $5 \text{C}_2\text{O}_4^{2-} - 10 \text{e}^- \rightarrow 10 \text{CO}_2$

Semirreacción de reducción: $2 \text{MnO}_4^- + 16 \text{H}^+ + 10 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{Mn}^{2+} + 8 \text{H}_2\text{O}$.

La ecuación iónica ajustada es: $2 \text{MnO}_4^- + 5 \text{C}_2\text{O}_4^{2-} + 16 \text{H}^+ \rightarrow 2 \text{Mn}^{2+} + 10 \text{CO}_2 + 8 \text{H}_2\text{O}$.

Llevando los coeficientes a la ecuación molecular



b) Los moles de permanganato de potasio que se utilizan en la valoración son:

$$n(\text{KMnO}_4) = M \cdot V = 0,5 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,017 \text{ L} = 0,0085 \text{ moles}$$

Los moles consumidos de oxalato, según la estequiometría de la ecuación molecular, son:

$$n(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 0,0085 \text{ moles } \text{KMnO}_4 \cdot \frac{5 \text{ moles } \text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}{2 \text{ moles } \text{KMnO}_4} = 0,02125 \text{ moles que por estar disueltos en 20}$$

$$\text{mL de disolución proporciona a ésta la concentración: } M = \frac{n(\text{moles})}{V(\text{L})} = \frac{0,02125 \text{ moles}}{0,020 \text{ L}} = 1,0625 \text{ M}$$

Resultado: b) $[\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4] = 1,0625 \text{ M}$.