



UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA

PRUEBA DE ACCESO A ESTUDIOS UNIVERSITARIOS - JUNIO DE 2009

EJERCICIO DE: **QUÍMICA**

TIEMPO DISPONIBLE: **1 hora 30 minutos**

Se valorará el buen uso del vocabulario y la adecuada notación científica, que los correctores podrán bonificar con un máximo de un punto. Por los errores ortográficos, la falta de limpieza en la presentación y la redacción defectuosa podrá bajarse la calificación hasta un punto; en casos extremadamente graves, podrá penalizarse la puntuación hasta con dos puntos.

PUNTUACIÓN QUE SE OTORGARÁ A ESTE EJERCICIO: (véanse las distintas partes del examen)

DESARROLLE LA OPCIÓN A o LA OPCIÓN B

OPCIÓN A

- Indica, justificando brevemente la respuesta, si son verdaderas o falsas las siguientes afirmaciones:
 - Cuando un átomo de A se combina mediante enlaces covalentes con 3 de B, la molécula resultante, AB_3 , siempre tendrá una estructura geométrica plana. (0,75 puntos)
 - Existen moléculas apolares que, sin embargo, tienen enlaces polares. (0,75 puntos)
- Indica, justificando brevemente la respuesta, si la concentración de reactivos, la temperatura o la presencia de un catalizador influyen en:
 - La velocidad de una reacción química. (1 punto)
 - La constante de equilibrio de una reacción química. (1 punto)
- Indica, justificando brevemente la respuesta, si son ciertas o falsas las siguientes afirmaciones relativas a la electrolisis.
 - La cantidad de sustancia obtenida en un electrodo durante la electrolisis es directamente proporcional a la cantidad de corriente eléctrica que ha circulado por la disolución. (0,5 puntos)
 - La cantidad de sustancia obtenida en un electrodo durante la electrolisis es directamente proporcional al tiempo durante el cual ha circulado la corriente eléctrica. (0,5 puntos)
 - Para una misma cantidad de corriente circulante por la disolución, la cantidad de sustancia obtenida en un electrodo depende de la carga del ión que se deposita. (0,5 puntos)
- Un compuesto A contiene únicamente C, H y S. Por una parte se lleva a cabo la combustión de una muestra de 0,0116 g de dicho compuesto, obteniéndose 0,0226 g de CO_2 . Por otra parte se lleva a cabo una reacción en la que con 0,223 g del compuesto A se obtienen 0,576 g de sulfato de bario, en el que todo el azufre proviene del compuesto A. Determina la fórmula empírica de A. (2,5 puntos)
Masas atómicas: Carbono: 12; Oxígeno: 16; Azufre: 32; Bario: 137; Hidrógeno: 1.
- A 50,0 ml de hidróxido de sodio 0,100 M se les añade ácido acético 0,100 M. Calcula el pH después de añadir los siguientes volúmenes de ácido:
 - 25,0 ml. (1,25 puntos)
 - 75,0 ml. (1,25 puntos)Para el ácido acético $K_a = 1,8 \times 10^{-5}$.

OPCIÓN B

1. Indica, justificando brevemente la respuesta, cuáles de las siguientes combinaciones de números cuánticos, listadas en orden n, l, m_l, m_s , son imposibles para un electrón en un átomo.

a) (4, 3, 2, 1) (0,5 puntos)

b) (4, 2, -2, +1/2) (0,5 puntos)

c) (1, 0, 0, 0) (0,5 puntos)

2. Indica, justificando brevemente la respuesta:

a) En cuales de las siguientes sustancias existirán puentes de hidrógeno: $\text{NH}_3, \text{CH}_4, \text{CCl}_4$. (0,5 puntos)

b) Por qué los metales alcalinos son incapaces de formar enlaces covalentes. (0,5 puntos)

c) Por qué las sustancias moleculares no conducen la corriente eléctrica. (0,5 puntos)

3. Utilizando los valores de los potenciales de reducción estándar indica, justificando brevemente la respuesta, cuál o cuáles de las siguientes reacciones se producirá de forma espontánea:

a) $\text{Fe}^{2+} + \text{Cu} \rightarrow \text{Fe} + \text{Cu}^{2+}$ (0,5 puntos)

b) $\text{Fe}^{2+} + \text{Cu} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{Cu}^{2+}$ (0,5 puntos)

c) $\text{Fe}^{3+} + \text{Cd} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{Cd}^{2+}$ (0,5 puntos)

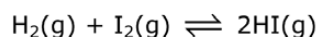
d) $\text{Fe}^{2+} + \text{Cd} \rightarrow \text{Fe} + \text{Cd}^{2+}$ (0,5 puntos)

$\varepsilon^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$, $\varepsilon^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44 \text{ V}$, $\varepsilon^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$ y $\varepsilon^\circ(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}) = -0,40 \text{ V}$

4. La reacción $2\text{H}_2 + 2\text{NO} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{N}_2$ se ha estudiado mediante tres experimentos en los que para diferentes concentraciones iniciales de reactivos se ha determinado la velocidad de la reacción. A partir de los resultados que figuran en la tabla, determina la ecuación de velocidad (órdenes parciales y valor de la constante cinética con sus unidades). (2,5 puntos)

	$[\text{H}_2]_0$ mol l^{-1}	$[\text{NO}]_0$ mol l^{-1}	Velocidad inicial $\text{mol l}^{-1} \text{ s}^{-1}$
Experimento 1	$1,8 \times 10^{-3}$	$2,1 \times 10^{-2}$	$5,4 \times 10^{-5}$
Experimento 2	$3,6 \times 10^{-3}$	$2,1 \times 10^{-2}$	$10,8 \times 10^{-5}$
Experimento 3	$1,8 \times 10^{-3}$	$6,3 \times 10^{-2}$	$4,9 \times 10^{-4}$

5. a) En un recipiente de 1,0 litro, a 490°C , se introduce 1 mol de H_2 y 1 mol de I_2 , que reaccionan hasta alcanzar el equilibrio según la ecuación:



Sabiendo que a esa temperatura el valor de la constante de equilibrio es $K_c = 45,9$, determina las concentraciones de las especies presentes en el equilibrio. (1,25 puntos)

b) A la mezcla del apartado anterior, en el mismo recipiente y a la misma temperatura se le añaden 0,200 moles de H_2 . Determina cuales serán las nuevas concentraciones de las especies presentes cuando se restablezca el equilibrio. (1,25 puntos)

SOLUCIÓN DE LA PRUEBA DE ACCESO

AUTOR: Julio Egea Egea

Opción A

1 a) Falsa. La geometría de una molécula de tipo AB_3 viene determinada por la cantidad de pares de electrones libres y compartidos que tiene el átomo central:

- El átomo central A no posee ningún electrón libre y comparte un par de electrones con cada uno de los átomos B. Las nubes electrónicas de covalencia, para estar lo más separadas posible, se dirigen hacia los vértices de un triángulo equilátero (su centro está ocupado por el átomo A, y los vértices, por los átomos B) y dan lugar a una molécula **triangular plana** como es, por ejemplo, el trifluoruro de boro: BF_3 .
- El átomo central A posee un par de electrones libres y comparte un par de electrones con cada uno de los átomos B. Como el átomo A posee un par libre, provoca repulsión eléctrica con los pares compartidos y hace que estos se conviertan en los vértices de una **pirámide trigonal** como, por ejemplo, en el amoníaco: NH_3 .

b) Verdadera. La polaridad de una molécula viene determinada por su momento dipolar, que es la suma vectorial de los momentos dipolares de todos sus enlaces: $\mu_{molécula} = \sum \mu_{enlace}$.

Para que una molécula covalente sea polar, se ha de cumplir que su momento dipolar total no sea nulo. Puede suceder que una molécula con enlaces polares sea apolar porque la suma de todos los momentos dipolares de los enlaces sea cero; es el caso del BF_3 . Los enlaces B-F son polares, pero por ser la molécula trigonal plana, el $\mu_{molécula}$ es cero.

2 Para una reacción cualquiera:



a) La ecuación general de la velocidad de reacción viene dada por $v = k [A]^\alpha [B]^\beta$, donde α y β son los respectivos órdenes de reacción que se determinan de forma experimental y coinciden con los coeficientes estequiométricos solo en las reacciones elementales, y la constante $k = A e^{-E_a/RT}$, donde el factor A de frecuencia suele depender también de la temperatura y E_a es la energía de activación.

- La concentración de los reactivos influye directamente en la velocidad de la reacción.
- La temperatura, al incrementarse, aumenta la velocidad de reacción: al haber más energía, hay más choques eficaces y el factor A' de frecuencia aumenta.

Por otro lado, el término $e^{-E_a/RT}$ aumenta si la temperatura es mayor.

Por todo ello, al incrementarse la temperatura, aumenta k y, como consecuencia, también la velocidad de reacción.

- La presencia de un catalizador influye haciendo que la energía de activación disminuya y, como consecuencia, el término $e^{-E_a/RT}$ aumente; por tanto, si la E_a disminuye, la velocidad de reacción aumenta.

b) La constante de equilibrio viene determinada por la expresión:

$$K_c = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

que se cumple cuando las velocidades directa e inversa coinciden.

- La concentración de los reactivos influye inversamente en la constante de la reacción y su influencia es exponencial respecto a los respectivos coeficientes estequiométricos, ya que las $[A]^a$ y $[B]^b$ se encuentran en el denominador de la expresión.
- La temperatura influye en la constante de equilibrio. Cuando esta varía, la constante también lo hace, por lo que a cada temperatura le corresponde una K_c distinta para una misma reacción.
- La presencia de un catalizador influye haciendo que el equilibrio se alcance más rápidamente, pero no varía en la constante de equilibrio.

3 Se resuelve aplicando las dos leyes de Faraday:

1.^a La cantidad de sustancia depositada en un electrodo es directamente proporcional a la cantidad de electricidad (culombios) que ha circulado por la disolución.

2.^a Para depositar un equivalente gramo de cualquier sustancia se necesita 1 faraday (96 500 C).

Si M es la masa atómica o molecular del compuesto y sabemos que:

$$1 \text{ Eq} = \frac{M}{\text{valencia}} = \frac{M}{n.^\circ \text{ electrones intercambiados}} = \frac{M}{n}$$

Se pueden establecer las siguientes relaciones:

$$\frac{\text{para depositar 1 equivalente químico}}{\text{se necesitan 96 500 culombios (1 faraday)}} =$$

$$= \frac{\text{para una masa } m}{\text{se necesitarán } Q \text{ (culombios)}}$$

$$\frac{\frac{M}{n}}{96\,500} = \frac{m}{Q} \Rightarrow \frac{M}{n \cdot 96\,500} = \frac{m}{Q}$$

En la fórmula de la intensidad eléctrica, sustituimos Q:

$$I(A) = \frac{Q(C)}{t(s)} \Rightarrow Q = It \Rightarrow \frac{M}{n \cdot 96\,500} = \frac{m}{It}$$

Las soluciones se obtendrán teniendo en cuenta lo anteriormente expuesto.

a) Verdadera. Es el enunciado de la primera ley de Faraday.

b) Verdadera. De las leyes de Faraday se deduce que:

$$m = \frac{MIt}{n \cdot 96\,500}$$

m tiene dependencia directa del tiempo.

c) Verdadera. De las leyes de Faraday se deduce que

$$m = \frac{MIt}{n \cdot 96\,500}$$

m tiene dependencia inversa de n (carga del ion).

- 4** Se plantean en dos tablas las condiciones del ejercicio con los datos correspondientes. De los datos de la combustión se obtiene la cantidad de C que contiene la muestra y de los datos de la reacción se obtiene la cantidad de S de la muestra que reacciona; con ello se calculan los respectivos porcentajes de C y S en las muestras que corresponden al compuesto A.

	$C_x H_y S_z + O_2 \rightarrow CO_2$	
M (g/mol)		44
Datos	0,011 6 g	0,022 6 g

	$C_x H_y S_z \rightarrow BaSO_4$	
M (g/mol)		233
Datos	0,223 g	0,576 g

Cálculo del C en 0,022 6 g de CO_2 :

$$\frac{\text{si en 44 g de } CO_2}{12 \text{ g de C}} = \frac{\text{en 0,022 6 g de } CO_2}{x \text{ g de C}}$$

$$x = 0,006 16 \text{ g de C}$$

$$\frac{\text{si en 0,011 6 g de A}}{0,006 16 \text{ g de C}} = \frac{\text{en 100 g de A}}{x \text{ g de C}}$$

$$x = 53,103 \% \text{ de C contiene el compuesto A}$$

Cálculo del S en 0,576 g de $BaSO_4$:

$$\frac{\text{si en 233 g de } BaSO_4}{32 \text{ g de S}} = \frac{\text{en 0,576 g de } BaSO_4}{y \text{ g de S}}$$

$$y = 0,079 1 \text{ g de S}$$

$$\frac{\text{si en 0,223 g de A}}{0,079 1 \text{ g de S}} = \frac{\text{en 100 g de A}}{z \text{ g de S}}$$

$$z = 35,470 \% \text{ de S contiene el compuesto A}$$

Cálculo del H por diferencia:

$$100 - 53,103 - 35,470 = 11,427 \% \text{ de H}$$

Por tanto, en 100 g de compuesto A existen las siguientes cantidades.

Para el C:

$$\frac{53,103 \text{ g}}{12 \text{ g/mol}} = 4,425 \text{ mol de átomos de C}$$

Para el H:

$$\frac{11,427 \text{ g}}{1 \text{ g/mol}} = 11,427 \text{ mol de átomos de H}$$

Para el S:

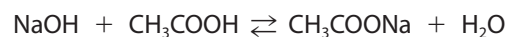
$$\frac{35,470 \text{ g}}{32 \text{ g/mol}} = 1,108 5 \text{ mol de átomos de S}$$

Ahora calculamos los moles de cada elemento que representan esas cantidades:

$$\frac{4,425}{1,108} \approx 4; \frac{11,427}{1,108} \approx 10 \frac{1,108}{1,108} = 1$$

La fórmula empírica de A es $(C_4H_{10}S_1)_n$.

- 5 a)** El ácido acético es débil y, por tanto, está parcialmente disociado. La reacción de ácido base ajustada será:



Sabiendo cuál es la molaridad, se calculan los moles de ácido y base que hay que mezclar:

$$n_{NaOH} = M V = 0,100 \text{ mol/L} \cdot 0,050 \text{ L} = 0,005 \text{ mol de NaOH}$$

$$n_{CH_3COOH} = M V = 0,100 \text{ mol/L} \cdot 0,025 \text{ L} = 0,002 5 \text{ mol de ácido acético}$$

El cálculo del reactivo limitante es:

$$0,002 5 \text{ mol de } CH_3COOH \cdot \frac{1 \text{ mol de NaOH}}{1 \text{ mol de } CH_3COOH} =$$

$$= 0,002 5 \text{ mol de NaOH son los que se consumen}$$

Pero se han puesto 0,005 mol de NaOH, luego sobran $0,005 - 0,002 5 = 0,002 5$ mol de NaOH.

El reactivo limitante es el ácido acético.

Los 0,0025 mol de NaOH que sobran están en todo el volumen mezclado (50 mL de base + 25 mL de ácido). Se supone que los volúmenes son aditivos. La concentración de la base que no ha reaccionado será:

$$M = \frac{0,002 5 \text{ mol de NaOH}}{0,075 \text{ L}} = 0,0\bar{3} \text{ M}$$

Además, se han formado 0,002 5 mol de CH_3COONa , que también tiene una concentración 0,033 M, pues están en el mismo volumen 0,075 L. Por esta razón, los iones OH^- proceden, prácticamente en su totalidad, de la disociación de la NaOH, es decir, se puede considerar sin grave error que la concentración total del ion OH^- es 0,033, de modo que:

$$pOH = -\log [OH^-] = -\log [0,033] = 1,48$$

$$pH = 14 - 1,48 = 12,52 \Rightarrow pH = 12,52$$

b) Calculamos los moles de ácido acético:

$$n_{\text{CH}_3\text{COOH}} = MV = 0,100 \text{ mol/L} \cdot 0,075 \text{ L} = 0,0075 \text{ mol}$$

Los moles de ácido acético que se consumen:

$$0,005 \text{ mol de NaOH} \cdot \frac{1 \text{ mol de CH}_3\text{COOH}}{1 \text{ mol de NaOH}} = 0,0025 \text{ mol}$$

Pero se han puesto 0,0075 mol de CH₃COOH, luego sobran:

$$0,0075 \text{ mol} - 0,0025 \text{ mol} = 0,005 \text{ mol de CH}_3\text{COOH}$$

El reactivo limitante es el NaOH. Además, se han formado 0,005 mol de sal.

Todos los moles de la mezcla, tanto los 0,0025 mol de CH₃COOH como los 0,005 mol de CH₃COONa, están en todo el volumen mezclado, pues se supone que los volúmenes son aditivos, es decir:

$$50 \text{ mL de base} + 75 \text{ mL de ácido}$$

Las respectivas concentraciones serán:

$$M = \frac{0,0025 \text{ mol de CH}_3\text{COOH}}{0,125 \text{ L}} = 0,02 \text{ M}$$

$$M = \frac{0,005 \text{ mol de CH}_3\text{COONa}}{0,125 \text{ L}} = 0,04 \text{ M}$$

Dado que se han formado 0,005 mol de acetato de sodio y que sobran 0,0025 de ácido acético, se trata de una disolución reguladora o tampón de pH ácido cuya concentración en iones H₃O⁺ se puede demostrar que su expresión es:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \frac{[\text{ácido}]}{[\text{sal}]} = 1,8 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{0,02}{0,04} = 9,0 \cdot 10^{-6}$$

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log [9,0 \cdot 10^{-6}] = 5,05$$

$$\text{pH} = 5,05$$

Opción B

1 Los posibles valores de los números cuánticos se exponen a continuación:

- $n = 1, 2, 3 \dots$ Indica un nivel de energía o capa.
- $l = 0, \dots, n - 1$. Indica subnivel de energía y forma de orbital.
- $m = -l \dots 0 \dots +l$. Se refiere al número de orbitales de cada tipo que hay en un subnivel de energía.
- $s = -1/2$ o $+1/2$. Indica el momento magnético intrínseco del electrón.

Aplicamos lo anteriormente expuesto a cada número cuántico:

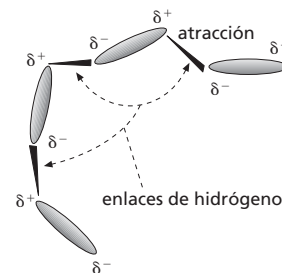
- a) (4, 3, 2, 1): estado imposible, ya que s tiene valores de $+1/2$ o $-1/2$.
- b) (4, 2, -2 , $+1/2$): estado posible.
- c) (1, 0, 0, 0): estado imposible, ya que s tiene valores de $+1/2$ o $-1/2$.

2 a) Se denomina **enlace de hidrógeno** (o puente de hidrógeno) a la interacción que se da entre moléculas que tienen átomos de hidrógenos unidos a otros átomos muy electronegativos y de pequeño tamaño (H-F, H-O, H-N); es el enlace intermolecular más fuerte.

Por todo ello, la única molécula que presenta las condiciones adecuadas para poseer enlaces de hidrógeno es el NH₃, pues:

- Es una molécula polar.
- Posee átomos de H.
- El N es un átomo pequeño y electronegativo.

Este tipo de atracción provoca una estabilidad especial en las moléculas que lo poseen:



b) Los metales alcalinos pertenecen al primer grupo del Sistema Periódico y su configuración electrónica general en la última capa es ns^1 .

Estos átomos solo poseen un electrón en la capa de valencia y aunque lo compartiesen con otro electrón de otro átomo el par compartido no completaría la capa de valencia del mismo, por lo que no forma enlaces covalentes. Los enlaces que formarán serán de tipo iónico, es decir, los átomos cederán el electrón de la capa de valencia y se formará un ion positivo con la capa anterior completa.

- c) La conductividad eléctrica es la propiedad por la cual algunas sustancias permiten que por su interior transcurra un flujo de electrones procedentes del exterior (por ejemplo, de una pila con una diferencia de potencial V). Para que esto pueda ocurrir es necesario que las sustancias posean electrones en los que exista movilidad entre átomos (metales) o iones con cierta libertad (compuestos iónicos disueltos o fundidos).

Las sustancias moleculares poseen enlaces covalentes localizados por lo que no hay posibilidad de que los electrones se desplacen.

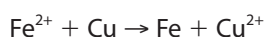
Existen excepciones como el grafito, el cual conduce la corriente eléctrica que permite circular a los electrones entre los orbitales p libres perpendiculares a los átomos formando una gran nube π . Su alta conductividad es la causa de que se fabriquen electrodos de grafito para formar arcos eléctricos de alta luminosidad (proyectores de cine, focos de alta iluminación, etcétera).

3 En una reacción química redox:

- Si $\varepsilon^\circ > 0$, se cumple que $\Delta G < 0$ y la reacción es espontánea.
- Si $\varepsilon^\circ < 0$, se cumple que $\Delta G > 0$ y la reacción no es espontánea.

Se planteará la reacción propuesta en el enunciado y se verá si se produce espontáneamente o no, calculando el potencial total de los pares enfrentados. El valor de los potenciales de cada par redox, cambiará de signo si se plantea la reacción como oxidación.

a) Reacción propuesta:



Se plantean las semirreacciones correspondientes:

- Semirreacción de oxidación (pérdida de electrones):

$$\text{Cu}^0 - 2 e^- \rightarrow \text{Cu}^{2+} \quad \varepsilon^\circ = -0,34 \text{ V}$$
- Semirreacción de reducción (ganancia de electrones):

$$\text{Fe}^{2+} + 2 e^- \rightarrow \text{Fe} \quad \varepsilon^\circ = -0,44 \text{ V}$$

Se suman las ecuaciones anteriores:

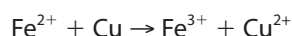


ε° tiene signo negativo, luego la reacción **no es espontánea**.

Considerando las semirreacciones tal como se proponen en el enunciado, todo lo anterior se puede resumir en la siguiente expresión:

$$\varepsilon^\circ = \varepsilon^\circ_{(\text{reducción}) \text{ cátodo}} - \varepsilon^\circ_{(\text{reducción}) \text{ ánodo}} = \varepsilon_{\text{cátodo}} - \varepsilon_{\text{ánodo}} = -0,44 \text{ V} - (+0,34 \text{ V}) = -0,78 \text{ V} \text{ no espontánea}$$

b) Reacción propuesta:



Se plantean las semireacciones correspondientes:

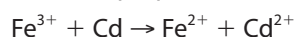
- Semirreacción de oxidación (pérdida de electrones):

$$\text{Cu} - 2 e^- \rightarrow \text{Cu}^{2+} \quad \varepsilon^\circ = -0,34 \text{ V}$$
- Semirreacción de oxidación (pérdida de electrones):

$$\text{Fe}^{2+} - 1 e^- \rightarrow \text{Fe}^{3+} \quad \varepsilon^\circ = -0,77 \text{ V}$$

Ambas semirreacciones son de oxidación, por lo cual la propuesta es errónea, ya que en ambos casos se pierden electrones y no existe otra reacción de reducción en la que se ganen dichos electrones perdidos. Luego este proceso, según está propuesto en el enunciado, es **imposible**.

c) Reacción propuesta:



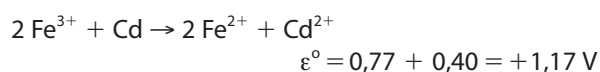
Se plantean las semireacciones correspondientes:

- Semirreacción de reducción (ganancia de electrones):

$$2 (\text{Fe}^{3+} + 1 e^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}) \quad \varepsilon^\circ = +0,77 \text{ V}$$
- Semirreacción de oxidación (pérdida de electrones):

$$\text{Cd} - 2 e^- \rightarrow \text{Cd}^{2+} \quad \varepsilon^\circ = +0,40 \text{ V}$$

Se suman las semirreacciones anteriores:

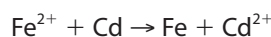


El ε° tiene signo positivo, luego la reacción es **espontánea**.

Esto se puede resumir en la siguiente expresión:

$$\varepsilon^\circ = \varepsilon^\circ_{(\text{reducción}) \text{ cátodo}} - \varepsilon^\circ_{(\text{reducción}) \text{ ánodo}} = \varepsilon_{\text{cátodo}} - \varepsilon_{\text{ánodo}} = +0,77 \text{ V} - (-0,40 \text{ V}) = +1,17 \text{ V} \text{ es espontánea.}$$

d) Reacción propuesta:



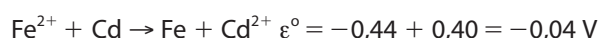
Se plantean las semireacciones correspondientes:

- Semirreacción de reducción (ganancia de electrones):

$$\text{Fe}^{2+} + 2 e^- \rightarrow \text{Fe} \quad \varepsilon^\circ = -0,44 \text{ V}$$
- Semirreacción de oxidación (pérdida de electrones):

$$\text{Cd} - 2 e^- \rightarrow \text{Cd}^{2+} \quad \varepsilon^\circ = +0,40 \text{ V}$$

Se suman las semirreacciones anteriores:



El ε° tiene signo negativo, luego la reacción **no es espontánea**.

Esto se puede resumir en la siguiente expresión:

$$\varepsilon^\circ = \varepsilon^\circ_{(\text{reducción}) \text{ cátodo}} - \varepsilon^\circ_{(\text{reducción}) \text{ ánodo}} = \varepsilon_{\text{cátodo}} - \varepsilon_{\text{ánodo}} = -0,44 \text{ V} - (-0,40 \text{ V}) = -0,04 \text{ V} \text{ no espontánea}$$

4 Para una reacción cualquiera:

a $A + b B \rightarrow c D + d D$, su ecuación de velocidad viene dada por la expresión: $v = k [A]^\alpha [B]^\beta$

Los exponentes α y β son los respectivos órdenes de reacción, que en general, no tienen nada que ver con los coeficientes estequiométricos y se determinan de forma experimental.

Si se aplica a esta reacción concreta, la velocidad viene dada por $v = k [H_2]^\alpha [NO]^\beta$.

A partir de la ecuación de la velocidad, si se mantiene constante la concentración del NO, se puede calcular el valor del orden de reacción de H_2 , es decir, de α .

La concentración de NO es constante en los experimentos 1 y 2; no obstante, se observa que la concentración del H_2 en el experimento 2 es el doble que la del 1 y que la velocidad del experimento 2 es también el doble que la del 1. Por tanto, se pueden establecer las siguientes ecuaciones:

Experimento 1: $v = k'([H_2])^\alpha$

Experimento 2: $2v = k'(2[H_2])^\alpha$

Dividimos la expresión del experimento 1 entre la del 2:

$$\frac{v}{2v} = \frac{k' [H_2]^\alpha}{k' (2[H_2])^\alpha} = \frac{k' [H_2]^\alpha}{k' \cdot 2^\alpha \cdot [H_2]^\alpha} = \frac{1}{2^\alpha} \Rightarrow \frac{1}{2} = \frac{1}{2^\alpha} \Rightarrow 2^1 = 2^\alpha \text{ de donde } \alpha = 1$$

A partir de la ecuación de la velocidad, si se mantiene constante la concentración del H_2 , se puede calcular el valor del orden de reacción de NO, es decir, de β .

La concentración de H_2 es constante en los experimentos 1 y 3; no obstante, se observa que la concentración del NO en el experimento 3 es el triple que la del 1 y que la velocidad del experimento 3 es nueve veces más que la del 1. Por tanto, se pueden establecer las siguientes ecuaciones:

Experimento 1: $v = k''([NO])^\beta$

Experimento 2: $3^2 v = k''(3[NO])^\beta$

Dividimos la expresión del experimento 1 entre la del 2:

$$\frac{v}{3^2 v} = \frac{k'' [NO]^\beta}{k'' (3[NO])^\beta} = \frac{k'' [NO]^\beta}{k'' \cdot 3^\beta \cdot [NO]^\beta} \Rightarrow \frac{1}{3^2} = \frac{1}{3^\beta} \Rightarrow 3^2 = 3^\beta \text{ de donde } \beta = 2$$

La ecuación general de velocidad es: $v = k ([H_2])^1 [NO]^2$

Si en ella se aplican los valores de cualquier experimento y se despeja k , se obtiene el siguiente valor de la constante. Para el experimento 1 se tiene que:

$$k = \frac{v}{[H_2]^1 [NO]^2} = \frac{5,4 \cdot 10^{-5}}{[1,8 \cdot 10^{-3}]^1 \cdot [2,1 \cdot 10^{-2}]^2} = 68,027 \frac{\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}{\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})^2} = 68,027 \text{ s}^{-1} \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{L}^2$$

La ecuación general de la velocidad de esta reacción es $v = 68,027 \cdot [H_2]^1 \cdot [NO]^2$, donde las unidades de cada término son las expresadas anteriormente.

5 a) Escribimos los datos en la reacción:

	$H_2(g)$	+	$I_2(g)$	\rightleftharpoons	$2 HI(g)$
$n_{\text{iniciales}}$	1		1		
$n_{\text{reaccionan}}$	x		x		
n_{finales}	—		—		$2x$
$n_{\text{equilibrio}}$	$1 - x$		$1 - x$		x
$[]_{\text{equilibrio}}$	$\frac{1-x}{1}$		$\frac{1-x}{1}$		$\frac{2x}{1}$

$$K_c = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]} \Rightarrow \frac{\left(\frac{2x}{1}\right)^2}{\left(\frac{1-x}{1}\right) \cdot \left(\frac{1-x}{1}\right)} = 45,9 \Rightarrow$$

$$\Rightarrow 4x^2 = 45,9 (1-x)^2 \Rightarrow 4x^2 = 45,9 + 45,9x^2 - 91,8x$$

$$41,9x^2 - 91,8x + 45,9 = 0 \Rightarrow \text{cuya solución con significado químico es } x = 0,772.$$

Una vez calculada la cantidad de moles reaccionantes, se procede a calcular las concentraciones en el equilibrio:

$$[H_2] = [I_2] = \frac{1-x}{1} = \frac{1-0,772}{1} = 0,228 \text{ M}$$

$$[HI] = 2x = 2 \cdot 0,772 = 1,544 \text{ M}$$

b) La mezcla está en equilibrio y se le añaden 0,2 mol de H_2 . Según el principio de Le Châtelier: «El equilibrio ante una perturbación externa evolucionará en el sentido de contrarrestarla».

Por tanto, ante un aumento de la concentración del H_2 , este equilibrio evolucionará en el sentido que contrarreste dicho aumento, o sea hacia zona de los productos luego deben reaccionar y mol de H_2 e y mol de I_2 para formar 2y mol de HI y restablecer el nuevo equilibrio, el cual, como la temperatura se mantiene constante, conservará la K_c .

Todo lo anterior se resume en la siguiente tabla:

	$H_2(g)$	+	$I_2(g)$	\rightleftharpoons	$2 HI(g)$
$n_{\text{iniciales}}$	$0,228 + 0,2 = 0,428$		0,228		1,544
$n_{\text{reaccionan}}$	y		y		—
n_{finales}	—		—		$2y$
$n_{\text{equilibrio}}$	$0,428 - y$		$0,228 - y$		$1,544 + 2y$
$[]_{\text{equilibrio}}$	$\frac{0,428 - y}{1}$		$\frac{0,228 - y}{1}$		$\frac{1,544 + 2y}{1}$

Otra forma: razonamiento teórico

Además de llevar a cabo el razonamiento anterior, se puede calcular el cociente de reacción para las nuevas cantidades:

$$Q_c = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]} = \frac{1,544^2}{(0,428)(0,228)} = 24,430$$

Como este valor, 24,430 es menor que K_c , se deduce que la mezcla no está en equilibrio. Para alcanzarlo, es necesario que $Q_c = K_c$, es decir, que Q_c aumente, lo que se conseguirá aumentando la concentración del HI y disminuyendo las de H_2 e I_2 . En resumen, el equilibrio evolucionará hacia zona de los productos.

$$K_c = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]} = \frac{(1,544 + 2y)^2}{(0,428 - y)(0,228 - y)} = 45,9$$

Resolviendo la ecuación anterior, obtenemos como resultado con significado químico el valor de: $y = 0,0626$.

Sustituimos y para obtener los valores de las concentraciones:

$$[\text{H}_2] = \frac{0,428 - y}{1} = \frac{0,428 - 0,0626}{1} = 0,365 \text{ M}$$

$$[\text{I}_2] = \frac{0,228 - y}{1} = \frac{0,228 - 0,0626}{1} = 0,165 \text{ M}$$

$$[\text{HI}] = \frac{1,544 + 2y}{1} = \frac{1,544 + 2 \cdot 0,0626}{1} = 1,665 \text{ M}$$

Se puede comprobar que con las nuevas concentraciones el valor de K_c no ha variado.