OPCIÓN A

3. 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. Determine:

a) El grado de disociación del ácido acético en este vinagre.

b) El pH que tendrá dicho vinagre.

Dato. Ka (CH_3COOH)=$1{,}8 \cdot 10^{-5}$

Calculamos la concentración molar del ácido acético para comenzar el ejercicio:

$$\frac{5\ g\ CH_3COOH}{0{,}1\ L\ disolución} \cdot \frac{1\ mol\ CH_3COOH}{60\ g\ CH_3COOH} = \frac{0{,}833\ mol\ CH_3COOH}{1\ L\ disolución} = 0{,}833\ M$$

	CH_3COOH	$+$	H_2O	$\rightleftarrows$	CH_3COO^-	$+$	H_3O^+
Conc. Inicial	0,833 M		-		0		0
Conc. Equilibrio	0,833 M – x				x		**x**

$$K_a = \frac{[\,CH_3COO^-\,] \cdot [H_3O^+]}{[CH_3COOH\,]} = \frac{x^2}{0{,}833 - x} \approx \frac{x^2}{0{,}833} = 1{,}8 \cdot 10^{-5} \rightarrow$$

$$1{,}8 \cdot 10^{-5} \cdot 0{,}833 = x^2 \rightarrow \boldsymbol{x} = \sqrt{(1{,}8 \cdot 10^{-5}) \cdot 0{,}833} = \mathbf{3{,}87 \cdot 10^{-3}\ M}$$

$$\boldsymbol{pH} = -\log\ [H_3O^+] = -\log\ (3{,}87 \cdot 10^{-3}) = \mathbf{2{,}41}$$ *(Disolución ácida)*

$$\propto = \frac{Concentración\ disociada}{Concentración\ inicial} = \frac{\boldsymbol{x}}{0{,}05} = \frac{3{,}87 \cdot 10^{-3}}{0{,}833} = 4{,}64 \cdot 10^{-3}$$

(Lo que indica que el ácido está disociado en un 0,464%)

4. 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.

a) ¿Qué reacción ha tenido lugar en el cátodo?

b) ¿Cuál ha sido el rendimiento de la electrólisis?

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

a) $$CuSO_4 \rightarrow Cu^{2+} + SO_4^{2-}$$

En la electrólisis de una disolución de iones Cu^{2+}, estos se reducirán a Cu en el cátodo (polo -) para la formación del depósito sólido que describe el ejercicio:

$$Cátodo\ (Semirreacción\ Reducción): \boxed{Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu}$$

b) Calculamos los gramos de Cu que <u>realmente</u> se forman:

$$12{,}4701\ g\ con\ depóstido\ de\ Cu - 11{,}1699\ g\ sin\ depósito\ de\ Cu = \mathbf{1{,}3002\ g\ Cu}$$

Calculamos los gramos de Cu que <u>teóricamente</u> deberían formarse:

$$0{,}05\ L \cdot \frac{0{,}5\ mol\ CuSO_4}{1\ L} \cdot \frac{1\ mol\ Cu^{2+}}{1\ mol\ CuSO_4} \cdot \frac{1\ mol\ Cu}{1\ mol\ Cu^{2+}} \cdot \frac{63{,}5\ g\ Cu}{1\ mol\ Cu} = \mathbf{1{,}5875\ g\ Cu}$$

$$Rendimiento = \frac{Cantidad\ Real}{Cantidad\ Teórica} \cdot 100 = \frac{1{,}3002\ g\ Cu\ reales}{1{,}5875\ g\ Cu\ teóricos} \cdot 100 = \mathbf{81{,}90\%}$$

b) Calculamos la corriente necesaria para formar el depósito sólido:

$$1{,}5875\ g\ Cu \cdot \frac{1\ mol\ Cu}{63{,}5\ g\ Cu} \cdot \frac{2\ mol\ e^-}{1\ mol\ Cu} \cdot \frac{96500\ C}{1\ mol\ e^-} = \mathbf{4825\ C} \qquad (\text{sin } rendimiento)$$

$$1{,}3002\ g\ Cu \cdot \frac{1\ mol\ Cu}{63{,}5\ g\ Cu} \cdot \frac{2\ mol\ e^-}{1\ mol\ Cu} \cdot \frac{96500\ C}{1\ mol\ e^-} = \mathbf{3951{,}78\ C} \qquad (con\ rendimiento)$$

OPCIÓN B

3. Para la reacción A + B → Productos, se determinaron experimentalmente las siguientes velocidades iniciales:

Experimento	$[A]_o$ (M)	$[B]_o$ (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

Calcule numéricamente:

a) La ley de velocidad para la reacción.

b) El orden de la reacción (total y parciales).

c) La constante de velocidad y la velocidad de la reacción si las concentraciones iniciales de A y de B son 0,50 M.

a) $V = K \cdot [A]^{\alpha} \cdot [B]^{\beta}$

- Para calcular el orden parcial de A (α) buscaremos los ensayos donde [B] se mantenga constante (entre 2 y 3) y sustituimos los valores de velocidad y concentración en ambas ecuaciones cinéticas. Simplificamos las fracciones para obtener la relación entre ellos:

$$\frac{10{,}20}{40{,}80} = \frac{\cancel{K \cdot (0{,}30)^{\beta}} \cdot (0{,}20)^{\alpha}}{\cancel{K \cdot (0{,}30)^{\beta}} \cdot (0{,}40)^{\alpha}} \rightarrow \frac{1}{4} = \left(\frac{1}{2}\right)^{\alpha} \rightarrow \boldsymbol{\alpha = 2}$$

- Para calcular el orden parcial de B (β) buscaremos los ensayos donde [A] se mantenga constante (entre 1 y 2) y sustituimos los valores de velocidad y concentración en ambas ecuaciones cinéticas. Simplificamos las fracciones para obtener la relación entre ellos:

$$\frac{3{,}40}{10{,}20} = \frac{\cancel{K \cdot (0{,}20)^{\alpha}} \cdot (0{,}10)^{\beta}}{\cancel{K \cdot (0{,}20)^{\alpha}} \cdot (0{,}30)^{\beta}} \rightarrow \frac{1}{3} = \left(\frac{1}{3}\right)^{\beta} \rightarrow \boldsymbol{\beta = 1}$$

Por lo tanto, la ley de velocidad para la reacción es: $\boldsymbol{V = K \cdot [A]^2 \cdot [B]}$

b) Orden parcial de A: 2 **Orden parcial de B:1** **Orden total de la reacción: 3**

$$c)\ K = \frac{V}{[A]^2 \cdot [B]} \rightarrow K = \frac{3{,}40 \cdot 10^{-3}\ \cancel{M} \cdot s^{-1}}{(0{,}20\ M)^2 \cdot (0{,}10\ \cancel{M})} = \boldsymbol{0{,}85\ s^{-1} \cdot M^{-2}}$$

Teniendo en cuenta que la temperatura no varía, podremos usar el mismo valor de K:

$$V = K \cdot [A]^2 \cdot [B] = 0{,}85\ s^{-1} \cdot M^{-2} \cdot (0{,}50\ M)^2 \cdot 0{,}50\ \mathrm{M} = \boldsymbol{0{,}10625\ \mathrm{M} \cdot s^{-1}}$$

4. La reacción entre el permanganato de potasio ($KMnO_4$) y el oxalatao sódico ($Na_2C_2O_4$) en medio sulfúrico, genera dióxido de carbono y sulfato de manganeso (II) ($MnSO_4$).

a) Ajuste la reacción molecular por el método ion-electrón.

b) Calcule la concentración de una disolución de oxalato sódico teniendo en cuenta que 20 mL de ésta consumen 17 mL de permanganto potásico de concentración 0,5 M.

$$\overset{+1\ +7\ -2}{KMnO_4} + \overset{+1\ +3\ -2}{Na_2C_2O_4} + \overset{+1\ +6\ -2}{H_2SO_4} \rightarrow \overset{+1\ +6\ -2}{K_2SO_4} + \overset{+2\ +6\ -2}{MnSO_4} + \overset{+1\ +6\ -2}{Na_2SO_4} + \overset{+4\ -2}{CO_2} + \overset{+1\ -2}{H_2O}$$

Reducción (↓n.o.)

Oxidación (↑n.o.)

Semirreacción de reducción: $MnO_4^- + 8\,H^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4\,H_2O$ **x2**

Semirreacción de oxidación: $C_2O_4^{2-} \rightarrow 2\,CO_2 + 2e^-$ **x5**

$$2\,MnO_4^- + 5\,C_2O_4^{2-} + 16\,H^+ + \cancel{10e^-} \rightarrow 2\,Mn^{2+} + 10\,CO_2 + 8\,H_2O + \cancel{10e^-}$$

$$\boxed{\mathbf{2}KMnO_4 + \mathbf{5}Na_2C_2O_4 + \mathbf{8}H_2SO_4 \rightarrow K_2SO_4 + \mathbf{2}MnSO_4 + \mathbf{5}Na_2SO_4 + \mathbf{10}CO_2 + \mathbf{8}H_2O}$$

b) 0,017 L — 0,5 M

0,02 L — ¿M?

$$0{,}017\ L\ disolución \cdot \frac{0{,}5\ mol\ KMnO_4}{1\ L\ disolución} \cdot \frac{5\ mol\ Na_2C_2O_4}{2\ mol\ KMnO_4} = \mathbf{0{,}02125\ mol\ Na_2C_2O_4}$$

$$M = \frac{moles\ Na_2C_2O_4}{Litros\ disolución} = \frac{0{,}02125\ mol\ Na_2C_2O_4}{0{,}02\ L\ disolución} = \mathbf{1{,}0625\ M}$$