

## 2<sup>do</sup> examen parcial – Físicoquímica (6090)

### Problema 1.

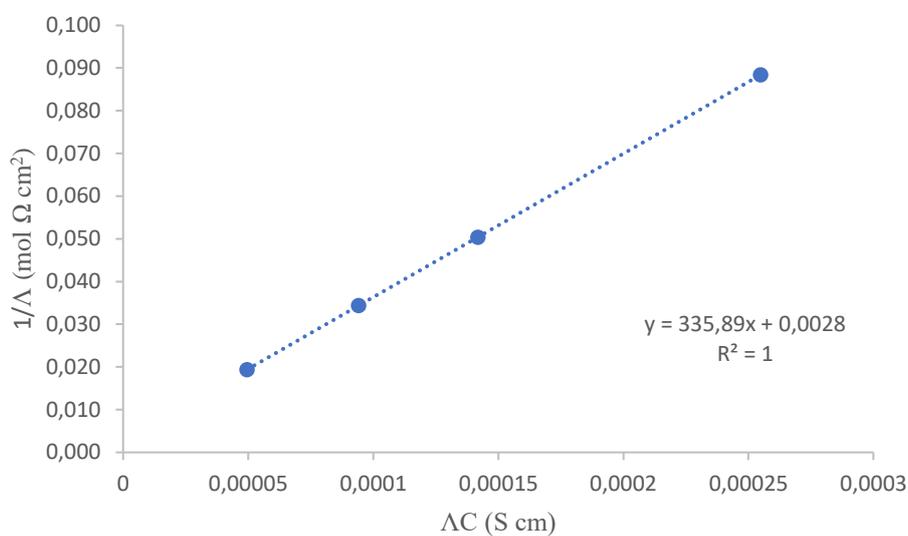
A



Ley de dilución de Ostwald (electrolito débil)

$$\frac{1}{\Lambda} = \frac{1}{K \Lambda_0^2} \Lambda C + \frac{1}{\Lambda_0}$$

C (mol/dm <sup>3</sup> )	C (mol/cm <sup>3</sup> )	$\Lambda$ (S cm <sup>2</sup> mol <sup>-1</sup> )	1/ $\Lambda$ (mol $\Omega$ cm <sup>-2</sup> )	$\Lambda C$ (S cm <sup>-1</sup> )
0,000958	9,58E-07	51,632	0,019	4,94635E-05
0,003233	3,23E-06	29,084	0,034	9,40286E-05
0,007142	7,14E-06	19,861	0,050	0,000141847
0,022512	2,25E-05	11,318	0,088	0,000254791



$$1/\Lambda_0 = 0,0028 \text{ mol } \Omega \text{ cm}^2$$

$$\Lambda_0 = 357,14 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$$

$$\text{Pendiente } 335,89 \text{ mol S}^2 \text{ cm}^{-1} = \frac{1}{K \Lambda_0^2} \rightarrow K = \frac{1}{335,89 \text{ mol S}^2 \text{ cm}^{-1} (357,14 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1})^2}$$

$$K = \frac{2,33 \times 10^{-8} \text{ mol cm}^{-3} (1000 \text{ cm}^3 \text{ L}^{-1})}{1 \text{ mol/L}} = 2,33 \times 10^{-5}$$

$$K = \frac{[H^+] [CH_3 - CH = CH - COO^-]}{[CH_3 - CH = CH - COOH]} = 2,33 \times 10^{-5}$$

B

$$\text{Calibración: } L = \frac{1}{R} \longrightarrow \kappa = \frac{1}{R} C$$

$$C = R \kappa = 0,12227 \text{ S m}^{-1} 736,1 \text{ S}^{-1} = 90 \text{ m}^{-1} \text{ (cte. de celda)}$$

$$\Lambda_m = \frac{\kappa}{[Ac]}$$

$$\kappa = 51,63 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1} 9,58 \times 10^{-7} \text{ mol cm}^{-3}$$

$$\kappa = 4,95 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1} (100 \text{ cm}^3 \text{ m}^{-3})$$

$$\kappa = 4,95 \times 10^{-3} \text{ S m}^{-1}$$

$$L = \frac{1}{R} = \frac{\kappa}{C} \quad R = \frac{C}{\kappa} = \frac{90 \text{ m}^{-1}}{4,95 \times 10^{-3} \text{ S m}^{-1}} = 18.195 \Omega$$

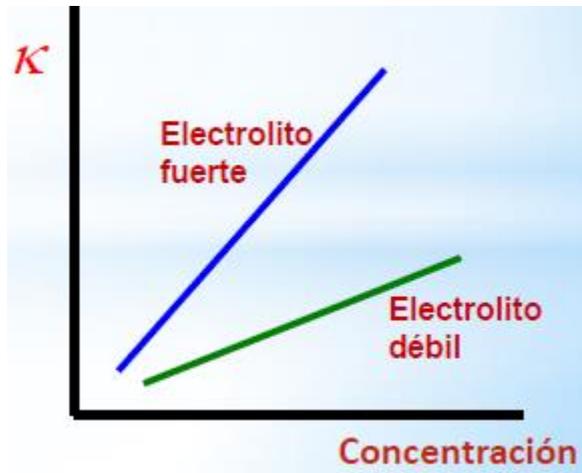
C

La conductividad o conductancia específica aumenta con la concentración de un electrolito fuerte porque en la zona de aplicabilidad de la Ley de D-H, tiene una relación lineal, directamente proporcional, al número de portadores de carga (iones). Como el electrolito fuerte está completamente dissociado, el número de iones en solución es directamente proporcional con su concentración y por ende a la conductancia específica.

Para el caso de la conductividad molar o equivalente de un electrolito fuerte, existe relación lineal con la raíz de la concentración según la ecuación de Onsager con pendiente negativa. Esta relación involucra los efectos de relajación y asimetría debidos a la atmosfera iónica que retrasan la movilidad del ion. Estos efectos son mayores al aumentar el tamaño de la atmosfera iónica, es decir con el aumento de la concentración de contra iones presentes en solución. Un

aumento de la concentración del electrolito fuerte, aumenta el número de contra iones y por ende disminuyen la conductividad molar o equivalente.

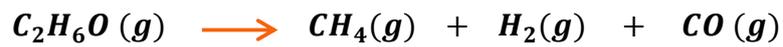
D



La pendiente de la gráfica  $\kappa$  vs.  $[C]$  es menor para el electrolito débil puesto que al estar parcialmente disociado existen menos portadores de carga en solución que para el caso del electrolito fuerte.

**Problema 2.**

A



t=0	$P_0$			
t=t	$P_0 - P_x$	$P_x$	$P_x$	$P_x$

$$P_T = P_0 - P_x + 3P_x$$

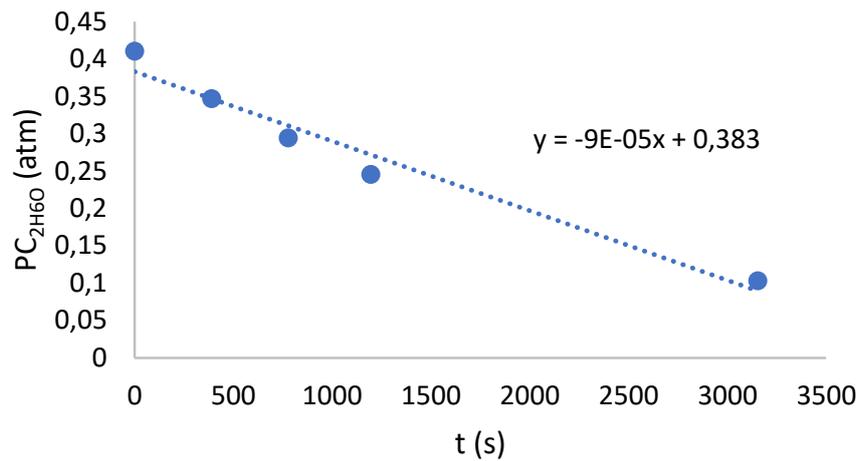
$$P_T = P_0 + 2P_x$$

$$P_x = \frac{P_T - P_0}{2}$$

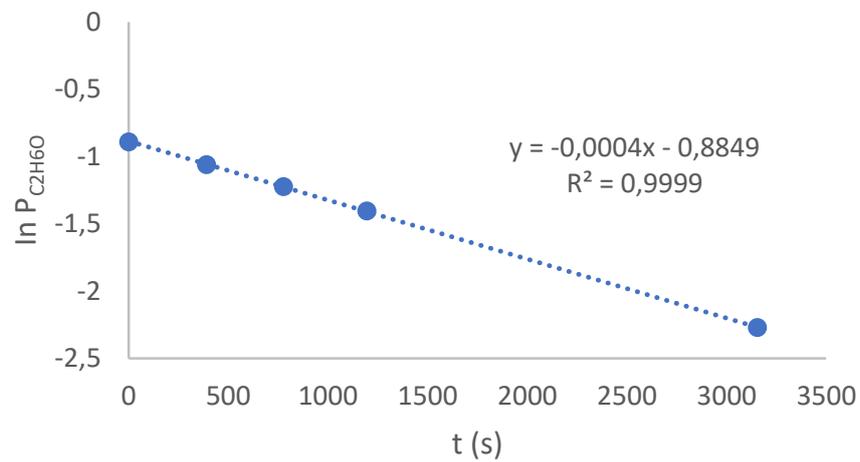
$$P_{C_2H_6O} = P_0 - P_x$$

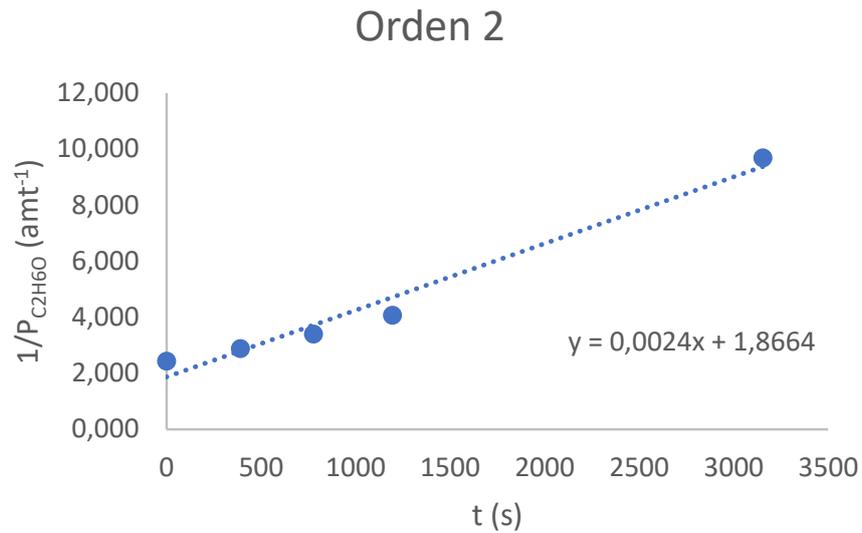
t (s)	P <sub>Total</sub> (atm)	P <sub>x</sub> (atm)	P <sub>C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O</sub> (atm)	lnP <sub>C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O</sub>	1/P <sub>C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O</sub> (atm <sup>-1</sup> )
0	0,4105	0,0000	0,4105	-0,8903	2,436
390	0,5368	0,0632	0,3474	-1,0574	2,879
777	0,6421	0,1158	0,2947	-1,2217	3,393
1195,2	0,7395	0,1645	0,2460	-1,4024	4,065
3154	1,0250	0,3073	0,1033	-2,2706	9,685

### Orden 0



### Orden 1





La reacción de descomposición de C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O sigue una cinética de 1er orden.

$$\frac{d[C_2H_6O]}{dt} = k [C_2H_6O]$$

$$K = 0,0004 \text{ s}^{-1}$$

**B** Tiempo de vida media para la descomposición de C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O:

$$\ln \frac{P_0}{2} = \ln P_0 - kt_{1/2}$$

$$\ln \frac{(P_0/2)}{P_0} = -kt_{1/2}$$

$$t_{1/2} = -\frac{\ln 2}{k} = -\frac{\ln 2}{0,0004 \text{ s}^{-1}} = 1.732,9 \text{ s}$$

**C** Tiempo necesario para alcanzar una descomposición de C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O del 75%:

$$\ln(0,25 P_0) = \ln P_0 - kt$$

$$\ln \frac{(0,25 P_0)}{P_0} = -kt$$

$$t = -\frac{\ln 0,25}{k} = 3.465,7 \text{ s}$$

D

$$v_{reaccion} = -\frac{d[C_2H_6O]}{dt} = \frac{d[CH_4]}{dt} = \frac{d[H_2]}{dt} = \frac{d[CO]}{dt}$$

E

**Mecanismo de reacción:** serie de procesos elementales que da lugar a una reacción global. Debe ser consistente con la estequiometría de la reacción global o neta. Debe ser consistente con la ecuación de velocidad experimental

**Molecularidad:** número de moléculas involucradas en la formación del estado de transición en un proceso elemental.

**Orden de Reacción:** valor experimental que determina la dependencia de la velocidad de reacción con la concentración para cada reactivo en particular y como un todo.

F

Se refería exactamente **al mecanismo de reacción**, la diferencia entre un catalizador y un intermediario es la posición que ocupan en las etapas elementales (EE) del mecanismo. El catalizador se incorpora en la primera EE como reactivo y se recupera en la última EE como producto. En cambio, el intermediario se produce en cualquiera de las EE y se consume luego inmediatamente en la siguiente.