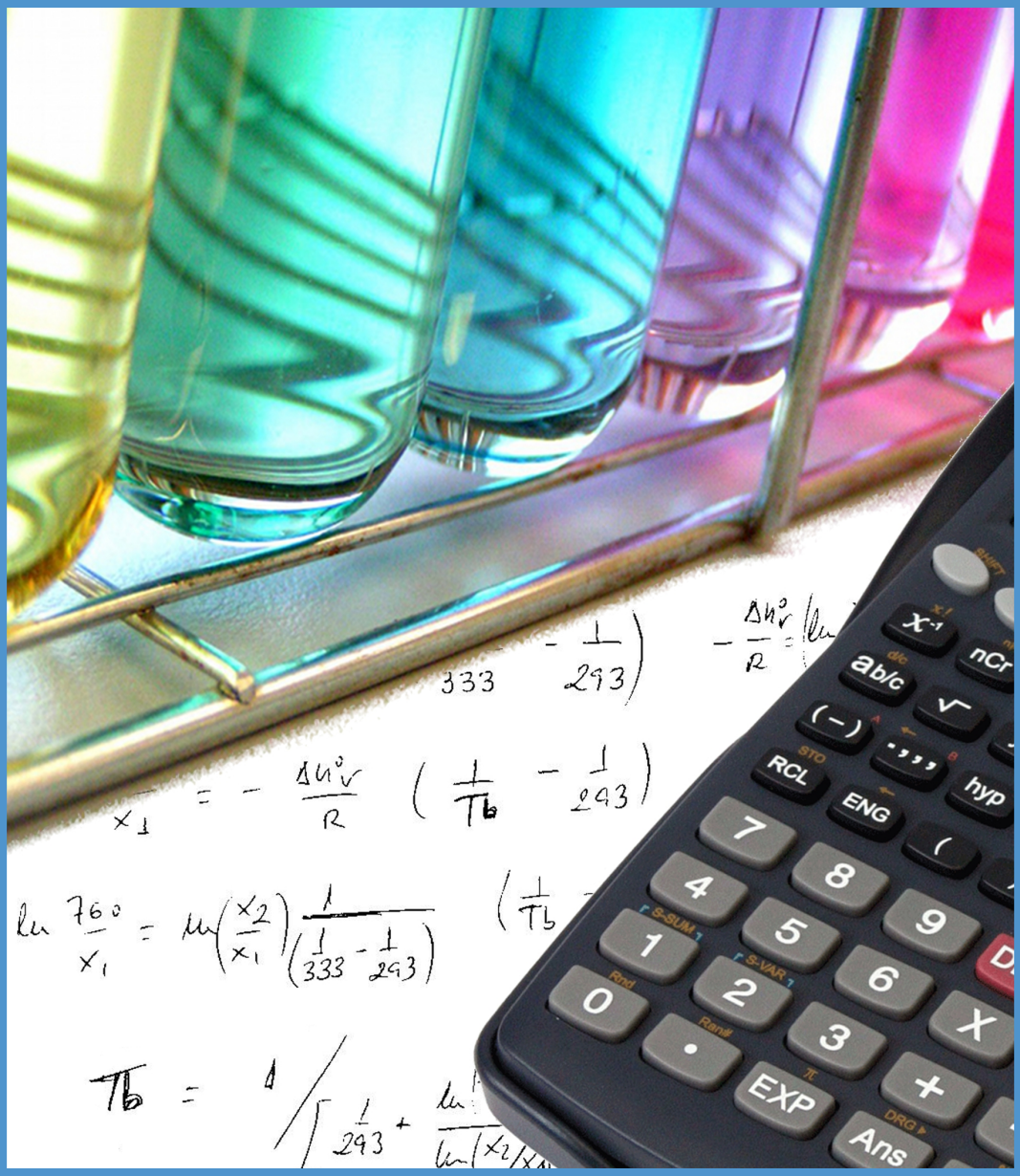
Problemas y Cuestiones de Exámenes de Química I

Propuestos en la ETSI Industriales de la Universidad Politécnica de Madrid, en el periodo 2001-2010



Grupo de Profesores de Química Aplicada de la ETSI Industriales:
María del Mar de la Fuente, María Ascensión Fernández, José Losada, Joaquín Martínez, María del Carmen Matías, María José Molina, María Isabel Paz, Gabriel Pinto y Jorge Ramírez

Problemas y Cuestiones de Exámenes de Química I

Propuestos en la ETSI Industriales de la Universidad Politécnica de Madrid, en el periodo 2001-2010

Grupo de Profesores de Química Aplicada de la ETSI Industriales:
María del Mar de la Fuente, María Ascensión Fernández, José Losada, Joaquín Martínez, María del Carmen Matías, María José Molina, María Isabel Paz, Gabriel Pinto y Jorge Ramírez

Problemas y Cuestiones de Exámenes de Química I

Grupo de Profesores de Química Aplicada de la ETSI Industriales:
María del Mar de la Fuente,
María Ascensión Fernández,
José Losada,
Joaquín Martínez,
María del Carmen Matías,
María José Molina,
María Isabel Paz,
Gabriel Pinto y
Jorge Ramírez.

Diseño de cubierta: Victor Manuel Díaz Lorente

Imprime: Sección de Publicaciones
Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales
Universidad Politécnica de Madrid

Madrid, Septiembre de 2010

© De cada uno de los autores

Editado por la Universidad Politécnica de Madrid
C/ Ramiro de Maeztu, 7
28040 – Madrid – España
ISBN: 978 – 84 – 693 – 7387 – 3

Contenido

Introducción 5
Capítulo 1: Balances de materia 7
Cuestiones 10
Soluciones 11
Respuestas a las cuestiones 18
Capítulo 2: Sistemas dispersos, disoluciones, y destilación 19
Cuestiones 24
Soluciones 25
Respuestas a las cuestiones 32
Capítulo 3: Cinética química 33
Cuestiones 39
Soluciones 40
Respuestas a las cuestiones 48
Capítulo 4: Termodinámica química 49
Cuestiones 51
Soluciones 52
Respuestas a las cuestiones 54
Capítulo 5: Equilibrio químico 55
Soluciones 59
Capítulo 6: Equilibrios ácido-base 65
Cuestiones 69
Soluciones 70
Respuestas a las cuestiones 79
Capítulo 7: Equilibrios de precipitación 81
Cuestiones 85
Soluciones 86
Respuestas a las cuestiones 93
Capítulo 8: Equilibrios de formación de complejos 95
Soluciones 96
Capítulo 9: Electroquímica 99
Cuestiones 106
Soluciones 107
Respuestas a las cuestiones 118
Capítulo 10: Química orgánica e inorgánica 119

Cuestiones 122
Soluciones 123
Respuestas a las cuestiones 125
Capítulo 11: Problemas misceláneos 127
Soluciones 128

Introducción

En este texto, se han recopilado los problemas y cuestiones que se propusieron en las asignaturas de Química I (titulación de Ingeniero Industrial) y Fundamentos de Química (titulación de Ingeniero Químico), desde los años 2000 y 2002, respectivamente, hasta el año 2010. Ambas asignaturas y titulaciones han sido impartidas en la E.T.S. de Ingenieros Industriales de la Universidad Politécnica de Madrid.

El objetivo fundamental de esta recopilación es facilitar a los alumnos de la asignatura de Química I, común a las nuevas titulaciones de Grado en Ingeniería en Tecnologías Industriales y de Grado en Ingeniería Química, iniciadas en el año 2010, una herramienta que facilite el estudio de la asignatura.

Los autores agradecen a la alumna Davinia Pascual Navarrete por su colaboración en la transcripción de los exámenes. También agradecen la ayuda recibida de la Universidad Politécnica de Madrid, a través de los proyectos IE090520107 e IE010053535.

Madrid, Septiembre de 2010

Capítulo 1: Balances de materia

Problema 1.1: Se queman 1000 m^3N de un gas natural de composición (en volumen) 85% CH_4, 10% CO_2 y 5% N_2, con un exceso de aire (79% N_2, 21% O_2) del 100%. Calcular:

a) Cantidad de aire necesaria (en m^3N).

b) Composición molar del gas de salida en base seca (sin agua).

(Jun 2001)

Problema 1.2: En función de la cantidad de negro de carbono (una forma de carbono elemental) presente, el perclorato de potasio se descompone en cloruro potásico y monóxido o dióxido de carbono. Escribir las reacciones ajustadas para cada uno de los dos procesos posibles, y calcular cuántos gramos de negro de carbono deben añadirse a 1,0 kg. de perclorato potásico para producir su descomposición completa a cloruro potásico y dióxido de carbono.

Datos: Masas atómicas de K, Cl, O y C: 39,1; 35,5; 16,0 y 12,0 g/mol

(Feb 2002)

Problema 1.3: Una mezcla de monóxido y dióxido de carbono se quema totalmente con aire en exceso. Sabiendo que la composición volumétrica del gas de salida es: CO_2: 58,58%, O_2: 1,76% y N_2: 39,66%, calcular la composición de la mezcla inicial (en % vol.) y el exceso de aire empleado (en porcentaje). Composición del aire: O_2 (21% vol.) y N_2 (79% vol.).

(Feb 2004)

Problema 1.4: Una mezcla equimolar de butano y propano se quema totalmente con aire en exceso. Sabiendo que en los gases de combustión la relación molar CO_2: O_2 es 4:1, calcular el porcentaje de aire en exceso empleado y la composición de los gases de salida en base seca. Pesos atómicos: C: 12; H: 1; O: 16 g/at-g.

(Jun 2004)

Problema 1.5: Se desea fabricar una pintura al agua con: 10 % p/p de pigmento, 30 % p/p de resina y 60 % p/p de agua. La preparación de la pintura se realiza a partir de un pigmento con un 50 % de agua y una resina con un 50 % de agua. Calcúlese el consumo de materias primas por cada 100 kg de pintura producida.

(Sep 2004)

Problema 1.6: El acrilonitrilo puede obtenerse de la reacción: $C_3H_6 + NH_3 + 3/2\ O_2 \rightarrow C_3H_3N + 3\ H_2O$. En un proceso, la alimentación contiene 10% de propileno, 12% de amoníaco y 78% en volumen de aire. Se alcanza una conversión del 30% del reactivo limitante. Calcular:

a) Porcentaje en exceso de los otros reactivos.

b) Composición de la corriente de salida (% en volumen) en base seca.

(Feb 2005)

Problema 1.7: Una mezcla de metano y etano (60 y 40 %, respectivamente, en volumen) se quema con la cantidad estequiométrica de aire (21 % de oxígeno en volumen). Calcular:

a) Composición (% en volumen) de los gases resultantes de la combustión.
b) Volumen de aire necesario para quemar 5 m^3 de la mezcla.
c) Volumen de gases producidos en la combustión del apartado anterior.

(Sep 2005)

Problema 1.8: Se introducen 1,0 L (c.n.) de dióxido de carbono gaseoso y 1,5 L (c.n.) de oxígeno gaseoso, en un recipiente de 2,0 L, a 27°C. A continuación, se introduce, a la misma temperatura, la cantidad estequiométricamente necesaria de gas metano, para que reaccione todo el oxígeno presente en el recipiente. Posteriormente, se produce la combustión del metano, que no llega ser completa, aunque se sabe que los únicos productos de la reacción son dióxido de carbono y vapor de agua (se considera que no condensa). Tras la combustión, los gases alcanzan una temperatura de 300°C y se mide una presión parcial de metano de 0,050 atm. Calcular:

a) La presión total y la presión parcial de cada uno de los componentes, todas en atm, tras introducir el metano y antes de que se produzca la combustión, a la temperatura de 27°C.
b) Cantidad (en mg) de metano que queda sin reaccionar en el recipiente.
c) Composición final del gas, expresada en % vol.

Pesos atómicos (en g / mol): C (12,0) y H (1,0)

(Feb 2006)

Problema 1.9: De una sustancia de color blanco, confiscada por la policía, se sospecha que pueda ser cocaína. La combustión completa de 50,86 mg de dicha sustancia, da 125,51 mg de CO_2 y 31,58 mg de H_2O. El análisis de nitrógeno del compuesto dio un 4,6% en peso de nitrógeno. La fórmula molecular de la cocaína es $C_{17}H_{21}NO_4$ ¿Se puede saber con estos datos si el compuesto confiscado es cocaína? Justifique la respuesta

Los pesos atómicos de C, O, N, H son, respectivamente, 12, 16, 14 y 1 g/mol

(Sep 2006)

Problema 1.10: Para fabricar sulfato amónico para uso en agricultura como fertilizante, se usan como reactivos de partida ácido sulfúrico y amoniaco. Como la reacción es exotérmica se produce la evaporación del 80 % del agua que se introduce. En el proceso industrial se parte de 1500 kg/h de una solución acuosa de ácido sulfúrico al 78,4 % p/p y de 415 kg/h de amoniaco gas. Del proceso salen tres corrientes: la correspondiente al sólido fabricado; una líquida residual constituida por el ácido que no ha reaccionado que presenta una composición del 6 % p/p en ácido y una gaseosa residual. Calcular:

a) caudal de la corriente líquida (kg/h);
b) caudal de la corriente sólida (kg/h);
c) caudal (m^3N/h) y composición de la corriente gaseosa

Datos**:** H (1), N (14), O (16), S (32)

(Feb 2007)

Problema 1.11: Una columna de destilación se alimenta con una mezcla de 45% en peso de benceno (B) y 55% de tolueno (T). La mezcla se separa en la columna en un flujo superior, que contiene un 95% de B, y el

8% del benceno que se alimentó sale con el flujo inferior. El caudal de alimentación es 2000 kg/h. Determinar el caudal del flujo superior y los caudales de B y T en el flujo inferior.

(Sep 2007)

Problema 1.12: Para calentar una caldera se quema completamente un combustible compuesto por metano y propano con la cantidad estequiométrica de aire. El producto de esta operación está constituido por 100 m^3(c.n.) de una mezcla de gases, cuya composición en volumen (base seca) es: 86,8% N_2, 13,2% CO_2. Calcular la cantidad, expresada en kilogramos, de combustible quemado y su composición en volumen.

Datos: Pesos atómicos (g/mol): H(1), C(12), N (14), O(16); Composición del aire (%vol): 21% O_2; 79% N_2

(Jun 2009)

Problema 1.13: Una mezcla de metano y etano se quema con aire (21% de oxígeno en volumen). Los gases de salida tienen la siguiente composición (% en volumen): 10,76 CO_2; 16,92 H_2O, 72,32 N_2. Calcular: a) Composición (% en volumen) de la mezcla quemada. b) Volumen de aire necesario para quemar 50 m^3 de esa mezcla.

(Jun 2010)

Cuestiones

Cuestión 1: Razonar si son ciertas o no las siguientes proposiciones:

a) En un reactor hay concentraciones 0,2M de reactivo A y 0,25 M de reactivo B. Por lo tanto, A es el reactivo limitante. (Jun 2005)

b) Se queman 880 kg de propano, obteniéndose entre los gases de combustión 451,4 kmol de N_2; por lo tanto, se habrá utilizado un 30% de aire en exceso. Pesos atómicos (g/mol): C (12,0) y H (1,0). (Feb 2010)

Soluciones

Problema 1.1:

a) 16,19·103 m^3N

b) 82,9% N_2, 6,1% CO_2 y 11,0% O_2 (en % molar)

Problema 1.2:

a) $KClO_4 + 4\ C \rightarrow KCl + 4\ CO$

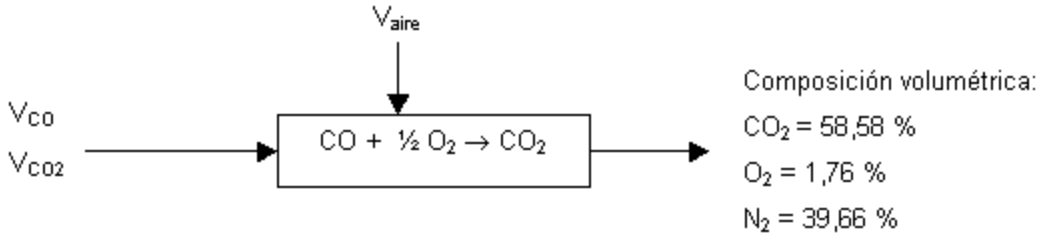
$KClO_4 + 2\ C \rightarrow KCl + 2\ CO_2$

b) P.m. ($KClO_4$) = 138,6 g/mol

(1000 g / 138,6 g / mol $KClO_4$) · (2 mol C / mol $KClO_4$) · 12,0 g C / mol = 173 g C

Problema 1.3:

a) Con los datos que aporta el problema, se puede construir el diagrama de flujo:



Tomando como base de cálculo 100 m^3 de gas de salida, se tienen los siguientes balances volumétricos:

CO_2: $58,58 = V_{CO} + V_{CO2}$

N_2: $39,66 = 0,79 \cdot V_{aire} \quad \Rightarrow \quad V_{aire} = 39,66 / 0,79 = 50,20\ m^3$

O_2: $1,76 = 0,21 \cdot V_{aire} - ½ \cdot V_{CO} \quad \Rightarrow \quad V_{CO} = 17,56\ m^3$

Así, la composición de la mezcla inicial es:

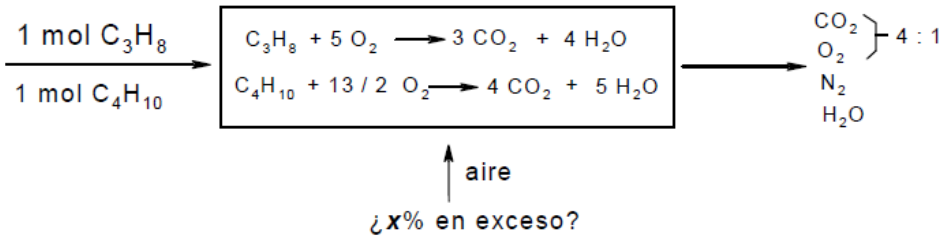
CO: (17,56 / 58,58) · 100 = **30 % CO**

70 % CO_2

b) El porcentaje de aire en exceso se obtiene mediante el siguiente cálculo estequiométrico:

$$\%\ exceso = \frac{V_{aire} - V_{estequiom.}}{V_{estequiom.}} \cdot 100 = \frac{50,20 - \frac{1}{2} \cdot 17,56 \cdot \frac{100}{21}}{\frac{1}{2} \cdot 17,56 \cdot \frac{100}{21}} \cdot 100 = 20,1\%$$

Problema 1.4:



Base: 1 mol C_3H_8 + 1mol C_4H_{10}

n_O = nº moles O_2 n_C = nº moles de CO_2

Balance CO_2: $n_C = 4$, $n_O = 1 \times 3 + 1 \times 4 = 7 \Longrightarrow n_O = 7/4$

O_2: $n_O = \frac{x}{100}\left(1{\cdot}5 + 1{\cdot}\frac{13}{2}\right) \Longrightarrow$ x =15,2 %

Balance N_2: $\left(1{\cdot}5 + 1{\cdot}\frac{13}{2}\right){\cdot}\frac{79}{21}{\cdot}1{,}152 = 49{,}84 moles$

Composición gases salida (base seca): n_{total}= 58,59

CO_2 = 11,95%; O_2 = 3 %; N_2 = 85,05%

Problema 1.5:

Base de cálculo: 100 kg de pintura (10kg de pigmento, 30 kg de resina, 60 kg de agua)

x kg de mezcla de pigmento; y kg de mezcla de resina; z kg de agua

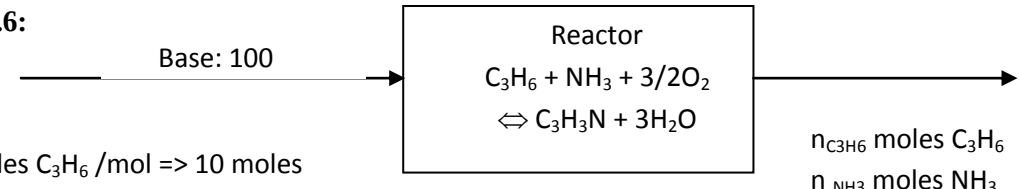
- Balance de pigmento: 0,50 · x =10 → **x = 20 kg de mezcla de pigmento**
- Balance de resina: 0,50 · y = 30 → **y =60 kg de mezcla de resina**
- Balance de agua: 20 · 0,50 =10 kg de agua con el pigmento

  60 · 0,50 = 30 kg de agua con la resina

10 + 30+ z = 60 → **z = 20 kg de agua**

Problema 1.6:

a)



0,100 moles C_3H_6 /mol => 10 moles

0,120 moles NH_3/mol => 12 moles

0,780 moles aire /mol

0,21 mol O_2 /mol => 16,4 moles

0,79 mol N_2 /mol => 61,6 moles

n_{C3H6} moles C_3H_6

n_{NH3} moles NH_3

n_{O2} moles O_2

n_{N2} moles N_2

n_{C3H3N} moles C_3H_3N

n_{H2O} moles H_2O

Relaciones molares y excesos:

$NH_3/ C_3H_6 = 12/10 > 1/1$; **$NH_3$ en exceso** = ((12 – 10) / 10) · 100 = **20 %**

$O_2/ C_3H_6 = (16,4)/10 = 1,64 > 3/2$ %; **O_2 en exceso** = ((16,4 – 15) / 15) · 100 = **9,3 %**

b)

Salida: Balances a cada especie

$n_{C3H6} = 10 - 0,3 \cdot 10 = 10 – 3 = 7$ moles C_3H_6

$n_{NH3} = 12 - 3 \cdot 1/1 = 9$ moles NH_3

$n_{O2} = 16,4 - 3 \cdot 3/2 = 11,9$ moles O_2

$n_{N2} = 61,6$ moles N_2

$n_{C3H3N} = 3 \cdot 1/1 = 3$ moles C_3H_3N

total: 92,5 moles

7,6 % C_3H_6
9,7 % NH_3
12,9 % O_2
66,6 % N_2
3,2 % C_3H_3N

composición (% en volumen)

Problema 1.7:

$CH_4 + 2\ O_2 \rightarrow CO_2 + 2\ H_2O$ $\quad$ $C_2H_6 + 3,5\ O_2 \rightarrow 2\ CO_2 + 3\ H_2O$

a) Base de cálculo: 100 moles de mezcla

Oxígeno consumido: (60·2) + (40·3,5) = 260 moles

Nitrógeno: (79/21) ·260 = 978,1 moles

Gases totales de salida = $CO_2 + H_2O + N_2$ = (60 + 40·2) + (60·2 + 40·3) + 978,1 = 1358,1 moles

Composición de los gases de salida: **10,31 % CO_2; 17,67 % H_2O; 72,02 % N_2**

b) Oxígeno necesario: (5·0,6·2) + (5·0,4·3,5) = 13 m^3

Aire necesario: 13·(100/21) = **61,90 m^3**

c) Volumen de los **gases de salida** = (1358,1/100)·5 = **67,9 m^3**

Problema 1.8:

a) La reacción que tiene lugar es: CH_4 (g) + 2 O_2 (g) $\rightarrow$ CO_2 (g) + 2 H_2O (g)

$$n(CO_2) = \frac{P \cdot V}{R \cdot T} = \frac{1,0\ \text{atm} \cdot 1\ \text{L}}{0,082\ (\text{atm} \cdot \text{L/mol} \cdot \text{K}) \cdot 273\ \text{K}} = 0,0447\ \text{mol}$$

$$n(O_2) = \frac{P \cdot V}{R \cdot T} = \frac{1,0\ \text{atm} \cdot 1,5\ \text{L}}{0,082\ (\text{atm} \cdot \text{L/mol} \cdot \text{K}) \cdot 273\ \text{K}} = 0,0670\ \text{mol}$$

$$n(CH_4) = 1/2\ n(O_2) = 0,0335\ \text{mol}$$

$$n_T = 0,0447 + 0,0670 + 0,0335 = 0,1452\ \text{mol}$$

$$P_T = \frac{n_T \cdot R \cdot T}{V} = \frac{0,145\ \text{mol} \cdot 0,082\ (\text{atm} \cdot \text{L/mol} \cdot \text{K}) \cdot (273 + 27)\ \text{K}}{2\ \text{L}} = \mathbf{1,78\ atm}$$

$$P_i = x_i \cdot P_T \quad \Rightarrow \quad \mathbf{P_{CO_2} = 0,549\ atm\ ;\ P_{O_2} = 0,822\ atm\ ;\ P_{CH_4} = 0,411\ atm}$$

b) $$n\,(CH_4 \text{ sin reaccionar}) = \frac{0{,}050\ \text{atm} \cdot 2\ \text{L}}{0{,}082\ (\text{atm}\cdot\text{L/mol}\cdot\text{K}) \cdot (273+300)\ \text{K}} = 0{,}00213\ \text{mol}$$

$$m\,(CH_4 \text{ sin reaccionar}) = 0{,}00213\ \text{mol} \cdot (12{,}0+4{,}0)\ \text{g/mol} \cdot 10^3\ \text{mg/g} = \mathbf{34{,}1\ mg}$$

c) Después de la reacción se tienen:

$n\ (CH_4) = n(CH_4 \text{ sin reaccionar}) = 0{,}00213$ mol

$n(H_2O) = 2 \cdot n(CH_4 \text{ reaccionan}) = 2 \cdot [n(CH_4 \text{ iniciales}) - n(CH_4 \text{ sin reaccionar})] = 2 \cdot (0{,}0335 - 0{,}00213) = 2 \cdot 0{,}0314 = 0{,}0628$ mol

$n(O_2) = n(O_2 \text{ iniciales}) - n(O_2 \text{ reaccionan}) = n(O_2 \text{ iniciales}) - 2 \cdot n(CH_4 \text{ reaccionan}) = 0{,}0670 - 2 \cdot 0{,}0314 = 0{,}00421$ mol

$n(CO_2) = n(CO_2 \text{ inicial}) + n(CO_2 \text{ producido}) = n(CO_2 \text{ inicial}) + n(CH_4 \text{ reaccionan}) = 0{,}0447 + 0{,}0314 = 0{,}0761$ mol

Composición en % volumen: CH_4: 1,5; H_2O: 43,3; O_2: 2,9; CO_2: 52,4.

Problema 1.9:

Pm (CO_2)= 44b g/mol; Pm (H_2O) = 18g/mol;

125,41 mg / 44 = 2,85 mmoles CO_2

31,58mg / 18 = 1,75 mmoles H_2O

2,85 ·12 = 34,2 mg C; 3,50 ·1 = 3,5 mg H

Cálculo % peso:

C- (34,2/50,86)·100 = 67,2 %

H- (3,50/50,86)·100 = 6,9 %

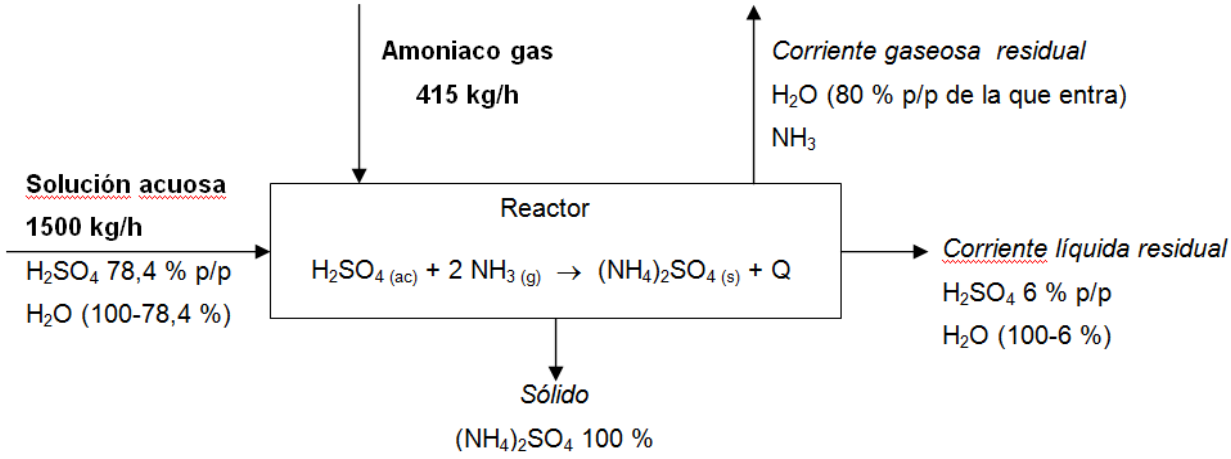
N - 4,6 %

O - 100-78,7 = 21,3 %

Dividir % por pesos atómicos:	Dividir por el menor:
C- 67,2/12 = 5,6	**C**- 5,6/0,33 = 16,9
H- 6,9/1 =6,9	**H**- 6,9/0,33 =21
N- 4,6/14 = 0,33	**N**- 0,33/0,33 = 1,0
O- 21,3/16 = 1,33	**O**- 1,33/0,33 = 4

Formula empírica: **$C_{17}H_{21}NO_4$**.Coincide con la fórmula molecular de la cocaína, podría tratarse de la misma sustancia (aunque también puede ser otro isómero).

Problema 1.10:



a) Corriente líquida residual:

$$1500\,kg/h\frac{(100-78,4)}{100}\frac{(100-80)}{100}\frac{100}{(100-6)}=68,94\,kg/h$$

b) Corriente sólida

$$\frac{[1500kg/h\,\frac{78,4}{100}-68,94\frac{6}{100}]}{98kg/kmol}132kg/kmol=\mathbf{1578,43kg/h}$$

c) Corriente gaseosa

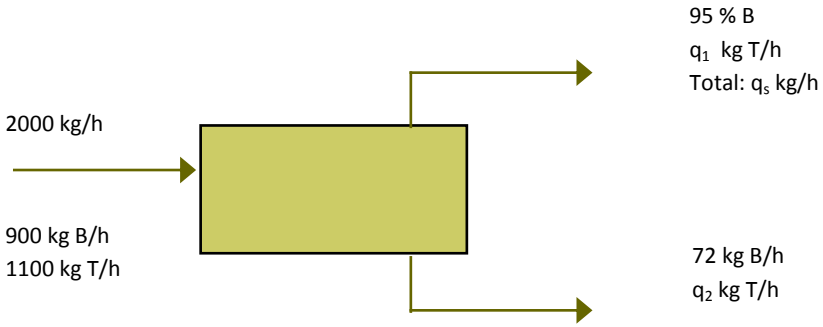
$$H_2O=\frac{1500kg/h\frac{(100-78,4)}{100}\frac{80}{100}}{18\,kg/kmol}=14,4kmoles$$

$$NH_3=\frac{415kg/h}{17\,kg/kmol}-\frac{[1500kg/h\,\frac{78,4}{100}-68,94\frac{6}{100}]}{98kg/kmol}\frac{2\,kmol\,NH_3}{1kmol\,H_2SO_4}=0,495kmoles$$

$$Total=(14,40+0,495)kmoles\,gas\frac{22,4m^3N}{1kmol}=\mathbf{333,65m^3N}$$

Composición volumétrica**: 96,68 % H_2O y 3,32 % NH_3**

Problema 1.11:



Balance de benceno: $900 = 0{,}95\ q_s + 72$ } $q_s = 871{,}6$ kg/h
Balance total: $2000 = q_s + 72 + q_2$ } $q_2 = 1056{,}4$ kg T/h

Soluciones:

Flujo superior: q_s = 871,6 kg/h

Flujo inferior: 72 kg B/h; 1056,4 kg T/h

Problema 1.12:

$CH_4 + 2\ O_2 \rightarrow CO_2 + 2\ H_2O$ $\qquad$ $C_3H_8 + 5\ O_2 \rightarrow 3\ CO_2 + 4\ H_2O$

Aire utilizado = 86,8 m^3 / 0,79 = 109,87 m^3

Oxígeno consumido = 109,87 · 0,21 = 23,07 m^3

Oxígeno empleado en la formación de vapor de H_2O = 23,07 -13,2 = 9,87 m^3

Vapor de H_2O formado = 9,87 · 2 = 19,74 m^3

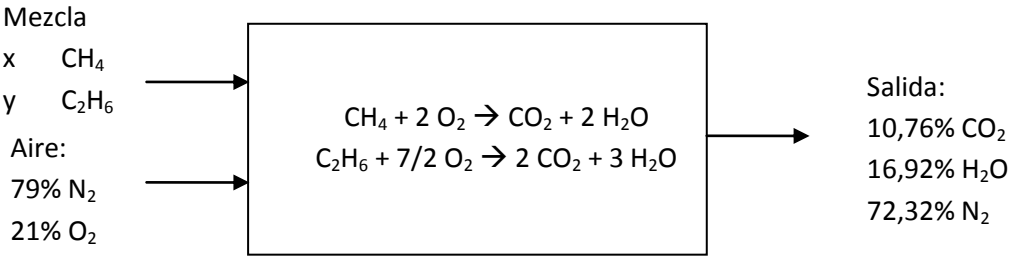
$x + 3y = 13{,}2$ } $x = 3{,}21$ m^3 de CH_4 → [3,21/(3,21+3,33)· 100] = 49,08%
$2x + 4y = 19{,}74$ } $y = 3{,}33$ m^3 de C_3H_8 → [3,33/(3,21+3,33)· 100] = 50,92%

3,21 / 22,4 = 0,14 kmoles CH_4 → 0,14 · 16 = 2,24 kg CH_4

3,33 / 22,4 = 0,15 kmoles C_3H_8 → 0,15 · 44 = 6,60 kg C_3H_8

Problema 1.13:

Problema 1.14: Se pide resolver el siguiente balance de masa:



Al no haber CO ni O_2 a la salida, significa que la combustión es completa y no hay aire en exceso. Tomamos como base 100 m^3 del gas de salida. Supongamos que, a la entrada, hay **x** m^3 de CH_4 e **y** m^3 de C_2H_6. Haciendo balance del CO_2 y del H_2O generados de la combustión, tenemos las ecuaciones:

$$x + 2\ y = 10{,}76$$
$$2x + 3\ y = 16{,}92$$

cuyo resultado es x=1,56 m^3 e y=4,6 m^3. La composición en volumen a la entrada es, por tanto, 1,56/(1,56+4,6)*100=**25,3% de CH_4** y **74,7% de C_2H_6**.

b) Los 72,32 m^3 de N_2 en la salida provienen del aire de entrada. Para quemar los 1,56+4,6=6,16 m^3 de mezcla del apartado anterior, necesitamos $V_{aire} = \frac{100}{79} \cdot 72{,}32 = 91{,}54\ m^3$ de aire. Por tanto, para quemar 50 m3 de mezcla necesitaremos 91,54*50/6,16=**743 m^3 de aire**.

Respuestas a las cuestiones

Cuestión 1:

a) Falsa

b) Falso. $C_3H_8 + 5\ O_2 \rightarrow 3\ CO_2 + 4\ H_2O$

Se queman: 880 kg / 44,0 kg/kmol = 20,0 kmol C_3H_8. Se necesitan (estequiométricos): 100,0 kmol O_2, que vienen acompañados de (79,0/21,0) · 100,0 = 376,2 kmol N_2.

[(451,4 – 376,2) / 376,2]·100 = 20,0 % de exceso.

Capítulo 2: Sistemas dispersos, disoluciones, y destilación

Problema 2.1: Una disolución formada por dos alcoholes isómeros, A y B, de fórmula $C_5H_{12}O$, presenta (en el punto de ebullición) una relación molar en la fase vapor 1:3, respectivamente, en equilibrio con la fase líquida. A esa temperatura, la presión de vapor de A puro ($p°_A$) es 650 mm Hg. Calcular:

a) Presiones parciales en el vapor.
d) Composición, en porcentaje en peso, de la fase líquida en equilibrio con el vapor.
e) Presión de vapor de una nueva disolución formada por condensación total de ese vapor a la misma temperatura.

(Feb 2001)

Problema 2.2: Una disolución ideal de dos componentes volátiles A y B contiene a 25°C un 25% en moles de A, y el vapor en equilibrio con dicha solución un 50% de A.

a) Calcular la relación de presiones de vapor de A puro respecto a B puro a 25°C
b) Calcular el valor de esta misma relación a 100°C

Datos: $\Delta H_{vap.}(A) = 5$ Kcal/mol; $\Delta H_{vap.}(B) = 7$ Kcal/mol

(Sep 2001)

Problema 2.3: Considérese una mezcla de dos líquidos A y B, cuyas temperaturas de ebullición a una presión dada son 80 y 65°C respectivamente. La mezcla presenta, a esa presión, un azeótropo de temperatura de ebullición 85°C para una fracción molar de A en el líquido $x_A^L = 0{,}8$. Si se comienza a destilar una mezcla líquida A-B de $x_A^L = 0{,}6$, siempre a la misma presión, razonar:

a) Si la fracción molar de A en el primer vapor será mayor o menor que en el líquido;
b) Si el punto de ebullición irá subiendo progresivamente o bajando;
c) Si se pueden separar A y B por destilación fraccionada;
d) Al mezclar A con B ¿se absorbió o se desprendió calor?

(Feb 2002)

Problema 2.4: Un mol de agua a 100°C y 1 atm ocupa 18,8 mL y está en equilibrio con un mol de vapor de agua a esa temperatura y presión.

a) Calcular el volumen de vapor si se comporta como gas ideal y las densidades del vapor y liquido en $g \cdot cm^{-3}$.
b) El volumen de la vasija que los contiene se hace la mitad sin variar la temperatura. ¿Cuánto valdrá ahora la presión? (No hay ninguna otra sustancia).
c) Calcular las masas de agua líquida y de vapor en ese volumen mitad del inicial.

Datos: $R = 0{,}082$ $atm \cdot L \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$.

(Sep 2002)

Problema 2.5: Las presiones de vapor del agua y del n-propanol, a 25°C son 23, 76 Y 21,75 mmHg, respectivamente. Calcule la composición, en fracción molar y en tanto por ciento en peso, de una solución formada por ambas sustancias si en el equilibrio a dicha temperatura la fase vapor está formada por un 93% en volumen de vapor de agua.

Pesos atómicos (g / mol) C, H, 0:12, 1, 16.

(Sep 2002)

Problema 2.6: En un recipiente cerrado, al que se hizo previamente el vacío, se introducen 100,0 moles de una disolución ideal, formada por los compuestos A y B, y se calienta hasta su temperatura de ebullición normal. La fracción molar del componente A en la fase vapor es 0,600 y los moles en la fase vapor suponen un 30,0% de los introducidos en la disolución inicial. Se pide:

a) Composición (en fracciones molares) de la fase vapor y de la fase líquida.
b) Dibujar los diagramas aproximados de p-C_A y de T-C_A, indicando las posiciones relativas de las tensiones de vapor y temperaturas de ebullición de A y B.
c) Calcular la composición (en fracción molar) de la alimentación introducida.

Datos: $p°_A$ = 800 mm Hg, $p°_B$ = 700 mm Hg.

(Feb 2003)

Problema 2.7: Considérese una mezcla de dos líquidos A y B. Represente en un diagrama temperatura – composición un azeótropo de temperatura de ebullición máxima para una fracción molar de A en el líquido de 0,8. Si se destila una mezcla de fracción molar de A en el líquido de 0,6, ¿qué productos obtendremos? ¿Se puede averiguar con los datos apuntados el signo de la entalpía de mezcla de los dos líquidos?

(Sep 2003)

Problema 2.8: En un matraz se mezclan 3,9 g de benceno (C_6H_6) y 4,6 g de tolueno ($C_6H_5CH_3$). Suponiendo que la mezcla de ambos líquidos presenta un comportamiento ideal,

a) determinar su punto de ebullición normal (en °C). A esta temperatura calcular también:
b) La presión de vapor de cada componente, en mmHg.
c) La composición, en fracción molar, del vapor en equilibrio con la disolución. Suponer que la variación de la presión de vapor (en mm Hg) de ambas sustancias, con la temperatura absoluta, en torno al punto de ebullición, puede calcularse aceptablemente mediante las relaciones siguientes:

$p°(C_6H_6) = -9490 + 29{,}0 \cdot T$, $p°(C_6H_5CH_3) = -4482 + 13{,}5 \cdot T$

Pesos atómicos: C = 12,0 y H = 1,0.

(Feb 2004)

Problema 2.9: Una disolución formada por dos compuestos A y B, de la misma fórmula molecular, presenta en la fase vapor, en el punto de ebullición normal, una relación molar A:B igual a 1:4. A esa temperatura, la presión de vapor de A puro ($p°_A$) es 650mm Hg. Calcular:

a) Las presiones parciales de A y B en el vapor
b) La composición, en % en peso, de la fase líquida en equilibrio con el vapor.

(Sep 2004)

Problema 2.10: Se calienta una mezcla líquida de A y B a 70°C. A esta temperatura la composición de la mezcla, en tanto por ciento en peso es A 40% y B 60%. Calcular:

a) Las fracciones molares del vapor en equilibrio.
b) Si se condensa este vapor ¿cuál será su presión de vapor a 70°C?

Datos: Pesos moleculares (g/mol): A: 46 y B: 18. Presiones de vapor a 70°C: $P°_A$ = 542 mm Hg, $P°_B$ = 233 mm Hg.
(Feb 2005)

Problema 2.11: Se introducen 1,5 L de metanol líquido en un recipiente de 2 L inicialmente vacío. Se cierra herméticamente el recipiente y se espera a que se alcance el equilibrio líquido-vapor a 60 °C. Calcular:

a) la presión del recipiente en equilibrio (atm), teniendo en cuenta que la variación de la presión de vapor del metanol con la temperatura sigue la ecuación: $\ln P^O(\text{mmHg}) = 18{,}57 + [(-3632{,}4/(t(°C) + 239{,}2)]$
b) los moles de metanol que se han evaporado desde el líquido a la fase gas

Posteriormente se hace burbujear CO_2 desde el fondo del recipiente hasta que la presión interior llega a alcanzar 1,5 atm. Calcular tras esta operación:

c) la presión parcial de CO_2 en la fase gas (atm)
d) la composición (% v/v) de la fase gas
e) los moles de CO_2 disueltos en el metanol líquido.

Datos: Constante de Henry: K_H = 0,00224 mol CO_2 disuelto/mol metanol·atm CO_2; $\rho_{Metanol}$ = 0,76 g/cm^3; $PM_{Metanol}$ = 32 g/mol; R = 0,082 atm·L/mol·K
(Jun 2006)

Problema 2.12: 100 moles de una mezcla binaria ideal formada por los compuestos A y B se introducen en un recipiente cerrado, al que se le ha hecho el vacío y se calienta hasta su temperatura de ebullición normal (presión = 1atm), la fracción molar del componente A en la fase vapor es 0,6 y el número total de moles de la fase vapor es de 90% de los moles introducidos de la mezcla binaria (fracción vaporizada de 0,90). Determinar:

a) La composición de la fase vapor y de la fase liquida.
b) Dibujar los diagramas aproximados p - x_A y T-x_A, indicando las posiciones relativas de las presiones de vapor y temperaturas de ebullición de A y B.
c) Calcular la composición de la alimentación introducida.

Datos: $p°_A$ = 800 mmHg y $p°_B$ = 700 mmHg
(Jun 2007)

Problema 2.13: Como resultado de una reacción química se producen 0,132g de H_2O que se mantienen a 50°C en un matraz cerrado de 525 mL de volumen.

a) ¿Estará el agua como vapor, como líquido o como líquido en equilibrio con vapor?
b) Si la reacción se llevara a cabo a 80°C y se mantuviera el agua a esa temperatura, ¿cuál sería entonces su estado?

Datos: $P°_{agua\ (50°C)}$ = 92,5 mmHg; $P°_{agua\ (80°C)}$ = 355,1 mmHg
(Sep 2007)

Problema 2.14: En la cima del Teide (3781 metros), la presión atmosférica es aproximadamente 510 mm Hg. ¿A qué temperatura (en °C) es de esperar que hierva el agua en estas condiciones? El calor de vaporización del agua es 40,7 kJ/mol. R = 8,31 J/(mol·K).

(Feb 2008)

Problema 2.15: Se quiere destilar una mezcla líquida de etanol y agua con el fin de concentrar el alcohol. Si se calienta la mezcla a 70°C y a esa temperatura la concentración de etanol en agua es del 30% en peso, calcular la composición del vapor en equilibrio, en fracciones molares y porcentaje en peso. Si condensamos esta mezcla, ¿cuál será la presión de vapor de la misma a 70°C?

Datos: Presiones de vapor a 70°C: agua = 233,7 mmHg y etanol = 542 mmHg; pesos atómicos (g/mol): C(12), O(16), H (1)

(Jun 2008)

Problema 2.16: Se tienen dos compuestos C y D que forman una mezcla ideal. Se introducen 140 moles de la mezcla, de composición en fracción molar de C de 0,5, y la presión total de 1,3 atm en un recipiente donde se produce una vaporización parcial

a) Determinar la composición del líquido y del vapor.
b) Calcular el número de moles de vapor y de líquido y % vaporizado molar.

Datos: p^oC = 800 mmHg p^oD = 1250 mm Hg

(Sep 2008)

Problema 2.17: A 85°C, las presiones de vapor de dos líquidos puros: dibromuro de etileno $C_2H_2Br_2$ y 1,2-dibromopropano $C_3H_6Br_2$ son 173 y 127 mmHg respectivamente**.**

a) Si se disuelven 10,0 g del primero en 80,0 g del segundo ¿cuáles serán las presiones parciales de cada componente en la disolución y la presión total a 85°C?
b) Calcular la fracción molar en el vapor del dibromuro de etileno en equilibrio en la solución anterior.
c) Calcular la fracción molar de dibromuro de etileno en una solución a 85°C en equilibrio con una mezcla de 50:50 moles en el vapor.

Datos: Pesos atómicos de C,H y Br: 12, 1 y 79,90 g/at-g respectivamente

(Feb 2009)

Problema 2.18: Las presiones de vapor de A y de B a 25°C son 23,76 y 21,75 mmHg, respectivamente. Calcule la composición, en fracción molar y en tanto por ciento en peso, de una solución formada por ambas sustancias si en el equilibrio a dicha temperatura la fase vapor está formada por un 93% en volumen de A.

Datos: Pesos moleculares de A y B respectivamente 18 y 60 (g/ mol).

(Sep 2009)

Problema 2.19: ¿Cuántos gramos de sacarosa no volátil ($C_{12}H_{22}O_{11}$) debe contener una disolución con 320 g de agua para disminuir la presión del agua vapor en 1,5 mmHg a 25 ºC? ¿Cuántos mililitros de alcohol etílico (C_2H_5OH) debe contener una disolución con 320 g de agua para conseguir la misma disminución en la presión del agua vapor? Calcular las presiónes totales de las dos disoluciones y la composición del vapor de la segunda disolución.

Datos: Pº (H_2O) = 23,8 mmHg, Pº (alcohol etílico) = 61,2 mmHg a 25ºC
Pesos atómicos (g/at·g): C (12), H (1), O (16)
Densidad (alcohol etílico) = 0,79 g/mL a 25 ºC

(Jun 2010)

Problema 2.20: En un recipiente cerrado, en el que se ha hecho previamente vacío, se introducen 200 moles de una disolución ideal, formada por los compuestos M y N, y se calienta hasta su temperatura de ebullición. La fracción molar de M en la fase vapor es 0,25 y los moles totales en esta misma fase son el 60% de los introducidos en la mezcla inicial. Calcular: a) la composición de la fase vapor y la fase líquida, b) la composición de la disolución inicial introducida.

Datos P^0_M = 610 mmHg, P^0_N = 810 mmHg.

(Jul 2010)

Cuestiones

Cuestión 1: Contestar razonadamente las siguientes preguntas:

a) ¿Cómo se empaña en invierno el vidrio de la ventana de una habitación, por una cara o por las dos?
b) La concentración salina del agua de mar es aproximadamente del 3%. ¿Cuál será la composición de un iceberg procedente del polo norte que flota en ella?

Cuestión 2: Razonar la veracidad o no de las siguientes afirmaciones:

a) Si separamos por destilación una mezcla equimolar de los líquidos A y B, que presenta un azeótropo a X_A = 0,25, obtendremos A como vapor y el azeótropo como líquido (Jun 2002)
b) atm·L son unidades de energía (Jun 2002)
c) La solubilidad de las sales en agua aumenta al hacerlo la temperatura (Feb 2003)
d) Un aumento de la temperatura se traduce en un aumento de la solubilidad de un soluto en un disolvente.
e) Un aumento de la temperatura se traduce en una disminución de la presión de vapor de un líquido (Jun 2003)
f) La presión de vapor del agua, a una temperatura dada, es menor en lo alto de una montaña que a nivel del mar.
g) Al aumentar la temperatura disminuye la solubilidad en agua de los gases, mientras que la de las sales aumenta. (Feb 2004)
h) La solubilidad de un gas en agua disminuye al aumentar la temperatura
i) La presión de vapor de un líquido es independiente del volumen del recipiente que lo contiene (Sep 2005)
j) El agua puede hervir a 50°C.
k) En la destilación sencilla del vino, la primera gota de destilado es etanol puro (Feb 2006)
l) La presión de vapor de un líquido disminuye al aumentar la presión externa
m) la solubilidad de las sales aumenta al hacerlo la temperatura
n) la temperatura de ebullición de una mezcla de dos líquidos A y B está comprendida entre las respectivas temperaturas de ebullición de A y B puros
o) la solubilidad de un gas en un líquido aumenta con la temperatura y al disminuir la presión (Feb 2007)

Cuestión 3: Sea una mezcla ideal de dos líquidos A y B, de los que A es el más volátil. Discutir la veracidad de las siguientes afirmaciones:

a) La temperatura de ebullición de la mezcla depende sólo de la presión exterior.
b) La temperatura de ebullición es tanto mayor cuanto mayor sea la fracción molar de A en el líquido.
c) La temperatura de ebullición normal de la mezcla es 100°C.
d) A y B no pueden tener el mismo peso molecular
e) La temperatura de ebullición de la mezcla de A y B es menor que la de B puro y mayor que la de A puro.
f) Por destilación simple puede obtenerse A puro, pero no B puro

(Jun 2005, Jun 2009)

Cuestión 4: Definir qué es la presión de vapor de un líquido y discutir razonadamente de qué factores depende y cómo varía. (Jun 2004)

Problema 2.1:

a) P_A = 190 mm Hg y P_B = 570 mm Hg

b) 29 % A y 71 % B en peso

c) P_{total} = 765 mm Hg

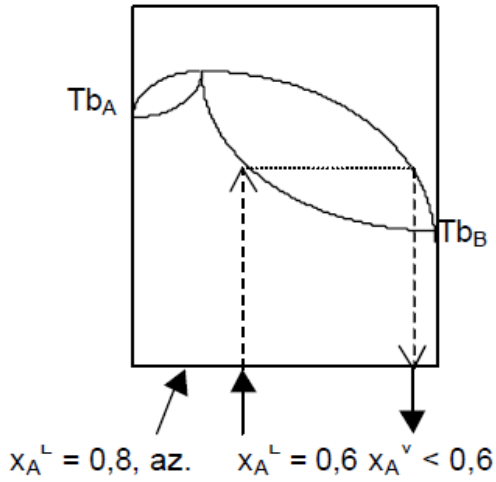
Problema 2.2:

a) $p^0_A / p^0_B = 3,0$

b) Aplicando la ecuación de Clausius-Clapeyron a cada componente y restando las correspondientes expresiones, queda: $(p^0_A / p^0_B)100°C = 1,53$.

Problema 2.3:

La fracción de A en el vapor será menor que en el líquido (es menos volátil). La temperatura del líquido subirá progresivamente. En esas condiciones sólo podremos obtener B y el azeótropo (Habría que modificar las condiciones para obtener A). El hecho de aparecer un azeótropo de T_{eb} máxima indica una mezcla exotérmica.



Problema 2.4:

a) $p \cdot V = n \cdot R \cdot T$, de donde V = 30,59 L

d (líq.) = 18/18,8 = 0,957 $g \cdot cm^{-3}$

d (vap.) = 18/30590 = $5,88 \cdot 10^{-4}$ $g \cdot cm^{-3}$

b) Sigue en equilibrio, por lo que p = 1,0 atm

c) agua líquida = 18 + 18/2 = 27 g

agua vapor = 18/2 = 9 g

Problema 2.5:

Aplicando adecuadamente la ley de Raoult, queda:

$$X_{agua}^{L} = 0{,}924 \text{ y } X_{propanol}^{L} = 0{,}076$$

Estos valores corresponden con un porcentaje en peso de: 78,5 % agua y 21,5 % propanol

Problema 2.6:

a) En la fase vapor, con los datos del problema, se sabe que: $X_A^V = 0{,}600$ y $X_B^V = 0{,}400$. Para calcular la composición de la fase líquida, si se considera:

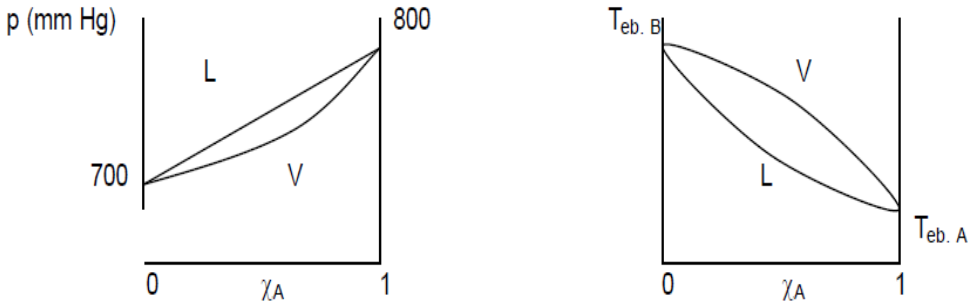
$p_A = 0{,}60 \cdot P_T = X_A^L \cdot 800$

$p_B = 0{,}40 \cdot P_T = X_B^L \cdot 700$

$X_A^L + X_B^L = 1{,}00$

Se calcula que: $\mathbf{X_A^L = 0{,}568}$ y $\mathbf{X_B^V = 0{,}432}$

b)



c) El balance molar total indica, con los datos aportados, que, de los 100,0 moles introducidos, 30,0 están como vapor y 70,0 como líquido.

Un balance molar de A lleva a: $X_A \cdot 100{,}0 = X_A^V \cdot 30{,}0 + X_A^L \cdot 70{,}0$

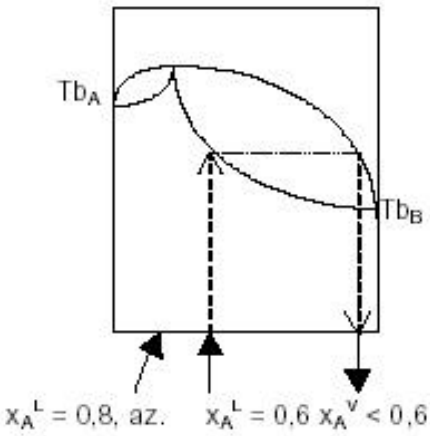
Como se sabe, del apartado anterior, que: $X_A^V = 0{,}600$ y $X_A^L = 0{,}568$

Se llega a: $\mathbf{X_A = 0{,}578}$ y $\mathbf{X_B = 0{,}422}$

Problema 2.7:

Obtendremos por una parte el líquido B (vapor) y por otra el azeótropo.

El hecho de aparecer un azeótropo de T_b máxima indica una mezcla exotérmica.



Problema 2.8:

a) A partir de los datos iniciales se calcula la composición de la disolución:

	Peso molecular (g/mol)	nº de moles	fracción molar en el líquido
Benceno (B)	78,0	0,050	0,50
Tolueno (Tol)	92,0	0,050	0,50

En el punto de ebullición normal, la presión de vapor debe ser 760 mmHg. Aplicando la ley de Raoult, se tiene:

$$P = P_B + P_{Tol} = 760$$

$$P_B = x_B \cdot P_B^0 = 0{,}50 \cdot (-9490 + 29{,}0 \cdot T)$$

$$P_{Tol} = x_{Tol} \cdot P_{Tol}^0 = 0{,}50 \cdot (-4482 + 13{,}5 \cdot T)$$

Con lo que:

$$760 = 0{,}50 \cdot (-9490 + 29{,}0 \cdot T) + 0{,}50 \cdot (-4482 + 13{,}5 \cdot T)$$

Se obtiene así T = 364, 5 K, que en grados centígrados es **91,5°C**.

b) La presión de vapor de cada componente se puede obtener ahora de las expresiones:

$$P_B = x_B \cdot P_B^0 = 0{,}50\ (-9490 + 29{,}0 \cdot 364{,}5) = \mathbf{540\ mm\ Hg}$$

$$P_{Tol} = x_{Tol} \cdot P_{Tol}^0 = 0{,}50\ (-4482 + 13{,}5 \cdot 364{,}5) = \mathbf{219\ mm\ Hg}$$

c) Si se aplica la Ley de Dalton se podrá calcular la composición del vapor en equilibrio con la disolución:

$$P_B = y_B \cdot P_T \rightarrow 540 = y_B \cdot 760 \rightarrow \mathbf{y_B = 0{,}71}$$

$$P_{Tol} = y_{Tol} \cdot P_T \rightarrow 219 = y_{Tol} \cdot 760 \rightarrow \mathbf{y_{Tol} = 0{,}29}$$

Problema 2.9:

a) P_T =760mmHg n_A/n_B=1/4 $p_A/p_B = y_A/y_B$ =1/4=0,25 $4p_A = p_B$ $p_A + 4p_A$ =760

p_A =152 mmHg **p_B= 608 mmHg**

b) $p_A = p^o_A \cdot x_A$; 152=650 · x_A; **x_A = 0,23** **x_B=0,77** 608=p^o_B · 0,77;

p^o_B =789,6mmHg

$X_A = n_A/N$ =0,23 $x_B = n_B/N$ =0,77 $n_A/n_B = (m_A/PM_A)\ /\ (m_B/PM_B)$ =0,23/0,77=0,2987

$m_A + m_B$ =100; m_B =100-m_A $m_A/(100-m_A)$ =0,2987

m_A=23% (p/p) **m_B =77% (p/p)**

Problema 2.10:

a) x_A =0,206 ; x_B =0,794

$P_T = P_A + P_B = P^0_A \cdot x_A + P^0_B \cdot x_B = 542 \cdot 0{,}206 + 233 \cdot 0{,}794 = 111{,}65 + 185 = 296{,}65$ mm Hg

$y_A = P_A / P_T = P^0_A \cdot x_A / P_T = 542 \cdot 0{,}206 / 296{,}65 =$ **0,376**

$y_B = P_B / P_T = P^0_B \cdot x_B / P_T = 233 \cdot 0{,}794 / 296{,}65 =$ **0,624**

b) $P_T = 542 \cdot 0{,}376 + 233 \cdot 0{,}623 =$ **348,8 mm Hg**

Problema 2.11:

a) En el recipiente se establece el equilibrio entre un líquido puro (el metanol) y su vapor, por lo que la presión en el interior será, aplicando la ecuación dada:

$$P = P_{Met} = P^{o}_{Met}\ (60\ °C) = 619{,}9\ mmHg = 0{,}816\ atm$$

b) Aplicando la ley de los gases ideales:
$n_{Met} = (P_{Met} \cdot V) / (R \cdot T) = (\ 0{,}816 \cdot 0{,}5\ )/(\ 0{,}082 \cdot 333\ ) = 0{,}0149$ moles

c) Teniendo en cuenta la suma de presiones parciales:
$$P_T = P_{Met} + P_{CO2} = 1{,}5\ atm;\ P_{CO2} = 1{,}5 - 0{,}816 = 0{,}684\ atm$$

d) $x_{Met} = P_{Met} / P_T = 0{,}816 / 1{,}5 = 0{,}544$; % Metanol = 54,4
$x_{CO2} = P_{CO2} / P_T = 0{,}684 / 1{,}5 = 0{,}456$; % CO_2 = 45,6

e) El CO_2 disuelto cumplirá, cuando alcance el equilibrio, la ley de Henry:
$n_{CO2\ dis} = n_{disolvente} \cdot K_H \cdot P_{CO2} = 35{,}625 \cdot 0{,}00224 \cdot 0{,}684 = 0{,}0546$ moles
siendo: $n_{disolvente} = (V \cdot \rho_{Met}) / PM_{Met} = 1{,}5 \cdot 10^3 \cdot 0{,}76 / 32 = 35{,}625$ moles

Problema 2.12:

a) $p_A = Pt.\ y_A = 1 \cdot 0{,}6 = 0{,}6\ atm$ $p_B = Pt.\ Y_B = 1 \cdot 0{,}4 = 0{,}4\ atm$

$p_A = 0{,}6 = p^0_A.\ x_A = (800/760).x_A \rightarrow x_A = 0{,}6/1{,}053 = 0{,}57$
$p_B = 0{,}4 = p^0_B.\ X_B = (700/760).x_B \rightarrow x_B = 0{,}4/0{,}92 = 0{,}43$

b) En el diagrama p - x_A la línea de liquido una línea recta y la de vapor una curva, únicos puntos las presiones de vapor de los dos compuestos.
En el diagrama y T-x_A, la línea de liquido una curva y la de vapor una curva, no hay puntos pero si las posiciones relativas de los dos temperaturas de ebullición, contrarias a las presiones de vapor.

c) $100 \cdot z_A = 90 \cdot 0{,}6 + 10 \cdot 0{,}57 = 59{,}7 \rightarrow z_A = 0{,}597$

Problema 2.13:

Moles de agua totales: $0{,}132/18 = 7{,}3 \cdot 10^{-3}$

a) 50°C. PV = nRT $n = (92{,}5/760) \cdot 0{,}525\ /0{,}082 \cdot 323 = 2{,}4 \cdot 10^{-3}$ moles de agua en fase vapor
$(7{,}3 - 2{,}4) \cdot 10^{-3} = 4{,}9 \cdot 10^{-3}$ moles de agua en fase líquida. **Equilibrio líquido-vapor a 50°C.**

b) 80°C. PV = nRT $n = (355{,}1/760) \cdot 0{,}525\ /0{,}082 \cdot 353 = 8{,}5 \cdot 10^{-3}$ moles
$8{,}5 \cdot 10^{-3} > 7{,}3 \cdot 10^{-3}$, por lo que no queda agua en fase líquida, **a 80°C sólo queda agua en fase vapor.**

Problema 2.14:

Aplicando la ecuación de Clausius- Clapeyron, y sabiendo que el punto de ebullición normal del agua es 100,0°C, se tiene:

$$\ln \frac{p_v\ (a\ T_1)}{p_v\ (a\ T_2)} = -\frac{\Delta H^{o}_{vap.}}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

Sustituyendo, queda: $$\ln \frac{760\ mm\ Hg}{510\ mm\ Hg} = -\frac{40700\ J/mol}{8{,}31\ J/(mol \cdot K)} \cdot \left(\frac{1}{373\ K} - \frac{1}{T_2} \right)$$

Despejando, se tiene T_2 = 362 K **(89°C)**

Problema 2.15:

Destilación: Base de cálculo 100 g de mezcla líquida

$$x_E^L = \frac{\left(100\ \text{g mezcla} \times \frac{30}{100} \right)}{\left(\frac{30}{46} + \frac{70}{18} \right)} = 0{,}14 \Rightarrow x_A^L = 0{,}86$$

Cálculo de las presiones de vapor y las fracciones molares en fase vapor:

$$P_E = x_E^V \times P_T \Rightarrow x_E^V = \frac{P_E}{P_T} = \frac{x_E^L \times P_E^o}{P_T} = \frac{0{,}14 \times 542}{P_T} \qquad (1)$$

$$P_A = x_A^V \times P_T \Rightarrow x_A^V = \frac{P_A}{P_T} = \frac{x_A^L \times P_A^o}{P_T} = \frac{0{,}86 \times 233{,}7}{P_T} \qquad (2)$$

$$P_T = P_E + P_A \qquad (3)$$

Resolviendo: P_E = 75,88 mmHg; P_A = 200,98 mmHg P_T = 276,86 mmHg

$$x_E^V = 0{,}27 \quad x_A^V = 0{,}73$$

Cálculo de la composición en % en peso: Base de cálculo 1 mol de mezcla en estado vapor

$$m_E = 0{,}27\ \text{moles} \times 46{,}0\ \text{g/mol} = 12{,}4\ \text{g} \qquad m_A = 0{,}73\ \text{moles} \times 18{,}0\ \text{g/mol} = 13{,}1\ \text{g}$$

$$\text{masa total} = 25{,}4\text{g} \qquad \%\ \text{etanol} = \frac{12{,}4\ \text{g}}{25{,}4\ \text{g}} \times 100 = 49{,}0\,\% \Rightarrow \%\ \text{agua} = 51{,}0\,\%$$

Condensación: La fracción molar de la fase líquida condensada coincide con la que tenía el vapor que condensó

$$x_E^L = 0{,}27 \text{ y } x_A^L = 0{,}73 \Rightarrow P_T = (0{,}27 \times 542 + 0{,}73 \times 233{,}7) = 316{,}9\ \text{mmHg}$$

Problema 2.16:

a) P_t = 1,3 atm· 760 = 988 mm Hg
$P_t = p^o_C . x_C + p^o_D \cdot x_D = p^o_C . x_C + p^o_D \cdot (1 - x_C) = (p^o_C . + p^o_D) . x_C + p^o_D$;
$X_C = (P_t - p^o_D) / (p^o_C . + p^o_D) = (988 - 1250) / (800 - 1250) = 0{,}582$ y $X_D = 0{,}418$
$p_C = 800 \cdot 0{,}582 = 465{,}6$ mm Hg y $p_D = 1250 \cdot 0{,}418 = 522{,}5$ mm Hg
$y_C = p_C / P_t = 465{,}6 / 988 = 0{,}471 \rightarrow y_D = 0{,}529$

b) Balance en C: $140 \cdot 0{,}5 = L \cdot 0{,}582 + V \cdot 0{,}471$; $V = 140 - L$; $L = 36{,}57$; $V = 103{,}41$
% Vap = (103, 41 / 140) · 100 = 73,86 %

Problema 2.17:

a) Moles de $C_2H_2Br_2$ (A) = 10g/185,8g $\cdot mol^{-1}$ = 0,053 moles
Moles de $C_3H_6Br_2$ (B) = 80g/201,8g $\cdot mol^{-1}$ = 0,396 moles
X^L_A = 0,12 y X^L_B = 0,88
P_A = 173 x 0,12 = **20,76 mmHg**
P_B = 127 x 0,88 = **111,76 mm Hg**
P_T = 132,52 mm Hg

b) **X^v_A** = 20,76/132,52 = **0,157**

c) Como $Y^v_A = Y^v_B = 0,5$
$P^0_A \cdot Y^L_A = P'_T \cdot Y^v_A$
$173 \cdot Y^L_A = P'_T \cdot 0,5$
$127 \cdot (1 - Y^L_A) = P'_T \cdot 0,5$ → **Y^L_A = 0,423 ; Y^L_B = 0,577**

Problema 2.18:

$y_A = 0,93$ $y_B = 0,07$; $p_A = y_A \cdot P$ $p_B = y_B \cdot P$
$p_A / p_B = 0,93 / 0,07 = 13,29$
$p_A = po_A \cdot x_A = 23,76 \cdot x_A$; $p_B = po_B \cdot x_B = 21,75 \cdot x_B = 21,75 (1-x_A)$
$p_A / p_B = (23,76 \cdot x_A) / (21,75 (1-x_A)) = 13,29$ → **x_A = 0,924** y **x_B = 0,076**
1 mol de mezcla contiene A: 0,924 $\cdot$18 = 16,63 g; B: 0,076 $\cdot$ 60 = 4,56 g
A: (16,63 / 21,19) $\cdot$100 **= 78,48 %** B: (4,56 / 21,19) $\cdot$100 = **21,52 %**

Problema 2.19: a) Al ser la sacarosa un soluto no volátil, la presión de vapor depende sólo del disolvente volátil que es el agua y la disminución de la presión de vapor de la fracción de soluto:

$P_{TOTAL} = P_{agua} = x^L_{agua} \cdot P^o_{agua}$ y $\Delta P = x^L_{sacarosa} \cdot P^o_{agua} = 1,5 = x^L_{sacarosa} \cdot 23,8$

$x^L_{sacarosa} = 0,063$ y $x^L_{agua} = (1 - 0,063) = 0,937$

Si partimos de 320 g de agua, tenemos 17,78 moles de agua (PM agua = 18 g/mol)

17,78 moles de agua/0,937 = 18,98 moles totales

18,98 moles totales $\cdot$ 0,063 = 1,20 moles de sacarosa

1,20 moles $\cdot$ 342 g/mol sacarosa = **410,4 g**

P_{TOTAL} (apartado a) = P_{agua} = **22,3 mmHg**

b) Ahora tenemos dos líquidos volátiles. La fracción molar de agua en la disolución tiene que ser la misma que en el apartado anterior, por lo tanto, la fracción de etanol tiene que ser $x^L_{alcohol} = 0,063$.

Como tenemos 17,78 moles de agua, el número de moles de alcohol será 1,20, con lo que:

1,20 moles $\cdot$ 46 g/mol etanol = 55,2 gramos $\Rightarrow$ 55,2 g / 0,79 g/mL = **69,9 mL**

La presión de vapor del alcohol viene dada por la ley de Raoult:

$P_{alcohol} = x^L_{alcohol} \cdot P^o_{alcohol} = 0,063 \cdot 61,2 =$ **3,9 mmHg**

P_{TOTAL} (apartado b) = $P_{agua} + P_{alcohol}$ = **26,2 mmHg**

Las fracciones en el vapor serán:

$x^V_{agua} = P_{agua} / P_{TOTAL} = 0,851$ y $x^V_{alcohol} = 1 - x^V_{agua} = 0,149$

Problema 2.20:

a) $P_M = 0,25 * P_T = X_M * 610$ $(0,25/0,75) = [X_M / (1 - X_M)] * (610/810)$

$P_N = 0{,}75 * P_T = X_N * 810$ $X_M = 0{,}30, \quad X_N = 0{,}70$

b) Balance de M. Z_M (fracción molar de M en la mezcla inicial)

$Z_{M*}\ 200 = Y_{M*}120 + X_{M*}80$ $Z_M = 0{,}27, \quad Z_N = 0{,}73$

Respuestas a las cuestiones

Cuestión 1:

a) Por la cara de dentro (a menor temperatura) para alcanzar equilibrio (analizar presión de vapor).
b) Agua sin sal, dado que congela el disolvente.
c) Agua (las sales son mucho menos volátiles).

Cuestión 2:

a) Falsa
b) Verdadera
c) Falsa
d) Falsa
e) Falsa
f) Falsa
g) Falsa
h) Verdadera
i) Verdadera
j) Verdadera
k) Falsa
l) Falsa
m) Falsa
n) Falsa
o) Falsa

Cuestión 3:

a) Falsa
b) Falsa
c) Falsa
d) Falsa
e) Verdadera
f) Falsa

Cuestión 4:

Consultar textos.

Capítulo 3: Cinética química

Problema 3.1: Para la reacción $2\ NO + 2\ H_2 \rightarrow N_2 + 2\ H_2O$ se obtuvieron los siguientes datos a 1100 K:

[NO]	$[H_2]$	Velocidad (mol/L·s)
$\mathbf{5{\cdot}10^{-3}}$	$2{,}5{\cdot}10^{-3}$	$3{,}0{\cdot}10^{-5}$
$\mathbf{15{\cdot}10^{-3}}$	$2{,}5{\cdot}10^{-3}$	$9{,}0{\cdot}10^{-5}$
$\mathbf{15{\cdot}10^{-3}}$	$10{\cdot}10^{-3}$	$3{,}6{\cdot}10^{-4}$

Se pide:

a) El orden con respecto al NO, al H_2, y el orden total
b) La ley de velocidad
c) La constante de velocidad

(Sep 2001)

Problema 3.2: X es una sustancia que se descompone en disolución acuosa. En un experimento se encontró la siguiente variación de la concentración de X (normalidad) con el tiempo (min.) de disolución.

Conc.	1	0,96	0,825	0,68	0,56
Tiempo	0	10	50	100	150

Determinar el orden de la reacción y calcular el tiempo necesario para que se descomponga el 90 % de la cantidad inicial de X.

(Feb 2002)

Problema 3.3: Se estudió la siguiente reacción a 25 °C en solución bencénica que contenía piridina 0,1 M. (concentraciones molares)

$$CH_3OH + (C_6H_5)_3CCl \rightarrow CH_3OC(C_6H_5)_3 + HCl$$

Exp	$[CH_3OH]_0$	$[(C_6H_5)_3CCl]_0$	$[CH_3OC(C_6H_5)_3]_0$	Δt (min	$[CH_3OC(C_6H_5)_3]$ final
1	0,100	0,050	0,00	25,0	0,0033
2	0,100	0,100	0,00	15,0	0,0039
3	0,200	0,100	0,00	7,5	0,0077

¿Qué ley de velocidad es congruente con los datos anteriores y cuál es el mejor valor promedio para la constante de velocidad, expresado en segundos y unidades de concentración molar?

(Jun 2002)

Problema 3.4: A temperatura elevada y presión inicial de 350 mm Hg el acetaldehído se descompone según la reacción:

$$CH_3 - CHO_{(g)} \rightarrow CH_{4\,(g)} + CO_{(g)}$$

Para definir el proceso se determinan las variaciones de presión total, obteniéndose los siguientes resultados:

t (seg)	30	95	266	665	1463
P (mmHg)	380	446	525	599	640

Comprobar que la reacción es de segundo orden y determinar el valor de la constante específica de velocidad.
(Sept 2002, Sept 2004)

Problema 3.5: La especie B_2 se descompone según el proceso: $B_2\,(g) \rightarrow 2\,B\,(g)$. En un experimento a 300°C se coloca B_2 en un recipiente vacío y la presión del recipiente varía de la forma:

t (min)	0	10	20	60
P (mmHg)	200	211	220	259

Determinar el orden y la constante de velocidad. Cuando el experimento se repite en las mismas condiciones iniciales pero a 320°C, la presión tras diez minutos de reacción es 300 mmHg. Calcular la energía de activación de este proceso entre 300 y 320°C.

Dato: R = 8,3 J/mol·K

(Jun 2003)

Problema 3.6: Determine la ecuación de velocidad (incluyendo la constante) de la reacción A + B → C, conociendo los siguientes datos:

Ensayo	Con.inicial de A (M)	Conc.inicial de B (M)	Veloc.inicial (M/min)
1	0,02	0,04	0,06
2	0,01	0,04	0,015
3	0,01	0,02	0,0075

(Sept 2003)

Problema 3.7: Un compuesto A se descompone en una sola etapa según la ecuación $2\,A \rightarrow B + C$. Si al cabo de treinta minutos de iniciarse la reacción, se observa que se ha descompuesto un 28,5 % de A, ¿qué porcentaje de A se habrá descompuesto al cabo de otros 30 minutos?

(Jun 2004)

Problema 3.8: Sobre un recipiente que contiene 5000 mL de sosa 0,100 M a 25°C, se añaden 44 g de acetato de etilo y se mezclan para producir la reacción: $CH_3COOCH_2CH_3 + NaOH \rightarrow CH_3COONa + CH_3CH_2OH$. Cada cierto tiempo se toman muestras de 15,0 mL y se valoran con HCl 0,100 M con objeto de determinar el exceso de sosa existente durante el transcurso de la reacción. El resultado obtenido se muestra en la siguiente tabla:

t (min)	30	60	120	300	600

V_{HCl} (mL)	10,90	8,55	6,00	3,20	1,80

Teniendo en cuenta que se parte de la misma concentración inicial de acetato de etilo, se pide calcular:

a) El orden de la reacción
b) El valor de la constante de la reacción
c) El tiempo necesario para que reaccione la mitad del éster

Suponer que la adición del acetato de etilo y la toma de muestras no cambian significativamente el volumen de la disolución.

Datos: Masas atómicas (g/mol): H=1, C=12, O=16, Na=23

(Feb 2005)

Problema 3.9: La reacción: A(g) + B(g) → C(g) + D(g) es un proceso elemental cuya energía de activación es 40 kJ/mol. Cuando, a 500 K, se introducen reactivos en proporción estequiométrica en un recipiente cerrado (inicialmente vacío), hasta que la presión es de 30 atm, se observa que la velocidad inicial de reacción es 0,01 mol/(L·s). En el supuesto de que la temperatura del recipiente se mantenga constante, determinar:

a) Constante de velocidad
b) Factor de frecuencia (o preexponencial)
c) Concentraciones de todos los componentes después de 60 segundos
d) Cuántas veces se incrementa la velocidad inicial si se emplea un catalizador que disminuye la energía de activación a 30 kJ/mol

Dato: R = 8,314 J/mol·K = 0,082 atm·L/mol·K

(Sept 2005)

Problema 3.10: Considerar la siguiente reacción: X + Y → Z. A partir de los siguientes datos, obtenidos a 360K. Determinar:

a) El orden total de la reacción y los órdenes parciales con respecto a cada reactivo.
b) La velocidad inicial de desaparición de X cuando la concentración de X es 0,30M y la de Y es 0,40M.

Velocidad inicial de desaparición de X (M/s)	[X] (M)	[Y] (M)
0,053	0,10	0,50
0,127	0,20	0,30
1,02	0,40	0,60
0,254	0,20	0,60
0,509	0,40	0,30

(Jun 2006)

Problema 3.11: El compuesto A se descompone según la reacción:

$$2A_{(g)} \leftrightarrows B_{(g)} + 3C_{(g)}$$

El seguimiento de la reacción se efectuó por el control de la presión total del sistema a lo largo del tiempo, según se indica a continuación:

t (s)	100	200	400	600	800	1000
P_T (mmHg)	211	222,1	244,0	266,3	287,9	310,0

Sabiendo que la presión inicial es de 200 mmHg, calcular el orden de reacción respecto a A y la constante específica de velocidad.

(Sept 2006)

Problema 3.12: Al estudiar la cinética de la reacción A(g) + B(g) → C(g) a 650 K se obtienen siguientes resultados:

Experimento	$[A]_{inicial}$ (mol/L)	$[B]_{inicial}$ (mol/L)	Velocidad inicial de formación de C (mol/L·min)
1	0,15	0,15	0,020
2	0,30	0,30	0,160
3	0,30	0,15	0,080

Se pide:

a) Escribir la ecuación de velocidad de la reacción
b) Calcular el valor de la constante específica de la reacción
c) La velocidad inicial de formación de C cuando las concentraciones iniciales son [A] = [B] = 0,20 mol/L
d) Cuánto variará la velocidad en las condiciones del apartado anterior si, inmediatamente después de iniciada la reacción, el volumen del recipiente se duplicara de forma repentina.

(Feb 2007)

Problema 3.13: Dada una reacción del tipo aA +bB → Productos, en una serie de cuatro experiencias, se obtienen los siguientes valores de concentraciones y velocidades a 300 K:

Exp	A (M)	B(M)	V (Ms^{-1})
1	0,02	0,01	0,00044
2	0,02	0,02	0,00176
3	0,04	0,02	0,00344
4	0,04	0,04	0,01376

a) Calcular el orden de reacción respecto a A y respecto a B y el orden total.
b) Calcular la constante de velocidad. c.- Calcular la energía de activación si se sabe que la constante de velocidad se multiplica por 74 al cambiar la temperatura de 300 a 400 K.

Datos: R= 8,31 J/ mol.K

(Jun 2007)

Problema 3.14: EL compuesto A gaseoso se descompone a una determinada temperatura en los compuestos B y C, ambos gaseosos, según la reacción:

$$4\ A(g) \longrightarrow 2B(g) + 6C\ (g)$$

El seguimiento de la reacción se efectuó por el control de la presión total del sistema a lo largo del tiempo, según se refleja en el siguiente cuadro:

t(s)	0	200	400	600	800
P_T (mmHg)	220,0	250,0	280,0	310,0	340,0

Calcular: El orden de reacción respecto al compuesto A y la constante especifica de velocidad.
(Sept 2008)

Problema 3.15: Para la reacción A + B $\rightarrow$ ½ C + D se han realizado tres ensayos con el objetivo de determinar los parámetros cinéticos. Los datos se recogen en la siguiente tabla.

Ensayo	$[A]_o$ (M)	$[B]_o$ (M)	$[C]_o$ (M)	$[C]_f$ (M)	Δt (seg)
1	0,100	0,050	0	$1,65x10^{-3}$	1500
2	0,100	0,100	0	$1,98x10^{-3}$	900
3	0,200	0,100	0	$3,96x10^{-3}$	450

Calcular el orden cinético total, la ley de velocidad y la constante de velocidad con sus unidades.
(Feb 2009)

Problema 3.16: A temperatura y volumen constantes, y presión inicial de 350 mmHg, el compuesto A puro se descompone según la reacción: A (g) $\rightarrow$ B (g) + C (g). Para definir el proceso, se determinan las presiones totales, obteniéndose los siguientes resultados:

t (seg)	30	95	266	665	1463
P (mmHg)	380	446	525	599	640

Calcular el orden de reacción respecto a A y determinar el valor de la constante especifica de velocidad.
(Sept 2009)

Problema 3.17: Una sustancia se descompone, con exceso de oxígeno, según la reacción de orden cinético uno: 2A (g) + O_2 $\rightarrow$ B + C. A partir de los datos de la tabla, se pide:

400°C	t (min)	0,00	3,15	6,20	10,00	18,30	30,80	43,80
	[A] (M)	0,101	0,090	0,082	0,072	0,054	0,037	0,023
500°C	t (s)	0	34	57	145	201	522	
	[A] (M)	0,102	0,077	0,065	0,034	0,024	0,002	

a) Determinar la constante de velocidad (en s-1) a cada temperatura indicada en dicha tabla.
b) Calcular la temperatura (en°C) para la cual el tiempo de vida medio de A es menor de 1 segundo.

Datos: R = 8,31 J / mol · K
(Feb 2010)

Problema 3.18: De la reacción A $\longrightarrow$ B + C, se conocen los datos cinéticos siguientes:

t (s)	0	10	30	80	120
[A] (M)	1,000	0,648	0,401	0,182	0,130

Determinar el orden cinético de la reacción dada, así como la constante de velocidad. Si se parte de una concentración inicial 0,1M de A, ¿cuánto tiempo tardará la concentración de A en reducirse a la mitad?

(Jun 2010)

Problema 3.19: En un reactor se mezclan dos compuestos A y B, ambos en concentración C_o. Después de 50 segundos ha reaccionado la mitad de A. ¿Qué fracción de A quedará sin reaccionar al cabo de 100 segundos si el orden de reacción respecto de A es: a) 1; b) 2?

(Jul 2010)

Cuestiones

Cuestión 1: Discutir la veracidad de las siguientes afirmaciones:

a) Para la reacción $H_2 + I_2 = 2\ HI$ a 100 ^oC la energía de activación de la reacción directa es 163 KJ/mol y de la inversa 184 KJ/mol. La variación de entalpía del proceso directo vale 21 KJ/mol.(Jun 2002)

b) En una reacción de orden cero, la concentración del reactivo disminuye un porcentaje fijo cada unidad de tiempo. (Feb 2003)

c) Un aumento de la temperatura se traduce en una disminución en la velocidad de una reacción química. (Jun 2003)

d) La ley de velocidad de una reacción del tipo A + 2 B → C es del tipo $v = k \cdot [A]\cdot[B]^2$. (Sept 2003)

e) En una reacción química, el aumento de concentración de reactivos aumenta su velocidad. (Feb 2006)

f) Un aumento de la temperatura se traduce en un aumento de la velocidad de una reacción química (Sept 2007)

g) El valor de la constante de velocidad de la ecuación de velocidad de una reacción química es independiente de la concentración de reactivos. (Feb 2008)

h) La ecuación de velocidad de una reacción se puede utilizar para calcular la velocidad de reacción a cualquier concentración de las sustancias implicadas. (Feb 2008)

i) El valor de variación de entalpía de una reacción es el mismo para una reacción catalizada y la misma no catalizada. (Feb 2008)

j) La ecuación de velocidad de una reacción es una expresión que indica la molecularidad de la etapa determinante de la reacción. (Feb 2008)

k) El periodo de semirreacción ($t_{1/2}$) permanece constante en el transcurso de la reacción (Jun 2008)

l) Un catalizador aumenta la velocidad de todas las etapas que componen el mecanismo de reacción (Jun 2008)

m) La velocidad de una reacción permanece constante en el transcurso de la misma (Jun 2009)

n) La variación de entalpía $\Delta H°_{reacc}$ de una reacción depende de la energía de activación E_a de la misma (Jun 2009)

o) Al elevar la temperatura aumenta la velocidad de la reacción sólo si ésta es endotérmica (Jun 2009)

Cuestión 2: Definir brevemente los siguientes conceptos:

a) Molecularidad

b) Complejo activado (Jun 2006)

Soluciones

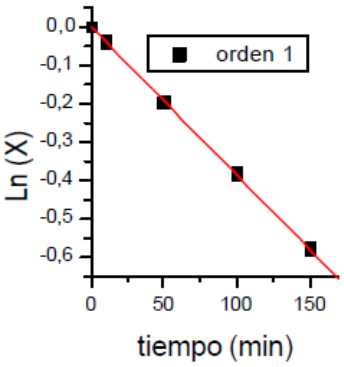
Problema 3.1:

a) Los dos órdenes parciales de reacción son 1 y, por lo tanto, el orden total es 2

b) $v = K \cdot [NO] \cdot [H_2]$

c) $K = 2{,}4\ L \cdot s^{-1} \cdot mol^{-1}$

Problema 3.2:



Por métodos gráficos, o por tanteo, se puede determinar que el orden no es ni 0 ni 2. En cambio, los datos se ajustan muy bien a una cinética de orden 1. Se puede obtener el mismo resultado observando que cada 50 min. Se descompone la misma proporción de la concentración inicialmente presente (17,5%), lo que sucede sólo cuando el orden es 1.

$\ln [X] = \ln [X]0 - kt \quad \rightarrow \quad$ **$k = 3{,}85\ 10^{-3}\ min^{-1}$**

$t\ (90\%) = (\ln 1 - \ln 0{,}1) / 3{,}85 \cdot 10^{-3} = 598 min \sim$ **10 h**

Problema 3.3:

(1) $v = 1{,}32 \cdot 10^{-4}\ M \cdot min^{-1} = 2{,}2 \cdot 10^{-6}\ M \cdot s^{-1}$

(2) $v = 2{,}6 \cdot 10^{-4}\ M \cdot min^{-1} = 4{,}33 \cdot 10^{-6}\ M \cdot s^{-1}$

(3) $v = 1{,}03 \cdot 10^{-3}\ M \cdot min^{-1} = 1{,}71 \cdot 10^{-5}\ M \cdot s^{-1}$

$v = k\,[A]^X[B]^y \quad \rightarrow x=2, y=1 \quad \rightarrow v = k[A]^2[B]$

(1) $k = \dfrac{2{,}2 \cdot 10^{-6} M \cdot s^{-1}}{(0{,}1)^2 M^2 \cdot 0{,}05 M} = 4{,}4 \cdot 10^{-3} M^{-2} \cdot s^{-1}$

(2) $k = \dfrac{4{,}33 \cdot 10^{-6} M \cdot s^{-1}}{(0{,}1)^2 M^2 \cdot 0{,}1 M} = 4{,}33 \cdot 10^{-3} M^{-2} \cdot s^{-1}$

(3) $k = \dfrac{1{,}71 \cdot 10^{-5} M \cdot s^{-1}}{(0{,}1)^2 M^2 \cdot 0{,}1 M} = 4{,}275 \cdot 10^{-3} M^{-2} \cdot s^{-1}$

$k = 4{,}3 \cdot 10^{-3}\ M^{-2} \cdot s^{-1}$

Problema 3.4:

$$CH_3 - CHO\ (g) \rightarrow CH_4\ (g) + CO(g)$$
$$p_0 - p \qquad p \qquad p$$

Es de segundo orden si $v = k \cdot p_{CH3CHO}^2$.

A p_{CH3CHO} se denominará p_f y a la p_{CH3CHO} (inicial) se denominará p_0.

Si es de orden dos, la ecuación integrada de velocidad debe ser: $1/p_f - 1/p_0 = k \cdot t$

En función de la presión total, se deduce que $p_f = 2 \cdot p_0 - p_{total}$, y así:

$$1 / (2 \cdot p_0 - p_{total}) - (1/p_0) = k \cdot t$$

Con los datos del problema, se calcula k en los cuatro casos y da valores, en unidades de $mm\ Hg^{-1} \cdot s^{-1}$ de:

$0{,}9 \cdot 10^{-5} \qquad 1{,}1 \cdot 10^{-5} \qquad 1{,}1 \cdot 10^{-5} \qquad 1{,}1 \cdot 10^{-5}$

Es decir, un valor constante, que demuestra que la reacción es de orden 2. El valor medio resulta: **$k = 1{,}1 \cdot 10^{-5}$ mm $Hg^{-1} \cdot s^{-1}$**

Problema 3.5:

$$B_2\,(g) \rightarrow 2B\,(g)$$

Calculamos P_{B2}: $P_{total} = P_{B2} + 2\,P_B = P_{B2} + 2\,((P_{B2})_o - P_{B2}) = 2\,(P_{B2})_o - P_{B2} \Rightarrow P_{B2} = 2\,(P_{B2})_o - P_{total}$

t min	0	10	20	60
P_{total}	200	211	220	259
P_{B2}	200	189	180	141

Estos datos se ajustan a la ecuación $P = P_o - k\,t$ con k = 1 mmHg / min; por tanto, orden cinético cero.

A 320°C: $k_{320} = (P_o - P) / t = (200 - 100) / 10 = 10$ mmHg / min

$k_{320} / k_{300} = 10 / 1 = A \cdot e^{-Ea / R\,(320 + 273)} / A \cdot e^{-Ea / R\,(300 + 273)}$

$\text{Ln } 10 = -\,(E_a / 8{,}3 \cdot 10^{-3})\,((1/593) - (1/573)) \Rightarrow$ **$E_a = 324$ kJ/mol**

Problema 3.6:

Los órdenes respecto de A y B son 2 y 1:

$$v = k\,[A]^2\,[B] \rightarrow k = 3{,}75 \cdot 10^3\ M^{-2}\ min^{-1}$$

Problema 3.7:

Reacción de 2º Orden

$\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} = K \cdot t$ → Si $C_0 = 100$, después de 30 minutos:

$C = C_0 - 0{,}285\,C_0 = 71{,}5 \rightarrow \frac{1}{71{,}5} - \frac{1}{100} = K \cdot 30 \rightarrow K = 1{,}32{,}10^{-4}\ M^{-1}min^{-1}$

Después de 60 minutos: $\frac{1}{C} - \frac{1}{100} = 1{,}32 \cdot 10^{-4} \cdot 60 \rightarrow C = 55{,}64$

$$\%A = \frac{100 - 55{,}64}{100} \cdot 100 = 44{,}36\%$$

Problema 3.8:

Para poder responder las cuestiones planteadas es necesario calcular la concentración que queda sin reaccionar de acetato de etilo a los diferentes tiempos. Esto puede hacerse a partir de los resultados de las valoraciones de NaOH con HCl.

Para empezar se calculan los pesos moleculares de las diferentes especies, y a partir de las fórmulas de molaridad, sus concentraciones y el número de moles iniciales:

	Peso molecular	nº moles iniciales	Concentración inicial
$CH_3COOCH_2CH_3$	88	0,500	0,100 M
NaOH	40	0,500	0,100 M

La reacción de valoración puede representarse: $HCl + NaOH \rightarrow H_2O + Na^+ + Cl^-$

Las valoraciones realizadas deben cumplir: $(V \cdot N)_{HCl} = (V \cdot N)_{NaOH\ sin\ reaccionar}$, en este caso N=M

$$N_{NaOH\ sin\ reaccionar} = (0{,}1 \cdot V_{HCl}) / 15{,}0$$

Sustituyendo los valores de la tabla, se obtiene la concentración de NaOH que no ha reaccionado:

t (min)	30	60	120	300	600
Concentración de NaOH sin reaccionar (M)	0,0727	0,0570	0,0400	0,0213	0,0120

Teniendo en cuenta que se parte de la misma concentración inicial de acetato de etilo y de sosa, y que ambos se consumen en la misma proporción (1 mol de acetato reacciona con 1 mol de sosa), se deduce directamente que la concentración de NaOH sin reaccionar es igual a la concentración de $CH_3COOCH_2CH_3$ que permanece sin reaccionar.

A esta conclusión se llega igualmente haciendo todos los cálculos requeridos.

Por tanto, se pueden hacer los cálculos cinéticos con las concentraciones de esta tabla.

a) Orden de la reacción

Se puede aplicar por ejemplo el método algebraico, utilizando las expresiones integradas de la velocidad para calcular los diferentes valores de k

		Valor de k		
t (min)	$Conc_{acetato\ de\ etilo}$ (M)	orden 0	orden 1	orden 2
30	0,0727	0,00091	0,0106	0,125
60	0,0570	0,00071	0,0093	0,126
120	0,0400	0,00050	0,0076	0,125
300	0,0213	0,00026	0,0051	0,123
600	0,0120	0,00014	0,0035	0,122

En la tabla se ve que sólo considerando orden 2, el valor de k es aproximadamente constante.

Por tanto: el orden de la reacción es 2

b) Valor de la constante de reacción

De la tabla anterior se obtiene un valor medio de constante $k_2 = 0{,}124\ L \cdot mol^{-1} \cdot min^{-1}$

c) El tiempo necesario para que reaccione la mitad del éster

Si se aplica la expresión del periodo de semireacción para una reacción de orden 2:

$$t_{1/2} = 1 / (k_2 \cdot C_0)$$

$t_{1/2} = 1 / (0{,}123 \cdot 0{,}1) =$ **80,6 min**.

Problema 3.9:

a) Dado que la reacción planteada es elemental, a partir de ella se puede establecer la ecuación de velocidad y su expresión integrada:

$$v = - d[A]/dt = k\,[A]\,[B] = k\,[A]^2 \quad \rightarrow \quad (1 / [A]) - (1 / [A]_0) = k\,t$$

A partir de la ecuación de velocidad: $0{,}01 = k\,[A]_0^2$

$[A]_0 = (P_A)_0 / (R \cdot T) = 15 / (0{,}082 \cdot 500) = 0{,}366$ mol/L

Sustituyendo: **k =** $0{,}01 / (0{,}366)^2 =$ **0,0747 L/mol·s**

b) $k = A \cdot e^{-Ea/RT}$

$0{,}0747 = A \cdot \exp [- (40000 / 8{,}314 \cdot 500)] \rightarrow$ **$A = 1127{,}5$ L/mol·s**

c) Aplicando la ecuación integrada:

$(1 / [A]) = (1 / 0{,}366) + 0{,}0747 \cdot 60$

$[A] = [B] = 0{,}139$ mol/L ; **$[C] = [D] =$** $0{,}366 - 0{,}139 =$ **$0{,}227$ mol/L**

d) Si se modifica la energía de activación, la nueva expresión de velocidad será: $v' = k' \cdot [A]^2$

Relacionando ambas velocidades:

$(v'/ v) = (k'/ k) = [\exp (- (30000 / 8{,}314 \cdot 500)] / [\exp (- (40000 / 8{,}314 \cdot 500)] = 11{,}08$

Ahora la reacción será 11,08 veces más rápida.

Problema 3.10:

a) $v = K [X]^a [Y]^b$; $a = 2$; $b = 1$; orden total = 3

b) $0{,}127 = K (0{,}20)^2 (0{,}30)$; $K = 10{,}6\ M^{-2} s^{-1}$

$v = 10{,}6 \cdot (0{,}30)^2 (0{,}40) = 0{,}38\ M \cdot s^{-1}$

Problema 3.11:

$2A(g) \leftrightarrows B(g) + 3C(g)$

$p^o - 2p \quad p \quad 3p \rightarrow P_T = p^o - 2p + p + 3p = p^o + 2p \rightarrow 2p = P_T - p^o$

$p_A = p^o - 2p = p^o - (P_T - p^o) = 2p^0 - P_T$

Tiempo (s)	100	200	400	600	800	1000
P_A (mmHg)	189	177,9	156,0	133,7	112,1	90,0

Suponemos reacción de orden cero: $k_o = (p^o_A - p_A) / t$

$K_{o1} = (200 - 189) / 100 = 0{,}11$

$K_{o2} = (200 - 177{,}9) / 200 = 0{,}11$

$K_{o3} = (200 - 156) / 400 = 0{,}11$

$K_{o4} = (200 - 133{,}7) / 600 = 0{,}11$

$K_{o5} = (200 - 112{,}1) / 800 = 0{,}11$

$K_{o6} = (200 - 90) / 1000 = 0{,}11$

K media = 0,11 mmHg /s reacción orden cero

Problema 3.12:

a) Aplicando el método de las velocidades iniciales:

$$\frac{v_2}{v_3} = \frac{k[A]^\alpha [B]^\beta}{k[A]^\alpha [B]^\beta} \rightarrow \frac{0.160}{0.080} = \frac{k[0.30]^\alpha [0.30]^\beta}{k[0.30]^\alpha [0.15]^\beta} \rightarrow 2 = 2^\beta \rightarrow \beta = 1$$

$$\frac{v_3}{v_1} = \frac{k[A]^\alpha [B]^\beta}{k[A]^\alpha [B]^\beta} \rightarrow \frac{0.080}{0.020} = \frac{k[0.30]^\alpha [0.15]^\beta}{k[0.15]^\alpha [0.15]^\beta} \rightarrow 4 = 2^\alpha \rightarrow \alpha = 2$$

Por tanto la ecuación de velocidad será: $v = k[A]^2[B]$

b) $v = k[A]^2[B] \rightarrow 0{,}160 = k\ [0{,}30]^2[0{,}30]$; $k = 5{,}93\ L^2/mol^2 \cdot min$

c) $v = k[A]^2[B] \rightarrow v = 5{,}93[0{,}20]^2[0{,}20]$; $v = 0{,}047$ mol/L·min

d) Si el volumen se duplica, la concentración se reduce a la mitad:
$v = k[A]^2[B] \rightarrow v = 5{,}93[0{,}10]^2[0{,}10]$; $v = 0{,}00593$ mol/L·min. Por tanto el factor de multiplicación será:
$0{,}0059/0{,}047 \approx 0{,}125$

Problema 3.13:

$v = k\,(A)^x.\,(B)^y$

a) $v_1/v_2 = 0{,}00044/0{,}00176 = 0{,}25$
$B_1/B_2)^y = (0{,}5)^y \rightarrow (0{,}5)^y = 0{,}25 \rightarrow y = 2$
$v_2/v_3 = 0{,}00176/0{,}00344 = 0{,}5116$
$(A_2/A_3)^x = (0{,}5)^x \rightarrow (0{,}5)^x = 0{,}5116 \rightarrow x = 1$
Orden respecto a B =2 orden respecto a A =1 orden total =3

b) $k_1 = 220$
$k_2 = 220$
$k_3 = 215$
$k_4 = 215$
$k_{medio} = 217{,}5\ M^{-2}\cdot s^{-1}$

c) $\ln 74 = (-E_a/400\cdot R) - (-E_a/300\cdot R) \rightarrow E_a = 43{,}1$ kJ

Problema 3.14:

$4\,A\,(g) \rightarrow 2B(g) + 6C\,(g)$

$1\,A\,(g) \rightarrow \frac{1}{2}\,B(g) + 3/2\,C\,(g)$

p^o - p		½ p	3/2 p

$P_T = p^o - p + \frac{1}{2}\,p + 3/2\,p = p^o + p$
$p = P_T - p^o$; $p_f = p^o - p = p^o - (PT - p^o) = 2p^o - P_T$

t(s)	0	200	400	600	800
pf (mmHg)	220,0	190	160	130	100

Suponer orden cero: $k = (p_o - p_f) / t$
$k_1 = (220 - 190) / 200 = 0{,}15$
$k_2 = (220 - 160) / 400 = 0{,}15$

$k_3 = (220 - 130) / 600 = 0{,}15$
$k_4 = (220 - 100) / 800 = 0{,}15$
Correcto orden cero → **k = 0,15 mm Hg /s**

Problema 3.15:

$$v = -\frac{\Delta c\,\text{reactivos}}{\Delta t} = \frac{\Delta c\,\text{productos}}{\Delta t}\frac{1\,\text{mol}}{1/2\,\text{mol}}$$

Ensayo	V_o ($M\cdot s^{-1}$)
1	$2{,}20\text{x}10^{-6}$
2	$4{,}40\text{x}10^{-6}$
3	$1{,}76\text{x}10^{-5}$

En los ensayos 1 y 2 se duplica la velocidad al duplicarse la concentración de B ($2^1 = 2$) $\Rightarrow$ O.C = 1 para B

En los ensayos 2 y 3 la velocidad es 4 veces mayor al duplicarse la concentración de A ($2^2 = 4$) $\Rightarrow$ O.C = 2 para A

$v = K\,[A]^2[B]^1 \Rightarrow$ O.C. total = 2+1=3 $\Rightarrow$ **$K = 0{,}0044\ M^{-2}s^{-1}$**

$$K = \frac{2{,}20\text{x}10^{-6}}{(0{,}100)^2(0{,}050)^1} = 0{,}0044 \quad K = \frac{4{,}40\text{x}10^{-6}}{(0{,}100)^2(0{,}100)^1} = 0{,}0044 \quad K = \frac{1{,}75\text{x}10^{-5}}{(0{,}200)^2(0{,}100)^1} = 0{,}0044$$

Problema 3.16:

A (g) $\leftrightarrows$ B (g) + C (g)

$p_0 - p$ p p

$P_t = p_A + p_B + p_C = p_0 + p \rightarrow p_A = 2p_0 - P_t \rightarrow$

t (seg)	30	95	266	665	1463
p_A (mmHg)	320	254	175	101	60

Orden cero $p_0 - p = k_0 \cdot t$

$350-320 = k_0 \cdot 30 \rightarrow k_0 = 1$

$350-254 = k_0 \cdot 95 \rightarrow k_0 = 1{,}01$

$350-175 = k_0 \cdot 266 \rightarrow k_0 = 0{,}65$

$350-101 = k_0 \cdot 665 \rightarrow k_0 = 0{,}37$

$350-60 = k_0 \cdot 1463 \rightarrow k_0 = 0{,}19$

Orden uno $\ln(p_0/p) = k_1 \cdot t$

$\ln(350/320) = k_1 \cdot 30 \rightarrow k_1 = 2{,}987 \cdot 10^{-3}$

$\ln(350/254) = k_1 \cdot 95 \rightarrow k_1 = 3{,}37 \cdot 10^{-3}$

$\ln(350/175) = k_1 \cdot 266 \rightarrow k_1 = 2{,}6 \cdot 10^{-3}$

$\ln(350/101) = k_1 \cdot 665 \rightarrow k_1 = 1{,}86 \cdot 10^{-3}$

$\ln(350/60) = k_1 \cdot 1463 \rightarrow k_1 = 1{,}2 \cdot 10^{-3}$

Orden dos $1/p - 1/p_0 = k_2 \cdot t$

$1/320 - 1/350 = k_2 \cdot 30 \rightarrow k_2 = 8{,}9 \cdot 10^{-6}$

$1/254 - 1/350 = k_2 \cdot 95 \rightarrow k_2 = 1{,}1 \cdot 10^{-5}$

$1/175 - 1/350 = k_2 \cdot 266 \rightarrow k_2 = 1{,}07 \cdot 10^{-5}$;

$1/101 - 1/350 = k_2 \cdot 665 \rightarrow k_2 = 1{,}06 \cdot 10^{-5}$

$1/60 - 1/350 = k_2 \cdot 1463 \rightarrow k_2 = 9{,}43 \cdot 10^{-6}$

→ Orden 2 y Valor medio de k = 1,01· 10^{-5} $mmHg^{-1}\cdot s^{-1}$

Problema 3.17:

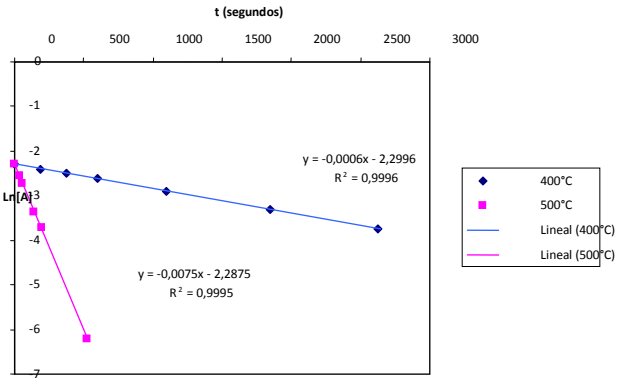
a) Por ser de orden uno: $\ln[A] = \ln[A]_0 - k \cdot t$

Los valores de ln[A] son los recogidos en la tabla:

400°C	t (s)	0,00	189	372	600	1098	1848	2628
	Ln [A (M)]	-2,29	-2,41	-2,50	-2,62	-2,92	-3,30	-3,77
500°C	t (s)	0	34	57	145	201	522	
	Ln [A (M)]	-2,28	-2,56	-2,73	-3,38	-3,72	-6,21	

Sustituyendo, para cada temperatura, valores en la ecuación indicada al principio, o calculando las pendientes de las rectas que se obtienen al representar ln[A] frente al tiempo (ver figura), se obtiene:

k (400°C) = 6,0·10^{-4} s^{-1} y k (500°C) = 7,5·10^{-3} s^{-1}



b) $\ln [A]_0/2 = \ln[A]_0 - k \cdot t_{1/2}$, de donde:

c)

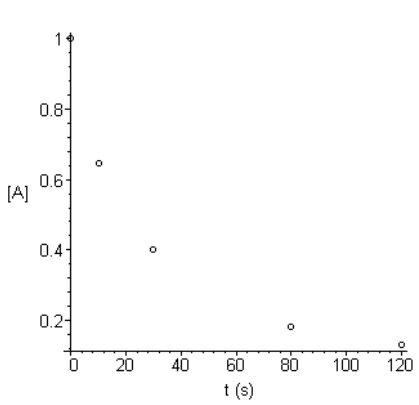
$$t_{\frac{1}{2}} < 1\,s = \frac{\ln 2}{k} \text{ y así : } k > 0{,}6931\,s^{-1}$$

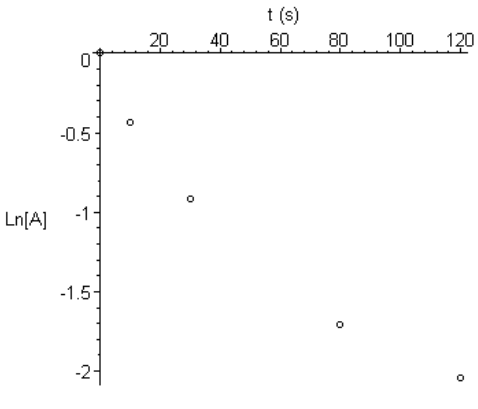
$$\text{Ln}\frac{6{,}0x10^{-4}}{7{,}5x10^{-3}} = \frac{-E_a}{8{,}31\,J/mol\cdot K}\left(\frac{1}{(273+400)K} - \frac{1}{(273+500)K}\right) \Rightarrow E_a = 109{,}2\,kJ/mol$$

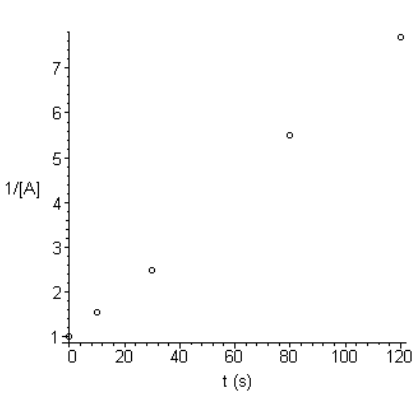
$$\text{Ln}\frac{6{,}0x10^{-4}}{0{,}6931} = \frac{-109{,}2\cdot 10^{3}}{8{,}31\,J/mol\cdot K}\left(\frac{1}{(273+400)K} - \frac{1}{T}\right) \Rightarrow T > 1054\,K$$

Es decir, **T > 781°C.**

Problema 3.18: Se puede resolver utilizando el método algebraico (o de tanteo) o el método gráfico. En este caso, utilizaremos el método gráfico. Según las siguientes representaciones:







podemos deducir que la reacción es de orden cinético 2 (la representación de 1/[A] frente a t es una línea recta). Si ajustamos una recta a dichos datos, obtenemos que el valor de k es 0,056 M^{-1} s^{-1}. La expresión de la vida media para reacciones de 2º orden es $t_{1/2} = \frac{1}{[A]_0 k}$. Si se parte de una concentración $[A]_0$=0,1 M, se tardará $t_{1/2} = \frac{1}{0{,}1 \cdot 0{,}056} = 178{,}6$ s (algo menos de 3 minutos).

Problema 3.19:

a) $\ln (0{,}5C_0 / C_0) = -k_1 * 50$ $\quad k_1 = 0{,}0139\ s^{-1}$
$\ln (C_0 / C) = 0{,}0139 * 100$ $\quad C = C_0 / 4$

b) $(1/0{,}5C_0) - (1/C_0) = k_2 * 50$ $\quad k_2 = (1/C_0 .50)\ M^{-1}.s^{-1}$
$(1/C) - (1/C_0) = (1/C_0 . 50)100$ $\quad C = C_0 / 3$

Respuestas a las cuestiones

Cuestión 1:

a) Falsa
b) Falsa
c) Falsa
d) Falsa
e) Falsa
f) Verdadera
g) Verdadera, es del tipo $k = A \cdot e^{-Ea/RT}$
h) Verdadera, es del tipo $v = k \cdot [A]^a[B]^b\ldots$
i) Verdadera, el catalizador disminuye E_a, pero no altera ΔH entre reactivos y productos.
j) Falsa, depende del mecanismo.
k) Falsa
l) Falsa
m) Falsa
n) Falsa
o) Falsa

Cuestión 2:

Ver textos.

Capítulo 4: Termodinámica química

Problema 4.1: Para la reacción siguiente: $COCl_{2\,(g)} \leftrightarrows CO_{(g)} + Cl_{2\,(g)}$

a) Calcule la energía libre a 127°C e indique si es espontánea o no.

b) Calcule a qué temperatura la variación de energía libre es cero.

c) Indique a qué temperaturas la reacción es espontánea.

Datos (considere que entropía y entalpía no cambian con la temperatura)

Compuesto	Entalpía estándar formación (kJ/mol)	Entropía estándar (J/mol·K)
$COCl_2$	-221,0	283,7
CO	-110,5	197,5
Cl_2		223,0

(Sept 2002)

Problema 4.2: Dada la reacción de fermentación de la glucosa $C_6H_{12}O_{6(ac)} \leftrightarrows 2\ C_2H_5OH_{(ac)}$ *(etanol)* + $2\ CO_{2\,(g)}$ y conociendo los siguientes datos termodinámicos de formación (a 298K):

	Glucosa $C_6H_{12}O_6$ (ac)	Etanol C_2H_5OH (ac)	CO_2
ΔH^0_f (kJ/mol)	-1263,07	-288,3	-393,51
ΔG^0_f (kJ/mol)	-914,54	-181,64	-394,42

calcule la energía libre de reacción y la entropía de reacción.

(Sept 2006)

Problema 4.3: Cuando se queman con oxígeno totalmente 10,0 g de naftaleno ($C_{10}H_8$) sólido, en un calorímetro a volumen constante, y a 25° C, se desprenden 368,36 kJ y los productos de combustión son anhídrido carbónico, gas y agua líquida. Calcular la entalpía de combustión estándar por mol de naftaleno a 25° C.

Datos: R = 8,31 J/ K. mol. Pesos atómicos de C = 12,H = 1 g / mol

(Sept 2008)

Problema 4.4: La entalpía de combustión de un compuesto del tipo $C_aH_bO_c$ es la variación de entalpía que tiene lugar cuando un mol de ese compuesto, en su estado estándar, reacciona completamente, con **x** moles de oxígeno, para dar **y** moles de dióxido de carbono y **z** moles de agua, también en sus estados estándar. Dicha variación de entalpía viene dada por la expresión: $\Delta H° = \alpha \cdot a + \beta \cdot b + \Delta H°_{\gamma}$, donde $\Delta H°_{\gamma}$ depende del compuesto. Se pide:

a) Expresar cada uno de los valores de x, y, z, en función de los coeficientes a,b,c.

b) Determinar los valores de α y β, en kJ/mol.

c) Calcular $\Delta H°_\gamma$, en kJ/mol, para el ácido acético.

	CO_2 (g)	H_2O (l)	CH_3COOH (l)
$\Delta H°_f$ (kJ/mol)	-394	-286	-484

(Feb 2009)

Problema 4.5: Considerando los datos termodinámicos indicados, determinar los valores a (kJ/mol O_2) y b (kJ/K·mol O_2) en la expresión general $\Delta G° = a + b \cdot T$, que representa la variación de energía libre de Gibbs, en condiciones estándar, en función de la temperatura absoluta T, para:

a) La formación de óxido de titanio (IV).

b) La formación de monóxido de carbono.

Además, se pide:

c) Determinar a partir de qué temperatura (en°C) es espontánea la obtención de titanio por reducción del óxido de titanio (IV) con carbono.

d) Calcular las masas (en Tm) necesarias de óxido de titanio (IV) y de carbono para obtener 1,00 Tm de titanio.

Datos:

	C(grafito)	CO (g)	O_2 (g)	Ti (s)	TiO_2(s)
$\Delta H°_f$ (kJ/mol)	-	-111	-	-	-912
S° (J/mol·K)	6	197	205	30	50

Pesos atómicos (g/mol): C(12,0), O(16,0) y Ti (47,9)

(Jun 2009)

Problema 4.6: A partir de los datos que se indican, calcular:

a) La entalpía estándar de vaporización del agua (kJ/mol).

b) La entalpía estándar de vaporización del n-pentano (kJ/mol).

c) La temperatura de ebullición normal del n-pentano, (ºC).

d) La entalpía estándar de combustión del C (grafito) (kJ/mol).

e) La entalpía estándar de formación del n-pentano (l) en kJ/mol, sabiendo que la entalpía de combustión de esta sustancia es -3512 kJ/mol, cuando se obtiene H_2O (l) como producto de la combustión.

f) La entalpía estándar de formación del n-pentano (g), en kJ/mol.

Datos: $\Delta H º_f$ (kJ/mol): H_2O (g) (-242); H_2O (l) (-286); CO_2 (g) (-394).

R = 8,31 J/mol·K

$P^{18,5ºC}$(n-pentano)= 400 mmHg, $P^{58,0ºC}$(n-pentano)= 1520 mmHg.

(Jul 2010)

Cuestiones

Cuestión 1: Razonar la falsedad o veracidad de las siguientes afirmaciones:

a) Una reacción química es espontánea si $\Delta G°_{reacción} < 0$ (Sept 2001)
b) Una reacción espontánea transcurre con aumento de la entropía del sistema.(Feb 2002)
c) En la reacción entre sólidos, ΔH y ΔU tienen valores similares (Jun 2002)
d) atm.L son unidades de energía. (Jun 2002)
e) Si la variación de entropía de una reacción es negativa, no es espontánea. (Feb 2003)
f) Un aumento de la temperatura promueve la espontaneidad de una reacción química. (Jun 2003)
g) Una cierta reacción es espontánea a 330 K y endotérmica en 33 kJ/mol. Con estos datos, se puede deducir que la variación de entropía, ΔS, es menor de 100 J/mol·K. (Sept 2003)
h) La entropía de un sólido cristalino es cero. (Jun 2004)
i) Un proceso es espontaneo en un sistema cerrado si la entropía del mismo aumenta (Jun 2004)
j) Todo proceso exotérmico en un sistema cerrado es espontaneo. (Jun 2004)
k) Sabiendo que una reacción química es espontánea a bajas temperaturas y no espontánea a altas temperaturas, se tiene suficiente información para saber si es exotérmica o endotérmica. (Feb 2005)
l) En un proceso espontáneo la entropía del sistema aumenta. (Jun 2005)
m) Una reacción química es espontánea si su variación de entropía es positiva. (Feb 2007)
n) Un aumento de la temperatura promueve la espontaneidad de una reacción química. (Sept 2007)

Problema 4.1:

a) $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S = 110,5 - 400 \cdot (0,1368) = 55,78$ kJ (no espontánea)

b) $0 = 110,5 - T \cdot (0,1368) \rightarrow T = 807,7$ K (= 534,7°C)

c) La reacción es espontánea para T > 807,7 K (= 534,7°C)

Problema 4.2:

$$C_6H_{12}O_6\ (ac) \leftrightarrows 2C_2H_5OH\ (ac) + 2\ CO_2$$

$\Delta H^o_r = [2 \cdot (-288,3) + 2 \cdot (-393,51)\ ] - [-1263,07] = -100,55$ kJ

$\Delta G^o_r = [2 \cdot (-181,64) + 2 \cdot (-394,42)\ ] - [-914,54] = -237,58$ kJ

$\Delta G^o_r = \Delta H^o_r - T \cdot \Delta S^o_r$; $-237,58 = -100,55 - 298 \cdot \Delta S^o_r$; $\Delta S^o_r = +0,4598$ kJ /mol. K

Problema 4.3:

PM ($C_{10}H_8$) = 128 g/mol

$$C_{10}H_8(s) + 12O_2\ (g) \longrightarrow 10CO_2\ (g) + 4H_2O\ (l)$$

$\Delta H = \Delta U + RT \cdot \Delta n \rightarrow \Delta U = (-368,36/10) \cdot 128 = -4715,01$kJ/mol

Como: (Δn) gas = $10^{-12} = -2$, se tiene finalmente que:

$\Delta H = (-4715,01) + 8,31 \cdot 10^{-3} \cdot 298 \cdot (-2) =$ **- 4720kJ/mol**

Problema 4.4:

a) $C_aH_bO_c + x\ O_2\ (g) \rightarrow y\ CO_2\ (g) + z\ H_2O\ (l)$

$x = a + ¼\ b - ½\ c$

$y = a$

$z = ½\ b$

b) Como $\Delta H° = a \cdot \Delta H°_f\ (CO_2) + ½\ b \cdot \Delta H°_f\ (H_2O) - \Delta H°_f\ (C_aH_bO_c)$ y también $\Delta H° = \alpha \cdot a + \beta \cdot b + \Delta H°_\gamma$ se tiene:

α = $\Delta H°_f\ (CO_2)$ = **–394 kJ/mol**

β = ½ $\Delta H°_f\ (H_2O)$ = -286/2 = **–143 kJ/mol**

c) En el ácido acético: $C_2H_4O_2 + 2\ O_2(g) \rightarrow 2\ CO_2(g) + 2\ H_2O(l)$

$\Delta H°_{combustión} = 2\ (-394) + 2\ (-286) - (-484) = 2\ (-394) + 4\ (-143) + \Delta H°_\gamma$

de donde $\Delta H°_\gamma$ = **484 kJ/mol**

Problema 4.5:

$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\ \Delta S^0 = a + b \cdot T$

a) $Ti\ (s) + O_2\ (g) \rightarrow TiO_2\ (s)$

$\Delta H^0 = -912$ kJ/mol O_2

$\Delta S^0 = (50 - 30 - 205) \cdot 10^{-3} = -0,185$ kJ/K·mol O_2, $a = -912$; $b = 0,185$

b) 2 C (s) + O_2 (g) $\rightarrow$ 2 CO (g)

$\Delta H^0 = 2\cdot(-111) = -222$ kJ/mol O_2

$\Delta S^0 = [(2\cdot197) - (2\cdot6) - (205)]\cdot10^{-3} = 0{,}177$ kJ/K·molO_2

a = - 222 ; b = - 0,177

c) -912 kJ/mol O_2 + (0,185 kJ/K·mol O_2) · T = - 222 kJ/mol O_2 - (0,177 kJ/K·molO_2) · T

T = 690 / 0,362 = 1906 K = 1633^{0}C → A partir de 1633°C la obtención es espontánea

Se obtiene el mismo valor con el razonamiento:

TiO_2 (s)+ 2 C (s) → Ti (s) + 2 CO (g)

$\Delta H^0 = 2\cdot(-111) - (-912) = 690$ kJ/mol

$\Delta S^0 = (2\cdot197 + 30 - 2\cdot6 - 50)\cdot10^{-3} = 0{,}362$ kJ/K·mol

$\Delta G^0 = 690 - 0{,}362\cdot T = 0 \Rightarrow T = 1906$ K = 1633^{0}C

d) TiO_2 (s)+ 2 C (s) → Ti (s) + 2 CO (g)

1000 kg Ti / 47,9 kg /kmol = 20,88 kmol Ti

20,88 kmol TiO_2 · 79,9 kg/kmol = 1668,3 kg TiO_2 $\Rightarrow$ 1,67 Tm TiO_2

20,88 · 2 · 12 = 501,12 kg C $\Rightarrow$ 0,50 Tm C

Problema 4.6:

a) H_2O (l) → H_2O (g) **ΔH^o_{vap}** = -242 + 286 = **44 kJ/mol**

b) $$\ln\frac{1520\ mm\ Hg}{400\ mm\ Hg} = -\frac{\Delta H^o_{vap}}{0{,}00831\ kJ/mol\cdot K}\cdot\left(\frac{1}{331\ K} - \frac{1}{291{,}5\ K}\right)$$

de donde **ΔH^o_{vap} = 27,1 kJ/mol**

c) $$\ln\frac{760\ mm\ Hg}{400\ mm\ Hg} = -\frac{27{,}1\ kJ/mol}{0{,}00831\ kJ/mol\cdot K}\cdot\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{291{,}5\ K}\right)$$

de donde **T = 309,2 K (36,2 ºC).**

d) C (graf) + ½ O_2 (g) → CO_2 (g) **ΔH^o_{comb}** = -394 – 0 – ½·0 = **-394 kJ/mol**

e) El valor de ΔH^o_f del C_5H_{12} es el asociado a la reacción:

5 C (graf) + 6 H_2 (g) → C_5H_{12} (l)

La entalpía de combustión que se da como dato es la correspondiente a la reacción:

C_5H_{12} (l) + 8 O_2 (g) → 5 CO_2 (g) + 6 H_2O (l)

$\Delta H^o_{comb} = -3512 = 5\cdot\Delta H^o_f\ CO_2\ (g) + 6\cdot\Delta H^o_f\ H_2O\ (l) - 8\cdot\Delta H^o_f\ O_2\ (g) - \Delta H^o_f\ C_5H_{12}\ (l)$

$= 5\cdot(-394) + 6\cdot(-286) - 8\cdot0 - \Delta H^o_f\ C_5H_{12}\ (l)$

de donde **ΔH^o_f C_5H_{12} (l) = -174 kJ/mol**

f) Sumando las entalpías de estas dos reacciones:

5 C (graf) + 6 H_2 (g) → C_5H_{12} (l)

C_5H_{12} (l) → C_5H_{12} (g)

se tiene **ΔH^o_f C_5H_{12} (g)** = -174 + 27,1 = **-147 kJ/mol**

Respuestas a las cuestiones

Cuestión 1:

a) Falsa
b) Falsa: sólo se cumple en sistemas aislados. Podemos decir que lo que aumenta en un proceso espontáneo es la entropía del universo.
c) Verdadera
d) Verdadera
e) Falsa
f) Falsa
g) Falsa
h) Falsa
i) Falsa
j) Falsa
k) Verdadera
l) Falsa
m) Falsa
n) Falsa

Capítulo 5: Equilibrio químico

Problema 5.1: En un recipiente de 10,0 L de capacidad, se introducen 2,0 moles de A y 1,0 moles de B. Se calienta a 300°C y se alcanza el equilibrio: A (g) + 3 B (g) ↔ 2 C (g). En el equilibrio, el número de moles de B es igual al de C. Calcular:

a) Los moles de cada componente en el equilibrio.
b) K_C.
c) K_P.
d) La presión parcial del componente B.

Si se duplica el volumen, determinar:

e) La presión total en ese instante.
f) El intervalo de presiones en el que estará la del sistema una vez alcanzado el nuevo equilibrio.
g) Indicar además dos formas distintas de obligar al sistema a que se desplace hacia la derecha.

(Feb 2001)

Problema 5.2: En un recipiente de 5,0 litros vacío se introducen, a 20 °C, 1,0 gramos de carbamato amónico ($NH_4CO_2NH_2$), sólido, que se descompone en dióxido de carbono y amoníaco. En el equilibrio, la presión total de estos gases es de 66 mmHg. Calcular:

a) Constantes de equilibrio Kp y Kc.
b) Masa de carbamato amónico que permanece como tal en el equilibrio.
c) Lo mismo que en el anterior apartado, si se añade amoníaco hasta que su presión es 120 mmHg.
d) Presión de dióxido de carbono si se añade al equilibrio inicial otro gramo del sólido.

Datos: Pesos atómicos: N(14), C(12), O(16) y H(1)

(Jun 2002)

Problema 5.3: La constante de equilibrio K_p del sistema N_2O_4 (g) ↔ 2 NO_2 (g) tiene un valor de 11 a 100°C. Si se parte de N_2O_4 puro a una presión de 1,0 atm, calcular las presiones parciales (en atm) de equilibrio del NO_2 y N_2O_4 a esa temperatura. Calcular además K_p a 200°C y justificar el valor obtenido por el principio de Le Châtelier.

Datos: R = 8,3 J/mol·K; $\Delta H°_f$ NO_2 (g) = 33,2 kJ/mol; $\Delta H°_f$ N_2O_4 (g) = 9,2 kJ/mol.

(Jun 2003)

Problema 5.4: Dada la reacción: 2 $Fe_2O_{3\,(s)}$ + 3$C_{(s)}$ → 4$Fe_{(s)}$ + 3 $CO_{2\,(g)}$ Calcular:

a) Si la reacción es endotérmica o exotérmica.
b) La energía libre de Gibbs, la entropía y la constante de equilibrio de la reacción a 25°C.
c) ¿A partir de qué temperatura en °C se hace espontánea la reacción en condiciones estándar?

Datos a 25°C:

	Fe_2O_3 (s)	CO_2 (g)
$\Delta H°_f$ (kcal/mol)	-824,2	-393,509

$\Delta G°_f$ (kcal/mol)	-742,2	-394,359

R = 1,98 cal/ K· mol
(Sept 2004)

Problema 5.5: La constante de equilibrio Kc, de la reacción N_2O_4 (g) ⇆ $2NO_2$ (g) vale a 25°C, $4{,}63 \cdot 10^{-3}$. En un recipiente de 2 L se introducen 1,6 moles de N_2O_4 a esa temperatura;

a) ¿Cuáles serán las concentraciones de equilibrio de ambos gases?
b) ¿Cuáles serán las concentraciones finales si después se reduce el volumen a la cuarta parte sin variar la temperatura?

(Jun 2005)

Problema 5.6: Considerar la reacción NO_2 (g) → NO (g) + ½ O_2 (g), de la que se posee la siguiente información obtenida de la bibliografía (a 298 K):

	ΔH_f^0 (kcal/mol)	ΔG_f^0 (kcal/mol)
NO_2 (g)	8,09	12,39
NO (g)	21,60	20,72

Se pide:

a) calcular ΔH^0 y ΔG^0 para la reacción considerada a 298 K.
b) calcular la constante de equilibrio a 500 K (supóngase que entalpía y entropía no cambian con la temperatura).
c) indicar si aumentará o disminuirá el grado de descomposición del NO_2 al aumentar el volumen del sistema, manteniéndolo a 500 K. Justificar la respuesta.

Dato: R = 1,99 cal/mol·K
(Sept 2005)

Problema 5.7: Considere la reacción A_2 (g) + 3 B_2 (g) ⇔ 2 AB_3 (g). Si una mezcla de 3 moles de A_2 y 9 moles de B_2 se calientan en un matraz de 1,0 L hasta 650 °C, se encuentra que en el equilibrio la reacción se ha completado en un 71 % (molar). Se pide:

a) Calcular la constante de equilibrio Kc
b) ¿Cuántos moles de AB_3 han de añadirse para aumentar la concentración de equilibrio de B_2 a 3,60 M?

(Sept 2005)

Problema 5.8: El monóxido de nitrógeno es un importante contaminante que puede formarse en las combustiones con aire, en la reacción directa ½ N_2 (g) + ½ O_2 (g) ⇆ NO (g). Sabiendo que, a 1200 K, la variación de entropía estándar de esta reacción vale 13,0 J · mol^{-1} ·K^{-1} y su variación de entalpía estándar es 90,0 kJ · mol^{-1}, calcular:

a) La presión parcial de NO en el equilibrio formado por esta reacción en la atmósfera, a esa temperatura.
b) La concentración molar de NO en el citado equilibrio.

Considérese que la composición de la atmósfera, en % vol., es 79% de nitrógeno y 21 % de oxígeno.

(Feb 2006)

Problema 5.9: El CO se usa en la síntesis de compuestos orgánicos y puede obtenerse mediante la reacción: CO_2 (g) + C (grafito) → 2 CO (g)

a) Calcular la K_p de la reacción a 298°K.

b) La reacción anterior se lleva a cabo con CO_2 y un exceso de grafito en un reactor a 800°C y a una presión de 5 atm del sistema, siendo la Kp = 10,0. Calcular las presiones parciales en el equilibrio (en atm).

	H^0_f (kJ/mol) a 298K	S^0 (J/mol K) a 298K
CO_2 (g)	-393,51	213,79
CO (g)	-110,53	197,66
C (grafito)		5,74

Datos: R = 8,31 Jmol-1K-1
(Jun 2006)

Problema 5.10: En un recipiente de 5,00 L se introducen un mol de dióxido de azufre y otro de oxígeno, se calienta el sistema a 1000°C con lo que se produce la reacción: $2\ SO_{2\ (g)} + O_{2\ (g)} \Leftrightarrow 2\ SO_{3\ (g)}$. Sabiendo que en el equilibrio hay 0,15 moles de dióxido de azufre, calcular los valores de K_c y K_p. Razonar qué efecto tendría sobre el equilibrio la disminución del volumen, ¿y la introducción de nitrógeno en el sistema hasta alcanzar una presión de 2 atmósferas?

Datos: R = 0,082 atm·L/mol·K
(Feb 2007)

Problema 5.11: Dada la reacción de obtención del amoniaco: $3H_2$ (g) + N_2 (g) → $2NH_3$ (g). Calcular:

a) La entalpía y la entropía de la reacción a 25°C.

b) Calcular la energía libre de Gibbs a partir de la variación de entalpía y entropía de reacción y a partir de energías libres de formación y comprobar si la reacción es espontánea.

c) Calcular la constante de equilibrio a 25°.

d) Calcular la entalpía de reacción a 1000°C.

	Cp($J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$)	ΔH°_f ($kJ\cdot mol^{-1}$)	S°_f ($J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$)	ΔG°_f ($kJ\cdot mol^{-1}$)
H_2	28,82	0,00	130,68	0,00
N_2	29,12	0,00	191,61	0,00
NH_3	35,06	-46,11	192,45	-16,45

Datos: R = 8,31 J/mol·K
(Jun 2007)

Problema 5.12: Calcular la constante de equilibrio, K_p, de la reacción de descomposición del cloruro amónico sólido en los gases amoníaco y cloruro de hidrógeno:

a) A 25°C
b) A 300°C.

Suponer para ello que la variación de entalpía estándar no varía en ese intervalo de temperatura. Se pide calcular, además:

c) La variación de entropía, en J/(mol·K), de la reacción, en condiciones estándar, a 25°C, justificando el signo.
d) La presión total (en atm) que se alcanzará en un recipiente vacío de 20,0 L, en el que se introducen 3,0 g de cloruro amónico y se deja el tiempo necesario para que se alcance el equilibrio (en caso de que haya suficiente cantidad de sal para ello), manteniendo la temperatura a 300°C.

Datos a 25°C:

	ΔG^0_f (kJ/mol)	ΔH^0_f (kJ/mol)	P.M. (g/mol)
Cloruro amónico (s)	-203,4	-314,9	53,5
Amoníaco (g)	-16,4	-46,1	17,0
Cloruro de hidrógeno (g)	-95,3	-92,3	36,5

(Feb 2008)

Problema 5.13: La constante de equilibrio K_p de la reacción $2\ SO_2\ (g) + O_2\ (g) \leftrightarrows 2\ SO_3\ (g)$ es 0,13 a 830°C. En un experimento se tenían inicialmente 2 moles de SO_2 y 2 moles de O_2. ¿Cuál debe ser la presión total de equilibrio para tener un rendimiento del 80% de SO_3?

(Jun 2008)

Problema 5.14: La K_p del equilibrio: $2NaHCO_3(s) \longleftrightarrow Na_2CO_3(s) + CO_2(g) + H_2O(g)$ es 0,23 a 100°C. En un recipiente de 5 L lleno de aire a 740 mmHg y 27°C, con una humedad relativa del 70%, se introducen 20g de $NaHCO_3$ (s) y se calienta a 100°C. Determinar:

a) La presión parcial del anhídrido carbónico en el equilibrio si el aire estaba exento del mismo.
b) La presión total del recipiente.

Datos: Presión de vapor del agua a 27°C es de 27 mmHg. Peso molecular del $NaHCO_3$ = 84 g /mol. Humedad relativa = % de la presión de saturación del vapor de agua que se alcanza en ese momento.

(Sept 2009)

Problema 5.1:

a) En equilibrio: 1,8 mol A, 0,4 mol B y 0,4 mol C.

b) $K_C = 139$

c) $K_P = 0,063$

d) $P_B = 1,88$ atm (= 1429 mm Hg)

e) Al duplicar el volumen, la presión es 6,1 atm (= 4636 mm Hg)

f) El proceso se desplazará a la izquierda, alcanzando un nuevo equilibrio a presión entre 6,1 atm y 12,2 atm

Problema 5.2:

$NH_4CO_2NH_2$ (s) ⇆ $2NH_3$ (g) + CO_2 (g)

0,0128 – x 2x x → Moles en el equilibrio

a) $P_{NH3} = P_{CO2}$, $P_{NH3} + P_{CO2} = (66/760) = 0,0868$ atm $P_{CO2} = 0,0868$ atm

$P_{CO2} = 0,029$ atm

$P_{NH3} = 0,058$ atm

$K_P = P_{CO2} \cdot P_{NH3} = 0,029 \cdot (0,058)^2 = 9,76 \cdot 10^{-5}$ → $K_C = K_P(RT)^{-\Delta n} = 9,76 \cdot 10^{-5}(0,082 \cdot 293)^{-3} = 7,0 \cdot 10^{-9}$

b) $P_{CO_2} = 0,029atm = \dfrac{x \cdot 0,082\ atm \cdot l / mol \cdot K \cdot 293k}{5}$ → x= 0,0060 moles

c)

$$P_{CO2} \cdot \left(\frac{120}{176}\right)^2 = 9,76 \cdot 10^{-5} \rightarrow P_{CO_2} = 0,0039atm$$

$$0,0039 = \frac{x' \cdot 0,082 \cdot 293}{5} \rightarrow x' = 0,00081moles$$

$$0,0128 - 0,0008 = 0,0120moles \rightarrow 0,0120 \cdot 78 = 0,936g$$

d) $P_{CO2} = 0,029$ atm

Problema 5.3:

$N_2O_4 \Leftrightarrow 2\ NO_2$

$K = 11 = P^2_{NO2} / P_{N2O4} = (2x)^2 / (1 - x)$; $4x^2 + 11x - 11 = 0$; x = 0,78 y -3,52 (sin significado)

$P_{NO2} = 2 \cdot 0,78 = 1,56$ atm

$P_{N2O4} = 1 - x = 0,22$ atm

$\text{Ln}\ (K_1 / K_2) = - (\Delta H^0 / R)\ ((1 / T_1) - (1 / T_2))$

$(\Delta H^0) = 2 \cdot 33,2 - 9,2 = 57,2$ kJ/mol

$\text{Ln}\ (11 / K_2) = - (57,2 \cdot 10^3 / 8,3)\ ((1 / 373) - (1 / 473)) = - 3,906 \Rightarrow K_2 = 547$

Al ser endotérmico, se desplaza el equilibrio hacia la derecha al aumentar T.

Problema 5.4:

a) ΔH^o de reacción = (3 · (-393,509) +4 · 0,0) – (2 · (-824,2) +3 · 0,0) = **467,88 kcal endotérmica**

b) ΔG^o de reacción =(3 · (-394,359) +4 · 0,00) – (2 · (-742,2) +3 · 0,00) = **301,4 kcal no espontánea**
$\Delta G^o = \Delta H^o - T\Delta S^o \rightarrow \Delta S^o$ =(467,88-301,4)·103 /298 = **558,65 cal/K**
$\Delta G^o = -RT \ln Keq \rightarrow$ LnKeq. = $-\Delta G^o / RT$ =-301400 / 1,98 · 298 =-510,81 → **Keq. =1,4 · 10^{-222}**

c) $\Delta G^o = 0 \rightarrow 0 = \Delta H^o - T\Delta S^o$; $T = \Delta H^o / \Delta S^o$ = 467,88/ 0,5586 =837,6 K → **T> 565°C**

Problema 5.5:

a) Concentraciones de equilibrio : $[N_2O_4] = (1,6-x) / 2$; $[NO_2] = 2x / 2$
$4,63 \cdot 10^{-3} = [NO_2]^2 / [N_2O_4]$; x = 0,06 ; $[N_2O_4]$ = **0,77M** ; $[NO_2]$ = **0,06M**

b) Concentraciones iniciales: $[N_2O_4] = 1,54 / 0,5$ M ; $[NO_2] = 0,12 / 0,5$M
El equilibrio se desplazará en el sentido de la reacción en el que disminuye el número de moléculas.
Concentraciones de equilibrio: $[N_2O_4] = (1,54 + x) / 0,5$ M ; $[NO_2] = (0,12 -2x) / 0,5$ M
X = 0,03 ; $[N_2O_4]$ = **3,14 M** ; $[NO_2]$ = **0,12 M**

Problema 5.6:

a) partir de los datos tabulados:
ΔH^0_R (298) = 21,60 - 8,09 = **13,51 kcal/mol**; ΔG^0_R (298) = 20,72 - 12,39 = **8,33 kcal/mol**

b) ΔS^0_R (298) = 17,38 cal/mol
Para 500 K: ΔG^0_R (500) = 13,51 - [500 · 0,01738] = 4,82 kcal/mol
Kp (500) = exp[$-\Delta G^0_R$ (500)/RT] = exp [- 4,84] = **0,0079**

c) **Aumentará** el grado de descomposición del NO_2 ya que para compensar el aumento de volumen, la reacción se desplazará hacia donde el número de moles gaseosos sea mayor, es decir, hacia la derecha.

Problema 5.7:

$$A_2(g) + 3\ B_2(g) \Leftrightarrow 2\ AB_3(g).$$ Proporción estequiométrica

a) En el equilibrio quedarán: $A_2 = 3 \cdot (1-0,71) = 0,87$ moles => 0,87 M; $B_2 = 9 \cdot (1-0,71) = 2,61$ M
$AB_3 = 3 \cdot 0,71 \cdot 2 = 4,26$ M
→ **K_c =** $4,26^2 / (0,87 \bullet 2,61^3)$ = **1,17**

b) $A_2(g)$ + $3\ B_2(g)$ ⇔ $2\ AB_3(g)$ Las concentraciones finales serán:
0,87 + z 2,61 + 3z = 3,60 4,26 + y – 2z → z = 0,33

$K_c = (4,26 -2 \cdot 0,33 + y)^2 / (0,87 + 0,33) \cdot 3,60^3$ → **y = 4,5 moles añadidos de AB_3**

Problema 5.8:

	½ N_2 (g)	+	½ O_2 (g) ⇆	NO (g)
En equilibrio:	$p_0(N_2) - x/2$		$p_0(N_2) - x/2$	x

Es decir (en atm): 0,79 –x/2 0,21 – x/2 x

De esta forma, $K = \frac{p_{NO}}{p_{N_2}^{1/2} \cdot p_{O_2}^{1/2}} = \frac{x}{(0{,}79 - x/2)^{1/2} \cdot (0{,}21 - x/2)^{1/2}}$

Para calcular la constante de equilibrio:

$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \cdot \Delta S^0 = 90{,}0 - 1200 \cdot 13{,}0 \cdot 10^{-3} = 74{,}4$ kJ / mol

$\Delta G^0 = 74{,}4 \cdot 10^3$ J / mol = $- R \cdot T \cdot \ln K$ → de donde lnK = -7,46 y así: $K = 5{,}75 \cdot 10^{-4}$

Con ese valor de constante de equilibrio vemos que x es despreciable frente a 0,21 ó 0,79 atm, con lo que:

$$K \approx \frac{x}{0{,}79^{1/2} \cdot 0{,}21^{1/2}} \qquad \text{y} \qquad x = \mathbf{2{,}1 \cdot 10^{-4}\ atm = p_{NO}}$$

Como $p \cdot V = n \cdot R \cdot T$, $[NO] = p / (R \cdot T) = 2{,}1 \cdot 10^{-4} / (0{,}082 \cdot 1200) = \mathbf{2{,}1 \cdot 10^{-6}\ M}$

Problema 5.9:

a) CO_2 (g) + C (grafito) → 2CO (g)

$\Delta H^0_r = +172{,}45$ kJ; $\Delta S^0_r = + 175{,}79$ J ; $\Delta G^0_r = \Delta H^0_r - T.\ \Delta S^0_r = + 120{,}07$kJ

$\ln Kp = - \Delta G^0_r / R.T = (-120{,}07 \cdot 1000) / (8{,}31 \cdot 298) = -48{,}46$; $Kp = 8{,}9 \cdot 10^{-22}$

b) $pCO + pCO_2 = 5$ atm; $pCO = x$; $pCO_2 = 5-x$;

$Kp = x^2 / 5-x = 10{,}0$; $x = 3{,}66$; $pCO = 3{,}66$ atm; $pCO_2 = 1{,}34$ atm

Problema 5.10:

	$2\ SO_{2\ (g)} +$	$O_{2\ (g)}$	⇔	$2\ SO_{3\ (g)}$	→	$K_c = \frac{[SO_3]^2}{[SO_2]^2[O_2]}$
Moles $_{iniciales}$	1,00	1,00		--		
Moles $_{finales}$	1,00-0,85	1,00-(0,85/2)		0,85		
Conc $_{finales}$	0,030	0,115		0,170	→	$K_c = \frac{[0.170]^2}{[0.030]^2[0.115]}$ = **279,2**

$K_p = K_c (RT)^{\Delta n}$; $K_p = 279{,}2 \cdot (0{,}082 \cdot 1273)^{-1}$ → $\boldsymbol{K_p = 2{,}67}$

La disminución del volumen desplaza hacia la derecha la reacción, y la introducción de nitrógeno no le afecta.

Problema 5.11:

a) ΔH^0 r = 2(-46,11) – (3·0,0+1·0,0) = -92,22 kJ ΔS^0 r = 2(192,45) – (3·130,68+1·191,61) = -0,1986kJ

b) ΔG^0r = 2·(-16,45) = -32,9 kJ; ΔG^0r =ΔH^0 –T.ΔS^0r = -92,2 -298(-0,1987) = -33,01 kJ → espontánea

c) $\ln K_{equi} = -\Delta G^0 / RT = -(-33010) / 8{,}31 \cdot 298 = +13{,}32$ → $K_{equi} = 6{,}09 \cdot 10^{+5}$

d) ΔH r 1000 = ΔH r 25 + Δcp (1000-25

$\Delta cp = (2 \cdot 35{,}06) – (29{,}12+3 \cdot 28{,}82) = -45{,}46$ J/K

ΔH r 1000 = -92,22 +0,04546·(975) = -136,5KJ

Problema 5.12:

a) La reacción es: NH_4Cl (s) → NH_3 (g) + HCl (g)

ΔG^o = -16,4 –95,3 + 203,4 = 91,7 kJ/mol

Como $\Delta G^o = -R \cdot T \cdot \ln K_p$, con las unidades adecuadas, queda:

$91{,}7 \cdot 10^3 = -8{,}31 \cdot 298 \cdot \ln K_p$. Así, **$K_p$ (a 25 °C) = 8,3 · 10^{-17}**

b) Se aplica la ecuación de Van't Hoff:

$$\ln \frac{K_P\ (a\ 25\ ^oC)}{K_P\ (a\ 300\ ^oC)} = -\frac{\Delta H^o}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$\ln \frac{8{,}3 \cdot 10^{-17}}{K_P\ (a\ 300\ ^oC)} = -\frac{176{,}5 \cdot 10^3}{8{,}31} \cdot \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{573} \right)$$

Despejando, se obtiene: **K_p (a 300 °C) = 0,060**

c) Como $\Delta G^o = \Delta H^o - T \cdot \Delta S^o$, se tiene:

$91{,}7 \cdot 10^3 = 176{,}5 \cdot 10^3 - 298 \cdot \Delta S^o$

De donde **ΔS^o = 285 J /mol·K (Aumenta el desorden).**

d) K_p = 0,060 = p (NH_3) · p (HCl), de donde, en el equilibrio, las presiones de ambos gases serán:
p (NH_3) = p (HCl) = 0,245 atm. Para ejercer esta presión, a la temperatura y volumen indicados, habría que tener de cada gas estos moles:

$p \cdot V = n \cdot R \cdot T$, $0{,}245 \cdot 20{,}0 = n \cdot 0{,}082 \cdot 573$ → n = 0,104 mol

Para tener 0,104 mol de cada gas, habrá que tener, al menos 0,104 mol de cloruro amónico inicial, lo que, en masa, es 0,104 mol · 53,5 g/mol = 5,56 g. Esta cantidad es más de lo que se dispone, por lo que no se alcanzará equilibrio, sino que se descompondrá todo el cloruro amónico (3,0 g / (53,5 g/mol) = 0,056 mol), obteniéndose 0,056 mol de cada gas, que ejercerán una presión de:

0,056 · 0,082 · 573 = p · 20,0, de donde p = 0,13 atm

La presión total será **0,26 atm**

Problema 5.13:

2 SO_2 (g) + O_2 (g) → 2 SO_3 (g)

	moles iniciales	moles finales
SO_3	0	2 · 0,8 =1,6
SO_2	2	2 - 2 · 0,8 = 0,4
O_2	2	2 – 0-8 = 1,2

$$Kp = 0.13 = \frac{P_{SO3}^2}{P_{SO2}^2\ \ P_{O2}} = \frac{(x_{SO3}P)^2}{(x_{SO2}P)^2(x_{O2}P)} = \frac{x_{SO3}^2}{x_{SO2}^2 x_{O2} P} = \frac{\left(1.6/3.2\right)^2}{\left(0.4/3.2\right)^2\left(1.2/3.2\right)P} \rightarrow$$ P = 328,2 atm

Problema 5.14:

p_{agua} = 0,7· 27 = 18,9 mm Hg → p aire seco = 740 – 18,9 = 721,1

n_{NaHCO3} = 20/84 = 0,238 moles

	$2\ NaHCO_3(s) \leftrightarrows$	$Na_2CO_3(s) + CO_2(g) + H_2O(g)$			
Iniciales	0,238	0	0	0,005	+ aire
Finales	0,238 – 2n	n	n	n+ 0,005	+ aire

$Kp = p_{CO2} \cdot p_{H2O}$; $p_{CO2} = x$; $p_{H2O} = x + (18,9/760) \cdot (373/300)$

$0,23 = x\ (x + (18,9/760) \cdot (373/300))$; $p_{CO2} = x = 0,464$ atm

$P_T = x + (x + (18,9/760) \cdot (373/300)) + (721,1/760) \cdot (373/300) \rightarrow$ **P_T = 2,14 atm**

Capítulo 6: Equilibrios ácido-base

Problema 6.1: Se valoran 60,0 mL de un ácido monoprótico HA, de concentración 1,0 M, cuya K_a es 10^{-4}, con una disolución de hidróxido sódico, también 1,0 M. Se pide:

a) El pH inicial, antes de añadir la base.
b) El nuevo valor de pH cuando se ha neutralizado 1/3 del ácido.
c) El nuevo valor de pH cuando se ha neutralizado 2/3 del ácido.
d) El pH final en la neutralización exacta con 60,0 mL de la base.
e) Indicar el objetivo de las valoraciones ácido-base.

(Feb 2001)

Problema 6.2: Se dispone de una disolución formada por 2 g de ácido benzoico en 500 mL de agua. Calcular:

a) La concentración de iones hidronio y el pH de dicha disolución.
b) La cantidad (en gramos) de hidróxido sódico necesario para llegar al punto de equivalencia en la valoración de todo el ácido benzoico.
c) El pH cuando se hayan añadido la mitad de los equivalentes necesarios para neutralizar todo el ácido y tipo de disolución que se obtiene.
d) El pH en el punto de equivalencia e indicar la reacción que se produce.

Datos: K_a (C_6H_5COOH) = $6,3 \cdot 10^{-5}$. Pesos atómicos (g/mol): H (1,0), C (12,0), O (16,0) y Na (23,0).

(Jun 2001)

Problema 6.3: Se prepara una disolución de 0,1 moles de CO_2 (g) en 1 litro de agua y se realizan dos adiciones consecutivas de 4 g de NaOH (s) sin que se produzca cambio apreciable de volumen. Calcular:

a) pH inicial
b) pH de la disolución después de cada una de las adiciones de NaOH (s)

Datos: $K_1 = 3 \cdot 10^{-7}$; $K_2 = 6 \cdot 10^{-11}$ Pesos atómicos: Na (40,0); O (16,0); H (1,0) g/at-g

(Sept 2001)

Problema 6.4: Demostrar que para un ácido diprótico (de improbable existencia) H_2A con $K_1 = K_2 = 10^{-5}$, se podría calcular el pH de su disolución acuosa 1,0M sólo con K_1, sin cometer un error importante, y calcular el porcentaje de la primera ionización.

(Feb 2002)

Problema 6.5:

a) Se tiene 1 litro de una disolución que por cada 50 mL contiene 0,245 g de cianuro sódico. ¿Cuál es su pH?.
b) Sobre 50 mL de esta disolución se añaden 10 mL de otra 0,4 N de HCl, ¿Qué sucede?. ¿Cuál es el pH de la nueva disolución?

Datos: K_a (HCN) = 10^{-10} Pesos atómicos (g/mol): C(12), N(14), Na(23)

(Jun 2002)

Problema 6.6: Se valoran 50,0 mL de ácido 2-(N-morfolin)etanosulfónico (MES) 0,020 M, cuyo pK_a es 6,15, con NaOH 0,100 M. Calcular:

a) Volumen de disolución de NaOH necesaria para alcanzar el punto de equivalencia.
b) pH después de adicionar 3,0 mL de la disolución de NaOH.
c) pH en el punto de equivalencia.
d) pH después de adicionar 11,0 mL de la disolución valorante.

(Feb 2003)

Problema 6.7: Para la valoración de 50,0 mL de una disolución acuosa de metilamina (CH_3NH_2) se emplearon 17,2 mL de HCl 0,5N. El pH en el punto de equivalencia fue 5,77.Se pide:

a) Justificar por qué el pH en el punto de equivalencia es ácido. Calcular la K_b de la amina.
b) Valor del pH antes de iniciar la valoración y tras la adición de 10 mL de HCl.
c) Tras el apartado b ¿qué habría que hacer para realizar una neutralización completa? Cuantificarlo.

(Jun 2003)

Problema 6.8: Calcular el pH de una disolución obtenida al disolver 1,2 g de NaOH en 100 mL de una disolución 0,2 M de ácido oxálico. Datos: $K_1 = 5{,}9\cdot10^{-2}$; $K_2 = 6{,}4\cdot10^{-5}$; PM(NaOH): 40 g/mol.

(Sept 2003)

Problema 6.9: Calcular el pH y concentración de todas las especies existentes en una disolución de carbonato sódico 0,01 M.

Datos: $K_1 = 4\cdot10^{-7}$, $K_2 = 5\cdot10^{-11}$.

(Jun 2004)

Problema 6.10: En el laboratorio se prepara una disolución disolviendo 2,0 g de sulfato amónico en 600 mL de una disolución acuosa de amoníaco 0,05M, sin variación de volumen. Calcular el pH de la disolución así preparada. Si a esta disolución se le añaden 600 mL de HCl 0,05 M. ¿Qué pH tendrá esta nueva solución?

Datos: Pesos atómicos (g/ át-g) S, O, N, H: 32,16,14,1; K_b (NH_3) = $1{,}8 \cdot 10^{-5}$

(Sept 2004)

Problema 6.11: ¿Qué cantidad en moles de HCl será necesario añadir a 4,2 g de NaF para preparar un litro de solución tampón de pH = 6?. ¿Cuál será el pH si se añaden 10^{-4} moles por litro de NaOH a esta disolución sin variación de volumen?

DATOS: $K_a = 7\cdot10^{-4}$, Pat. (g/at-g): F (19), Na (23).

(Jun 2005)

Problema 6.12: Cuando se valoran 40 mL de una disolución de un ácido monoprótico con NaOH 0,1 M, se alcanza el punto de equivalencia al añadir 30 mL de la base. Después de añadir 20 mL de base, la disolución tiene un pH de 5,75. Calcular la constante de ionización del ácido.

(Sept 2005)

Problema 6.13: A 200 mL de una solución de cianuro potásico 0,8 M se añaden 200 mL de una solución de ácido sulfúrico, siendo el pH de la solución resultante 9,72. Determinar la concentración de ácido sulfúrico en los 200 mL antes de la mezcla. Datos: K_a (HCN) = $5{,}7 \cdot 10^{-10}$

(Jun 2006)

Problema 6.14:

a) Calcular el % de ionización y el pH de una solución 0,1 M de ácido fluorhídrico (HF).
b) A un litro de la solución 0,1M de HF se le añaden 250 mL de NaOH de concentración 0,2M.Determinar el pH de la solución resultante
c) A un litro de la solución 0,1M de HF se le añaden 500 mL de NaOH de concentración 0,2M. Determinar el pH de la solución resultante.

Datos: K_a (HF) = $6{,}8 \cdot 10^{-4}$

(Sept 2006)

Problema 6.15: Calcular el pH de una disolución obtenida al añadir 2,0 g de NaOH a 100,0 mL de una disolución 0,50 M de $NaHCO_3$. Suponer que no hay variación de volumen.

Datos: $Ka_1 = 4{,}3 \cdot 10^{-7}$; $Ka_2 = 4{,}8 \cdot 10^{-11}$; PM(NaOH) = 40 g/mol

(Feb 2007)

Problema 6.16: Pequeñas cantidades de ácido fosfórico (H_3PO_4) se usan en los refrescos comerciales de "cola". Un refresco de cola tiene una densidad de 1,00 g/mL y contiene un 0,05 % de ácido fosfórico en peso. Determinar:

a) La concentración molar del ácido fosfórico en el refresco,
b) El pH del refresco.
c) Se neutraliza totalmente el ácido fosfórico de una muestra de 1 litro de cola empleando hidróxido sódico 0,2 M, calcular el pH final.

Datos**:** Constantes del ácido fosfórico (pK_1 =2,12; pK_2 = 7,21; pK_3 =12,32)

Peso molecular del ácido fosfórico = 98 g /mol

(Jun 2007)

Problema 6.17:

a) Determinar en qué proporción (en volumen) hay que mezclar una disolución de HF (cuyo pH es 2,08) y otra de NaF (cuyo pH es 8,23), para que el pH de la mezcla resultante sea 3,15.
b) Se forma una disolución X con tres partes (en volumen) de la disolución de HF y una parte de la de NaF. Calcular el pH tras burbujear, sobre 500mL de X, 50 mL de HCl (g) a 32°C y 2,0 atm (suponer que no hay variación de volumen).

Dato: pKa (HF) = 3,17.

(Feb 2008)

Problema 6.18: a) Se dispone de 1 litro de una disolución que por cada 50 mL contiene 0,245 g de cianuro de sodio, ¿cuál es su pH? b) Sobre 50 mL de esta disolución se añaden 10 mL de una solución 0,4 M de ácido clorhídrico. Indicar qué sucede y cuál es el pH de la nueva disolución.

Datos: K_a (HCN) = 10^{-10}. Pesos atómicos (g / át-g) de C, N y Na son: 12, 14 y 23 respectivamente.

(Sept 2008)

Problema 6.19: Se toman 5,00 mL de ácido fórmico del 100% de riqueza y densidad 1,22 g/cm^3 y se disuelven en agua hasta obtener un litro de disolución. A continuación se cogen 25,0 mL de la disolución anterior para estudiar el proceso de neutralización con hidróxido sódico 0,10 N. Calcular el pH que se obtiene si:

a) Se produce la neutralización parcial del 40 % del ácido fórmico.
b) Se produce la neutralización completa del ácido.

Datos: Pesos atómicos (g/mol): H(1), C(12), O(16); K_a(HCOOH) = $1{,}77 \times 10^{-4}$

(Jun 2009)

Problema 6.20: Calcular la variación del pH cuando se agrega 1mL de HCl 1M a:

a) 100 mL de ácido acético 0,1M
b) 100 mL de una solución amortiguadora de ácido acético 0,1M y acetato sódico 0,1 M.

Datos: Constante del ácido acético $K_a = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$

(Sept 2009)

Problema 6.21: Se valoran 20,0 mL de una disolución de un ácido acético (K_a=$1{,}8 \cdot 10^{-5}$) de concentración x (M) con una disolución de NaOH de concentración y (M). Para llegar al punto de equivalencia, se gastan 30,0 mL de disolución valorante y el pH en dicho punto es igual a 9,0. Determinar:

a) La concentraciones x e y de ambas disoluciones.
b) El pH inicial de la disolución de ácido acético.
c) El pH cuando se habían añadido 10,0 mL de disolución valorante.

(Feb 2010)

Problema 6.22: Calcular el pH de la disolución resultante de añadir 4 g de NaOH a un litro de disolución de bicarbonato sódico ($NaHCO_3$) 0,2 M. Suponer que no hay variación de volumen. Datos: PM NaOH = 40 g/mol. Constantes de disociación del ácido carbónico: $K_{a1} = 4{,}4 \cdot 10^{-7}$, $K_{a2} = 4{,}7 \cdot 10^{-11}$.

(Jun 2010)

Problema 6.23: La constante de ionización del ácido benzoico (M = 122 g/mol) es $6{,}6.10^{-5}$. Se prepara una disolución acuosa A disolviendo 0,610 g de dicho ácido en 500 mL de agua. A la disolución obtenida se adiciona la cantidad necesaria de NaOH 0,500 N para que reaccione totalmente con el ácido obteniéndose otra disolución B. Determine el pH de las disoluciones A y B y el volumen de NaOH necesario para obtener B. ¿Cuál sería el pH de la disolución obtenida cuando solo se transforma la mitad del ácido A en B?

(Jul 2010)

Cuestiones

Cuestión 1: Escribir las reacciones ajustadas (indicando de qué tipo son) que justifican el siguiente fenómeno: Si se abre una botella de ácido clorhídrico concentrado próxima a otra botella abierta con amoníaco concentrado, aparece una neblina blanca cerca de aquélla. (Feb 2001)

Cuestión 2: Contestar *razonadamente* a la siguiente pregunta: ¿Por qué la cantidad de indicador utilizado en una valoración ácido-base debe ser lo más pequeña posible? (Jun 2001)

Cuestión 3: Discutir razonadamente la veracidad o no de las siguientes afirmaciones:

a) El pH de una disolución acuosa 10^{-8} M de NaOH es 6. (Feb 2002)
b) El pH de una disolución neutra es 7,0 y no depende de la temperatura. (Feb 2003)
c) Un aumento de la temperatura se traduce en un aumento de la constante de hidrólisis. (Jun 2003)
d) Una disolución acuosa de cloruro amónico presenta carácter ácido o básico, dependiendo de la concentración.(Sept 2003)
e) Al valorar una disolución de ácido acético con otra de hidróxido sódico, el pH en el punto de equivalencia es independiente de la concentración de hidróxido sódico. (Feb 2004)
f) Al añadir un ácido sobre una disolución (ácida, básica o neutra) siempre aumentará el pH.
g) El pH de una disolución neutra es 7,0 independientemente de la temperatura. (Feb 2005)
h) Para valorar un ácido con una base se debe seleccionar un indicador que cambie de color a pH=7,0. (Feb 2006)

Problema 6.1:

a) pH = 2,0
b) pH = 3,7
c) pH = 4,3
d) pH = 8,9
e) Objetivo de valoraciones: conocer concentraciones de forma exacta

Problema 6.2:

a) [H+] = $1{,}42\cdot10^{-3}$M y pH = 2,8
b) 0,64 g de NaOH
c) pH = 4,2
d) pH = 8,4

Problema 6.3:

a) pH = 3,76
b) Con la primera adición queda [H+] = $(K_1\cdot K_2)1/2 = 4{,}24\cdot10^{-9}$ M, y así pH = 8,4
Con la segunda adición se produce la hidrólisis del anión carbonato, dando un valor de pH = 11,6.

Problema 6.4:

a) $H_2A \leftrightarrows HA^- + H^+ \rightarrow K_1 = (x - y)(x + y)/ (1 - x)$
1- x *x-y* *x+y*

$HA^- \leftrightarrows A^{2-} + H^+ \rightarrow K_2 = y\,(x + y)/ (x - y)$
x-y *y* *x+y*

Proponemos que y << x. Entonces, x ~ [H^+] y $K_1 \sim x^2 / (1 - x)$
Si además x es despreciable frente a 1,

$$x \sim [H^+] \sim (K_1)^{1/2} = 3{,}16\cdot10^{-3}\ M \qquad y \sim K_2 = 10^{-5}\ M$$

Resulta que, efectivamente, y (la contribución de la segunda disociación del ácido) es despreciable frente a x (la contribución de la primera disociación), por lo que podemos calcular el pH considerando sólo la primera disociación.

$$\mathbf{pH} = -\log (3{,}16\cdot10^{-3}) = \mathbf{2{,}50}$$

b) **Porcentaje de ionización** = $(3{,}16\cdot10^{-3}$ M/ 1M) 100 = **0,316%**

Problema 6.5:

[CN^-] = 0,245/ 49 = 1000/ 50 = 0,1 M

a) $CN^- + H_2O \leftrightarrows HCN + OH^-$
0,1 - x x x
$K_h = 10^{-14}/10^{-10} = x^2 / 0{,}1 \rightarrow x = [OH^-] = 3{,}2\cdot10^{-3}$ M $\rightarrow$ pH = 11,5

b) $[CN^-]= 0,1 \cdot 50/60 = 0,084$ M
$[H^+] = 0,4 \cdot 10/60 = 0,067$ M
$[HCN] = 3,2 \cdot 10^{-3} \cdot 50/60 = 2,67 \cdot 10^{-3}$ M

CN^-	+	H^+	⇆	HCN
0,084		0,067		$2,67 \cdot 10^{-3}$
0,017		--		$2,67 \cdot 10^{-3}$ + 0,067

HCN	⇆	CN^-	+	H^+	
0,067 – y		0,017+y		y	→ $10^{-10} = \frac{y \cdot (0,017 + y)}{0,067 - y}$ → y = $[H^+] = 3,9 \cdot 10^{-10}$

pH = 9,4

Problema 6.6:

a) Se trata de una valoración ácido-base, con lo que: $(V \cdot N)_{MES} = (V \cdot N)_{NaOH}$
Sustituyendo valores, queda: $(50,0 \cdot 0,020) = V_{NaOH} \cdot 0,100$ y, así: **V_{NaOH} = 10,0 mL**

b)

	MES-H	+	OH^-	⇆	MES^- + H_2O (Reacción de neutralización)
moles inicio	0,0010		0,0003		–
moles equil.	0,0007		--		0,0003

El pH lo determina la disolución reguladora formada MES-H/MES-, cuyo pH es:
$pH = pK_a + \log ([base]/[ácido])$.
Sustituyendo:
pH = 6,15 + log [(0,0003/volumen disolución)/(0,007/volumen disolución)] → **pH = 5,78**

c)

	MES-H	+	OH^-	⇆	MES^- + H_2O
moles inicio	0,0010		0,0010		–
moles equil.	--		--		0,0010

En el punto de equivalencia se habrán neutralizado todos los equivalentes de ácido, y por tanto el pH vendrá dado por la hidrólisis de su base conjugada (MES^-). Debe corregirse la concentración de MES^-, debido al efecto de la dilución que ha tenido lugar al realizar la adición del NaOH. Así, en el punto de equivalencia:
$[MES^-] = 0,020 \cdot 50,0 / 60,0 = 0,0167$ M

	MES^-	+	H_2O	⇆	MES-H + OH^- Reacción de hidrólisis (K_h)	
conc. Inicio (M)	0,0167				--	
conc. eq. (M)	0,0167 - x				x	x

$K_h = K_w/K_a = 10^{-14} / 10^{-6,15} = 10^{-7,85} = 1,41 \cdot 10^{-8}$

Por otra parte:
$K_h = ([MES\text{-}H] \cdot [OH^-])/[MES^-] = x^2/(0,0167 - x)$
Puede despreciarse x frente a 0,0167, por lo que se obtiene:
$K_h = 1,41 \cdot 10^{-8} = x^2 / 0,0167$ → $x = [OH^-] = 1,53 \cdot 10^{-5}$ M
pOH = 4,82 → pH = 9,18

d)

	MES-H	+	OH^-	⇆	MES^- + H2O
moles inicio	0,0010		0,0011		–
moles equil.	--		0,0001		0,0010

El pH viene determinado por el exceso de base fuerte:
$[OH^-]_{exceso}$ = 0,0001 / volumen disolución = 0,0001 / 0,061 = $1{,}63 \cdot 10^{-3}$ M
pOH = 2,78 → **pH = 11,21**

Problema 6.7:

a) Reacción de valoración: $CH_3NH_2 + HCl \rightarrow CH_3NH_3^+ + Cl^-$
En el punto de equivalencia se produce la hidrólisis del $CH_3NH_3^+$: $CH_3NH_3^+ + H_2O \Leftrightarrow CH_3NH_2 + H_3O^+$; por tanto pH ácido.
$V_B \cdot N_B = V_A \cdot N_A$; $N_B = 17{,}2 \cdot 0{,}5 / 50 = 0{,}172$ N; $[CH_3NH_3^+]_o = 0{,}172 \cdot 50 / 67{,}2 = 0{,}128$ M
$K_h = K_w/K_b = [CH_3NH_2][H_3O^+] / [CH_3NH_3^+] \approx [H_3O^+]^2 / [CH_3NH_3^+]_o$
$K_b = 0{,}128 \cdot 10^{-14} / (1{,}69 \cdot 10^{-6})^2 = 4{,}4 \cdot 10^{-4}$

b) pH antes de iniciar la valoración:
$K_b = [CH_3NH_3^+][OH^-] / [CH_3NH_2] \approx [OH^-]^2 / [CH_3NH_2]_o$
$4{,}4 \cdot 10^{-4} = [OH^-]^2 / 0{,}172 \Rightarrow [OH^-] = 8{,}7 \cdot 10^{-3}$ M ; pOH = 2 ; pH = 12
Al añadir 10 mL de HCl 0,5N a 50 mL de CH_3NH_2 0,172M:
moles de $CH_3NH_2 = 0{,}172 \cdot 0{,}05 = 8{,}6 \cdot 10^{-3}$
moles de $HCl = 0{,}5 \cdot 0{,}01 = 5 \cdot 10^{-3}$

	CH_3NH_2	+	HCl	→	$CH_3NH_3^+$	+	Cl^-	
moles iniciales	$8{,}6 \cdot 10^{-3}$		$5 \cdot 10^{-3}$					
moles después de neutralizar	$3{,}6 \cdot 10^{-3}$		--		$5 \cdot 10^{-3}$	→	disolución tampón	

pH = 14 - pK_b + log ([base] / [sal]) ; pH = 14 - 3,35 + log ([$3{,}6 \cdot 10^{-3}$ / 0,06] / [$5 \cdot 10^{-3}$ / 0,06]) = 10,5

c) Añadir $3{,}6 \cdot 10^{-3}$ moles de HCl lo que daría como resultado $8{,}6 \cdot 10^{-3}$ moles de cloruro de metilamonio

Problema 6.8:

	H_2A	+	NaOH	→	HA^- + Na^+ + H_2O
moles iniciales	0,02		0,03		
finales	-		0,01		0,02

	HA^-	+	NaOH	→	A^{2-} + Na^+ + H_2O
moles iniciales	0,02		0,01		
finales	0,01		-		0,01

$K_2 = [A^{2-}][H^+] / [HA^-] = (0{,}01 / 0{,}1)\,[H^+] / (0{,}01 / 0{,}1) \rightarrow [H^+] = 6{,}4 \cdot 10^{-5}$ M → pH = 4,19

Problema 6.9:

CO_3^{2-} + H_2O ⇆ HCO^{3-} + OH^-

0,01 – x x x → $K_h = \frac{10^{-14}}{K_2} = \frac{10^{-14}}{5 \cdot 10^{-11}} = 2 \cdot 10^{-4}$

HCO_3^- + H_2O ⇆ H_2CO_3 + OH^- → $K_h = \frac{10^{-14}}{K_1} = \frac{10^{-14}}{4 \cdot 10^{-7}} = 2{,}5 \cdot 10^{-8}$

$2 \cdot 10^{-4} = \frac{x^2}{0{,}01 - x}$ → $x = \frac{-2 \cdot 10^{-4} \pm \sqrt{4 \cdot 10^{-8} + 8 \cdot 10^{-6}}}{2} = 1{,}3 \cdot 10^{-3} M$

x = $[OH^-] = [HCO^{3-}] = 1{,}3 \cdot 10^{-3}$ M → pOH = 2,88 → **pH = 11,12**

$2{,}5 \cdot 10^{-8} = \frac{y \cdot 1{,}3 \cdot 10^{-3}}{1{,}3 \cdot 10^{-3}}$ → y = $[H_2CO_3] = 2{,}5 \cdot 10^{-8}$ M

Problema 6.10:

a) $SO_4(NH_4)_2$ → PM $SO_4(NH_4)_2$ =132g

2/132 =0,015 moles de $SO_4(NH_4)_2$ → 0,03moles de NH^+_4

(0,03/600)·1000=0,05M en NH^+_4

Solución tampón NH_4OH y NH_4^+

$(OH^-) = K_b \cdot (C_{base} / C_{sal}) = 1{,}8 \cdot 10^{-5} \cdot 0{,}05/0{,}05 = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$

pOH =4,74 → **pH =9,26**

b) NH_3 + HCl → $NH_4^+ + Cl^-$

Iniciales	0,03	0,03		
Finales			0,03	

concentración final de NH_4^+ =(0,03+0,03)/1200)·1000=0,05M

Hidrólisis $K_h = 10^{-14}/1{,}8 \cdot 10^{-5}$ → $(H^+)^2 = K_h \cdot C_{sal} = K_h \cdot 0{,}05$ → $(H^+) = 5{,}2 \cdot 10^{-6}$M → **pH=5,36**

Problema 6.11:

a)

equilibrio :	HF	⇆	F^-	+	H^+
inicial			0,1		x
reaccionan	+y		-y		-y
en equilibrio	y		0,1-y		10^{-6}

$7 \cdot 10^{-4}$ = ((0,1-y). 10^{-6}) /y → y = $1{,}427 \cdot 10^{-4}$ moles ; como x - y = 10^{-6}

x = $10^{-6} + 1{,}427 \cdot 10^{-4}$ = **$1{,}437 \cdot 10^{-4}$ moles**

b) $7 \cdot 10^{-4} = ((0{,}1 - 1{,}42 \cdot 10^{-4} + 10^{-4})\, x) / (1{,}42 \cdot 10^{-4} - 10^{-4})$ → pH = **6,53**

Problema 6.12:

HA + NaOH → $H_2O + Na^+ + A^-$

$40 \cdot Na = 30 \cdot 0,1 \rightarrow Na = 0,075\ N \rightarrow Ma = 0,075\ M$

Cuando se han añadido 20 mL de NaOH → exceso HA = (40·0,075) – (20·0,1) = 1 mmol

A^- formado = (20·0,1) = 2 mmol

$HA \Leftrightarrow H^+ + A^- \rightarrow K_a = ([H^+] \cdot [A^-]) / [HA] = (10\text{-}5,75 \cdot (2/V)) / (1/V) = 3,55 \cdot 10^{-6}$

Problema 6.13:

Concentraciones en la mezcla: $[CN^-] = 0,2 \cdot 0,8 / 0,4 = 0,4\ M$; $[H_2SO_4] = 0,2 \cdot i / 0,4 = i / 2\ M$

Como el pH > 7, el H_2SO_4 se ha neutralizado totalmente: $H_2SO_4 + 2CN^- \leftrightarrows 2\ HCN + SO_4^{2-} + 2H_2O$

	CN^-	+ H^+ $\leftrightarrows$	HCN	
Concentraciones iniciales (antes de neutralizar)	0,4	x	-	
Concentraciones después de neutralizar	0,4 – x	$10^{-9,72}$	x	Solución reguladora

$pH = pk_a + \log (c_{sal} / c_{ácido})$; 9,72 = 9,24 + log (0,4 – x / x); x = 0,10 M

$[H^+]$ que neutraliza el CN^-: 0,1 M

$[H_2SO_4]$ que neutraliza el CN^-: 0,1 / 2 = i / 2; i = 0,1 M

Problema 6.14:

a) $HF \leftrightarrows F^- + H^+$

0,1-x x x → $K_a = x^2 / 0,1\text{-}x = 6,8 \cdot 10^{-4}$; aprox. $x^2 = 0,68 \cdot 10^{-4}$

$x = 8,2 \cdot 10^{-3}\ M \rightarrow x = 0,1 \cdot \alpha \rightarrow \alpha = 8,2 \cdot 10^{-2}$; 8,2 % → pH = 2,1

b)

	HF + NaOH $\leftrightarrows$	Na F + H_2O
iniciales	100 50 mmoles	
finales	50	50 mmoles

$H^+ = K_a \cdot C\ a_{cido} / C_{sal} = 6,8 \cdot 10^{-4}\ (50/V / 50/V) = 6,8 \cdot 10^{-4}\ M \rightarrow$ pH = 3,17

c)

	HF + NaOH $\leftrightarrows$	NaF + H_2O
Iniciales	100 100 mmoles	
finales		100 mmoles → $K_h = 10^{-14} / 6,8 \cdot 10^{-4} = 0,15 \cdot 10^{-10} = (OH^-)^2 / C_{sal}$

$C_{NaF} = 100/1500 = 0,0666\ M \rightarrow (OH^-)^2 = 0,15 \cdot 10^{-10} \cdot 0,0666 = 99,9 \cdot 10^{-14}$; $(OH^-) = 9,99 \cdot 10^{-7}\ M$

pOH = 6 → pH = 8

Problema 6.15:

2,0 / 40 = 0,050 moles iniciales de NaOH

$0,50 \cdot 0,100 = 0,050$ moles iniciales de HCO_3^-

	HCO_3^- +	NaOH →	CO_3^{2-} + Na^+ + H_2O
$moles_{iniciales}$	0,050	0,050	--
$moles_{finales}$	--	--	0,050

	CO_3^{2-} +	H_2O ⇔	HCO_3^- +	OH^- →	$K_{b1} = \frac{K_w}{K_{a2}} = \frac{10^{-14}}{4{,}8 \cdot 10^{-11}}$
$moles_{iniciales}$	0,050		--		
$moles_{finales}$	0,050 - x		x	x	

$$\frac{10^{-14}}{4{,}8 \cdot 10^{-11}} = \frac{[HCO_3^-][OH^-]}{[CO_3^{2-}]} = \frac{x^2}{((0{,}050/0{,}100) - x)} \approx \frac{x^2}{(0{,}050/0{,}100)}$$

$x = [OH^-] = 1{,}02 \cdot 10^{-2}$ M

pOH = 1,99 → **pH = 12,01**

Problema 6.16:

a) $(H_3PO_4) = 0{,}0051$ M

b) Consideramos la primera disociación como única fuente importante de acidez

$x^2 / c - x = 7{,}59 \cdot 10^{-3}$ → $x = [H^+] 3{,}49 \cdot 10^{-3}$ → pH = 2,46

c) Moles de NaOH = 3·0,0051 = 0,0153
$0{,}0153 = V_{NaOH} \cdot 0{,}2$ M → $V_{NaOH} = 0{,}0765$ L = 76,5 mL

$[PO_4^{3-}] = (0{,}0051 / 1000 + 76{,}5) \cdot 1000 = 4{,}74 \cdot 10^{-3}$ M

Hidrólisis de PO_4^{3-} (única fuente importante de basicidad):
$[OH^-]^2 = (10^{-14} / 4{,}78 \cdot 10^{-13}) \cdot 4{,}74 \cdot 10^{-3} = 9{,}95 \cdot 10^{-5}$
$[OH^-] = 9{,}97 \cdot 10^{-3}$ → pOH = 2 → pH = 12

Problema 6.17:

a) Se determinan inicialmente las concentraciones de las dos disoluciones:

HF ⇆ $F^- + H^+$ (pH=2,08)

$10^{-3,17} = \frac{(10^{-2,08})^2}{[HF]}$ → [HF] = 0,102 M

$F^- + H_2O$ ⇆ $HF + OH^-$ (pH=8,23; pOH=5,77)

$\frac{10^{-14}}{10^{-3,17}} = \frac{(10^{-5,77})^2}{[F^-]}$ → [NaF] = 0,195 M

Utilizando la ecuación de Henderson-Hasselbalch, podemos determinar en que proporción hay que mezclar las disoluciones de HF y NaF:

$$pH = pK_a + \log \frac{[F^-]}{[HF]} \qquad 3{,}15 = 3{,}17 + \log \frac{[F^-]}{[HF]}$$

$$3{,}15 = 3{,}17 + \log \frac{V_{NaF} \cdot 0{,}195 / V}{VHF \cdot 0{,}102 / V}$$

de donde **$V_{NaF} / V_{HF} = 0{,}50$**

b) La disolución X se forma con ¾ V de HF 0,102 M y 1/4 V de NaF 0,195 M; las nuevas concentraciones serán: [HF] = 0,0765 M; [NaF] = 0,0488 M.

Al burbujear sobre 500 mL de X, 50 mL de HCl ó $n_{HCl} = \frac{2 \times 0{,}050}{0{,}082 \times 305} = 4{,}0 \cdot 10^{-3}$ mol, se da la reacción:

	F^-	+	HCl	⇆	HF	+	Cl^-	(se calculan los moles en 500 mL)
n_i	0,0244		0,0040		0,0383			
n_r	- 0,0040		- 0,0040		+ 0,0040			
n_f	0,0204		≈ 0		0,0423			

Dividiendo los moles de HF y de F^- por el volumen y sustituyendo en la ecuación de Henderson-Hasselbalch, queda: $pH = 3{,}17 + \log \frac{0{,}0408}{0{,}0846} = 2{,}85$

Problema 6.18:

PM NaCN = 49 CNNa = 0,245/49 = 0,005 moles (NaCN) = (0,005/50)·1000 =0,1 M

a) $CN^- + H_2O \rightarrow HCN + OH^-$
$K_h = 10^{-14}/ 10^{-10} = 10^{-4}$ → $(OH^-)^2 = K_h \cdot C_{sal} = 10^{-4} \cdot 0{,}1 = 10^{-5}$ → $(OH^-) = 0{,}326 \cdot 10^{-2}$

pOH = 2,5 → pH = 11,5

b)	CN^-	+	ClH	→	HCN	+	Cl^-
iniciales	50·0,1		10·0,4				
finales	1						4

Se forma un tampón
$(H^+) = K_a \cdot C_{ácido} / C_{sal} = 10^{-10} \cdot (4/ 1) = 4 \cdot 10^{-10}$ → pH = 9,4

Problema 6.19:

$$M = \frac{\left(\frac{5\,\text{mL} \times 1{,}22\,\text{g/mL}}{46\,\text{g/mol}}\right)}{1\text{L}} = 0{,}1326\,\text{moles/L} = 0{,}1326\text{N}$$

Reacción de neutralización: $HCOOH + NaOH \rightarrow HCOO^- + Na^+ + H_2O$

$$\text{moles iniciales} = 25\,\text{mL} \times \frac{10^{-3}\,\text{L}}{\text{mL}} \times 0{,}1326\,\text{moles/L} = 3{,}32 \times 10^{-3}\,\text{moles}$$

a) Neutralización parcial del 40% del ácido

	HCOOH	+	NaOH	→	$HCOO^-$	+	Na^+	+ H_2O
Inicio (moles)	$3{,}32 \times 10^{-3}$		$0{,}4 \cdot 3{,}32 \times 10^{-3}$		–			
Eq (moles)	$0{,}6 \cdot 3{,}32 \times 10^{-3}$		≈ 0		$0{,}4 \cdot 3{,}32 \times 10^{-3}$			

Se forma una disolución tampón:

$$pH = pK_a + \log\frac{[Base]}{[Ácido]} = -\log(1{,}77\times10^{-4}) + \log\frac{0{,}4\cdot3{,}32\times10^{-3}/V}{0{,}6\cdot3{,}32\times10^{-3}/V} = 3{,}57$$

b) Neutralización total del ácido

	$HCOOH$	+	$NaOH$	$\rightarrow$	$HCOO^-$	+	Na^+	+ H_2O
Inicio (moles)	$3{,}32\text{x}10^{-3}$		$3{,}32\text{x}10^{-3}$		–			
Eq (moles)	≈ 0		≈ 0		$3{,}32\text{x}10^{-3}$			

Volumen de base utilizada = $3{,}32\times10^{-3}\,\text{moles}/0{,}1\text{M} = 33{,}2\times10^{-3}\ \text{L}$

Concentración del ion formiato = $3{,}32\text{x}10^{-3}/[(25+33{,}2)\text{x}10^{-3}] = 0{,}057$ M

Se produce la hidrólisis básica del anión formiato

	$HCOO^-$	+	H_2O	$\rightarrow$	$HCOOH$	+	OH^-
Inicio (M)	0,057				-		
Eq (M)	(0,057–x)				x		x

$$K_h = \frac{K_w}{K_a} = \frac{x^2}{(0{,}057-x)} = 5{,}65\times10^{-11} \approx \frac{x^2}{0{,}057} \quad\Rightarrow\quad x = 1{,}79\times10^{-6}\ M = [OH^-] \rightarrow \text{pH} = 14 - \text{pOH} = 8{,}25$$

Problema 6.20:

a) $[H^+]^2 = K_a\cdot C_{\text{ácido}} = 1{,}8\cdot10^{-5}\cdot 0{,}1 = 1{,}8\cdot10^{-6}$, $[H^+] = 1{,}34\cdot10^{-3}$ M → pH =2,88

Tras añadir HCl: $K_a = ((0{,}001\cdot1/0{,}101) + x)\cdot x)/(0{,}1-x)$

$[H^+] = (0{,}001\cdot1/0{,}101) + x = 1\cdot10^{-2}$ pH =2 → **$|\Delta pH| = 0{,}88$**

b) HAc=100mL· 0,1M= 0,01 moles; NaAc=100mL· 0,1M = 0,01moles

Antes de añadir HCl: $K_a = ((0{,}1 + x)\cdot[H^+])/(0{,}1-[H^+]) \Rightarrow [H^+] = 1{,}8\cdot10^{-5}$ M pH=4,74

Tras añadir HCl (0,001 moles):

	NaAc	+	HCl	-->	HAc	+	NaCl
iniciales	0,01		0,001		0,01		
finales	0,01		-0,001		0,01+0,001		

HAc = 0,01 + 0,001 = $11\cdot10^{-3}$, NaAc = 0,01-0,001 = $9\cdot10^{-3}$

$[H^+] = K_a\cdot C_{\text{ácido}}/C_{\text{sal}} = 1{,}8\cdot10^{-5}\cdot11\cdot10^{-3}/9\cdot10^{-3} = 2{,}2\cdot10^{-5}$ → pH = 4,66 → **$|\Delta pH| = 0{,}08$**

Problema 6.21:

a) En el punto de equivalencia, tendremos una disolución de concentración C_0 del ion acetato, de la que conocemos el pH. Para determinar C_0, resolvemos el equilibrio de la hidrólisis:

	Ac^-	+	H_2O	⇆	HAc	+	OH^-
Eq	C_o				10^{-5}		10^{-5}

$K_h = K_w/K_a = (10^{-5})^2/C_o$ → C_o = [NaAc] =0,18 M

Por tanto, 0,18 = (0,02 x)/0,05 **x = [HAc] = 0,45 M**

0,18 = (0,03 y)/0,05 **y = [NaOH] = 0,3 M**

b) $K_a = [H^+][Ac^-]/[HAc]$; $[H^+]^2 = 1{,}8\cdot10^{-5} \cdot 0{,}45$; **pH = 2,55**

c) Se forma una disolución tampón de concentraciones: $[HAc] = 6\cdot10^{-3}/V$; $[Ac^-] = 3\cdot10^{-3}/V$.
$K_a = [H^+][Ac^-]/[HAc]$; $[H^+] = (1{,}8\cdot10^{-5} \cdot 3\cdot10^{-3}) / 6\cdot10^{-3}$; **pH = 4,44**

Problema 6.22: 4 g NaOH = 0,1 mol NaOH

Primero se calcula el resultado de la neutralización:

	HCO_3^-	+	OH^-	⟶	H_2O	+	$CO_3^=$
$[\ ]_i$	0,2		0,1				
$[\ ]_{d.n.}$	0,1		-				0,1

Después se resuelve el equilibrio que regula el pH (disolución reguladora):

$HCO_3^- \rightleftharpoons CO_3^= + H^+$

$$4{,}7 \cdot 10^{-11} = \frac{[CO_3^=][H^+]}{[HCO_3^-]} = \frac{0{,}1[H^+]}{0{,}1} \longrightarrow [H^+] = 4{,}7 \cdot 10^{-11}\ \text{M} \longrightarrow \mathbf{pH = 10{,}3}$$

Problema 6.23: [Ácido Benzóico] = 0,01 M

pH de A:

	HBz	⇆	Bz^-	+	H^+
[Eq]	0,01-x		x		x

$K_a = \frac{x^2}{0{,}01 - x}$ x = $[H^+]$ = 8,12.10^{-4} M; **pH = 3,09**

pH de B:

	HBz	+	NaOH	⇆	NaBz	+	H_2O
Inicial (moles):	5.10^{-3}		5.10^{-3}				
Final (moles):	0		0		5.10^{-3}		

La sal formada se hidroliza:	Bz^-	+	H_2O	⇆	HBz	+	OH^-
Equilibrio (moles):	5.10^{-3}-y				y		y

$K_h = \frac{10^{-14}}{6{,}6.10^{-5}} = \frac{y^2}{0{,}01 - y}$ y = $[OH^-]$ =1,22.10^{-6} **pH = 8,09**

Volumen de NaOH = 5.10^{-3}moles/0,5 M = 0,01 L

Cuando se transforma la mitad, se forma una disolución tampón de **pH = pK_a = 4,18**

Respuestas a las cuestiones

Cuestión 1:

Ácido-base: NH_3 (g) + HCl (g) → NH_4Cl (s)

Cuestión 2:

Consume algo del ácido o base valorante, por ser el indicador un ácido o base débil.

Cuestión 3:

a) Falso: el pH de una disolución de una base no puede ser ácido
b) Falsa
c) Verdadera
d) Falsa
e) Falsa
f) Falsa
g) Falsa
h) Falsa

Capítulo 7: Equilibrios de precipitación

Problema 7.1: Cuando la caliza ($CaCO_3$ (s)) entra en contacto con agua que contiene CO_2 disuelto (esto es, ácido carbónico), se produce su disolución según el proceso: $CaCO_3$ (s) + H_2CO_3 (ac) ↔ Ca^{2+} (ac) + 2 HCO_3^- (ac). Calcular la solubilidad de la caliza en un agua que contiene 0,03 mol/L de ácido carbónico. Justificar razonadamente si esta solubilidad es mayor o menor que la de la caliza en agua pura.

Datos: $K_{P.S.}$ ($CaCO_3$) = $4{,}9 \cdot 10^{-9}$, $K_{a,1}$ (H_2CO_3) = $4{,}4 \cdot 10^{-7}$, $K_{a,2}$ = $4{,}7 \cdot 10^{-11}$

(Feb 2001)

Problema 7.2: El producto de solubilidad del hidróxido de cinc es $1{,}2 \cdot 10^{-17}$ y la constante de disociación del tetrahidroxocincato (II) es $2{,}2 \cdot 10^{-18}$. Calcular la cantidad (en gramos) de NaOH que debe añadirse para disolver 0,994 g de hidróxido de cinc en 1,0 L de disolución.

Datos: Pesos atómicos (g/mol): Zn (65,4), O (16,0), H (1,0) y Na (23,0).

(Jun 2001)

Problema 7.3: Sobre 2,0 L de una disolución de [Ba^{2+}] = 0,020 M y [Sr^{2+}] = 0,052 M, se añade lentamente Na_2CO_3.

a) Calcular los gramos de Na_2CO_3 que se tienen que añadir para que empiece una precipitación.
b) Determinar el porcentaje que queda en disolución del primer catión que precipita cuando empieza a hacerlo el otro.
c) Calcular los gramos de Na_2CO_3 que se habrán añadido, cuando empiece a precipitar el segundo de los cationes.

Datos: K_{ps} ($Ba CO_3$ = $2{,}0 \cdot 10^{-9}$, K_{ps} ($SrCO_3$) = $5{,}2 \cdot 10^{-10}$

Pesos atómicos: Ba (137,3); Sr (87,6); Na (23,0); C (12,0) y O (16,0) g/at-g

(Sept 2001)

Problema 7.4: El producto de solubilidad del bromuro plumboso a 18°C es $7{,}9 \cdot 10^{-5}$ y la variación de entalpía estándar de disolución a esa temperatura es 36,8 kJ/mol. Se pide:

a) Calcular la variación de entropía estándar de disolución de la citada sal a 18°C.
b) Justificar el signo de la variación de entropía.
c) Deducir si, para aumentar la solubilidad de esa sal, es conveniente aumentar la temperatura.

Dato: R = 8,31 J/mol K

(Feb 2002)

Problema 7.5: A la vista de estos datos:

ΔG^o = -5,8 Kcal/mol para $MgSO_4$ (s) ⇔ Mg^{2+} + SO_4^{2-}

ΔG^o = +12,1 Kcal/mol para $BaSO_4$ (s) ⇔ Ba^{2+} + SO_4^{2-}

Razonar cuál de los dos sulfatos es insoluble en agua y calcular su producto de solubilidad y su solubilidad.

Hacer el cálculo de la solubilidad del otro de una manera análoga, comprobando que se obtiene un resultado absurdo porque no son válidas las aproximaciones que hacemos habitualmente (concentraciones en vez de actividades; soluciones diluidas, etc.).

Datos: R = 1,99 cal.$K^{-1}mol^{-1}$. Temperatura 25 ^{o}C.

(Jun 2002)

Problema 7.6: Calcular la solubilidad del hidróxido ferroso en una solución reguladora de pH = 10,55.Datos: K_{ps} $Fe(OH)_2$ = $1,8 \cdot 10^{-15}$.

(Sept 2002)

Problema 7.7: El producto de solubilidad del hidróxido de magnesio es $5,5 \cdot 10^{-12}$. Se pide:

a) Valor de pH a partir del cual precipita el citado hidróxido en una disolución $5,0 \cdot 10^{-3}$ M de ión magnesio.
b) Valor de concentración de ión magnesio (en molaridad) a partir de la cual precipita el hidróxido en una disolución 0,010 M de amoníaco ($K_b = 1,8 \cdot 10^{-5}$) y 0,010 M de catión amonio.

(Feb 2003)

Problema 7.8: A una disolución saturada de cloruro de plomo (II) a 25°C, se le añade yoduro potásico hasta que alcanza una concentración de 0,078M. Calcular la cantidad de yoduro de plomo (II) que ha precipitado expresada en gramos por litro.

Datos: K_{ps} ($PbCl_2$) = $2,4 \cdot 10^{-4}$; K_{ps} (PbI_2) = $1,39 \cdot 10^{-8}$; Pm (PbI_2) = 461g/mol

(Jun 2003)

Problema 7.9: A 100 mL de una disolución $2,4 \cdot 10^{-4}$ M de nitrato de plata se le añaden 20 mL de una disolución $6,0 \cdot 10^{-5}$ M de cloruro sódico. Calcular la fracción de plata original que queda en disolución.

Datos: K_{ps} (AgCl) = $2,8 \cdot 10^{-10}$.

(Sept 2003)

Problema 7.10: Calcular el pH a partir del cual empezará a precipitar el carbonato de plomo (II) en una disolución 10^{-6} M en iones Pb^{2+} y 0,10 M en ácido carbónico.

Datos: $K_{P.S.}(PbCO_3) = 3,3 \cdot 10^{-14}$, $K_{a,1} = 4,2 \cdot 10^{-7}$ y $K_{a,2} = 4,8 \cdot 10^{-11}$

(Feb 2004)

Problema 7.11: Se mezclan 10 mL de cloruro de bario 0,010 M con 30 mL de sulfato sódico 0,005 M. ¿Precipitará el sulfato de bario? ¿y el hidróxido de bario?. En caso afirmativo, calcule la cantidad en gramos de precipitado que se forma y las concentraciones de todos los iones presentes en la mezcla.

Datos: K_{ps} (sulfato de bario) = $1,5 \cdot 10^{-9}$, K_{ps} (hidróxido de bario) = $5,0 \cdot 10^{-3}$.

Pesos atómicos de S: 32; O: 16; Ba: 137 g/at-g.

(Jun 2004)

Problema 7.12: Calcular la solubilidad del hidróxido ferroso en una solución de pH = 10,55.

Datos: K_{ps} $Fe(OH)_2$ = $1,6 \cdot 10^{-14}$.

(Sept 2004)

Problema 7.13: A 100 mL de una disolución $2{,}4\cdot10^{-4}$ M de nitrato de plata se le añaden 20 mL de una disolución $8{,}0\cdot10^{-5}$ M de cloruro sódico. Calcular la fracción de plata original que queda en disolución. Datos: K_{ps} (AgCl) = $2{,}8\cdot10^{-10}$
(Feb 2005)

Problema 7.14: Una solución de $CdCl_2$ y de $ZnCl_2$ es 0,01M en ambas sales. Se regula la acidez por adición de HCl y se burbujea H_2S a presión de 1 atm. Calcular:

a) Cuál debe de ser la concentración de HCl para que la concentración de la solución de Cd^{+2} sea igual o menor que $2\cdot10^{-5}$ M
b) ¿Es posible en esas condiciones la separación del cadmio respecto al cinc?

Datos: $K_{a1}(H_2S) = 10^{-7}$; $K_{a2}(H_2S) = 1{,}3\cdot10^{-13}$; constante ley de Henry = $k_h(H_2S)$= 0,1 (mol/L)/atm; $K_{ps}(CdS) = 7\cdot10^{-27}$; $K_{ps}(ZnS) = 2\cdot10^{-25}$
(Sept 2006)

Problema 7.15: Calcular los miligramos de de ión manganeso que habrá en 100 mL de una disolución acuosa de hidróxido de manganeso (II) de pH = 8,6
Datos K_{ps} del hidróxido = $4\cdot10^{-14}$ Pesos atómicos de Mn, O, H = 55, 16, 1
(Jun 2007)

Problema 7.16: Calcule la solubilidad del sulfuro de plata en:

a) Agua pura
b) Agua saturada de ácido sulfhídrico
c) Una disolución 0,1 M de HCl y saturada de ácido sulfhídrico

Datos: K_{ps} del sulfuro de plata = 10^{-51}; La solubilidad del ácido sulfhídrico en agua es 0,1M, a la temperatura del experimento; Constantes de acidez del sulfhídrico: $K_{a,1} = 10^{-7}$; $K_{a,2} = 10^{-14}$.
(Sept 2007)

Problema 7.17: Se tiene una disolución 0,10 M en los cationes Ag^+ y Ca^{2+}. Si se adiciona oxalato ($C_2O_4^{2-}$) lentamente indicar:

a) ¿Cuál de las dos sales formadas precipitará primero? ¿Qué concentración de oxalato libre habrá cuando comience la precipitación de cada compuesto?
b) Cantidad total de oxalato que se habrá añadido cuando haya precipitado el 99,9% del Ca^{2+} (precipitación cuantitativa).

Datos: pK_{ps} ($Ag_2C_2O_4$) = 11; pK_{ps} (CaC_2O_4) = 8,6
(Jun 2008)

Problema 7.18: Se forma una disolución con los siguientes componentes: 1) 84 g de NaF; 2) 1 L de disolución 3 M de Na_2SO_4; 3) 5 L de una disolución de NaOH con un pH = 14,0 y 4) Agua hasta completar 10 L de disolución. Sobre esta disolución se añade lentamente $CaCl_2$ sólido. Se pide:

a) Orden de precipitación.
b) Calcular los gramos de $CaCl_2$ que hay que añadir para que precipite el 90 % del F^- inicial.

c) Calcular el peso del precipitado que se forma cuando la concentración de ion Ca^{2+} en la disolución sea $8x10^{-4}$ M.

Datos: K_{ps} (CaF_2) = $1,7x10^{-10}$, K_{ps} ($CaSO_4$) = $2,5x10^{-5}$, K_{ps} ($Ca(OH)_2$) = $4,0x10^{-6}$

Pesos moleculares (g/mol): NaF (42); CaF_2 (78); $CaSO_4$ (136); $Ca(OH)_2$ (74); $CaCl_2$ (111)

(Feb 2009)

Problema 7.19: Se mezclan 25,0 mL de una disolución $AgNO_3$ 0,100 M con 35,0 mL de otra disolución K_2CrO_4 0,0500 M.Calcular:

a) Concentración (molaridad) de todas las especies iónicas en el equilibrio.
b) Porcentaje de moles de plata que permanece en disolución.

Datos: K_{ps} (Ag_2CrO_4) = $1,1 \cdot 10^{-12}$

(Jun 2009)

Problema 7.20:

a) Indicar si el ZnS precipita en una solución 0,1 M de $ZnCl_2$ y que a la vez es 0,1 M en HCl, que está completamente saturada en H_2S.
b) En caso de no precipitar, indicar cuál será el pH mínimo para que precipite el ZnS.

Datos: El producto de solubilidad del ZnS es $K_{ps} = 10^{-22}$ y las constantes del acido sulfhídrico son: $K_1 = 10^{-8}$ y $K_2 = 10^{-15}$. Considérese que la solubilidad del ácido sulfhídrico es 0,1 M.

(Sept 2009)

Problema 7.21:

a) Calcular el valor de variación de energía libre de Gibbs, a 298 K, para la siguiente reacción, para una concentración inicial de catión plomo(II) de 10^{-6} M y pH= 7,0.

$$Pb(OH)_2\ (s) \rightarrow Pb^{2+}\ (ac) + 2\ OH^-\ (ac) \quad \Delta G° = 85,2\ kJ \cdot mol^{-1}$$

b) Determinar si se disolverá espontáneamente el hidróxido de plomo(II) en agua, en (i) las condiciones descritas y (ii) en condiciones estándar.
c) Calcular el producto de solubilidad del hidróxido de plomo(II) a 298 K.

(Feb 2010)

Problema 7.22: Indicar si se formará un precipitado cuando se mezclan 100mL de disolución de iones plata 0,0030 M y 200 mL de cromato potásico 0,050 M. En caso afirmativo, ¿cuáles serían las concentraciones finales de los iones en el equilibrio? Dato K_{ps} (Ag_2CrO_4) = $4,5 .10^{-12}$.

(Jun 2010)

Cuestiones

Cuestión 1: Razonar la falsedad o veracidad de las siguientes afirmaciones:

a) Una solución diluida es siempre no saturada.

b) Al caer zumo de limón o vinagre sobre mármol ($CaCO_3$) se deteriora. (Sep 2001)

Problema 7.1:

La solubilidad es $7{,}0\cdot10^{-3}$ M. Es mayor que en agua pura (aprox. $7{,}0\cdot10^{-5}$ M) porque disminuye la concentración de anión carbonato libre, al darse el proceso: $H_2CO_3 + CO_3^{2-} \leftrightarrows 2\ HCO_3^-$

Problema 7.2:

2,52 g de NaOH.

Problema 7.3:

a) Se tienen que añadir $2{,}12\cdot10^{-6}$ g de Na_2CO_3 para que precipite el $SrCO_3$.
b) Para que precipite el $BaCO_3$ queda $5{,}2\cdot10^{-3}$M de Sr^{2+}, lo que supone que queda disuelto un 10% del catión estroncio.
c) Se habrán añadido 9,9 g de Na_2CO_3.

Problema 7.4:

a) $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\cdot\Delta S^0$
$\Delta G^0 = -R\cdot T\cdot \ln K_{PS} = -\ 8{,}31\ J/mol\cdot K \cdot 291\ K \cdot \ln 7{,}9\cdot10^{-5} = 22{,}8\cdot10^3\ J/mol$
$22{,}8\cdot10^3\ J/mol = 36{,}8\cdot10^3\ J/mol - 291\ K \cdot \Delta S^0$, de donde **$\Delta S^0$ = 48 J/mol·K**
b) Aumenta la entropía al producirse un aumento de desorden en el proceso:

$$PbBr_2\ (s) \xrightarrow{H_2O} Pb^{2+}\ (ac) + 2\ Br^-(ac)$$

c) Por ser endotérmico el proceso, hay que aumentar T para favorecer la disolución.

Problema 7.5:

El insoluble es el sulfato de bario ($\Delta G > 0$) → $\Delta G^0 = -RT \ln K_{ps}$ y $K_{ps} = s^2$

$$\ln K_{ps} = -\frac{12100}{1{,}99\cdot298} = -20{,}4 \quad \rightarrow \quad K_{ps} = 1{,}38\cdot10^{-9} \quad \rightarrow \quad s = 3{,}7\cdot10^{-5}\ M$$

Para el sulfato de magnesio: $\Delta G^0 = -RT\ln s^2$

$$\ln s^2 = -\frac{-5800}{1{,}99\cdot298} = 9{,}78 \quad \rightarrow \quad s^2 = 17676 \quad \rightarrow \quad s = 132{,}9\ M$$

En un litro de disolución no puede haber 133 moles de un sólido, evidentemente.

Problema 7.6:

Como $K_{PS} = [Fe^{2+}]\cdot[OH^-]^2$, se tiene que $1{,}8\cdot10^{-15} = S\cdot(3{,}55\cdot10^{-4})^2$, y así: **$S = 1{,}4\cdot10^{-8}$ M**

Problema 7.7:

a) Para que precipite el $Mg(OH)_2$ ha de cumplirse que $[Mg^{2+}]\cdot[OH^-]^2 > 5{,}5\cdot10^{-12}$
En este caso, por ser $[Mg^{2+}] = 0{,}0050$ M, se tiene que: $[OH^-] > 3{,}32\cdot10^{-5}$ M
El pOH correspondiente es 4,48, por lo que **pH > 9,52**

b) Considerando el equilibrio $NH_3 + H_2O \leftrightarrows NH^{4+} + OH^-$, se obtiene que:
$1,8 \cdot 10^{-5} = 0,010 \cdot [OH^-] / 0,010 \rightarrow [OH^-] = 1,8 \cdot 10^{-5}$ M
Por lo que $[Mg^{2+}] > 5,5 \cdot 10^{-12}/(1,8 \cdot 10^{-5})^2 \rightarrow$ **$[Mg^{2+}] > 0,017$ M**

Problema 7.8:

Calculamos primero la concentración de iones plomo en la disolución saturada de cloruro de plomo (II)

$$PbCl_2\,(s) \leftrightarrow Pb^{2+} + 2\,Cl^-$$
$$s \qquad 2s$$

$2,4 \cdot 10^{-4} = s \cdot (2s)^2 = 4s^3$ de donde $s = [Pb^{2+}] = 0,039$ M que reaccionan con los iones yoduro del yoduro potásico

	Pb^{2+}	+ $2I^-$	$\Leftrightarrow$ $PbI_{2(s)}$
moles iniciales	0,039	0,078	
moles finales	---	---	0,039

Escribimos ahora el equilibrio para el yoduro de plomo (II)

$$PbI_2\,(s) \Leftrightarrow Pb^{2+} + 2I^-$$
$$x \qquad 2x$$

Y usando el producto de solubilidad del yoduro de plomo calculamos x
$1,39 \cdot 10^{-8} = x \cdot (2x)^2 \Rightarrow x = [Pb^{2+}] = 1,5 \cdot 10^{-3}$ M
$0,039 - 1,5 \cdot 10^{-3} = 0,0375$ M de yoduro de plomo que ha precipitado y que corresponden a:
$0,0375 \cdot 461 =$ 17,29 g/L

Problema 7.9:

Calculamos primero las concentraciones al mezclar las dos disoluciones:
$[Ag^+] = 100 \cdot 2,4 \cdot 10^{-4} / 120 = 2,0 \cdot 10^{-4}$ M
$[Cl^-] = 20 \cdot 6,0 \cdot 10^{-5} / 120 = 1,0 \cdot 10^{-5}$ M
Como $[Ag^+] \cdot [Cl^-] = (2,0 \cdot 10^{-4}) \cdot (1,3 \cdot 10^{-5}) > K_{ps}$, precipitará cloruro de plata según:

	Ag^+	+ Cl^-	$\leftrightarrows$ AgCl(s)	
Inicial	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$		
final	$1,9 \cdot 10^{-4} + x$	x		$\rightarrow$ (se establece de nuevo el equilibrio)

Con el producto de solubilidad del cloruro de plata calculamos x:
$(1,9 \cdot 10^{-4} + x) \cdot x = 2,8 \cdot 10^{-10}$ $x = 1,5 \cdot 10^{-6}$ M, de donde: $[Ag^+] = 1,9 \cdot 10^{-4} + 1,5 \cdot 10^{-6} \sim 1,9 \cdot 10^{-4}$ M

Queda en disolución: $(1,9 \cdot 10^{-4} / 2,0 \cdot 10^{-4}) \cdot 100 = 95\%$ de la plata.

Problema 7.10:

A partir del producto de solubilidad se calcula la concentración de ion carbonato necesaria para que precipite el $PbCO_3$: $PbCO_3(s) \leftrightarrows Pb^{2+} + CO_3^{2-}$

$K_{P.S.} = [Pb^{2+}][CO_3^{2-}] = 10^{-6}\ [CO_3^{2-}] = 3{,}3\cdot10^{-14}$, de donde se deduce que la sal precipitará si $[CO_3^{2-}] > 3{,}3\cdot10^{-8}$ M. Utilizando $K_{a,1}$ se calcula la $[HCO_3^-]$ en función de la de protones, y se sustituye en $K_{a,2}$ junto con el valor de la $[CO_3^{2-}]$ calculado:

$$H_2CO_3 \quad \leftrightarrows \quad K_{a1} = \frac{[HCO_3^-][H^+]}{[H_2CO_3]} \;\; ; \;\; [HCO_3^-] = \frac{4{,}2\cdot10^{-7}\cdot 0{,}10}{[H^+]}$$

$$HCO_3^- \quad \leftrightarrows \quad CO_3^{2-} \qquad 4{,}8\cdot10^{-11} = \frac{3{,}3\cdot10^{-8}[H^+]^2}{4{,}2\cdot10^{-8}} \;\; ; \;\; [H^+] = 7{,}8.10^{-6}\ M$$

El pH se calcula como pH = -log $(7{,}8\cdot10^{-6})$ = 5,1.

Se deduce así que, para que precipite el $PbCO_3$, **pH > 5,1.**

Problema 7.11: $[Ba^{2+}]_{mezcla} = \frac{0{,}010M\cdot10\cdot10^{-3}L}{40\cdot10^{-3}L} = \mathbf{2{,}5.10^{-3}M}$ $\qquad [SO_4^{2-}]_{mezcla} = \frac{0{,}005M\cdot30\cdot10^{-3}}{\mathbf{40\cdot10^{-3}}M}\ \mathbf{3{,}75.10^{-3}M}$

$P_I = [Ba^{2+}][SO_4^{2-}] = 2{,}5.10^{-3}\cdot3{,}75.10^{-3} = 9{,}375.10^{-6}$ → valor mucho mayor que K_{ps}, luego **SI** PRECIPITARÁ EL SULFATO DE BARIO

	SO_4^{2-}	+	Ba^{2+}	⇌	$BaSO_4(s)$
C_{in}	$3{,}75\cdot10^{-3}$		$2{,}5\cdot10^{-3}$		
C_f	$1{,}25\cdot10^{-3}$		≈ 0		$2{,}5\cdot10^{-3}$

Cantidad de $BaSO_4$ = $2{,}5\cdot10^{-3}$ M · $40\cdot10^{-3}$ L · 233 g/mol = **0,0233 gramos**

$K_{ps} = [SO_4^{2-}][Ba^{2+}]$, despejando la concentración de bario queda:

$$[Ba^{2+}] = \frac{1{,}5.10^{-9}}{1{,}25.10^{-3}} = \mathbf{1{,}2.10^{-6}M} \qquad [SO_4^{2-}] = \mathbf{1{,}25.10^{-3}M}$$

$$[Cl^-] = \frac{2.0{,}010.10.10^{-3}}{40.10^{-3}} = \mathbf{5.10^{-3}M} \qquad [Na^+] = \frac{2.0{,}05.30.10^{-3}}{40.10^{-3}} = \mathbf{7{,}5.10^{-3}M}$$

$Ba(OH)_2(s) \quad \leftrightarrows \quad Ba^{2+} + 2\ OH^-$

$[H^+] \approx [OH^-] \approx 10^{-7}$; $\qquad [Ba^{2+}] = \frac{5.10^{-3}}{(10^{-7})^2} = 5.10^{11}M$

$P_I = [Ba^{2+}][OH^-]^2 = 2{,}5.10^{-3}.(10^{-7})^2 = 2{,}5.10^{-17}$ → valor mucho menor que K_{ps}, luego **NO** PRECIPITA EL HIDRÓXIDO DE BARIO

Problema 7.12:

pOH = 14- pH =14-10,55 = 3,45 → $[OH^-] = 3{,}5\cdot10^{-4}$

$K_{ps} = (OH^-)^2\cdot(Fe^{+2})$

Solubilidad = S = $(Fe^{+2}) = K_{ps}/(OH^-)^2 = 1{,}6\cdot10^{-14}/(3{,}5\cdot10^{-4})^2$ = **0,13 · 10^{-6} moles /L**

Problema 7.13:

Calculamos primero las concentraciones de los iones plata y cloruro al mezclar las dos disoluciones:

$[Ag^+] = \frac{100 \cdot 2{,}4 \cdot 10^{-4}}{120} = 2{,}0 \cdot 10^{-4}$ M $[Cl^-] = \frac{20 \cdot 8{,}0 \cdot 10^{-5}}{120} = 1{,}3 \cdot 10^{-5}$ M

Como $[Ag^+] \cdot [Cl^-] = (2{,}0 \cdot 10^{-4}) \cdot (1{,}3 \cdot 10^{-5}) > K_{ps}$ precipitará el cloruro de plata según:

Ag^+	+	Cl^-	⇔	$AgCl_{(s)}$
$2{,}0 \cdot 10^{-4}$		$1{,}3 \cdot 10^{-5}$		
$1{,}9 \cdot 10^{-4}$		---		

El cloruro de plata establece de nuevo el equilibrio con sus iones

$AgCl_{(s)}$	⇔	Ag^+	+	Cl^-
		$1{,}9 \cdot 10^{-4} + x$		x

Con el producto de solubilidad de la plata calculamos x:

$(1{,}9 \cdot 10^{-4} + x) \cdot x = 2{,}8 \cdot 10^{-10}$ $x = 1{,}5 \cdot 10^{-6}$ M de donde

$[Ag^+] = 1{,}9 \cdot 10^{-4} + 1{,}5 \cdot 10^{-6} = 1{,}9 \cdot 10^{-4}$ M

siendo la fracción de plata que nos queda en disolución

$\frac{1{,}9 \cdot 10^{-4}}{2{,}0 \cdot 10^{-4}} \cdot 100 =$ **95%** → quiere decir que ha precipitado muy poco cloruro de plata

Problema 7.14:

a) $H_2S \leftrightarrows HS^- + H^+ \rightarrow Ka1 = 10^{-7}$

$HS^- \leftrightarrows S^{2-} + H^+ \rightarrow Ka2 = 1{,}3 \cdot 10^{-13}$

Reaccion global: $H_2S \leftrightarrows S^{2-} + 2H^+ \rightarrow K_a = K_{a1} \cdot K_{a2} = 1{,}3 \cdot 10^{-20}$

$K_a = (S^{2-})(H^+)^2 / (H_2S)(H^+)^2 = 1{,}3 \cdot 10^{-20} (H_2S) / (S^{2-})$

$SCd \leftrightarrows S^{2-} + Cd^{2+} \rightarrow K_{ps} = 7 \cdot 10^{-27} = (S^{2-})(Cd^{2+})(S^{2-}) = 7 \cdot 10^{-27} / 2{,}5 \cdot 10^{-5} = 3{,}5 \cdot 10^{-22}$

$k_{SH2} = 0{,}1$ (moles / L)/ atm;

C_{H2S} = moles /L = $0{,}1 \cdot p_{SH2} = 0{,}1 \cdot 1 = 0{,}1$ M

$(H^+)^2 = 1{,}3 \cdot 10^{-20} (0{,}1) / (3{,}5 \cdot 10^{-22}) = 3{,}7 \rightarrow (H^+) = 1{,}9$ M

b) $Cd^{2+} \rightarrow (0{,}01)(3{,}5 \cdot 10^{-22}) = 3{,}5 \cdot 10^{-24} > K_{ps}$ SCd $(7{,}0 \cdot 10^{-27})$

$Zn^{2+} \rightarrow (0{,}01)(3{,}5 \cdot 10^{-22}) = 3{,}5 \cdot 10^{-24} > K_{ps}$ SCd $(2{,}0 \cdot 10^{-25})$

} Precipitan ambos

Problema 7.15:

$Mn(OH)_2 \rightarrow Mn^{+2} + 2OH^-$ $K_{ps} = (Mn^{+2})(OH^-)^2$ $Mn^{+2} = 4 \cdot 10^{-14} / (10^{-5,4})^2 = 2{,}52 \cdot 10^{-3}$M

mg de ion manganeso = 13,88 mg

Problema 7.16:

$$Ag_2S \Leftrightarrow 2Ag^+ + S^{2-} \rightarrow K_{ps} = [S^{2-}]\cdot[Ag^+]^2$$

a) Agua pura: $[S^{2-}] = s$; $[Ag^+] = 2s$ → $K_{ps} = s\cdot(2s)^2 = 4s^3$ → **$s = 6{,}3\cdot10^{-18}$ M**

b) Solución saturada en H_2S: $[H_2S] = 0{,}1$ M;
$[S^{2-}] \approx K_{a,2} = 10^{-14}$ M (ver teoría); $[Ag^+] = 2s' = (K_{ps} / [S^{2-}])^{1/2}$ → **$s' = 1{,}6\cdot10^{-19}$ M**

c) Solución saturada en H_2S y 0,1 M en HCl: $[H_2S] = 0{,}1$ M; $[H^+] \approx [HCl] = 0{,}1$M
$[S^{2-}] = K_{a,1}\cdot K_{a,2}\cdot[H_2S] / [H^+]^2 = 10^{-20}$ M; $[Ag^+] = 2s'' = (K_{ps} / [S^{2-}])^{1/2}$ → **$s'' = 1{,}6\cdot10^{-16}$ M**

Problema 7.17:

a) Para $[Ag^+]$: $K_{ps} = 10^{-11} = [Ag^+]^2\,[C_2O_4^{2-}] = 0{,}10^2\,[C_2O_4^{2-}] \Rightarrow [C_2O_4^{2-}] = 10^{-9}$ M

Para $[Ca^{2+}]$: $K_{ps} = 10^{-8{,}6} = [Ca^{2+}]^2\,[C_2O_4^{2-}] = 0{,}10\,[C_2O_4^{2-}] \Rightarrow [C_2O_4^{2-}] = 10^{-7{,}6}$ M $= 2{,}5\cdot10^{-8}$ M

luego precipitará primero el $Ag_2C_2O_4$

b) Al precipitar el 99,9% del Ca^{2+}:

$[Ca^{2+}] = 0{,}10 - (0{,}999 \cdot 0{,}1) = 10^{-4}$ M

$[C_2O_4^{2-}] = 10^{-8{,}6} / 10^{-4} = 10^{-4{,}6}$ M $= 2{,}5\cdot10^{-5}$ M

$[Ag^+]^2 = K_{ps} / [C_2O_4^{2-}] = 10^{-11} / 10^{-4{,}6} \Rightarrow [Ag^+] = 10^{-3{,}2}$ M $= 6{,}3\cdot10^{-4}$ M

La $[Ag^+]$ que ha reaccionado será = $0{,}1 - 10^{-3{,}2} = 0{,}0994$M

$2\,Ag^+$	+	$C_2O_4^{2-}$	⇆	$Ag_2C_2O_4$ (s)
$0{,}1 - 10^{-3{,}2}$		$(0{,}1 - 10^{-3{,}2}) / 2 = 0{,}0497$ M		

$[C_2O_4^{2-}]$total = $[C_2O_4^{2-}]$disuelto + $[C_2O_4^{2-}]$para Ca^{2+} + $[C_2O_4^{2-}]$para $Ag^+ = 10^{-4{,}6} + 0{,}0999 + 0{,}0497 = 0{,}1496$ M

Problema 7.18:

a) Podrían precipitar las sales de calcio

$Ca^{2+} + 2\,F^- \leftrightarrows \downarrow CaF_2$ $\quad$ $Ca^{2+} + SO_4^{2-} \leftrightarrows \downarrow CaSO_4$ $\quad$ $Ca^{2+} + 2\,OH^- \leftrightarrows \downarrow Ca(OH)_2$

$[F^-] = 84$ g / (42 g/mol) / 10 L = 0,2 M $\quad$ $[Ca^{2+}]_{min} = 1{,}7\text{x}10^{-10} / 0{,}2^2 = 4{,}3\text{x}10^{-9}$ M

$[SO_4^{2-}] = 3$M x 1L / 10 L = 0,3 M $\quad$ $[Ca^{2+}]_{min} = 2{,}5\text{x}10^{-5} / 0{,}3 = 8{,}3\text{x}10^{-5}$ M

$[OH^-] = 1$ M x 5 L / 10 L = 0,5 M $\quad$ $[Ca^{2+}]_{min} = 4{,}0\text{x}10^{-6} / 0{,}5^2 = 1{,}6\text{x}10^{-5}$ M

El primero en precipitar será el CaF_2, luego $Ca(OH)_2$ y por último $CaSO_4$

b) $[Ca^{2+}] = 1{,}7\text{x}10^{-10} / 0{,}02^2 = 4{,}3\text{x}10^{-7}$ M $\Rightarrow 4{,}3\text{x}10^{-6}$ moles que son despreciables →
m ($CaCl_2$) = 0,9 moles · 111 g/mol = **99,9 g**

c) Precipitación de CaF_2: $$[F^-] = \sqrt{\frac{1{,}7\text{x}10^{-10}}{8\text{x}10^{-4}}} = 4{,}6\text{x}10^{-4}\ \text{M}$$

Precipitación de $CaSO_4$: $[SO_4^{2-}] = \frac{2{,}5x10^{-5}}{8x10^{-4}} = 0{,}0313\,M$

Precipitación de $Ca(OH)_2$: $[OH^-] = \sqrt{\frac{4{,}0x10^{-6}}{8x10^{-4}}} = 0{,}0707\,M$

m ($\downarrow CaF_2$) = $(0{,}2 - 4{,}6x10^{-4})$ M / 2 x 10 L x 78 g/mol = 77,82 g

m ($\downarrow CaSO_4$) = (0,3 – 0,0313) M x 10 L x 136 g/mol = 365,43 g

m ($\downarrow Ca(OH)_2$) = (0,5 – 0,0707) M / 2 x 10 L x 74 g/mol = 158,84 g

Peso total del precipitado = 77,82 + 365,43 + 158,84 = **602,09 g**

Problema 7.19:

a) Tanto el $AgNO_3$ como el K_2CrO_4 se encontrarán totalmente disociados, por lo que se pueden calcular los moles iniciales de todas las especies iónicas:
   $0{,}0250\ L \cdot 0{,}100\ mol/L = 2{,}50 \cdot 10^{-3}$ moles de Ag^+
   $0{,}0250\ L \cdot 0{,}100\ mol/L = 2{,}50 \cdot 10^{-3}$ moles de NO^{3-}
   $0{,}0350\ L \cdot 0{,}0500\ mol/L = 1{,}75 \cdot 10^{-3}$ moles de CrO_4^{2-}
   $0{,}0350\ L \cdot 0{,}0500\ mol/L \cdot 2 = 3{,}50 \cdot 10^{-3}$ moles de K^+

Al mezclar las disoluciones se producirá la reacción de precipitación:

	$2Ag^+$	+ CrO_4^{2-}	⇆	$Ag_2CrO_4\downarrow$
moles iniciales	$2{,}50 \cdot 10^{-3}$	$1{,}75 \cdot 10^{-3}$		--
moles finales	--	$0{,}50 \cdot 10^{-3}$		$1{,}75 \cdot 10^{-3}$

Cuando el sistema evolucione al equilibrio se dará la redisolución parcial del Ag_2CrO_4 formado, y si se calculan las nuevas concentraciones alcanzadas al mezclar las dos disoluciones:

	$Ag_2CrO_4\downarrow$ ⇔	$2Ag^+$	+ CrO_4^{2-}	→ $K_{ps} = [Ag^+]^2[CrO_4^{2-}]$
conc. iniciales		--	$0{,}50 \cdot 10^{-3}/0{,}060$	
conc. finales		2s	$(s + (0{,}50 \cdot 10^{-3}/0{,}060))$	

$K_{ps} = (2s)^2\ (s + 0{,}50 \cdot 10^{-3}/0{,}060)$ → $s = 5{,}8 \cdot 10^{-6}$ M

Por tanto: $[Ag^+] = 2s = 1{,}16 \cdot 10^{-5}$ M

$[CrO_4^{2-}] = 0{,}0083 + 1{,}16 \cdot 10^{-5} \approx 0{,}0083$ M

$[NO^{3-}] = 2{,}50 \cdot 10^{-3}/0{,}060 = 0{,}0417$ M

$[K^+] = 3{,}50 \cdot 10^{-3}/0{,}060 = 0{,}0583$ M

b) A partir de la concentración de Ag^+ disuelta:

$(1{,}16 \cdot 10^{-5} \cdot 0{,}060 / 2{,}50 \cdot 10^{-3}) \cdot 100 = 0{,}028$ % Ag^+ permanece disuelta

Problema 7.20:

a) $K_1 \cdot K_2 = [S^{-2}]\,[H^+]^2 / [H_2S]$ $\quad [S^{-2}] = K_1 \cdot K_2\,[H_2S] / [H^+]^2 = 10^{-8} \cdot 10^{-15} \cdot 0{,}1 / 0{,}1^2 = 10^{-22}$ M

$[Zn^{+2}]\,[S^{-2}] = 10^{-1} \cdot 10^{-22} = 10^{-23} < 10^{-22}$ no precipita

b) Para que precipite, $[S^{-2}] = 10^{-21}$ M
$[H^+]^2 = K_1 \cdot K_2\,[H_2S] / [S^{-2}] = 10^{-8} \cdot 10^{-15} \cdot 0,1 / 10^{-21} = 10^{-3}$ $[H^+] = 0,03$ M **pH = 1**

Problema 7.21:

a) $\Delta G = \Delta G° + R \cdot T \cdot \ln Q = 85,2$ kJ/mol + $8,31 \cdot 10^{-3}$ kJ/mol·K · 298 K · ln $[(10^{-6}) \cdot (10^{-7})^2] =$ **-28,8 kJ/mol**

b) Es espontáneo el proceso en las condiciones descritas; en condiciones estándar no.

c) $\Delta G° = - R \cdot T \cdot \ln K_{P.S.} \rightarrow$ 85,2 kJ/mol = $-8,31 \cdot 10^{-3}$ kJ/mol·K · 298 K · $\ln K_{P.S.} \rightarrow \ln K_{P.S.} = -34,41 \rightarrow$ **$K_{P.S.} = 1,1 \cdot 10^{-15}$**

Problema 7.22: El precipitado que previsiblemente se formaría seria el cromato de plata, cuya ecuación de equilibrio de solubilidad sería:

Ag_2CrO_4 (s) $\rightleftharpoons$ $2Ag^+$ (ac) + $CrO_4^{=}$ (ac)

$K_{ps} = [Ag^+]^2 . [CrO_4^{=}]$

Las nuevas concentraciones de los iones en la mezcla serán:

$[Ag^+]$ = (0,003 M x 100mL x 10^{-3} L/mL) / (300 mL x 10^{-3} L/mL) = **0,001 M**

$[CrO_4^{=}]$ = (0,05 M x 200mL x 10^{-3} L/mL) / (300 mL x 10^{-3} L/mL) = **0,033 M**

El producto iónico en la mezcla será:

PI = $(0,001)^2$ x 0,033 = 3,33 x $10^{-8} > K_{ps}$; por tanto, **sí precipita**

	Ag_2CrO_4 (s) ↔	$2Ag^+$ (ac) +	$CrO_4^{=}$ (ac)
C inicial	0,001	0,033	
C reacciona	(0,001 - 2x)	(0,0005 -x)	
C equilibrio	2x	0,0325 + x	

Para calcular las concentraciones finales de equilibrio:

$4,5 .10^{-12} = (2x)^2 . (0,0325 + x) \approx (2x)^2 . 0,0325$

Operando $x = 5,88 \cdot 10^{-6}$ M

$[Ag^+]_{equilibrio} = 1,18 \cdot 10^{-5}$ M

$[CrO_4^{=}]_{equilibrio} = 0,0325 + 5,88 \cdot 10^{-6} \approx 0,0325$ M

Respuestas a las cuestiones

Cuestión 1:

a) Falsa

b) Cierta

Capítulo 8: Equilibrios de formación de complejos

Problema 8.1: Se agrega amoniaco concentrado a una disolución 0,0010 M de nitrato de plata hasta una concentración de equilibrio de amoniaco de 0,20 M. ¿Qué masa de cloruro de sodio hay que añadir a un litro de esta disolución para que comience a precipitar cloruro de plata? Despreciar el cambio de volumen producido al agregar amoniaco.

Datos: $K_{form}\ [Ag(NH_3)_2]^+ = 1{,}7 \cdot 10^{+7}$; K_{ps} (AgCl) = $1{,}8 \cdot 10^{-10}$; P.at. (Na) = 23 g/mol; P.at. (Cl) = 35,5 g/mol

(Feb 2007)

Problema 8.2: ¿Qué cantidad de NH_3 (en mol/L) debe añadirse a una disolución de Ag^+ 0,0040 M para evitar la precipitación de AgCl cuando la concentración de cloruro toma un valor de 0,0010 M.

Datos: K_{ps} (AgCl) = $1{,}8 \cdot 10^{-10}$; $K_d\ [Ag(NH_3)_2^+] = 6{,}0 \cdot 10^{-8}$

(Feb 2008)

Problema 8.3: Se mezclan 100,0 mL de Cd^{+2} $5{,}0 \cdot 10^{-4}$ M con 100,0 mL de otra disolución de I^- 0,20 M. Cuando se alcanza el equilibrio en la formación de los respectivos complejos, ¿qué concentraciones molares existen de Cd^{+2}, CdI^+ y CdI_2? Datos: Las constantes de formación de los complejos son: K_{f1} (CdI^+) = 190 y la del CdI_2 a partir de CdI^+ $K_{f\,2}(CdI_2) = 44$.

(Sept 2008)

Problema 8.4: A 2,0 L de una disolución 0,0040 M de Ag^+ se desea añadir ion cloruro hasta alcanzar una concentración de 0,0010 M ¿Cuántos moles de amoniaco son necesarios introducir previamente para evitar la precipitación del AgCl? Datos: K_{ps} [AgCl] = $1{,}8 \cdot 10^{-10}$; $K_d\ [Ag(NH_3)_2^+] = 6{,}0 \cdot 10^{-8}$

(Feb 2010)

Problema 8.5: 100 mL de una disolución que contiene 133,5 mg de tricloruro de aluminio se llevan a pH = 7 sin modificar su volumen. Se desea saber el volumen de disolución 1 M de NaF que es necesario añadir a la anterior disolución para disolver todo el precipitado formado.

DATOS: $K_{ps}\ Al(OH)_3 = 2.10^{-33}$; $K_d\ [F_6Al]^{3-} = 2.10^{-24}$. Pesos atómicos de Al y Cl = 27 y 35,5 (g/at-g).

(Jul 2010)

Problema 8.1:

	Ag^+	+ 2 NH_3	→	$[Ag(NH_3)_2]^+$
	0,0010			0,0010

	$[Ag(NH_3)_2]^+$	⇆	Ag^+	+	2 NH_3
conc.$_{equilibrio}$	0,0010		x		0,20

$K_d = 5{,}88 \cdot 10^{-8} = (x \cdot 0{,}2^2) / 0{,}0010$ ➔ $x = [Ag^+]_{libre} = 1{,}47 \cdot 10^{-9}$ mol/L

Cl^- para empezar a precipitar: $[Cl^-] = K_{ps} / 1{,}47 \cdot 10^{-9} = 0{,}12$ mol/L → g (NaCl) = 0,12 · 58,5 = 7,02 g

Problema 8.2:

La máxima cantidad de iones Ag^+ que pueden existir en disolución vendrá dada por su producto de solubilidad:

$[Ag^+]_{libre} = (1{,}8\cdot10^{-10})/(1{,}0\cdot10^{-3}) = 1{,}8\cdot10^{-7}$ M

Por tanto, se debe añadir la suficiente cantidad de NH_3 para que en disolución únicamente permanezcan $1{,}8\cdot10^{-7}$ M de Ag^+. La formación del complejo sigue la reacción:

$Ag^+ + 2\ NH_3 \leftrightarrows Ag(NH_3)_2^+$ Por lo que la constante de disociación será: $K_d = \dfrac{[Ag^+][NH_3]^2}{[Ag(NH_3)_2^+]}$

Despejando la $[NH_3]$ y considerando $[Ag(NH_3)_2^+] = 4{,}0\cdot10^{-3} - 1{,}8\cdot10^{-7} \approx 4{,}0\cdot10^{-3}$ M:

$$[NH_3]_{libre} = \sqrt{\frac{(6{,}0\cdot10^{-8})(4{,}0\cdot10^{-3})}{1{,}8\cdot10^{-7}}} = 0{,}0365\ M$$

La cantidad total de NH_3 que debe añadirse será la que permanece libre más la que está acomplejada con la plata:

$[NH_3]_T$ = $[NH_3]_{libre} + [NH_3]_{complejado} = 0{,}0365 + (2 \times 4{,}0\cdot10^{-3})$ **= 0,0445 M**

Problema 8.3:

$100\cdot5\cdot10^{-4} = 200\cdot C(Cd^{+2})$

$C(Cd^{+2}) = 2{,}5\cdot10^{-4}$ M

$100\cdot0{,}20 = 200\cdot C(I^-)$ → $C(I^-) = 0{,}1$ M

	Cd^{+2}	+ I^-	⟶	CdI^+
iniciales	$2{,}5\cdot10^{-4}$	0,1		
finales	x	0,1		y

	CdI+	+ I^-	⟶	CdI_2
finales	y	0,1		z

$Kf1 = (CdI^+) /(Cd^{2+})(I^-)$ $Kf1 = (y)/ (x)(0,1) = 190$ $y = 19 \cdot x$

$Kf2 = (CdI_2) /(CdI^+)(I^-)$ $Kf1 = (z)/ (y)(0,1) = 44$ $z = 4,4\ y$

Y además $x + y + z = 2,5 \cdot 10^{-4}$

Resolviendo el sistema:

$x = (Cd^{2+}) = 2,41 \cdot 10^{-6}$ M $y = (CdI^+) = 4,58 \cdot 10^{-5}$ M $z = (CdI_2) = 2,01 \cdot 10^{-4}$ M

Problema 8.4:

$[NH_3]_T = [NH_3]_{complejado} + [NH_3]_{libre}$

	Ag^+ +	$2\ NH_3$ ⇆	$Ag(NH_3)_2^+$
Iniciales	0,004	$2 \cdot 0,004$	
Equilibrio	$[Ag^+]_{libre}$	$[NH_3]_{libre}$	0,004

$K_{ps} = [Ag^+][Cl^-]$; $[Ag^+] = [Ag^+]_{libre} = K_{ps}/[Cl^-] = 1,8 \cdot 10^{-10}/0,001 = 1,8 \cdot 10^{-7}$ M

$K_d = [Ag^+]_{libre}[NH_3]^2_{libre}/[Ag(NH_3)_2^+]$; $[NH_3]_{libre} = 0,037$ M

$[NH_3]_T$ = 0,008 + 0,037 = 0,045 M Así, en 2,0 L han de añadirse: $2,0 \cdot 0,045$ = **0,090 mol**

Problema 8.5: $[Al^{3+}] = 10^{-2}$ M

La cantidad máxima de iones Al^{3+} que pueden existir en disolución se determina a partir de K_s:

$$[Al^{3+}]_{eq} = K_s/[OH^-]^3 = 2.10^{-33}/(10^{-7})^3 = 2.10^{-12}$$

Para mantener esta concentración, de ion F^- habrá que añadir:

$$[F^-] = [F^-]_{acomplejado} + [F^-]_{eq}$$

La $[F^-]_{eq}$ se calcula con la K_d del complejo $[F_6Al]^{3-}$:

$$Al^{3+} + 6\ F^- \leftrightarrows [F_6Al]^{3-}$$

In. 10^{-2}

Eq. $2 \cdot 10^{-12}$ $\approx 10^{-2}$

$$K_d = \frac{[Al^{3+}][F^-]^6}{[F_6Al^{3-}]} = \frac{2.10^{-12}[F^-]^6}{10^{-2}} = 2.10^{-24}$$

$[F^-]_{eq} = 4,6.10^{-3}$ M

$[F^-] = 6.10^{-2} + 4,6.10^{-3} = 0,065$ M

El volumen de NaF que hay que añadir será: $0,065(V + 100) = V$; **V = 7 mL**

Capítulo 9: Electroquímica

Problema 9.1: Se construye una pila electroquímica con un electrodo de platino sumergido en una disolución 0,1 M de nitrato amónico y un electrodo de plata sumergido en una disolución 0,01 M de Ag^+. Ambas soluciones están unidas por un puente salino:

a) Indicar qué electrodo es el ánodo y cuál es el cátodo. Escribir la notación de la pila y la reacción que se produce en ella.
b) Dibujar el esquema de la pila señalando: polaridad de los electrodos, sentido del movimiento de los electrones y de los iones.
c) Calcular la constante de equilibrio de la reacción y la variación de energía libre.
d) Calcular para qué valores de pH de la primera solución, el platino actuaría de cátodo.

Datos: E° (NO_3^- / NH_4^+) = 0,87 V, E° (Ag^+ /Ag) = 0,80 V, K_b (NH_3) = $1,8 \cdot 10^{-5}$, F = 96500 C/mol e.
(Jun 2001)

Problema 9.2: Se construye una pila con dos electrodos de platino sumergidos a 298,2 K, en dos disoluciones, la primera está formada por los iones Sn^{4+} y Sn^{2+}; la segunda por los iones Cr^{3+} y Cr^{2+}.

a) Escribir la notación de la pila y la reacción química que tiene lugar en ella.
b) El valor de la constante de equilibrio y de la energía libre estándar.
c) El potencial de la pila en el momento inicial, si las concentraciones de los iones en lugar de ser la unidad son $[Sn^{4+}] = 10^{-2}$; $[Sn^{2+}] = 5 \cdot 10^{-3}$; $[Cr^{3+}] = 2,5 \cdot 10^{-3}$ y $[Cr^{2+}] = 5,5 \cdot 10^{-3}$ M
d) El potencial de la pila una vez haya pasado una carga de 482,44 C por el conductor externo.

Datos: E° Sn^{4+}/Sn^{2+} = 0,15 v y E° Cr^{3+}/Cr^{2+} = -0,41 v.
(Sept 2001)

Problema 9.3: Considérese una pila formada por un electrodo estándar de Ni (E^0 Ni^{2+}/Ni = -0,25V) y un electrodo de plata (E^0 Ag^+/Ag = 0,80V) sumergido en una disolución 0,1M en iones cloruro. Sabiendo que la citada pila rinde 0,53V, calcular el producto de solubilidad del cloruro de plata.
(Feb 2002)

Problema 9.4: Calcular las F.E.M. para electrolizar: a) cloruro sódico fundido; b) cloruro sódico 3M en agua; suponiendo que no hay sobretensión ni ninguna anomalía o complicación. Datos:

Reacciones: Na^+Cl^- (fundido) = Na (l) + 1/2 Cl_2 (g)

$2\ Cl^-$ (ac) $\rightarrow$ Cl_2 (g) + H_2 (g) + $2OH^-$ (ac)

Los gases se desprenden a 1 atm. En (a) TODAS las actividades valen 1; en (b) el pH vale 7, naturalmente, al iniciar la electrólisis. E^0 Na^+/Na = -2,71 v, E^0 Cl_2/Cl^- = +1,36 v, E^0 H^+/H_2 = 0 (a pH = 0). (Jun 2002)

Problema 9.5: Las semirreacciones de una pila típica de níquel-cadmio son:

$Cd(OH)_2$ (s) + 2 e → Cd (s) + 2 OH^- (ac) E° = -0,81 v

$$Ni(OH)_3\ (s) + e \rightarrow Ni(OH)_2\ (s) + OH^-\ (ac)\ E° = 0{,}49\ v$$

a) Escribir la ecuación ajustada que muestra que la reacción es espontánea en condiciones estándar e indicar qué electrodo es el cátodo.
b) A partir del potencial estándar de la pila de níquel-cadmio, determinar si una batería (conjunto de pilas en serie) de ellas podría efectuar la electrólisis del cloruro de magnesio fundido, según la reacción: $MgCl_2 \rightarrow Mg + Cl_2$. En caso de que sea posible, determinar cuántas pilas serían necesarias.
c) En la electrólisis anterior, calcular la masa (en g) de magnesio que se puede producir con una corriente eléctrica de 0,10 A durante 12 horas actuando sobre el fundido.
d) Explicar, utilizando la ecuación de Nernst, por qué el voltaje de la batería de níquel-cadmio no cambia durante la descarga de la batería.

Datos: Peso atómico del Mg = 24,3 g/mol; $E°\ (Mg^{2+}/Mg) = -2{,}38$ V; $E°\ (Cl_2/Cl^-) = 1{,}36$ V; F = 96500 C.
(Feb 2003)

Problema 9.6: Dada la pila Zn (s) / Zn^{2+}(ac) (0,04 M) // Cl_2 (g) P = 1atm / Cl^-(ac) ($5{,}0\cdot10^{-3}$ M)

a) Determinar la ecuación neta de la pila.
b) Calcular la energía libre estándar y la energía libre en las condiciones de la pila.
c) Determinar el potencial de la pila estándar y en las condiciones dadas.

Datos: R = 8,3 J/mol·K; F = 96485 C/mol de e^-

	Zn (s)	Zn^{2+} (ac)	Cl^- (ac)	Cl_2 (g)
$\Delta H°_f$ (kJ/mol)	0,0	-153,9	-167,2	0,0
S° (J/mol·K)	41,6	-112,1	56,5	222,9

(Jun 2003)

Problema 9.7: Una célula electrolítica contiene una disolución de nitrato de manganeso (II). Supongamos que el manganeso se deposita en un electrodo y que se desprende oxígeno en el otro electrodo.

a) Escribir la semi-ecuación del ánodo, la semi-ecuación del cátodo y la ecuación total de la electrólisis
b) Se hace circular por la célula una corriente de 8,50 A durante una hora y 15 minutos. Antes de la electrólisis, la célula tiene 435 mL de $Mn(NO_3)2$ 0,893 M.
    1. ¿Cuál es la concentración de Mn^{2+} después de la electrólisis?
    2. ¿Cuál es el pH de la disolución, despreciando la concentración inicial de H^+?
    3. ¿Cuál es el volumen de oxígeno desprendido a 735 mm Hg y 25 °C?. Suponer un rendimiento del 100% y que no hay cambio de volumen durante la electrólisis.

Datos: 1 mol e^- = 96500 C; P.at. (Mn) = 54,94
(Sept 2003)

Problema 9.8: Para la pila $Pt_{(s)} \mid Cr^{2+}(5{,}5\cdot10^{-3}M), Cr^{3+}(2{,}5\cdot10^{-3}M) \mid\mid Sn^{4+}(1{,}0\cdot10^{-2}M), Sn^{2+}(5{,}0\cdot10^{-3}M) \mid Pt_{(s)}$:

a) Describir los procesos anódico y catódico, escribiendo la reacción química global que tiene lugar.
b) Calcular la constante de equilibrio, a 25°C, de la reacción.
c) Determinar la diferencia de potencial (en V) y la variación de energía libre de Gibbs (en kJ/mol Sn^{4+}): (i) cuando empieza a funcionar la pila y (ii) cuando haya pasado una carga de 483 C por el conductor externo. Justificar las variaciones observadas.

Constante de Faraday (F) = 96487 C/mol
Constante de los gases (R) = 8,31 J/mol·K

Variación de energía libre de Gibbs de la reacción, en condiciones estándar, a 25°C: $\Delta G° = -108$ kJ / mol Sn^{4+}.
(Feb 2004)

Problema 9.9: Se forma una pila galvánica con dos electrodos de hidrógeno. Uno de ellos es el *e.s.h*. y el otro está sumergido en una disolución acuosa 0,1 M de ácido acético. Se pide:

a) Potencial de la pila

b) ¿Qué potencial tendrá la pila después de añadir a la disolución de ácido acético 50 mL de KOH 0,1 M.

Datos: K_a (HAc) = $1{,}8 \cdot 10^{-5}$

(Jun 2004)

Problema 9.10: A 25°C la pila Cu / Cu^{2+} (?M) // Cu^{2+} (0,5M) / Cu presenta una fuerza electromotriz de 20 mV. Calcular la molaridad de la disolución de Cu^{2+} desconocida y justificar de qué tipo de pila se trata.

(Feb 2005)

Problema 9.11: La oxidación lenta del Fe^{2+} en agua por el oxígeno del aire sigue la ley de velocidad: $-d[\mathrm{Fe}^{2+}]/dt = k \cdot [\mathrm{Fe}^{2+}]^2 \cdot P_{\mathrm{O}_2}$ k (35°C) =$3{,}7 \cdot 10^{-3}$ L · atm^{-1} · mol^{-1} · h^{-1}

Suponiendo una composición normal e invariable del aire (21% v/v en O_2) y que la *P* atmosférica es siempre 1 atm, determine (a 35°C):

a) Vida media, en días, de una disolución 0,1 M de Fe^{2+} expuesta al aire

b) Potencial de reducción Fe^{3+}/Fe^{2+} en V, de la disolución al mes de haber sido preparada

Datos: E° (V) Fe^{3+}/Fe^{2+} = 0,771

(Jun 2005)

Problema 9.12: Se desea medir el K_{ps} del AgI, en el laboratorio. Para ello se construye una pila con dos electrodos de plata. Uno de los electrodos de plata se sumerge en una disolución que contiene 3,398 g de $AgNO_3$ en 200 mL de agua destilada. El otro electrodo se sumerge en una solución que se preparó mezclando 15 mL de KI 0,1 M, 10mL de $AgNO_3$ 0,1 M y 310 mL de agua destilada (suponga volúmenes aditivos). Ambas disoluciones se conectan a través de un puente salino, y la diferencia de potencial que se mide en esas condiciones es 0,415 V. Se pide:

c) a) Dibujar el esquema de la pila indicando ánodo, cátodo, reacciones que tienen lugar y sentido de circulación de la corriente. Indicar la notación de la pila.

d) b) Calcular el producto de solubilidad del AgI.

DATOS: Peso Molecular del $AgNO_3$ 170 g/mol

(Jun 2005)

Problema 9.13: Se construye una pila electroquímica a 25°C con un electrodo de plomo sumergido en una disolución 0,10 M de Pb^{2+} y un electrodo de hierro inmerso en una disolución de Fe^{2+} 0,10 M. Ambas disoluciones están unidas por un puente salino. Se pide:

a) Dibujar el esquema de la pila e indicar qué electrodo es el ánodo y cuál es el cátodo.

b) Escribir la notación de la pila y la reacción que tiene lugar en ella.

c) Calcular la constante de equilibrio y la variación de energía libre en las condiciones de la pila.

d) Calcular el potencial de la pila y la masa (en g) de metal depositada en el cátodo una vez que, como consecuencia del funcionamiento de la pila, hayan pasado 3680 C por el conducto externo.
e) Sabiendo que, si a la disolución que contiene Pb^{2+} 0,10 M en una pila como la inicial, se añade sulfato sódico hasta concentración 0,10 M, el potencial de la pila resultante es 0,23 V, calcular el producto de solubilidad del sulfato de plomo (II).

E° (Pb^{2+}/Pb) = - 0,125 V; E° (Fe^{2+}/Fe) = - 0,440 V; 1 F = 96487 C; Pesos atómicos (g/mol): Fe (55,8) y Pb (207,2)
(Feb 2006)

Problema 9.14: Una cantidad de 0,225 g de un ácido débil HA se disuelven en agua hasta 250 mL. Con esta disolución y un electrodo de platino en H_2 (g) a 1 atm se forma un semielemento de la pila. El otro se construye con un alambre de cobre introducido en una solución 0,1 M de $CuSO_4$. Ambos se unen mediante un puente salino.

a) Escribir la notación de la pila e indicar cuál es el ánodo y cuál el cátodo.
b) Escribir las semirracciones y la reacción global que tienen lugar.
c) Calcular la fem de la pila.
d) Calcular la constante de equilibrio de la reacción redox.

Datos: PM (HA) = 90 g/mol; K_a (HA) = $2,5 \cdot 10^{-6}$; E° (Cu^{2+}/Cu) = 0,337 V
(Jun 2006)

Problema 9.15: Una electrolisis de una disolución acuosa de ácido sulfúrico, se lleva a cabo con una intensidad de corriente de 0,2036 A durante 1462 segundos. El volumen de disolución de ácido sulfúrico, es de 500 mL, la temperatura 22,3°C y la presión atmosférica de 1 atmósfera.

a) Suponiendo que la presión de vapor del agua es cero y que el oxígeno es insoluble en agua, calcular el volumen de oxígeno que se ha producido en el ánodo de la cuba electrolítica, medido en las condiciones dadas anteriormente. Datos: R = 0,082 atm· L /mol. K; F = 96487 C/mol e.
b) Sabiendo que presión de vapor del agua a 22,3°C es 20,2 mmHg y suponiendo que el oxígeno es insoluble en agua, calcular el volumen de oxígeno que se ha producido en el ánodo.

(Sept 2006)

Problema 9.16: Se construye una pila electroquímica con un electrodo de Cu^0 sumergido en 100,0 mL de una disolución 0,50 M de iones Cu^{2+} y un electrodo de Cr^0 sumergido en 100,0 mL de una disolución 0,30 M de iones Cr^{2+}. Ambas soluciones están unidas por un puente salino.

a) Escribir las semirreacciones redox indicando cuál corresponde al cátodo y cuál al ánodo. Escribir la notación de la pila y la reacción global que tiene lugar en ella
b) Calcular la constante de equilibrio de la reacción y la energía libre de la pila
c) La pila construida se utiliza para llevar a cabo la electrólisis de 500 mL de una disolución 0,10 M de NiI_2, haciendo circular por ésta una corriente de 6,44 A durante 20 minutos. Calcular el potencial de la pila, y la cantidad de níquel depositado y de I_2 formado, así como la concentración final de la disolución de NiI_2, después de efectuar dicha electrólisis.

Datos: F = 96487 C/mol e^-;P.at. (Ni) = 58,64 g/mol, P.at. (I) = 126,9 g/mol; E° (Cu^{2+}/Cu^0) = 0,34 V, E° (Cr^{2+}/Cr^0) = – 0,90 V, E° (Ni^{2+}/Ni^0) = – 0,257 V, E° = (I_2/I^-) = 0,535 V.
(Feb 2007)

Problema 9.17: Una batería de coche (acumulador de plomo) presenta las siguientes reacciones:

$$SO_4Pb\ (s) + 2e \rightarrow Pb(s) + SO_4^{2-}\ (ac) + \quad E° = -0,356\ V$$

$$PbO_2(s) + SO_4^{2-}\ (ac) + 4H^+(ac) + 2e \rightarrow SO_4Pb(s) + 2\ H_2O(l) \quad E° = 1,685\ V$$

a) Calcular la reacción global de la pila y su potencial estándar.
b) ¿Cuántos elementos hay que poner en serie para dar los 12 V que utilizan las baterías de los coches?.
c) Sabiendo que el ánodo tiene 4000 g de Pb, calcular la carga acumulada total de la batería en C.
d) Si el consumo de la batería es de 1A, ¿cuántas horas durará la batería?
e) ¿Cuál será la energía libre de Gibbs de la batería en kJ?
f) Calcular la constante de equilibrio de la reacción.

Datos: F = 96500 C, peso atómico del plomo = 207 g/mol, R = 8,31 J/ mol·K, Temperatura = 25°C
(Jun 2007)

Problema 9.18: Se construye una pila con un electrodo de hidrógeno, operando con una concentración de protones 0,1 M y una presión de hidrógeno 1 atm, y un electrodo de platino sumergido en una disolución ácida que es 0,1 M en permanganato potásico y 0,1 M en cloruro de manganeso (II). La diferencia de potencial que suministra la pila es 1,35 V. Se pide:

a) Notación de la pila y procesos anódico y catódico
b) pH de la disolución de permanganato y cloruro de manganeso (II)

Dato: $E°_{MnO4^-/Mn^{2+}} = 1,51\ V$
(Sept 2007)

Problema 9.19: Se construye una pila con un electrodo de Sn (s) sumergido en una disolución 0,005 M de Sn^{2+} y otro electrodo de Pb (s) sumergido en una disolución 2,000 M de Pb^{2+}, estableciendo entre ellos una unión eléctrica y una unión líquida con un puente salino.

a) Determinar el ánodo y el cátodo de la pila, describiendo las semirreacciones y la reacción global.
b) Calcular el potencial de la pila en condiciones estándar y en las condiciones indicadas.
c) Calcular la energía libre de la pila, en kJ/mol.
d) Determinar las concentraciones de todos los iones cuando se alcanza el equilibrio.

Datos: $E^o[Sn^{2+}/Sn(s)] = -0,138$ v; $E^o[Pb^{2+}/Pb(s)] = -0,128$ v; $F = 96485 C \cdot mol^{-1}$.
(Feb 2008)

Problema 9.20: Se prepara una pila galvánica conectando un electrodo de plomo a un electrodo de hidrógeno. El electrodo de plomo está sumergido en una disolución A formada con 5,85 g de cloruro sódico y 66,30 g de nitrato de plomo (II) disueltos en un litro de agua. El electrodo de hidrógeno, en el que se introduce hidrógeno a la presión de 2 atm, está sumergido en una disolución B de ácido acético 0,01 M. Ambas disoluciones están conectadas mediante un puente salino. Se pide:

a) Una vez alcanzado el equilibrio en la disolución A, concentraciones de Pb^{2+} y Cl^-.
b) pH de la disolución B
c) Notación de la pila y procesos anódico y catódico
d) F.e.m de la pila

Datos: Pesos moleculares (g/mol) del cloruro sódico y del nitrato de plomo (II), 58,5 y 331,2 respectivamente; $K_{ps}(PbCl_2) = 2 \cdot 10^{-5}$; $K_a(HAc) = 1,8 \cdot 10^{-5}$; $E^o(Pb^{2+}/Pb(s)) = -0,126$ V
(Jun 2008)

Problema 9.21: Se construye una pila electroquímica formada por un electrodo de plomo sumergido en una disolución que contiene 0,01 moles de $PbSO_4$ en 100 mL de agua y por un electrodo de cromo introducido en 100 mL de una disolución 0,01 M de ión Cr^{2+}.

a) Escribir las semirreacciones redox, indicando cual corresponde al cátodo y cual al ánodo. Escribir la notación de la pila, la reacción global que tiene lugar y el potencial de la pila.
b) Calcular la constante de equilibrio de la reacción redox.
c) En el caso que la pila funcionase hasta el momento en que se disuelve todo el $PbSO_4$, calcular: 1) la carga total circulada y 2) el potencial de la pila en estas condiciones finales.

Datos: K_{ps} ($PbSO_4$)= $1,7x10^{-8}$, F= 96485, $E^0(Cr^{2+}/C^0)$=-0,90 V, $E^0(Pb^{2+}/Pb^0)$=-0,125 V
(Sept 2008)

Problema 9.22: Se construye una pila electroquímica a 25°C con un electrodo de Fe sumergido en una disolución 0,3M de Fe^{2+} y un electrodo de Cu inmerso en una disolución de Cu^{2+} 0,1M, ambas disoluciones unidas por un puente salino.

a) Escribir la notación de la pila y la reacción que tiene lugar en ella.
b) Calcular la constante de equilibrio de la reacción.
c) Determinar cuántas pilas de esta clase es necesario conectar en serie para llevar a cabo la electrolisis de 100 mL de una disolución 0,1M de HCl. (supóngase que los gases desprendidos están a p=1 atm).
d) Calcular la concentración final de la disolución de HCl que resulta después de hacer pasar por la célula electrolítica 1,34 A durante 6 minutos.

Datos: F=96485 C/mol e^-, $E^0(Cl_2/Cl^-)$ = 1,36 V; $E^0(Cu^{2+}/Cu^0)$ = 0,34 V; $E^0(Fe^{2+}/Fe^0)$= –0,44 V
(Feb 2009)

Problema 9.23: Se forma una pila con dos electrodos de platino sumergidos, uno en una disolución 0,10 M de Fe^{3+} y el otro en una disolución 0,20 M de Sn^{2+}. El volumen de las dos disoluciones es de un litro. Se pide:

a) Concentraciones de todos los iones después que han circulado por la pila 0,05 Faradays.
b) La f.e.m. de la pila en ese instante

Datos: ε° (Sn^{4+}/Sn^{2+}) = 0,15 V; ε° (Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0,77 V
(Jun 2009)

Problema 9.24: El potencial normal del sistema Fe^{+3} + 1e ⇆ Fe^{+2} vale 0,77 V y el del sistema Ag^{+1} +1e ⇆ Ag vale 0,80V. Calcular:

a) La constante de equilibrio del sistema Fe^{+3} + Ag ⇆ Fe^{+2} + Ag^{+1}.
b) Si se agita una solución de sulfato férrico 0,05M con exceso de plata metálica, calcular la composición resultante en el equilibrio.

(Sept 2009)

Problema 9.25: Se construye una pila electroquímica con un electrodo de Zn sumergido en 100 mL de una disolución 2,0 M de Zn^{2+} y un electrodo de Ni sumergido en 100 mL de una disolución 0,5 M de Ni^{2+}, estando ambas disoluciones unidas por un puente salino.

a) Escribir las semirreacciones redox, indicando cual corresponde al cátodo y cual al ánodo, y la notación de la pila.
b) Calcular la variación de energía libre de la pila.

c) Calcular el potencial de la pila después de que ésta haya funcionado, produciendo una intensidad de 12,865 A durante 10 minutos.
d) Determinar el número de pilas que es necesario utilizar para llevar a cabo la electrólisis del cloruro sódico fundido según la reacción $NaCl \leftrightarrows Na + ½ Cl_2$. Supónganse que las actividades de productos y reactivos en esta electrólisis son la unidad.
e) Sabiendo que si se añade carbonato sódico hasta una concentración total 0,50 M, a la disolución que contiene iones Ni^{2+} en la pila inicial, el potencial de la pila resultante es 0,41 V, calcular el producto de solubilidad del carbonato de níquel(II).

$E^0 (Zn^{2+}/Zn) = - 0,77$ V; $E^0 (Ni^{2+}/Ni) = - 0,25$ V; $E^0 (Cl_2/Cl^-) = 1,36$ V; $E^0 (Na^+/Na) = - 2,71$ V; 1F = 96487 C.
(Feb 2010)

Problema 9.26: Se construye una pila electroquímica a 25 ºC con un electrodo de Cd^0 sumergido en 100,0 mL de una disolución 0,10 M de iones Cd^{2+} y un electrodo de Cr^0 inmerso en 100,0 mL de una disolución 0,10 M de iones Cr^{2+}. Ambas soluciones están unidas por un puente salino. Se pide:

a) Dibujar el esquema de la pila e indicar qué electrodo es el ánodo y cuál es el cátodo.
b) Escribir la notación de la pila y la reacción global que tiene lugar en ella.
c) Calcular la constante de equilibrio de la reacción y la energía libre de la pila.
d) Calcular el potencial de la pila y la masa (en g) de metal depositada en el cátodo una vez que como consecuencia del funcionamiento de la pila, hayan circulado 290 C por el conductor externo.

Datos: F = 96487 C/mol e^- ; P.at. (Cd) = 112,4 g/mol, P.at. (Cr) = 54,9 g/mol;
Eº $(Cd^{2+}/Cd^0) = -0,40$ V; Eº $(Cr^{2+}/Cr^0) = – 0,90$ V.
(Jun 2010)

Cuestiones

Cuestión 1: Escribir las reacciones ajustadas (indicando de qué tipo son) que justifican los fenómenos:

a) Al añadir gotas de ácido nítrico concentrado sobre una moneda de cobre, se desprenden burbujas, se deterioran las figuras de la moneda, y se forma una disolución, inicialmente verdosa y luego azulada.

b) Al electrolizar una disolución acuosa de sulfato sódico diluido, se obtienen dos gases. (Feb 2001)

Cuestión 2: Contestar *razonadamente* a la siguiente pregunta: ¿Por qué un densímetro nos indica el estado de una batería de automóvil? (Jun 2001)

Cuestión 3: Razonar si son ciertas o no las siguientes proposiciones:

a) En la pila galvánica Zn (s) ½ Zn^{2+} (0,050 M) ½½ Cu^{2+} (0,50 M) ½Cu (s), sabiendo que el potencial estándar es 1,10 V, la fuerza electromotriz tiene un valor de1,13 V. (Sept 2003)

b) Se puede preparar una pila galvánica con dos electrodos de plata sumergidos (cada uno de ellos) en distintas disoluciones de nitrato plata. (Feb 2004)

c) La electrolisis de una disolución acuosa de cloruro sódico produce Na y Cl_2.(Sept 2005)

Problema 9.1:

a) Cátodo Ag^+/Ag y Ánodo NO_3^-/NH_4^+
Pt (s) / NH_4^+ (0,1M) / NO_3^- (0,1M) / / Ag^+ (0,01 M) / Ag (s)
$NH_4^+ + 8\ Ag^+ + 3\ H_2O \rightarrow NO_3^- + 8\ Ag + 10\ H^+$

b) Dibujo pila

c) $K = 3{,}2 \cdot 10^{-10}$ y $\Delta G = -146{,}7$ kJ/mol

d) pH > 2,6

Problema 9.2:

a) Pt (s) / Cr^{3+}, Cr^{2+} // Sn^{4+}, Sn^{2+} / Pt (s)
$Sn^{4+} + 2\ Cr^{2+} \rightarrow Sn^{2+} + 2\ Cr^{3+}$

b) $K = 9{,}6 \cdot 1018$
$\Delta G° = -108$ kJ/mol

c) E = 0,59 v

d) Al circular 482,44 C habrán pasado $5 \cdot 10^{-3}$ moles de e, con lo que habrán desaparecido $2{,}5 \cdot 10^{-3}$M de Sn^{4+} y formado $2{,}5 \cdot 10^{-3}$ M de Sn^{2+} en el cátodo, mientras que en el ánodo desaparecen $5 \cdot 10^{-3}$M de Cr^{2+} y se forma esa misma cantidad de Cr^{3+}. Con ello el potencial resultante es 0,49 v.

Problema 9.3:

$K_{PS} = [Ag^+]\ [Cl^-]$

Para determinar la concentración de Ag^+ proponemos que el electrodo de Ag actúa como cátodo. Esto es,

$$E_{pila} = 0{,}53V = E_+ - E_- = E_{Ag+/Ag} - E^0_{Ni2+/Ni}$$

$$E_{Ag+/Ag} = 0{,}53 - 0{,}25 = 0{,}28V$$

$Ag^+ + 1\ e \rightarrow Ag$

$E_{Ag+/Ag} = 0{,}28V = E^0_{Ag+/Ag} - 0{,}0592 \log (1 / [Ag^+]) \rightarrow$ **$[Ag^+] = 1{,}6\ 10^{-9}$ M**

$K_{PS} = [Ag^+]\ [Cl^-] = 1{,}6\ 10^{-9} \cdot 0{,}1 = 1{,}6\ 10^{-10}$

Problema 9.4:

a) $Na^+ + e^- \rightarrow Na \qquad E^0\ Na^+/Na = -2{,}71$
$Cl^- - e^- \rightarrow ½\ Cl_2 \quad - E^0\ Cl_2/Cl^- = -1{,}36$

$Na^+ + Cl^- \rightarrow Na + ½\ Cl_2 \quad E^0_{cel} = -2{,}71 - 1{,}36 = -4{,}07$ V

b) $2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^- \quad E^0\ H_2O/H_2 = -0{,}828$
$2Cl^- - 2e^- \rightarrow Cl_2 \qquad - E^0\ Cl_2/Cl^- = -1{,}36$

$2H_2O + 2Cl^- \rightarrow H_2 + 2OH^- + Cl_2$

$E_{cel} = E^0_{cel} - (0{,}0592/2) \log (P_{Cl_2}\ P_{H_2}\ [OH^-]^2 / [Cl^-]^2) = -0{,}828 - 1{,}36 - 0{,}0592 \log ([10^{-7}]^2 / 3^2) = -1{,}747$ V.

El apartado b) puede resolverse también a partir de la semirreacción H^+ / H_2:

$H^+ + e^- \rightarrow \frac{1}{2} H_2 \qquad E^0 H^+/H_2 = 0$

$Cl^- - e^- \rightarrow \frac{1}{2} Cl_2 \qquad - E^0 Cl_2/Cl^- = -1,36$

$H^+ + Cl^- \rightarrow \frac{1}{2} H_2 + \frac{1}{2} Cl_2$

$E_{cel} = E^0_{cel} - 0,0592 \log (1 / [Cl^-] [H^+]) = 0 - 1,36 - 0,0592 \log (1 / [10^{-7}]^2 \cdot 3^2) = -1,745$ V

Problema 9.5:

a) $2 Ni(OH)_3 (s) + Cd (s) \rightarrow 2 Ni(OH)_2 (s) + Cd(OH)_2 (s)$
El cátodo es el electrodo $Ni(OH)_3 / Ni(OH)_2$
Es espontáneo así, en condiciones estándar, porque E° pila = 0,49 - (-0,81) = 1,30 v

b) La electrólisis $2 Cl^- + Mg^{2+} \rightarrow Mg + Cl_2$ necesita un voltaje de, al menos (sin considerar por ejemplo sobretensiones) 3,74 v, dado que E° = -2,38 - 1,36 = -3,74 v (no espontáneo).
Este voltaje se alcanzará con **tres pilas níquel-cadmio** en serie, dado que se consigue una diferencia de potencial de 3 X 1,30 = 3,90 v (superior a los 3,74 v necesarios).

c) Se pueden producir **0,54 g Mg**, dado que:

$$\frac{0,10 C \cdot s^{-1} \cdot 12 \cdot 3600 s}{96500 C \cdot eq^{-1}} \cdot \frac{24,3}{2} g \cdot eq^{-1} = 0,54 g$$

d) La concentración de OH^- en los dos semi-sistemas es la misma, con lo que se llega a:
$E_{pila} = E_{pila}^0 - (0,059 / 2) \cdot \log Q = E_{pila}^0 - (0,059 /2) \cdot \log ([\cancel{OH}]^2 / [\cancel{OH}]^2) = E_{pila}^0$ **= constante**

Problema 9.6:

a) Ecuación de la pila: $Zn (s) + Cl_2 (g) \rightarrow Zn^{2+} (ac) + 2 Cl^-$

b) $\Delta H^0 = 2 \cdot (-167,2) - 153,9 = - 488$ kJ
$\Delta S^0 = 2 \cdot 56,5 - 112,1 - 222,9 - 41,6 = - 263,6$ J / K
$\Delta G^0 = - 488,3 \cdot 10^3 - 298 \cdot (-263,6) = - 409,7$ kJ
$\Delta G = \Delta G^0 + RTLnQ; \qquad Q = 0,04 \cdot (5 \cdot 10^{-3})^2 / 1 = 1,0 \cdot 10^{-6}$
$\Delta G = - 4,097 \cdot 10^5 + 8,3 \cdot 298 \cdot Ln\ 1,0 \cdot 10^{-6} = - 4,438 \cdot 10^5$ J

c) $\Delta G^0 = -nF\Delta E^0 \Rightarrow \Delta E^0 = - (-4,097 \cdot 10^5) / (2 \cdot 96485) = 2,12$ V
$\Delta G = -nF\Delta E \Rightarrow \Delta E = - (-4,438 \cdot 10^5) / (2 \cdot 96485) = 2,30$ V

Problema 9.7:

a) Ánodo: $2H_2O \rightarrow O_2(g) + 4H^+(aq) + 4e^-$
Cátodo: $Mn^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Mn(s)$
Total: $2H_2O + 2Mn^{2+}(aq) \rightarrow O_2(g) + 4H^+(aq) + 2 Mn(s)$

b)

1. $C = 8,50 \cdot 4500 = 38250$ C

Se depositan:

$$\frac{38250C \cdot 1mol(Mn(s)) \cdot 54{,}94g}{2 \cdot 96500C \cdot 1mol(Mn(s))} = 10{,}89g(Mn(s))$$

$m_i = 0{,}893 \cdot 0{,}435 \cdot 54{,}94 = 21{,}34$ g Mn^{2+} iniciales

Por tanto al final del proceso: 10,45 g Mn^{2+}

$$Mf = \frac{21{,}34 - 10{,}89}{54{,}94 \cdot 0{,}435} = 0{,}44M$$

2. Según la reacción de reducción 1 mol de e^- producen 1 mol de H^+, por tanto:

$$38250C \cdot \frac{1mol(H^+)}{96500C} = 0{,}396 \text{ moles de } H^+ \text{ generados}$$

$$M = \frac{0{,}396}{0{,}435} = 0{,}911M \rightarrow \text{pH} = -\log(0{,}911) = 0{,}04$$

3. Según la reacción de oxidación, 4 moles de e^- producen 1 mol de O_2, por tanto:

$$38250C \cdot \frac{1mol(O_2)}{4 \cdot 96500C} = 0{,}099 \text{ moles de } O_2 \text{ generados}$$

$$pV = nRT \rightarrow V = \frac{0{,}099 \cdot 0{,}082 \cdot 298}{735/760} = 2{,}50L$$

Problema 9.8:

a) Ánodo: $Cr^{2+} \rightarrow Cr^{3+} + e$

Cátodo: $Sn^{4+} + 2e \rightarrow Sn^{2+}$

Reacción: **$2\,Cr^{2+} + Sn^{4+} \rightarrow 2\,Cr^{3+} + Sn^{2+}$**

b) Dado que $\Delta G° = -R \cdot T \cdot \ln K$, se obtiene:
$-108 \cdot 10^3 = -8{,}31 \cdot 298 \cdot \ln K$, de donde **$K = 9 \cdot 10^{18}$**

c) Se sabe que $\Delta G = \Delta G° + R \cdot T \cdot \ln Q$
Cuando empieza a funcionar la pila, Q tiene un valor de:

$$Q = \frac{[Cr^{3+}]^2 \cdot [Sn^{2+}]}{[Cr^{2+}]^2 \cdot [Sn^{4+}]} = \frac{(2{,}5 \cdot 10^{-3})^2 \cdot (5{,}0 \cdot 10^{-3})}{(5{,}5 \cdot 10^{-3})^2 \cdot (1{,}0 \cdot 10^{-2})} = 0{,}103$$

Por lo tanto,

ΔG = $-108 \cdot 10^3 + 8{,}31 \cdot 298 \cdot \ln 0{,}103$ **= -113,6 kJ / mol Sn^{4+}**

En ese momento, dado que $\Delta G = -n \cdot F \cdot E_{pila}$, se tiene:

E_{pila} = $(-113{,}6 \cdot 10^3) / (-2 \cdot 96487)$ = **0,59 V**

El hecho de obtenerse un potencial positivo nos asegura, además, que la pila, tal y como está propuesta desde un principio, con la notación que da el enunciado, funciona como pila galvánica.

Un resultado equivalente se puede obtener si se calcula E° de la expresión $\Delta G° = -n \cdot F \cdot E°_{pila}$ y luego se aplica la ecuación de Nernst ($E_{pila} = E°_{pila} - (0,059/2) \cdot \log Q$). Así, se obtiene $E°_{pila} = 0,56$ V (dato que no pide el problema) y $E_{pila} = 0,59$ V (que coincide, obviamente, con lo obtenido con el procedimiento anterior).

Al circular 483 C habrán pasado 483 / 96487 = $5,0 \cdot 10^{-3}$ mol e. Según la estequiometría de la reacción (ver apartado a),

- habrán desaparecido en el cátodo $2,5 \cdot 10^{-3}$ mol Sn^{4+},
- se habrán formado en el cátodo $2,5 \cdot 10^{-3}$ mol Sn^{2+},
- habrán desaparecido en el ánodo $5,0 \cdot 10^{-3}$ mol Cr^{2+},
- y se habrán formado en el ánodo $5,0 \cdot 10^{-3}$ mol Cr^{3+}.

De esta forma, el nuevo valor de Q es 225, por lo que:

ΔG = $\Delta G° + R \cdot T \cdot \ln Q = -108 \cdot 10^3 + 8,31 \cdot 298 \cdot \ln 225 = -94588$ J / mol = **-94,6 kJ /mol Sn^{4+}**

Igual que antes, ahora se tiene:

E_{pila} = $(-94,6 \cdot 10^3) / (-2 \cdot 96487)$ = **0,49 V**

Justificación: al ir funcionando la pila galvánica, el proceso se va haciendo menos espontáneo (se hace menos negativo ΔG y disminuye la diferencia de potencial). Lo haría así hasta alcanzar la situación de equilibrio ($\Delta G = E_{pila} = 0$).

Problema 9.9:

Se trata de una pila de concentración.

a) La $[H^+]$ para uno de los electrodos es igual a 1 M, y para el otro habrá que calcularla:

$$HAc \rightleftharpoons H^+ + Ac^-$$

$$1,8.10^{-5} = \frac{x^2}{C_O - x} = \frac{x^2}{0,1} \qquad x^2 = \left[H^+\right] = 1,34.10^{-3} M$$

$$H_2 - 2\,e^- \longrightarrow 2\,H^+ \qquad E° = 0$$

$$2\,H^+ - 2\,e^- \longrightarrow H_2 \qquad E° = 0$$

$$2\,H^+_{1\,M} \longrightarrow 2\,H^+_{1,34 \cdot 10^{-3}}$$

$\Delta E = 0 - 0,059/2 \log(1,34 \cdot 10^{-3})^2$ = **0,17 v**

b) Se neutraliza parte del ácido por lo que hay que volver a calcular la $[H^+]$

$$HAc + KOH \rightleftharpoons KAc + H_2O$$

Moles in.	10^{-2}	$5 \cdot 10^{-3}$	
Moles fin.	$5 \cdot 10^{-3}$	0	$5 \cdot 10^{-3}$

$[H^+] = 1,8 \cdot 10^{-5}$

$\Delta E = 0 - 0,059/2 \log(1,8 \cdot 10^{-5})^2$ = **0,28 v**

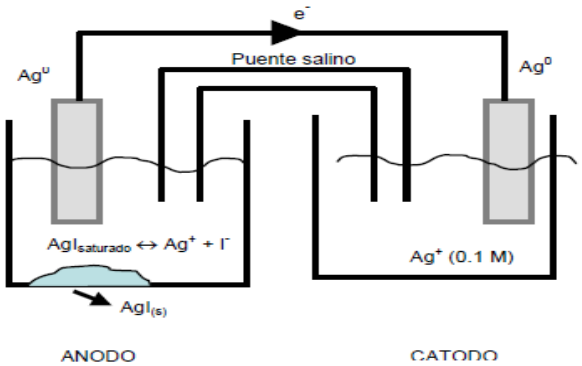
Problema 9.10:

Se trata de una pila de concentración

La reacción es:

$$Cu\ (s) \rightarrow Cu^{2+}\ (?M) + 2\ e$$
$$Cu^{2+}\ (0{,}5\ M) + 2\ e \rightarrow Cu\ (s)$$
$$Cu\ (s) + Cu^{2+}\ (0{,}5\ M) \rightarrow Cu^{2+}\ (?\ M) + Cu\ (s)$$

$20 \cdot 10^{-3} = 0{,}0 - (0{,}059 / 2)\ \log ([Cu^{2+}\ (?\ M)] / 0{,}5\ )$; **$[Cu^{2+}\ (?\ M)] = 0{,}1M$**



Problema 9.11:

a) $1/[Fe^{2+}] = 1/[Fe^{2+}]_o + k \cdot P_{O_2} \cdot t \quad \Rightarrow \quad t_{1/2} = 1/(k \cdot P($

y como $P_{O_2} = 0{,}21\ atm$

$t_{1/2} = 1/(3{,}7 \cdot 10^{-3} \cdot 0{,}21 \cdot 0{,}1) = 12870\ horas =$ **536,25 días**

b) $1/[Fe^{2+}] = 1/0{,}1 + 3{,}7 \cdot 10^{-3} \cdot 0{,}21 \cdot 30 \cdot 24 \Rightarrow [Fe^{2+}] = 0{,}095\ M$

$E = E° - 0{,}059 \log ([Fe^{2+}]/[Fe^{3+}]) = 0{,}771 - 0{,}059 \log (0{,}095/0{,}005) =$ **0,695 V**

Problema 9.12:

a) Notación: Ag^0 / Ag^+ (saturado) // Ag^+ (0,1 M)/ Ag^0

Reacción global:

Anodo $Ag^0 \leftrightarrows Ag^+ + e^-$

Cánodo $Ag^+ + e^- \leftrightarrows Ag^0$

Global Ag^+(cátodo) $\leftrightarrows$ Ag^+(ánodo)

b) Al ser una pila de concentración, se cumplirá:

$\Delta E = -\ 0{,}059 \log ([Ag^+]_{ánodo}/[Ag^+]_{cátodo})$

Sustituyendo: $\log [Ag^+]_{ánodo} = \log 0{,}100 - (0{,}415/0{,}059) = -\ 8{,}034$;

$[Ag^+]_{ánodo} = 9{,}25 \cdot 10^{-9}$

Exceso de I- = 0,0015 M

Como K_{ps} (AgI)= $[Ag^+]\ [I^-] = 9{,}25 \cdot 10^{-9}\ (0{,}0015 + 9{,}25 \cdot 10^{-9}) = 1{,}38 \cdot 10^{-11}$

Problema 9.13:

a) **Cátodo:** **$Pb^{2+} + 2e^- \rightarrow Pb$**

Ánodo: **$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^-$**

b) $Pb^{2+} + Fe \rightarrow Pb + Fe^{2+}$

$Fe/\ Fe^{2+}\ (0{,}1M)\ //\ Pb^{2+}\ (0{,}1M)\ /\ Pb$

c) E^0 pila= -0,125-(-0,44) = 0,315 V, **$K = 4{,}76 \times 10^{10}$**.

$E = 0{,}315 - (0{,}059 / 2) \cdot \log (0{,}1 / 0{,}1\ ) = 0{,}315$ V $\quad \Delta G = -2 \cdot 96487 \cdot 0{,}315 =$ **$-60{,}78\ kJ \cdot mol^{-1}$**

d) 3680 / 96487= 0,038 mol de e^-
Pb depositado: (0,038 / 2) mol x 207,2 mol/g = **3,94 g**
$[Fe^{2+}]_{final}$ = 0,119 M, $[Pb^{2+}]_{final}$ = 0,081M
E = 0,315 - (0,059 / 2) · log (0,119 / 0,081) **= 0,310 V**

e) 0,23 = 0,315 – (0,059 / 2) · log (0,10 / [X])
[X] =$[Pb^{2+}]$ = $1,3 \cdot 10^{-4}$ M
$K_s = [1,3 \cdot 10^{-4}]^2$ = **$1,7 \cdot 10^{-8}$**

Problema 9.14:

a) $Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$
E (Cu^{2+}/Cu) = E° (Cu^{2+}/Cu) – (0,059 / n) log (1 / $[Cu^{2+}]$)
E (Cu^{2+}/Cu) = 0,337 – (0,059 / 2) log (1 / 0,1) = 0,307 V

$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$
E (H^+/H_2) = E° (H^+/H_2) – (0,059 / 2) log (P_{H2} / $[H^+]^2$)

Cálculo de $[H^+]$:

	HA	⇆	A^-	+	H^+
$[\ ]_{eq}$	0,01-x		x		x

K_a = = $2,5 \cdot 10^{-6} = x^2 / (0,01 – x) = x^2 / 0,01$; x = $[H^+]$ = $1,58 \cdot 10^{-4}$ M
E (H^+/H_2) = 0 – (0,059 / 2) log (1 / $(1,58 \cdot 10^{-4})^2$) = - 0,224 V

Notación de la pila: Ánodo // Cátodo: Pt(s) / H_2 (g, 1 atm) / H^+ ($1,58 \cdot 10^{-4}$ M) // Cu^{2+} (0,1 M) / Cu (s)

b) $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$
$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$
Global: H_2 (g) + $Cu^{2+} \rightarrow 2H^+$ + Cu (s)

c) fem = 0,307 + 0,224 = 0,531 V

d) E^0_{pila} = (0,059 / 2) log K ; 0,337 = (0,059 / 2) log K; K = $2,6 \cdot 10^{11}$

Problema 9.15:

a) Reacción: $2H_2O \leftrightarrows O_2 + 4H^+ + 4e$
Q = 0,2036 A·1462 s =297,7 C
297,7 C / (96487 C/ 1mol e)= $3,085 \cdot 10^{-3}$ moles e
$3,085 \cdot 10^{-3}$ moles e / (4moles e / 1 mol O_2) = $7,713 \cdot 10^{-4}$ moles de O_2
T = 22,3 + 273,15 = 295,45 K
V = nRT / P = $7,713 \cdot 10^{-4} \cdot 0,082 \cdot 295,45 / 1$ = 0,01868 L = 18,68 mL

b) Pv_{H2O} = 20,2 / 760 = 0,0266atm;

$P_{O2} = P - Pv_{H2O} = 1 - 0,0266 = 0,9734$

$V = nRT/ P = 7,713 \cdot 10^{-4} \cdot 0,082 \cdot 295,45 / 0,9734 = 0,01919 = 19,19$ mL

Problema 9.16:

a) Anodo: $Cr^0 \rightarrow Cr^{2+} + 2e^-$

Cátodo: $Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu^0$

$Cr^0 + Cu^{2+} \rightarrow Cr^{2+} + Cu^0$

Notación: Cr^0/ Cr^{2+} (0,3M) // Cu^{2+} (0,5M)/ Cu^0

b) $E^0_{pila} = 0,34 - (-0,90) = 1,24$ V

$K = 10^{nE°/0,059} = 10^{2 \cdot 1,24/0,059} = 1,08 \cdot 10^{42}$

$E_{pila} = [0,34 - (-0,90)] - (0,059/2) \log ([Cr^{2+}]/[Cu^{2+}]) = 1,24 - (0,059/2) \log ([0,3]/[0,5]) = 1,246$ V

$\Delta G = -nFE = -2 \cdot 96487 \cdot 1,246 = -240,45$ kJ/mol

c) $6,44 \text{ A} \cdot 1200 \text{ s} = 7728$ C $7728 / 96487 = 0,080$ mol e^-

(1 mol Cu^{2+}/ 2mol e^-) · 0,080 mol e = 0,040 mol Cu^{2+}

Moles de Cu^{2+} consumidos = 0,040

Moles de Cr^{2+} producidos = 0,040

Iniciales: 0,50 M · 0,10 L = 0,050 moles Cu^{2+} ; 0,30 M · 0,10 L = 0,030 moles Cr^{2+}

Finales: 0,05 – 0,04 = 0,010 moles Cu^{2+} ; 0,030 + 0,040 = 0,070 moles Cr^{2+}

$[Cu^{2+}] = 0,010$ moles / 0,10 L = 0,10 M, $[Cr^{2+}] = 0,070$ moles / 0,10 L = 0,70 M

$E_{pila} = 1,24 - (0,059/2) \log ([0,70] / [0,10]) = 1,215$ V

Ni depositado: (1 mol Ni^{2+}/ 2 moles e^-) · 0,080 mol e^- · 58,6 g/mol = 2,347 g

I_2 formado: (1 mol I_2 / 2 moles e^-) · 0,080 mol e^- · 2 · 126,9 g/mol = 10,152 g.

Concentración Final = (moles iniciales Ni^{2+} – moles Ni^0 depositado) / V = (0,50 L · 0,10 M – 0,080 / 2) / 0,50 L = 0,020 M

Problema 9.17:

a) Anodo reacción 1 Cátodo reacción 2 Δ Eo = 1,685-(-0,356) = 2,041 V

$PbO_2(s) + 2\ SO_4^{2-}(ac) + 4H^+(ac) + Pb(s) \rightarrow 2SO_4Pb(s) + 2\ H_2O(l)$

b) $6 \cdot 2,041 = 12$ V → 6 elementos en serie

c) 4000 g Pb = 19,32 moles 1 mol Pb <> 2 moles de e- hay 19,32·2 = 38,64 moles de e-

(96500C /1mol de e-)·38,64 moles de e^- = 3728760 C

d) 37287607/3600 = 1035,7 h

e) $\Delta G = -Welect = -nF. \Delta E = -2 \cdot 96500 \cdot 2,041 = -393913$ J = -393,913 kJ

f) $\Delta G = -393,913$ kJ

$\ln K_{equi} = -(\Delta G/ RT) = -(-393913/8,31 \cdot 298) = 159,06$ → Kequi = $1,19 \cdot 10^{69}$

Problema 9.18:

Supongamos que el electrodo de hidrógeno actúa como ánodo, dado el elevado valor del potencial de reducción estándar del otro electrodo. Si es así:

Proceso anódico: $\mathbf{H_2 \rightarrow 2\,H^+ + 2e}$

Proceso catódico: $\mathbf{MnO_4^- + 8\,H^+ + 5e \rightarrow Mn^{2+} + 4\,H_2O}$

$E_{pila} = E_{cátodo} - E_{ánodo} = 1{,}35$ V

$E_{ánodo} = 0 - 0{,}059/2 \log (1 / 0{,}1^2)$

$E_{cátodo} = 1{,}51 - 0{,}059/5 \log (0{,}1 / 0{,}1[H^+]^8)$ ➔ **pH = 2,32**

Nota: Si hubiéramos supuesto que el electrodo de hidrógeno era el cátodo, hubiéramos obtenido como resultado un pH inaceptable, del orden de 30.

Problema 9.19:

a) $Sn^{2+} + 2\,e^- \rightarrow Sn(s) \rightarrow E = -0{,}138 - \frac{0{,}059}{2}\log\frac{1}{0{,}005} = -0{,}206$ v

$Pb^{2+} + 2\,e^- \rightarrow Pb(s) \rightarrow E = -0{,}128 - \frac{0{,}059}{2}\log\frac{1}{2{,}000} = -0{,}119$ v El plomo será el cátodo

ÁNODO **$Sn(s) \rightarrow Sn^{2+} + 2\,e$**

CÁTODO **$Pb^{2+} + 2\,e^- \rightarrow Pb(s)$**

$Sn(s) + Pb^{2+} \rightarrow Sn^{2+} + Pb(s)$

b) **$\Delta E^o = 0{,}01$ v**

$\Delta E = 0{,}01 - \frac{0{,}059}{2}\log\frac{0{,}005}{2{,}000} =$ **0,087 v**

c) $\Delta G = -nF\Delta E = -2 \times 96485 \times 0{,}087 \times 10^{-3} =$ **-16,79 kJ**

d)

	$Sn(s)$	+	Pb^{2+}	→	Sn^{2+}	+	$Pb(s)$
[eq]			$2{,}000 - x$		$0{,}005 + x$		

$0 = 0{,}010 - \frac{0{,}059}{2}\log K$; K=2,18; $2{,}18 = \frac{0{,}005 + x}{2{,}000 - x}$; x = 1,369 M

$[Pb^{2+}]$ = 2,000 – x = **0,631 M** **$[Sn^{2+}]$** = 0,005 + x = **1,374 M**

Problema 9.20:

a) $[NaCl] = 0{,}1$ M ; $[Pb(NO_3)_2] = 0{,}2$ M

$Pb^{2+} + 2Cl^- \leftrightarrows PbCl_2\,(s) \rightarrow [Pb^{2+}][Cl^-]^2 = 0{,}2 \cdot 0{,}1^2 = 2 \cdot 10^{-3} > K_{ps} = 2 \cdot 10^{-5}$

	Pb^{2+}	$2Cl^-$	$PbCl_2\,(s)$
$[\,]_{inicial}$ (M)	0,2	0,1	
$[\,]_{final}$ (M)	0,15	0	0,05

	$PbCl_2\,(s)$	$\leftrightarrows$	Pb^{2+}	+	$2Cl^-$
$[\,]_{inicial}$ (M)	0,05		0,15		0
$[\,]_{eq}$ (M)	0,05-x		0,15+x		2x

$2\cdot10^{-5} = [Pb^{2+}]\,[Cl^-]^2 = 0{,}15\,(2x)^2$ → $x = 5{,}8\cdot10^{-3}$ M; $[Pb^{2+}] = 0{,}16$ M; $[Cl^-] = 0{,}0116$M

b) $CH_3COOH \leftrightarrows CH_3COO^- + H^+$
$1{,}8\cdot10^{-5} = [CH_3COO^-]\,[H^+] / [CH_3COOH] \approx [H^+]^2 / [CH_3COOH] = [H^+]^2 / 0{,}01$ → $[H^+] = 4{,}2\cdot10^{-4}$ M; pH = 3,37

c) $Pb^{2+} + 2e \leftrightarrows Pb$
$E = -0{,}126 - (0{,}059/2)\ \log(1/0{,}16) = -0{,}149$ V
$2\,H^+ + 2e \leftrightarrows H_2\,(g)$
$E = 0 - (0{,}059/2)\log(2/(4{,}2\cdot10^{-4})^2) = -0{,}21$ V

Ánodo: $H_2\,(g) \leftrightarrows 2\,H^+ + 2e$
Cátodo: $Pb^{2+} + 2e \leftrightarrows Pb$
Pila: $H_2\,(g) + Pb^{2+} \leftrightarrows 2\,H^+ + Pb$ → $E_{pila} = -0{,}149 - (-0{,}21) = 0{,}061$V

Problema 9.21:

a) Solubilidad del $PbSO_4$ $K_{ps} = S^2$; $S = 1{,}3\cdot10^{-4}$
Para Pb $E = -0{,}125 - (0{,}059/2)\log(1/1{,}3\cdot10^{-4}) = -0{,}2389$ V
Para Cr $E = -090 - (0{,}059/2)\log(1/0{,}01) = -0{,}959$ V

ΔE Pila = $-0{,}2389 - (-0{,}959) = 0{,}72$ V
Cátodo: $Pb^{+2} + 2e \rightarrow Pb$
Ánodo: $Cr \rightarrow Cr^{+2} + 2e$
R. global $Pb^{+2} + Cr \rightarrow Pb + Cr^{+2}$

$Cr \mid Cr^{+2} = 0{,}01M \mid\mid Pb^{+2} = 1{,}3\cdot10^{-4} \mid Pb$

b) $\log K = 2\cdot\Delta E^o / 0{,}059$ → $\Delta E^o = -0{,}125-(-0{,}90) = 0{,}775$ V
$\log K = (2\cdot0{,}775)/0{,}059 = 26{,}27$ $K = 1{,}86\cdot10^{26}$

c) $(PbSO_4)$ total = 0,1 M si se disuelve todo $(SO_4^{2-}) = 0{,}1$M
La concentración de Pb^{+2} final $= K_{ps} / (SO_4^{2-}) = 1{,}7\cdot10^{-8}/0{,}1 = 1{,}7\cdot10^{-7}$ M $\cdot 100 = 1{,}7\cdot10^{-5}$
Moles de Pb^{+2} consumidos = $10^{-2} - 1{,}7\cdot10^{-7} = 10^{-2}$

Carga (96485 C/ mol e). (2moles e / mol Pb^{+2})$\cdot10^{-2}$ moles de $Pb^{+2} = 1929{,}7$ C

Moles de Cr^{+2} iniciales = 100 mL $\cdot$ (10^{-2} Moles/1000 mL) $= 10^{-3}$
Moles de Cr^{+2} producidos = (1mol Cr^{+2} / 2 moles de e)$\cdot$(1 mol de e /96485 C)$\cdot$1929,7C = 0,01
Moles totales de $Cr^{+2} = +0{,}01+0{,}001 = 0{,}011$
(Cr^{+2}) final = $(0{,}011/100)\cdot1000 = 0{,}11$ M

Para Pb $E = -0{,}125 - (0{,}059/2)\log(1/1{,}7\cdot10^{-7}) = -0{,}3247$ V
Para Cr $E = -090 - (0{,}059/2)\log(1/0{,}11) = -0{,}9282$ V
ΔE Pila = 0,6035 V

Problema 9.22:

a) **$Cu^{2+} + Fe \rightarrow Cu + Fe^{2+}$** **$Fe / Fe^{2+}$ (0,3M) // Cu^{2+} (0,1M) / Cu**

b) $E^0_{pila} = 0,34 - (-0,44) = 0,78$ V. K= $10^{(2x0,78 / 0,059)}$ = **$2,75x\ 10^{26}$**

c) $E_{pila} = [0,34-(-0,44)] - (0,059/2)\log[(Fe^{2+})/(Cu^{2+})] = [0,34-(-0,44)] - (0,059/2)\log[(0,3)/(0,1)] = 0,765$ V

Electrolisis: $2Cl^- + 2H^+ \rightarrow Cl_2 + H_2$

$E_{electrolisis} = 0,0-1,36 -0,059/2 \log [1/(0,1)^2 (0,1)^2] = -1,478$ V

Son precisas **2 pilas** para obtener una diferencia de potencial superior a 1,478 V, necesaria para la electrolisis: 2(0,765) = 1,53 V.

d) moles iniciales de Cl^-: 0,1 L x 01M = 10^{-2} moles
1,34 A x 360 s = 482,5 C
482,5 / 96487 = 0,005 moles de e^-
moles finales de Cl^- = 0,01–0,005 = 0,005 moles
Conc. Final: 0,005/0,1 = **0,05M**

Problema 9.23:

$Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$
$Sn^{2+} \rightarrow Sn^{4+} + 2\ e^-$

Reacción: $2\ Fe^{3+} + Sn^{2+} \rightarrow 2\ Fe^{2+} + Sn^{4+}$
1 Faraday $\Rightarrow$ 1 equivalente
$[Fe^{2+}] = 0,05$ M; $[Fe^{3+}] = 0,1 - 0,05 = 0,05$ M;
$[Sn^{4+}] = 0,05 / 2 = 0,025$ M; $[Sn^{2+}] = 0,2 - 0,025 = 0,175$ M

$\varepsilon = 0,62 - (0,059/2) \cdot \log(0,052 \cdot 0,025 / 0,052 \cdot 0,175) = 0,64$ v

Problema 9.24:

a) $\text{Log } Kc = n \cdot \Delta E^0_{Pila} / 0,0592 = 1 \cdot (0,77 - 0,80) / 0,0592 = -0,5$ **Kc = 0,31**

b) $[Fe^{+3}]_0 = 2 \cdot 0,05 = 0,1$ M
$Fe^{+3} + Ag \longleftrightarrow Fe^{+2} + Ag^{+1}$
$0,1 - x \qquad x \qquad x \rightarrow 0,31 = x^2 / (0,1 - x) \rightarrow x = 0,08$

$[Fe^{+2}] = 0,08$ M
$[Fe^{+3}] = 0,1 - 0,08 = 0,02$ M

Problema 9.25:

$Ni^{2+} + 2\ e^- \rightarrow Ni\ (s)$ E = -0,25 - 0,059/2 log(1/0,5) = -0,259 V
$Zn^{2+} + 2\ e^- \rightarrow Zn\ (s)$ E = -0,77 - 0,059/2 log(1/2) = -0,761 V

ÁNODO: $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2\ e^-$

CÁTODO: $Ni^{2+} + 2\ e^- \rightarrow Ni$

Zn / Zn^{2+} (2,0 M) // Ni^{2+} (0,5 M) / Ni

a) $\mathbf{E_{pila}}$ = -0,259 - (-0,761) = **0,502 V**

b) $\mathbf{\Delta G_{pila}}$ = -(2 mol e/mol) · (96487 C/mol e) · ($0{,}502 \cdot 10^{-3}$ kJ/C) = - **96,87 kJ/mol**

c) 12,865 C s^{-1} · 600 s = 7719 C

7719/96487 = 0,08 mol e^- , 1mol Ni^{2+} /2 mol e^- · 0,08 mol e^- = 0,04 mol Ni^{2+}

Así, moles de Ni^{2+} consumidos: 0,04, moles de Zn^{2+} producidos: 0,04.

Iniciales:	0,5 M x 0,1 L	= 0,05 moles de Ni^{2+} y 2,0 M x 0,1 L	= 0,20 moles de Zn^{2+}
Finales:	0,05 - 0,04	= 0,01 moles de Ni^{2+} y 0,2 + 0,04	= 0,24 moles de Zn^{2+}

De esta forma, las concentraciones finales son:

$[Ni^{2+}]$ = 0,01 mol /0,1 L = 0,1 M, $[Zn^{2+}]$ = 0,24 mol /0,1 L = 2,4 M

$\mathbf{E_{pila}}$ = 0,52 – 0,059/2 log [2,4] / [0,1] = **0,48 V**

d) $E_{electról.}$ = -1,36 - 2,71 = - 4,07 V 4,07 / 0,502 = **8,10 pilas** (pilas necesarias: 9)

e) 0,41 = 0,52 -0,059/2 log [2] / [X] → [X] = $[Ni^{2+}]$ = $3{,}7 \cdot 10^{-4}$ M → $\mathbf{K_{P.S.}}$ = $(3{,}7 \cdot 10^{-4})^2$ = $\mathbf{1{,}4 \cdot 10^{-7}}$

Problema 9.26:

a) Cátodo: $Cd^{2+} + 2e^- \rightarrow Cd$

Ánodo: $Cr \rightarrow Cr^{2+} + 2e^-$

b) $Cd^{2+} + Cr \rightarrow Cd + Cr^{2+}$

Cr / Cr^{2+} (0,1M) // Cd^{2+} (0,1M) / Cd

c) E°_{Pila} = -0,40 – (-0,90) = 0,5 V

K = $10^{\frac{2 \cdot 0{,}5}{0{,}059}} = 8{,}9 \cdot 10^{16}$

$E_{Pila} = 0{,}5 - \frac{0{,}059}{2}\log\left(\frac{0{,}1}{0{,}1}\right) = 0{,}5$ V

$\Delta G_{Pila} = -2 \cdot 96485 \cdot 0{,}5 = -96{,}48$ kJ/mol

d) 290/96485 = 0,003 mol e^-

Cd depositado = (0,003 / 2) mol Cd · 112,4 g/mol = 0,169 g

$$[\mathrm{Cd}^{2+}]_{\mathrm{final}} = \frac{(0{,}1\ mol/l \cdot 0{,}1\ l) - 0{,}0015\ mol}{0{,}1\ l} = 0{,}085\ \mathrm{M}$$

$$[\mathrm{Cr}^{2+}]_{\mathrm{final}} = \frac{(0{,}1\ mol/l \cdot 0{,}1\ l) + 0{,}0015\ mol}{0{,}1\ l} = 0{,}115\ \mathrm{M}$$

$$E = 0{,}5 - \frac{0{,}059}{2}\log\frac{0{,}115}{0{,}085} = 0{,}496\ \mathrm{V}$$

Respuestas a las cuestiones

Cuestión 1:

a) Redox: $Cu(s)(rojo) + 2\ NO_3^-(ac)(incoloro) + 4\ H^+ \rightarrow Cu^{2+}(ac)(azul) + 2\ NO_2(g)(naranja) + 2\ H_2O(ac)$

b) Redox (electrólisis): $H_2O(ac) \rightarrow H_2(g) + ½\ O_2(g)$

Cuestión 2:

Al funcionar como pila galvánica se consume ácido sulfúrico que actúa como electrolito, disminuyendo la densidad de la disolución.

Cuestión 3:

a) Verdadera

b) Verdadera

c) Falsa

Capítulo 10: Química orgánica e inorgánica

Problema 10.1: Para los siguientes grupos de elementos o iones, seleccionar el que tenga:

a) Mayor radio atómico: Be, Fe, Cs, B y Br.
b) Menor energía de ionización: F, Al, Ca, Sn, Ba y Li.
c) Afinidad electrónica más negativa: Ca, B, As, Rb, Pb y Cl.
d) Mayor número de electrones desapareados: Cl, O^{2-}, Na^{+} y P.

(Feb 2001)

Problema 10.2: Formular todos los isómeros de los alcoholes de fórmula $C_5H_{12}O$.

(Feb 2001)

Problema 10.3: Indicar los estereoisómeros de los siguientes compuestos:

a) 1,2-dimetilciclopropano.
b) 1-cloro-4-flúor-3-yodo-3-metilbutano.
c) 2,4-dimetilpentano.

(Jun 2001)

Problema 10.4: Indicar los estereoisómeros posibles que presentan los siguientes compuestos:

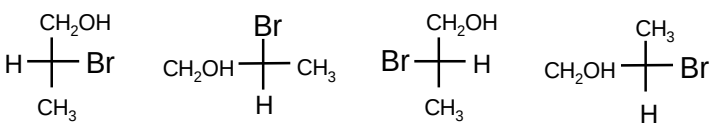
a) 1,2-diamino ciclopropano
b) Acido 2-bromo-3-metil-4-al-butanoico

(Sept 2001)

Problema 10.5: Definir de forma concisa los siguientes conceptos: configuración; forma meso; conformación; afinidad electrónica.

(Feb 2002)

Problema 10.6: Indicar de las siguientes proyecciones de Fischer cuáles son idénticas y cuáles son



(1) (2) (3) (4)

enantiómeros.
(Jun 2002)

Problema 10.7: Represente los isómeros estructurales, geométricos y ópticos del compuesto $C_4H_8Cl_2$.
(Sept 2002)

Problema 10.8: Un compuesto no cíclico, de fórmula molecular C_7H_{14}, presenta isomería geométrica e isomería óptica. Determinar su estructura y representar y nombrar todos sus estereoisómeros.
(Feb 2003)

Problema 10.9: Representar las conformaciones del 1,1,2- tricloroetano empleando proyecciones de Newman. Proponer un diagrama de energías para esas conformaciones, discutiendo razonadamente cuáles deben ser las de mayor energía y cuáles las de menor.
(Sept 2003)

Problema 10.10: Indicar el número y tipo de estereisómeros correspondientes al ácido 2-cloro-4-hexenoico.
(Feb 2004)

Problema 10.11: Formular los siguientes compuestos todos ellos de formula molecular $C_3H_6O_3$, indicando que tipo de isómeros son entre sí y quienes presentan isomeria óptica.

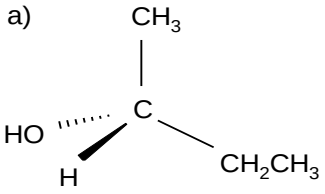
a) Acido 2-hidroxipropanoico
b) 1,3-dihidroxipropanona
c) 2,3-dihidroxipropanal
d) Acido metoxiacético

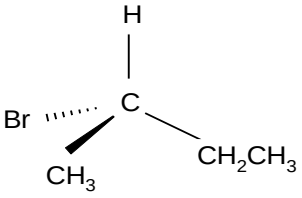
(Jun 2004)

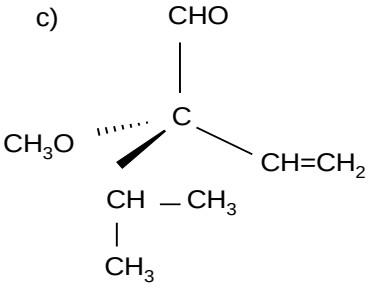
Problema 10.12: Razonar qué tipo de isomería pueden presentar los siguientes compuestos. Nombrar cada uno de ellos. (Febrero 2005)

a) C_3H_8O
b) $CH_2OHCH=CBrCH_3$
c) $CH_3CHClCOOH$
d) $CH_3\text{-}CH(NH_2)\text{-}CH=CH\text{-}CHO$

Problema 10.13: Determinar la estereoquímica de los centros quirales. (Jun 2005)

a) 

b) 

c) 

Problema 10.14:

a) Dibujar las proyecciones de Fischer del (S)-1,2-propanodiol y del (R)-gliceraldehído (CH_2OH-CHOH-CHO).

b) Los dos enantiómeros del gliceraldehído ¿tienen las mismas propiedades físicas, químicas y biológicas?

(Feb 2006)

Problema 10.15: Hallar todos los estereoisómeros de los siguientes compuestos, indicando cuáles son ópticamente activos:

a) 2-metil-3-fenil-2-buten-1-ol

b) 2-hidroxi-3-pentenal

(Feb 2008)

Cuestiones

Cuestión 1: Discutir la veracidad o no de las siguientes proposiciones:

a) Los enantiómeros levo desvían la trayectoria de la luz polarizada hacia la izquierda. (Feb 2003)
b) Las moléculas de Br_2 son de mayor tamaño que las de Cl_2. (Feb 2004)
c) Es previsible que, de existir, el elemento de número atómico 118 forme fácilmente cationes 2+. (Feb 2005)
d) Considerando la rotación entre el carbono 2 y el carbono 3, existen 2 isómeros conformacionales del butano
e) El radio iónico del ión K^+ es menor que el del ión Cl^- (Sept 2005)

Cuestión 2: Definir brevemente los siguientes conceptos:

a) Carbono asimétrico
b) Mezcla racémica
c) Conformación

(Jun 2006)

Soluciones

Problema 10.1:

a) Cs
b) Ba
c) Cl
d) P

Problema 10.2:

Hay 11 en total

Problema 10.3:

a) Tres (el cis es meso y hay dos enantiómeros trans)
b) Dos enantiómeros
c) Ninguno

Problema 10.4:

a) 3 estereoisómeros (una pareja de enantiómeros en el trans y una forma meso en la cis)
b) 4 estereoisómeros (son dos pares de enantiómeros).

Problema 10.5:

Ver documentación del curso

Problema 10.6:

(1) y (2) Enantiómeros
(1) y (4) Idénticos
(2) y (3) Idénticos
(3) y (4) Enantiómeros

Problema 10.7:

Hay 6 isómeros de cadena lineal y 3 de ramificada. No hay isomería geométrica.
CH_3-CH_2-C*HCl-CH_2Cl y CH_3-C*HCl-CH_2-CH_2Cl presentan una pareja de enantiómeros cada uno.
CH_3-C*HCl-C*HCl-CH_3 presenta 3 estereoisómeros (una pareja de enantiómeros y una forma meso)

Problema 10.8:

Hay cuatro estereoisómeros: los R y S cis-4-metil-2-hexeno, y los R y S trans-4-metil-2-hexeno.

Problema 10.9:

Por rotación en torno al enlace C-C (en intervalos de 60°) se obtienen 6 conformaciones representativas, 3

eclipsadas y 3 alternadas. Esas 6 conformaciones se distribuyen en 4 niveles energéticos distintos. Las de mayor energía deben ser las dos eclipsadas en las que se alinean dos cloros, y las de menor energía deben ser las dos alternadas en las que no coinciden los tres cloros en la misma zona del espacio.

Problema 10.10:

El compuesto, CH_3-CH=CH-CH_2-C*HCl-COOH, tiene cuatro estereoisómeros: un cis y un trans, y cada uno de ellos tiene dos enantiómeros (debido al carbono asimétrico *).

Problema 10.11:

Todos isómeros funcionales:

CH_3 - *CHOH – COOH → isómeros ópticos

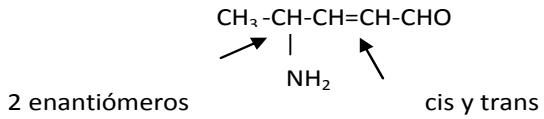
CH_2OH - CO - CH_2OH

CHO - *CHOH - CH_2OH → isómeros ópticos

CH_3 - O - CH_2 – COOH

Problema 10.12:

a) Isomería estructural de posición y de función (3 isómeros): CH3CH2CH2OH, CH3CHOH CH3, CH3CH2OCH3
b) Isomería geométrica (2 isómeros: Z y E)
c) Isomería óptica (2 isómeros que son enantiómeros: R y S)
d) Isomería geométrica y óptica (4 isómeros: R y cis, R y trans, S y cis, S y trans)

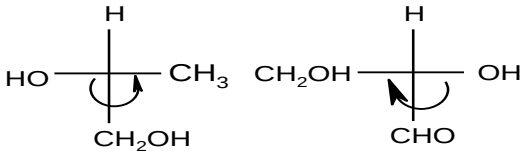


Problema 10.13:

El compuesto a) es isómero “r” y los otros dos b) y c) son isómeros “s”.

Problema 10.14:

a)



(S)-1,2-propanodiol (R)-gliceraldehido

b) La propiedad fundamental que varía es el ángulo con el que se desvía el plano de vibración de la luz polarizada.

Problema 10.15:

a) 2 esteroisómeros (cis y trans)
b) 4 estereoisómeros

Respuestas a las cuestiones

Cuestión 1:

a) Falsa
b) Verdadera
c) Falsa
d) Falsa
e) Verdadera

Cuestión 2:

Ver textos.

Capítulo 11: Problemas misceláneos

Problema 11.1: La reacción de obtención de acetato de butilo (AcBut), a partir de ácido acético (HAc) y alcohol butílico (ButOH) es: ButOH + HAc $\rightarrow$ AcBut + H_2O. A 100°C, con una relación molar ButOH/HAc de 5:1, se determinó una densidad media de disolución de 0,75 g/cm^3 y se observó, además, que la reacción es de segundo orden respecto del HAc, con una constante específica de velocidad de 0,0174 $M^{-1}\cdot min^{-1}$. Determinar (a) el volumen del reactor (en L) y (b) el tiempo de reacción (en min), necesarios para obtener 100 kg de AcBut, con una transformación del 50% del reactivo limitante. Este problema es un ejemplo de cálculos que son necesarios para el diseño de un reactor discontinuo.

Pesos moleculares (g/mol): HAc = 60, ButOH = 74 y AcBut = 116.

(Feb 2004)

Problema 11.2: Las revistas especializadas en coches, dan para cada uno de sus modelos, el consumo de gasolina expresado en litros/100 km y la emisión de CO_2 en gramos/100km. Suponiendo que la gasolina es octano (C_8H_{18}), y que la reacción principal del motor es la combustión de este hidrocarburo a dióxido de carbono y agua:

a) Determinar la emisión de dióxido de carbono en gramos/km., para un coche que consume 10 L/100 km.
b) El dióxido de carbono se puede eliminar mediante reacción con el hidróxido de sodio y formación del carbonato de sodio. Indicar la cantidad en gramos de hidróxido de sodio necesario para eliminar el dióxido de carbono generado en el apartado anterior.
c) Calcular el pH de la solución obtenida si se emplean 10 litros de agua para la absorción del dióxido de carbono por el hidróxido de sodio en el apartado b.
d) Se añade ácido clorhídrico 0,10 M hasta convertir todo el carbonato de sodio en ácido carbónico. Calcular el pH resultante.

Datos: Pesos atómicos (g/mol) C (12), H(1), O(16) y Na(23). Ácido carbónico: $Ka_1 = 4{,}4\cdot10^{-7}$ y $Ka_2 = 4{,}7\cdot10^{-11}$
densidad de esta gasolina = 0,702 kg /L

(Jun 2008)

Problema 11.1:

a) Como el reactivo limitante es el HAc, se necesita de esta sustancia:

$$\frac{100\ kg\ AcBut}{116\ kg/kmol}\cdot\frac{1\ kmol\ HAc}{1\ kmol\ AcBut}=0{,}86\ kmol\ HAc$$

Al transformarse la mitad, se debe partir de 0,86 · 2 = 1,72 kmol HAc.

Por lo tanto, se tiene que partir también de 1,72 · 5 = 8,60 kmol ButOH (el otro reactivo).

Así pues, la masa inicial (que no cambia durante la reacción química), considerando los pesos moleculares pertinentes, es: 1,72 · 60 + 8,60 · 74 = 739,6 kg

Como la densidad media es 0,75 g/cm^3, el volumen del reactor debe ser:

$$V=\frac{739{,}6\cdot10^3\,g\cdot10^{-3}\,\frac{L}{cm^3}}{0{,}75\ g/cm^3}=986\ L$$

b) Por ser de segundo orden, la ecuación integrada de velocidad de la reacción es:

$$\frac{1}{[HAc]}-\frac{1}{[HAc]_0}=k\cdot t$$

En este caso concreto, resulta:

$$\frac{1}{\frac{0{,}86\cdot10^3\,mol}{986\ L}}-\frac{1}{\frac{1{,}72\cdot10^3\,mol}{986\ L}}=0{,}017\,\frac{L}{mol\cdot\min}\cdot t$$

Y resolviendo, se obtiene **t = 34 min.**

Problema 11.2:

a) C_8H_{18} + 25/2 O_2 → 8 CO_2 + 9 H_2O

Pm (g/mol): CO_2 = 44; C_8H_{18} = 114

(10 L/100km) (0,702kg / L) (1 kmol/114 kg) = 6,1·10^{-4} kmol C_8H_{18}/ Km

(6,1·10^{-4} kmol C_8H_{18} / km) (8 kmoles CO_2 / kmol C_8H_{18}) (44 kg / kmol CO_2) (10^3 g / kg) = 216,7 g CO_2/ km

b) CO_2 + 2 NaOH → Na_2CO_3 + H_2O

Pm (g/mol): NaOH = 40

216,7g CO_2 /44 g/mol = 4,925 moles de CO_2

moles de NaOH = 2 · 4,925 = 9,850 moles. Masa de NaOH = 9,850 moles ·40 g/mol = 394 g de NaOH

c) CO_3^{2-} + H_2O ⇆ HCO_3^- + OH^-

[CO_3^{2-}] = 4,925 / 10 = 0,4925 M

K_h = 10^{-14} /4,7·10^{-11} = 2,1·10^{-4} = [HCO^{3-}] [OH^-] / [CO_3^{2-}] ≈ [OH^-]^2 / [CO_3^{2-}] = [OH^-]^2 /0,4925

[OH^-]^2 = 2,1 · 10^{-4} ·0,4925 = 1,03 · 10^{-4} M → [OH^-] = 1,02·10^{-2} M → pOH = 2 → pH = 12

d) Na_2CO_3 + 2 HCl → H_2CO_3 + 2 NaCl

V_{HCl} = 2 · 4,952 / 0,1 mol/L = 98,5 L

[H_2CO_3] = 4,925 / (98,5+10) = 0,0454 M

$H_2CO_3 \leftrightarrows H^+ + HCO^{3-}$

$K_{a1} = 4{,}4 \cdot 10^{-7} = [H^+]\,[HCO^{3-}] / [H_2CO_3] \approx [H^+]^2 / [H_2CO_3] = [H^+]^2 / 0{,}0454$

$[H^+]^2 = 1{,}99 \cdot 10^{-8}$ M → $[H^+] = 1{,}41 \cdot 10^{-4}$ → pH = 3,85

Problemas y Cuestiones de Exámenes de Química I

Propuestos en la ETSI Industriales de la Universidad Politécnica de Madrid, en el periodo 2001-2010

En este libro se recogen los problemas y cuestiones propuestos en exámenes de las asignaturas de Química I y Fundamentos de Química entre los años 2000 y 2010. Ambas asignaturas y titulaciones han sido impartidas en la E.T.S. de Ingenieros Industriales de la Universidad Politécnica de Madrid.

El objetivo fundamental de esta recopilación es facilitar a los alumnos de la asignatura de Química I, común a las nuevas titulaciones de Grado en Ingeniería en Tecnologías Industriales y de Grado en Ingeniería Química, una herramienta que facilite el estudio de la asignatura.

ISBN 978-84-693-7387-3