Indusbol.com

Apuntes de 1°GITI

María Ballesteros

APUNTES QUIMICA I

Si alguna vez estos apuntes te sirvieron de ayuda, piensa que tus apuntes pueden ayudar a muchas otras personas. Comparte tus apuntes En indusbol.com o simplyjarod.com

ENLACE QUÍMICO

INTRODUCCIÓN

- El enlace químico es la fuerza que mantiene unidos a las partículas que constituyen la materia. Podemos clasificar los enlaces en:

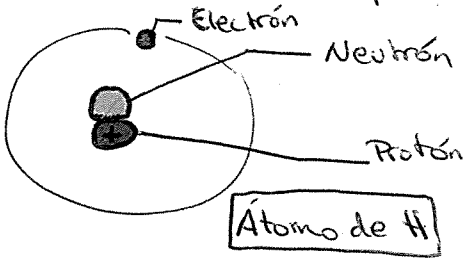
- INTRAMOLECULARES
  - Iónico
  - Covalente
  - Metálico

- INTERMOLECULARES
  - Fuerzas de London
  - Dipolo-dipolo
  - Puentes de H

ESTRUCTURA ELECTRÓNICA DEL ÁTOMO

- Un átomo es la partícula más pequeña de un elemento que muestra las propiedades de ese elemento.

ÁTOMO → formado por:
- → Protones ⊕ } Núcleo
- → Neutrones } Núcleo
- → Electrones ⊖ } Corteza



- Cada elemento se caracteriza por:

Número atómico: nº protones → Z → $^{A}_{Z}X$ ← Número másico: nº protones + neutrones ← A

- Todos los átomos de un mismo elemento tienen igual nº de protones. Por tanto, llamamos isótopos a los átomos de un mismo elemento que tienen igual nº atómico pero distinto nº de masa. Los isótopos de un elemento tienen propiedades parecidas entre sí.

- La uma y el mol.

Una uma es la unidad utilizada a escala atómica para la masa de los átomos.
Se introduce el concepto de mol que permite pasar de umas a kg.
Un mol es el nº de átomos que hay en 12g del isótopo C-12, que coincide con el nº de Avogadro, es decir, $6{,}022 \cdot 10^{23}$ átomos

1 mol de sustancia = $6{,}022 \cdot 10^{23}$ unidades elementales = masa del mol es la masa molecular en gramos

MECÁNICA CUÁNTICA

Podemos afirmar que el comportamiento de partículas elementales como el electrón es dual, como onda y como partícula.
Lo describimos mediante una complicada ecuación de ondas, la ecuación de Schrödinger.
La llamada función Ψ no tiene significado físico por sí misma, sin embargo $|\Psi|^2$ tiene una importancia física pues evalúa la probabilidad de encontrar al electrón en una zona del espacio. El orbital atómico es la zona del espacio donde existe una gran probabilidad de encontrar al electrón. Mediante la ecuación de ondas obtenemos un nº infinito y discreto de soluciones que representan los orbitales que se definen mediante los números cuánticos:

- **PRINCIPAL** (n) Determina el tamaño y la energía del orbital → $n = 1, 2, 3, \ldots$
- **MOMENTO ANGULAR** (ℓ) Determina la forma del orbital → $\ell = 0, \ldots (n-1)$
  Si $\ell = 0 \rightarrow$ orbital s ; $\ell = 2 \rightarrow$ orbital d
  $\ell = 1 \rightarrow$ orbital p ; $\ell = 3 \rightarrow$ orbital f
- **MAGNÉTICO** (m) Determina la orientación del orbital y, por tanto, el nº de orbitales de cada tipo en un subnivel → $m = -\ell, \ldots, 0, \ldots \ell$
- **DE ESPÍN** (s) Es independiente de los anteriores y define a un electrón con su sentido de giro. → $s = \pm \frac{1}{2}$

- **PRINCIPIO DE MÍNIMA ENERGÍA**: Los electrones ocupan progresivamente los orbitales de menor energía disponibles
- **PRINCIPIO DE EXCLUSIÓN DE PAULI**: No pueden existir, en un átomo, electrones con los cuatro números cuánticos iguales.
- **PRINCIPIO DE MÁXIMA MULTIPLICIDAD DE HUND**: La configuración electrónica más estable es aquella en la que el mayor nº de electrones tiene el espín paralelo en orbitales degenerados.

Problema 1 $\boxed{\text{Configuraciones electrónicas}}$ de gas noble. Ej.: F: $[He]2s^2p^5$. y número de electrones desapareados

Diagrama

$56\ 6s^2\ 6p^6\ 6d^{10}\ 6f^{14}$

$38\ 5s^2\ 5p^6\ 5d^{10}\ 5f^{14}$

$20\ 4s^2\ 4p^6\ 4d^{10}\ 4f^{14}$

$3s^2\ 3p^6\ 3d^{10}$

$2s^2\ 2p^6$

$1s^2$

$_{57}La: \underbrace{1s^2\ 2s^2p^6\ 3s^2p^6d^{10}\ 4s^2p^6d^{10}\ 5s^2p^6}_{[Xe]\ 4f^1 6s^2}\ 4f^1\ 6s^2$

$_{26}Fe: \underbrace{1s^2\ 2s^2p^6\ 3s^2p^6}_{[Ar]\ 3d^6 4s^2}\ 3d^6\ 4s^2$

$_{81}Tl: \underbrace{1s^2\ 2s^2p^6\ 3s^2p^6d^{10}\ 4s^2p^6d^{10}\ 5s^2p^6}_{[Xe]\ 4f^{14}5d^{10}6s^2p^1}\ 4f^{14}5d^{10}6s^2p^1$

$_{29}Cu: \underbrace{1s^2\ 2s^2p^6\ 3s^2p^6}_{[Ar]\ 3d^9 4s^2}\ 3d^9\ 4s^2$

$_{84}Po: \underbrace{1s^2\ 2s^2p^6\ 3s^2p^6d^{10}\ 4s^2p^6d^{10}\ 5s^2p^6}_{[Xe]\ 4f^{14}5d^{10}6s^2p^4}\ 4f^{14}5d^{10}6s^2p^4$

$_{19}K^+: \underbrace{1s^2\ 2s^2p^6\ 3s^2p^6}_{} \equiv [Ar]$

$_{22}Ti^{3+}: \underbrace{1s^2\ 2s^2p^6\ 3s^2p^6}_{[Ar]\ 4s^1}\ 4s^1$

$_{30}Zn^{2+}: \underbrace{1s^2\ 2s^2p^6\ 3s^2p^6}_{[Ar]\ 3d^{10}4s^2}\ 3d^{10}\ 4s^2$

$_{24}Cr^{3+}: \underbrace{1s^2\ 2s^2p^6\ 3s^2p^6}_{[Ar]\ 3d^1 4s^2}\ 3d^1\ 4s^2$

$_{34}Se^{2-}: 1s^2\ 2s^2p^6\ 3s^2p^6d^{10}\ 4s^2p^6 \equiv [Kr]$

NOTA!

Gases Nobles

$_{2}He$ Helio $\quad _{36}Kr$ Criptón

$_{10}Ne$ Neón $\quad _{54}Xe$ Xenón

$_{18}Ar$ Argon $\quad _{86}Rn$ Radón

ENLACE IÓNICO

Enlace entre iones característico de las sales.

- Formación de iones. → PROCESOS DE IONIZACIÓN
  - Formación de cationes $M_{(g)} \rightarrow M^+_{(g)} + e^-$ — ΔH (Energía de ionización)
  - Formación de aniones $M_{(g)} + e^- \rightarrow M^-_{(g)}$ — ΔH (Afinidad electrónica)

- Energía reticular. Born-Haber y Born-Landé

La energía reticular, U_o, se define como la cantidad de energía liberada cuando se forma un mol de cristal a partir de sus iones en fase gas.

$$\boxed{m\,M^{n+}_{(g)} + n\,X^{m-}_{(g)} \longrightarrow M_m X_n\,(s)} \qquad U_o$$

Tendremos dos métodos para calcular la e. reticular → Born-Haber / Born-Landé

- Energía reticular del Na Cl según Born-Haber.

Sabemos que: $\Delta H^o_a Na = +109$; $\Delta H^o_{dis} Cl_2 = +242$ $\Delta H_f NaCl = -411$

$\Delta H^o_{ea} Cl = -364$ $\Delta H^o_i Na = +494$ KJ/mol

Partimos de:
$Na_{(s)}$
$Cl_{2(g)}$

Por un lado:
- $Na_{(s)} \longrightarrow Na_{(g)}$ — $\Delta H^o_a Na = 109$
- $\frac{1}{2}Cl_{2(g)} \longrightarrow Cl_{(g)}$ — $\frac{1}{2}\Delta H^o_{dis} Cl_2 = 242$
- $Na_{(g)} \longrightarrow Na^+_{(g)} + 1e^-$ — $\Delta H^o_i Na = 494$
- $Cl_{(g)} + 1e^- \rightarrow Cl^-_{(g)}$ — $\Delta H^o_{ea} Cl = -364$
- $Na^+_{(g)} + Cl^-_{(g)} \longrightarrow NaCl$ — U_o

Por otro:
- $Na_{(s)} + Cl_{2(g)} \longrightarrow NaCl$ — $\Delta H_f NaCl = -411$

Igualamos:

$$\Delta H_f NaCl = \Delta H_a Na + \frac{1}{2}\Delta H_{dis} Cl_2 + \Delta H_i Na + \Delta H_{ea} Cl + U_o$$

$$-411 = 109 + \frac{1}{2}\,242 + 494 - 364 + U_o$$

$$U_o = -771 \text{ KJ/mol}$$

- La energía reticular se puede calcular también teóricamente aplicando la ecuación de Born-Landé

$$\boxed{U_0 = -\frac{N_a \cdot A\,(z^+ z^-)e^2}{4\pi \cdot \varepsilon_0 \cdot d_0} \cdot \left(1 - \frac{1}{n}\right)}$$

N_a = nº Avog. $6{,}022 \cdot 10^{23}\ mol^{-1}$
e = carga e^- $1{,}6 \cdot 10^{-19}\ C$
d_0 = distancia entre iones
z^+ = carga catión
z^- = carga anión
ε_0 = cte dieléctrica $8{,}854 \cdot 10^{-12}$
A = cte Madelung
n = coef. de Born.

Cálculo de la U_0 en el NaCl según Born-Landé

$$NaCl \begin{cases} d_0 = 2{,}81\ \text{Å} \\ A = 1{,}748 \end{cases}$$

$$U_0 = -\frac{6{,}022 \cdot 10^{23} \cdot mol^{-1} \cdot 1{,}748 \cdot 1 \cdot 1 \cdot (1{,}6 \cdot 10^{-19}\ C)^2}{4\pi \cdot 8{,}854 \cdot 10^{-12}\ C^2 N^{-1} m^{-2} \cdot 2{,}81 \cdot 10^{-10}\ m} \cdot \left(1 - \frac{1}{8}\right) =$$

$$U_0 = -754326\ Nm/mol = -754{,}326\ KJ/mol$$

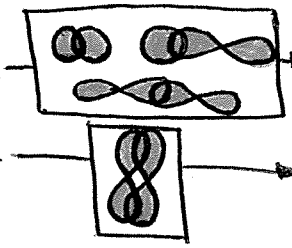
NOTA! La energía reticular aumenta si:
- Aumenta la carga de los iones
- Disminuye el radio atómico de los iones

ENLACE COVALENTE

Se da entre átomos (no metales generalmente) que comparten electrones. Se genera una zona con una mayor densidad electrónica que es más estable que cada átomo por separado.

- Teoría del enlace de valencia TEV

Esta teoría explica la formación del enlace covalente mediante el solapamiento de orbitales
- → Solapamiento frontal → ENLACE SIGMA σ
- → Solapamiento lateral → ENLACE Pi π



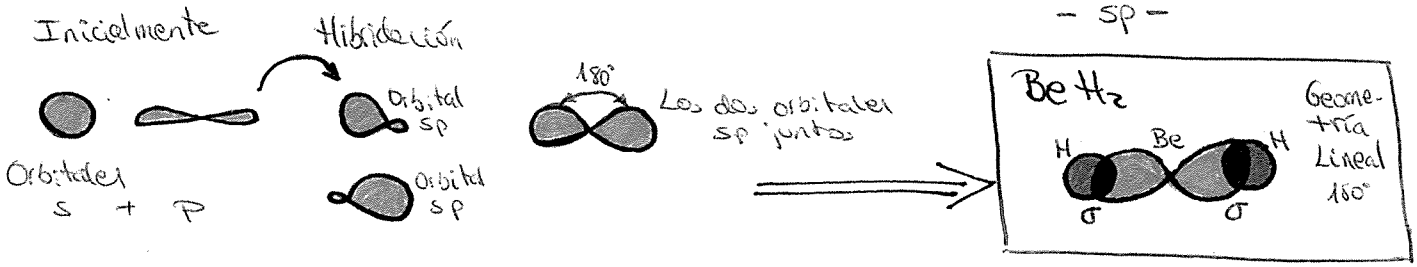
Al solapamiento de orbitales añadimos un segundo concepto:

HIBRIDACIÓN: Los orbitales híbridos son el resultado de la combinación de orbitales atómicos de un mismo átomo para dar lugar a un nuevo conjunto de orbitales. Existen 3 tipos de hibridación:

(sp) Molécula de BeH_2

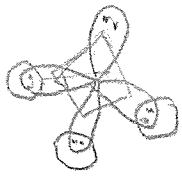
El Berilio tiene la siguiente conf. electrónica $1s^2 2s^2 p^0$ — 2s° [↑↓] p° [| |]

Pasa a un estado excitado: 2s¹ [↑] 2p¹ [↑ | |] ⟹ Por tanto, tendremos hibridación -sp-



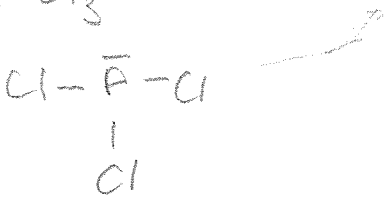
Tengo que colocarlos para que haya las repulsiones

sp^3



~~Fet~~ Preundel

PCl_3



sp^2 Molécula de BH_3

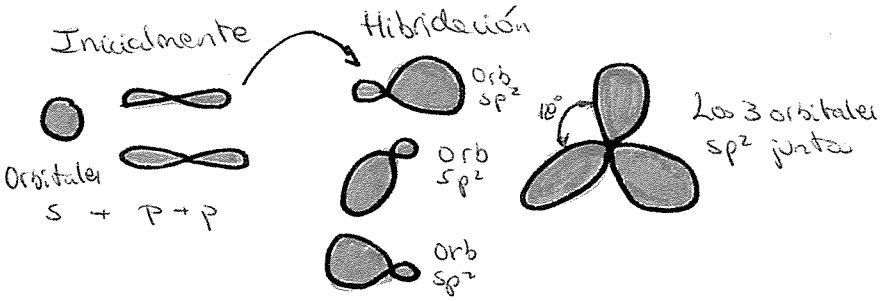
El Boro tiene la siguiente conf. electrónica $1s^2\,2s^2\,p^1$

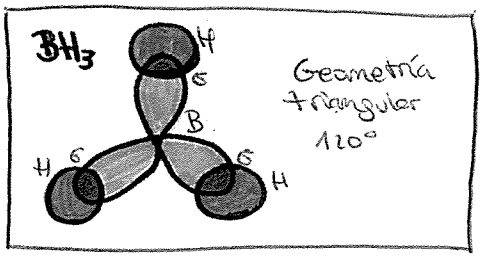
2s²	2p¹
↑↓	↑ | |

Pasa a un estado excitado

2s¹	2p²
↑	↑ | ↑ |

⟹ Por tanto, tendremos hibridación $-sp^2-$





sp^3 Molécula CH_4

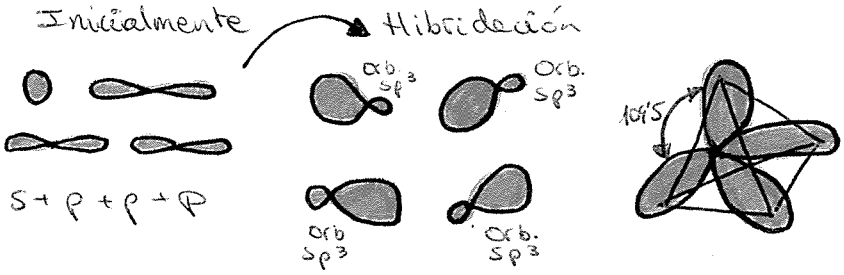
El Carbono tiene la siguiente conf. electrónica $1s^2\,2s^2\,p^2$

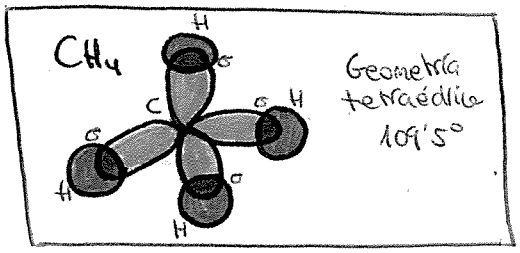
2s²	2p²
↑↑	↑ | ↑ |

Pasa a un estado excitado

2s¹	2p³
↑	↑ | ↑ | ↑

⟹ Por tanto, tendremos hibridación $-sp^3-$





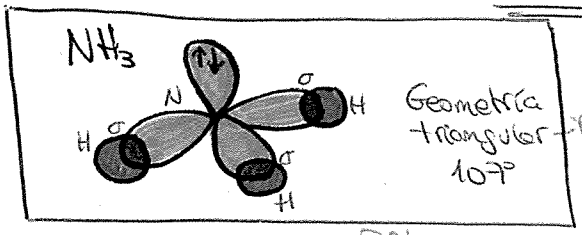
Molécula NH_3

$N: 1s^2\,2s^2\,p^3$

2s²			
↑↓	↑	↑	↑

⟹ Hibridación sp^3 con 1 orbital híbrido completo. Esto provoca una disminución en el ángulo de enlace debido a las repulsiones que origina el orbital híbrido completo.

También varía la geometría



$= PCl_3$

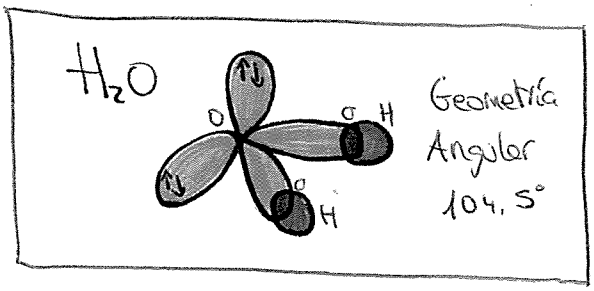
Molécula H_2O

$O.\ 1s^2\,2s^2\,p^4$

↑↓	↑↓	↑	↑

⟹ Hibridación sp^3 con 2 orbitales híbridos completos. Esto provoca, igual que en el NH_3, una repulsión que hace disminuir aún más el ángulo de enlace.

También varía la geometría.

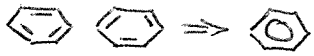


- En los compuestos orgánicos las hibridaciones del carbono suelen ser:

enlace sencillo ⟶ Hibridación sp^3
enlace doble ⟶ Hibridación sp^2
enlace triple ⟶ Hibridación sp

Nota: Concepto de Resonancia ⟶ se deslocalizan electrones

Ejemplo: Benceno



Problema 2 Energía Reticular - Born Haber Compuesto: KF Datos (en KJ/mol)

$\Delta H_f^\circ(KF) = -563$; $\Delta H^\circ_{sub}(K) = 89$ $\Delta H^\circ_{dis}(F_2) = 158$ $\Delta H^\circ_{ion}(K) = 419$ $\Delta H^\circ_{af.el}(F) = -333$

Por un lado $K_{(s)} + \frac{1}{2}F_{2(g)} \longrightarrow KF_{(s)}$ $\Delta H_f^\circ(KF) = -563$

Por otro

$K_{(s)} \longrightarrow K_{(g)}$ $\Delta H^\circ_{sub}(K) = 89$

$K_{(g)} \longrightarrow K^+_{(g)} + 1e^-$ $\Delta H^\circ_{ion}(K) = 419$

$\frac{1}{2}F_{2(g)} \longrightarrow F_{(g)}$ $\frac{1}{2}\Delta H^\circ_{dis}(F_2) = \frac{1}{2}158$

$F_{(g)} + 1e^- \longrightarrow F^-_{(g)}$ $\Delta H^\circ_{af.el}(F) = -333$

$F^-_{(g)} + K^+_{(g)} \longrightarrow KF_{(s)}$ U_0

Igualando:

$$\Delta H_f(KF) = \Delta H^\circ_{sub}(K) + \Delta H^\circ_{ion}(K) + \frac{1}{2}\Delta H^\circ_{dis}(F_2) + \Delta H^\circ_{af.el}(F) + U_0$$

$$U_0 = -563 - 89 - 419 - \frac{1}{2}158 + 333 = \boxed{-817\ KJ/mol}$$

Problema 3 Energía Reticular - Born Landé Compuesto CaF_2

Datos:
$d_0 = 250\ pm$ (pico! 10^{-12})
Cte Madelung $A = 2{,}519$
$\varepsilon_0 = 8{,}854 \cdot 10^{-12}\ C^2 N^{-1} m^{-2}$
$Qe^- = 1{,}6 \cdot 10^{-19}\ C$
Coef. Born $= 8$
$N_a = 6{,}022 \cdot 10^{23}\ mol^{-1}$

$$U_0 = \frac{-N_a A |z^+ z^-| e^2}{4\pi \varepsilon_0 d_0}\left(1 - \frac{1}{n}\right)$$

Ca^{2+}
F^-

$$U_0 = \frac{-6{,}022 \cdot 10^{23} \cdot 2{,}519 \cdot (2 \cdot 1) \cdot (1{,}6 \cdot 10^{-19})^2}{4\pi\ 8{,}854 \cdot 10^{-12} \cdot 250 \cdot 10^{-12}}\left(1 - \frac{1}{8}\right)$$

$\boxed{U_0 = -2443{,}19\ KJ/mol}$ ⟵ $U_0 = -2443191{,}689\ J/mol$

Problema 4 Energía Reticular - Born Haber Compuesto CaF_2

Datos (en KJ/mol) $\Delta H_f^\circ(CaF_2) = -1214$; $\Delta H^\circ_{atomiz}(Ca) = 162{,}2$ $\Delta H^\circ_{dis}(F_2) = 158$
$\Delta H^\circ_{1ºEi}(Ca) = 590$; $\Delta H^\circ_{2ºEi}(Ca) = 1150$ $\Delta H^\circ_{af.el.}(F) = -348$

Por un lado ⟶ $Ca_{(s)} + F_{2(g)} \longrightarrow CaF_{2(s)}$ $\Delta H_f(CaF_2) = -1214$

Por otro:

$Ca_{(s)} \longrightarrow Ca_{(g)}$ $\Delta H_{atomiz}(Ca) = 162{,}2$

$Ca_{(g)} \longrightarrow Ca^+_{(g)} + 1e^-$ $\Delta H^\circ_{1ºEi}(Ca) = 590$

$Ca^+_{(g)} \longrightarrow Ca^{2+}_{(g)} + 1e^-$ $\Delta H^\circ_{2ºEi}(Ca) = 1150$

$F_{2(g)} \longrightarrow 2F_{(g)}$ $\Delta H^\circ_{dis}(F_2) = 158$

$2F_{(g)} + 2e^- \longrightarrow 2F^-_{(g)}$ $2\Delta H_{af.el}(F) = (-348)2$

$2F^-_{(g)} + Ca^{2+}_{(g)} \longrightarrow CaF_2$ U_0

$$\Delta H_f(GaF_2) = U_0 + 2\Delta H_{af,el}(F) + \Delta H_{dis}(F_2) + \Delta H_{1ei}(Ga) + \Delta H_{2ei}(Ga) + \Delta H_{sub}(Ga)$$

$$U_0 = -1214 - 162{,}2 - 590 - 1150 - 159 + (348)2$$

$$\boxed{U_0 = -2578{,}2 \text{ KJ/mol}}$$

Problema 5

¿U_0?

Compuesto: ArCl

Born-Lande / Born-Haber

Datos:

Cte Madelung A: 1,748

$d_0 = 3{,}46$ Å

$n = 9$

$\varepsilon_0 = 8{,}854 \cdot 10^{-12}$

$\Delta H^\circ_{1ei}(Ar) = 1520$ KJ/mol

$\Delta H_{af,el}(Cl) = -364$ KJ/mol

$\Delta H_{dis}(Cl_2) = 242$ KJ/mol

Por Born-Landé

$$U_0 = \frac{-N_a \cdot A \cdot (z^- z^+) e^2}{4\pi \varepsilon_0 \cdot d_0}\left(1 - \frac{1}{n}\right); \quad U_0 = \frac{-6{,}022 \cdot 10^{23} \cdot 1{,}748 \cdot (1 \cdot 1) \cdot (1{,}6 \cdot 10^{-19})^2}{4\pi \cdot 3{,}46 \cdot 10^{-10} \cdot 8{,}854 \cdot 10^{-12}}\left(1 - \frac{1}{9}\right)$$

$U_0 = -622270{,}25$ KJ/mol

$$\boxed{U_0 = -622 \text{ KJ/mol}}$$

¿Proceso endotérmico o exotérmico?

$\Delta H_f(ArCl)$	$Ar_{(s)} + Cl_{2(s)} \rightarrow ArCl_{(s)}$
$\Delta H_{1ei}(Ar)$	$Ar_{(s)} \longrightarrow Ar^+_{(g)} + 1e^-$
$\frac{1}{2}\Delta H_{dis}(Cl_2)$	$\frac{1}{2}Cl_{2(g)} \longrightarrow Cl_{(g)}$
$\Delta H_{af.}(Cl)$	$Cl_{(g)} + 1e^- \rightarrow Cl^-_{(g)}$
U_0	$Cl^-_{(g)} + Ar^+_{(g)} \rightarrow ArCl$

$$\Delta H_f(ArCl) = \Delta H_{1ei}(Ar) + \frac{1}{2}\Delta H_{dis}(Cl_2) + \Delta H_{af}(Cl) + U_0$$

$$\Delta H_f(ArCl) = 1520 + \frac{242}{2} - 364 - 622$$

$$\Delta H_f(ArCl) = 655 \text{ KJ/mol} > 0$$

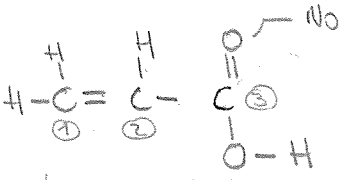
Como $\Delta H_f(ArCl) > 0 \Longrightarrow$ proceso endotérmico

Problema 6

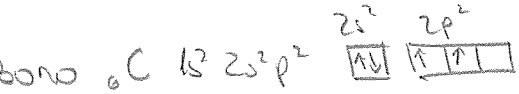
Geometría e hibridación

a) $CH_2 = CH - COOH$

1º realizamos la estructura de Lewis



Primero analizaremos la configuración electrónica del carbono $_6C$ $1s^2 2s^2 p^2$



Sabemos que promociona un e^- pasando al estado excitado

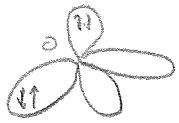
1er C: nº de enlaces sigma − nº orbitales llenos = 3 − 0 = 3 ⟹ Hibridación sp^2

2º C: " − " = 3 − 0 = 3 ⟹ "

3er C: " − " = 3 − 0 = 3 ⟹ "

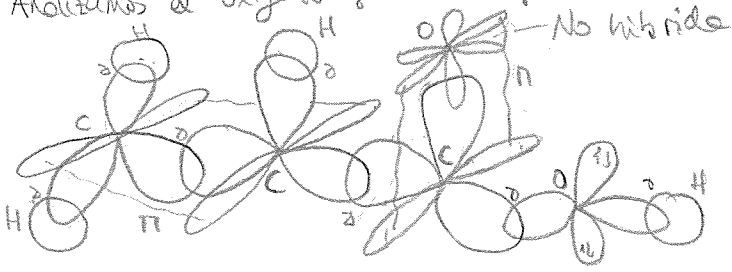
Geometrías triangulares planas → 120° ←

Analizamos el oxígeno $_8O$: $1s^2 2s^2 p^4$ ⟹ Hibridación sp^3 con dos orbitales completos



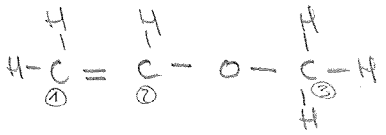
Geometría angular → 104,5 ←

Sim. al H_2O



b) $CH_2 = CH - O - CH_3$

1º realizamos estructura de Lewis



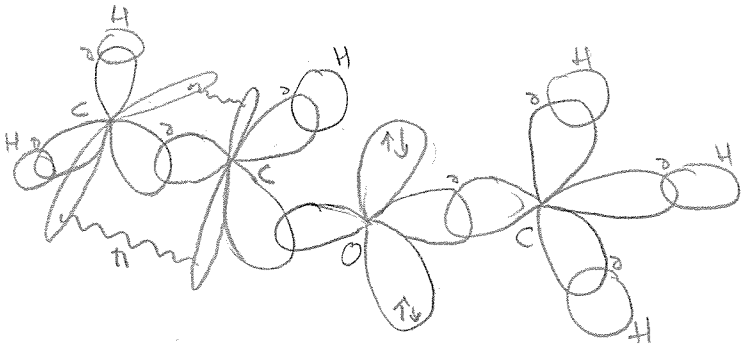
Analizamos la configuración electrónica del carbono $_6C: 1s^2\, 2s^2 p^2$ $\boxed{\uparrow\downarrow}$ $\boxed{\uparrow}\boxed{\uparrow}\boxed{\ }$ (2s², 2p²)

Sabemos que promociona un e^- pasando al siguiente estado excitado $\boxed{\uparrow}$ $\boxed{\uparrow}\boxed{\uparrow}\boxed{\uparrow}$

	nº enlaces σ	−	nº orb. llenos			
1er C	3	−	0	= 3	⟹ Hibridación sp^2	Geometría triangular plana – 120°
2º C	3	−	0	= 3	⟹ Hibridación sp^2	
3º C	4	−	0	= 4	⟹ Hibridación sp^3	Geometría Tetraédrica 109,5°

Analizamos ahora el Oxígeno $_8O: 1s^2 2s^2 p^4$ $\boxed{\uparrow\downarrow}$ $\boxed{\uparrow\downarrow}\boxed{\uparrow}\boxed{\uparrow}$ ⟹ Hibridación sp^3 con dos orbitales llenos.

Geometría angular similar a la del H_2O – 104,5°



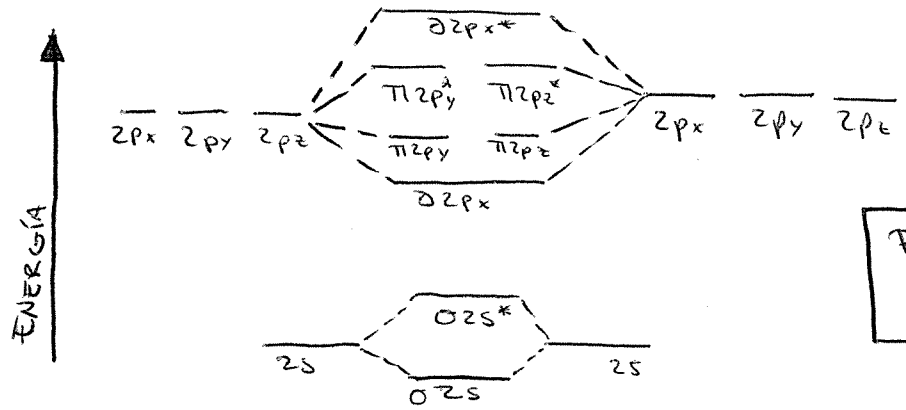
- **Teoría de orbitales moleculares TOM**

Sirve para analizar las propiedades magnéticas de las moléculas

- Moléculas Paramagnéticas → Electrones desapareados → Orb. semiocupados
- Moléculas Diamagnéticas → Todos los electrones están apareados

Esta teoría reemplaza orbitales atómicos por orbitales moleculares:
- Enlazantes (menor energía que los orb. atómicos iniciales)
- No enlazantes (igual " " " " " ")
- Antienlazantes (mayor " " " " " ")

Los orbitales moleculares se completan siguiendo un orden creciente de energía



PARA LAS MOLÉCULAS O_2 F_2 Ne_2

• Polaridad de enlace

En el enlace covalente, el átomo más electronegativo atrae hacia sí mismo el par de electrones generando dipolos y haciendo que el enlace tenga un cierto carácter iónico. Así, aparece un momento dipolar μ, en el enlace covalente.

Para calcular el carácter iónico de un compuesto:

- Partimos del μ observado
- Calculamos el μ 100 % iónico $\longrightarrow$ $\boxed{\mu = \frac{e \cdot d_0}{3{,}33 \cdot 10^{-30}}}$ $\left\{ \begin{array}{l} e = 1{,}6 \cdot 10^{-19}\ C \\ d_0 \rightarrow \text{distancia} \end{array} \right.$

$$\frac{\mu}{\mu_{100\ \text{iónico}}} \cdot 100 = \%\ \text{iónico del compuesto}$$

PROBLEMA 7 $\boxed{\text{Carácter iónico}}$

Compuesto: CO; $d_0 = 1{,}13$ Å ; $\mu = 0{,}33$ D

$q_{e^-} = 1{,}6 \cdot 10^{-19}$ C ; 1 D: $3{,}33 \cdot 10^{-30}$

$$\mu_{100\ \text{iónico}} = \frac{q_{e^-} \cdot d_0}{D} = \frac{1{,}6 \cdot 10^{-19} \cdot 1{,}13 \cdot 10^{-10}}{3{,}33 \cdot 10^{-30}} = 5{,}429\ D$$

$$\text{Carácter iónico} = \frac{0'33}{5{,}429} \cdot 100 = \boxed{6{,}08\ \%}$$

• Polaridad molecular

El momento dipolar de una molécula es la suma de los momentos dipolares de los enlaces

$\Sigma \mu = 0$: Molécula apolar
Ejemplos: CH_4, BF_3, CO_2

$\Sigma \mu \neq 0$: Molecula polar.
Ejemplos: NH_3, H_2O

ENLACE METÁLICO

⊗ Pueden emitir e^- en forma de luz cuando reciben E en forma de calor o en forma de luz (Efecto fotoeléctrico)

• Teoría del mar o nube de electrones

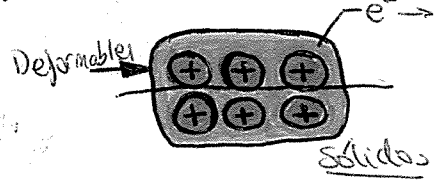
Suponemos que cada átomo del metal comparte sus electrones más externos con el resto de átomos. Se forma así una red de cationes rodeada por una nube de electrones que pueden moverse libremente.
└ red tridimensional — mar

La nube se mantiene unida por las repulsiones entre núcleo y e^-

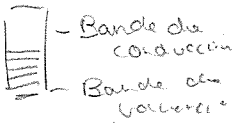
Por tanto, los metales son:

- Muy densos kg estructura compacta
- Buenos conductores por el fácil movimiento de los e^-.
- Fácilmente deformables (maleables, dúctiles) → Estirar en hilos o láminas (flexibles)
- Es un enlace fuerte, por tanto los compuestos son sólidos excepto el mercurio
  ↳ a temp. ambiente

$e^- \rightarrow$ conductores



En el iónico al romperlo quedan juntos ← signo repelen



↑ temp. → ⊖ conductividad

- **Teoría de bandas**

Teoría que supone orbitales atómicos como bandas de forma que el llenado de orbitales pasa a ser, llenado de bandas. (Los orbitales atómicos van rellenando orbitales moleculares)

Según queden las bandas de energía llenas, semillenas o vacías, podremos predecir si el metal es o no conductor.

- Conductores: Generalmente su banda de conducción está semillena o vacía pero solapa con la de valencia, permitiendo el paso de electrones (los e⁻ se mueven libre- de banda valencia a conducción)

- Aislantes: Como el diamante. Las bandas de valencia y conducción están llenas y separadas por una gran banda de energía. Es imposible el salto de electrones y no circula corriente.

- Semiconductor: En ellos la diferencia entre la banda de valencia y la de conducción es pequeña, por lo que algunos e⁻ pueden pasar a la banda de conducción. Germanio

FUERZAS INTERMOLECULARES

Son las fuerzas que se dan entre las moléculas, y pueden ser de 3 tipos:

- **Fuerzas de dispersión o de London** (Van de Waals)

Son las más débiles y se deben a dipolos instantáneos. Aumentan con el tamaño de las moléculas.

- **Fuerzas dipolo-dipolo**

Se dan en las moléculas polares en las que se atraen los dipolos electrostáticamente. Son más fuertes que las de London.

- **Enlace de Hidrógeno**

Es la interacción intermolecular de mayor intensidad que sólo se da en las moléculas en las que un H se une mediante enlace covalente a un N, O, F. Este enlace eleva mucho los puntos de fusión y ebullición de las sustancias que lo poseen.

Ejercicio 10 $\boxed{\text{Fuerzas intermoleculares}}$

Fundir cloruro sódico: NaCl → Fuerzas dipolo-dipolo

Vaporizar agua. H_2O → Enlace de hidrógeno

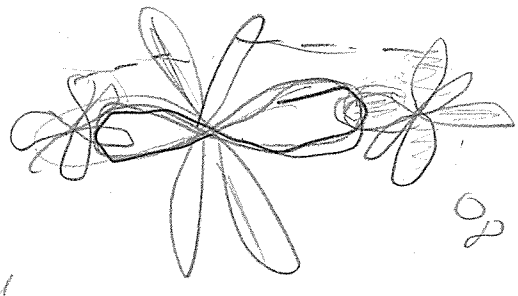
Fundir oro. Au → Energía reticular de la red metálica

Fundir azufre. S_8 → Fuerzas de London.

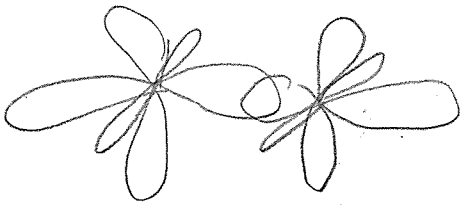
CO_2 $O=C=O$ $2+C = sp$

C

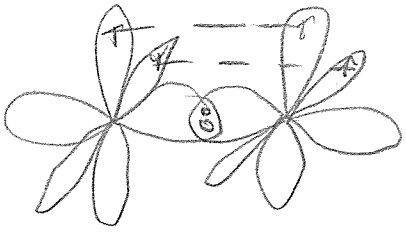
O



O_2



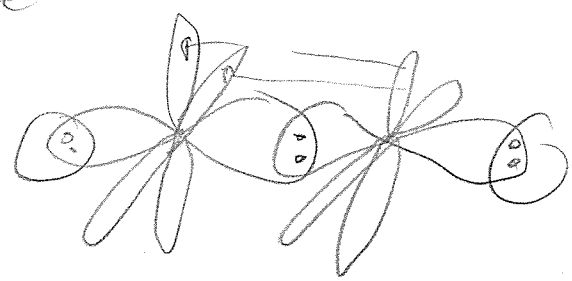
N_2 $1s^2 2s^2 p^3$ $N \overset{\sigma}{\underset{\pi}{\equiv}} N$



$CH \equiv CH$

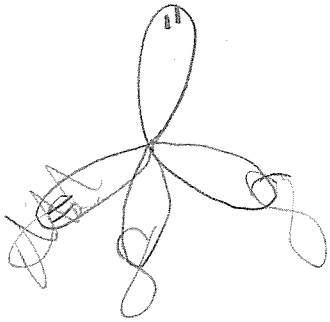
$C \equiv C$ $1C : 2 - 0 = 2$ sp

$2C = 2$



O_2F

$F - O - F$ $\Rightarrow 2 + 2 = sp^3$



BALANCES DE MATERIA

Indusbol.com

CONSERVACIÓN DE LA MATERIA

La materia en un sistema permanece constante, es decir: $\underbrace{A + B}_{\text{Reactivos}} \longrightarrow \underbrace{C + D}_{\text{Productos}}$;
la masa de los reactivos es igual a la masa de los productos.

⊗ Cuidado en los procesos nucleares de fusión / fisión donde NO se conserva la masa!

ECUACIONES QUÍMICAS

Representaciones abreviadas de las reacciones.

- Han de estar ajustadas
- Pueden indicarse los estados de agregación de reactivos y productos
- Si intervienen iones, hay que ajustar las cargas de modo que la suma algebraica de las cargas positivas y negativas ha de ser igual a cero.

Ej.: $Zn + Ag^+ \longrightarrow Zn^{2+} + Ag$ escribiremos $\{ Zn + 2Ag^+ \rightarrow Zn^{2+} + 2Ag$

REACTIVO LIMITANTE, EXCESO Y RENDIMIENTO

- Las reacciones no se realizan utilizando para los reactivos las cantidades exactas que fija la estequiometría.
  Así, el reactivo en menor proporción estequiométrica es el que fijará la cantidad máxima de productos que se podrá obtener, se le llama reactivo limitante.

- El rendimiento se define como el cociente entre la cantidad realmente obtenida del producto en una reacción y la que se podría haber obtenido, como máximo si la reacción hubiera sido completa.

MEZCLAS DE GASES

En Condiciones Normales $\begin{cases} 273\ K \\ 1\ Atm \end{cases} \longrightarrow \boxed{1\ mol\ gas = 22{,}414\ L}$

En otras condiciones, un gas ideal cumple la ecuación $\boxed{P \cdot V = n \cdot R \cdot T}$

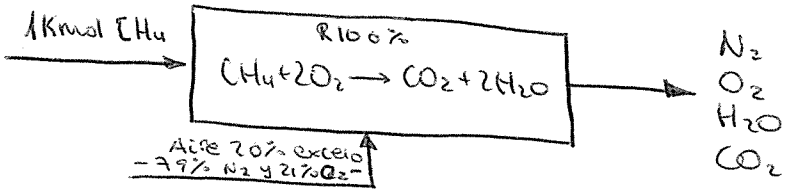
A igual presión y temperatura % moles = % volumétrico

Aire $\begin{cases} 21\ \%\ O_2 \\ 79\ \%\ N_2 \end{cases}$

Problema Tipo Balances

Se quema 1 Kmol de CH_4 con un 20% exceso de aire. Determinar la composición de los gases de salida en %, en base seca.

- Paso 1: Ecuación del problema química: $CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$
- Pasos 2, 3, 4: Diagrama + datos



- Pasos 5 y 6: Base de cálculo. En este caso, la da el enunciado: 1 Kmol CH_4
- Paso 7: Desarrollo

Balance O_2

Para 1 Kmol CH_4 necesitamos 2 Kmol O_2. Por tanto { De cada 100 L de aire, salen 20 L sin reaccionar. → 80 se consumen ↕

Además, el aire necesario es $\frac{21\ O_2}{100\ aire} = \frac{2}{x}$; $x = 9{,}5$ Kmol aire se consumen

$\frac{100\ Kmol\ aire}{80\ se\ consumen} = \frac{x}{9{,}5}$; $x = 11{,}9$ Kmol aire entrada

Así:

Aire { Entrada: 11,9 Kmol aire entra → 2,5 Kmol O_2 entra
Consumido: 9,5 Kmol aire → 2 Kmol O_2 se consume
Salida: 2,4 Kmol aire sale → 0'5 Kmol O_2 sale

Balance N_2

El N_2 no reacciona. Por tanto, sabemos que entraban 11,9 Kmol aire, por tanto entran $11{,}9 \cdot 0'79 =$ 9,4 Kmol N_2 = N_2 que sale

Balance de C

Al entrar 1 Kmol de CH_4 sale 1 Kmol de CO_2 → 1 Kmol de CO_2 que sale

Balance de H

Por cada mol de CH_4 salen 2 de H_2O, por tanto tendremos 2 Kmol de H_2O en la salida

- Paso 8: COMPOSICIÓN FINAL [%] Omitimos la del H_2O → Base seca!

N_2: $\frac{9{,}4}{0'5 + 9{,}4 + 1} \cdot 100 = 86{,}24\ \%$

O_2: $\frac{0'5}{0'5 + 9{,}4 + 1} \cdot 100 = 4{,}58\ \%$

CO_2: $\frac{1}{0'5 + 9{,}4 + 1} \cdot 100 = 9{,}2\ \%$

- Paso 9: Comprobación

Entrada { 1 Kmol $CH_4 \cdot 16 + 2{,}5$ Kmol $O_2 \cdot 32 + 9{,}4$ Kmol $N_2 \cdot 28 = 359{,}2$ Kg

—masa—

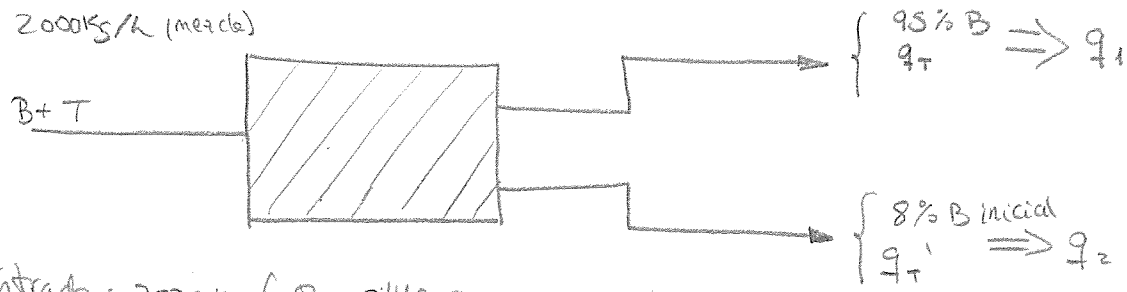
Salida { 0'5 Kmol $O_2 \cdot 32 + 9{,}4$ Kmol $N_2 \cdot 28 + 1$ Kmol $CO_2 \cdot 44 + 2$ Kmol $\cdot 18 = 359{,}2$ Kg

El resultado es correcto

Problema 1 (Resuelto)

Columna de destilación alimentada con una mezcla de 45% peso de Benceno (B) y 55% de Tolueno (T). La mezcla se separa — Flujo superior 95% B; — Flujo inferior 8% B; 2000 Kg/h

Determinar el caudal del flujo superior y los caudales de B y T en el flujo inferior.



Entrada: 2000 Kg mezcla { B: 0'45·2000 = 900 Kg/h B; T: 0'55·2000 = 1100 Kg/h T

— Benceno

Flujo inferior: 8% B inicial = 0'08·900 = 72 Kg B/h B

Flujo superior: 900 − 72 = 828 Kg/h B = 95% q_1; q_1 { $\frac{95}{100} = \frac{828}{x}$

$q_1 = \frac{828 \cdot 100}{95} = 871{,}6$ Kg/h

Flujo superior mezcla: 871,6 Kg/h

— Tolueno

F. sup.: 5% flujo total → 0'05 · 871,6 = 43,58 Kg/h

F. inf.: $q_T' = q_{T\,inicial} - q_{T\,sup} = 1100 - 43{,}58 = 1056{,}42$ Kg T/h

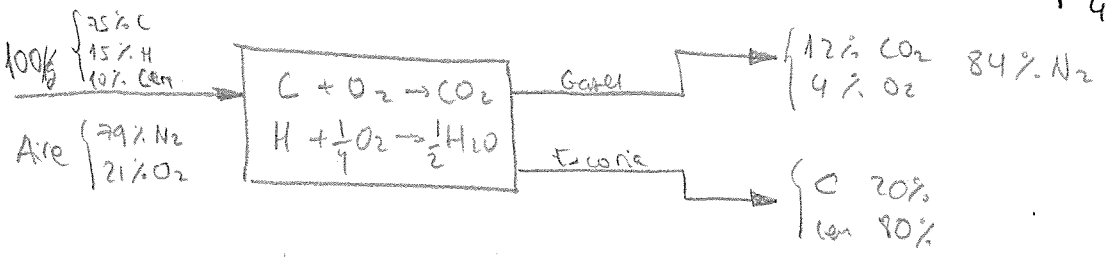
Flujo inferior: { 72 Kg B/h; 1056,4 Kg T/h

Problema 2 (Resuelto)

100 Kg combustible de composición (peso) { C: 75%; H: 15%; Cenizas 10%

Se obtiene en su comb. { Cenizas 80%; C: 20% } Escoria

Composición volumétrica de los gases de combustión obtenidos { 12% CO_2; 4% O_2; 84% N_2



Base de cálculo = 100 Kg de comb

• Balance de inertes

a) Peso escoria formada

Entrada 10% 100 = 10 Kg ceniza que equivale al 80% de la escoria final formada

$\frac{80}{100} = \frac{10}{x}$; Escoria final = $\frac{100 \cdot 10}{80}$ = $\boxed{12,5 \text{ Kg escoria final}}$ → 10 Kg cenizas. → 2'5 Kg carbono

• Balance de carbono b) Volumen de los gases sin incluir H_2O

Entrada 75% 100 = 75 Kg C entran { Reacciona dando CO_2 → 75 − 2'5 = 72'5 Kg reac. / Pasa a la ceniza → 2'5 Kg

$CO_2 \rightarrow \frac{12 g C}{44 g CO_2} = \frac{72,5 \text{ Kg } C}{X \text{ Kg } CO_2}$; $CO_2 = \frac{44 \cdot 72'5}{12} = 265,8\hat{3}$ Kg CO_2

$\frac{265\,833 \text{ g } CO_2}{X \text{ mol}} = \frac{44}{1 \text{ mol}}$; $CO_2 = 6041,\hat{6}$ mol CO_2

En C.N. → 1 mol = 22,414 L ; $CO_2 = 6041.\hat{6} \cdot 22,414 = 135417 L = \boxed{135,4 \text{ m}^3 CO_2}$

Mezcla final { 135,4 m³ CO_2 = 12% / 4% O_2 / 84% N_2 ; $\frac{12}{100} = \frac{135,5}{x}$; $\boxed{X = 1128,48 \text{ m}^3 \text{ Mezcla final}}$

c) Volumen de aire suministrado

Balance del N_2. Sabemos que el N_2 no reacciona N_2 entrante = N_2 salida

N_2 salida = 84% 1128,48 ⇒ 947,925 m³ N_2

$\frac{79}{100} = \frac{947,925}{x}$; $\boxed{\text{Aire suministrado} = 1199,9 \text{ m}^3}$

d) Tanto por ciento en volumen de aire en exceso sobre el estequiométrico en la comb.

{ $C + O_2 \rightarrow CO_2$ Tenemos 75 Kg C ⇒ $n = \frac{75000}{12} = 6250$

1 mol C reacciona con 1 mol O_2 → 6250 mol O_2

Tenemos 15 Kg H reaccionado ⇒ $n = \frac{15000}{1} = 15000$ mol H

1 mol H reacciona con $\frac{1}{4}$ mol O_2 → $\frac{15000}{4} = 3750$ mol O_2

Mol O_2 = 6250 + 3750 = 10000 mol O_2 → En CN → 1 mol = 22,414 L

V_{O_2} = 224140 L

Aire { $\frac{21 O_2}{100} = \frac{224140}{x}$; Vol aire = 1067333 L = 1067 m³ N

Exceso aire = 1199,9 − 1067 = 132,9

% exceso estequio. = $\frac{132,9}{1067} \cdot 100 = \boxed{12,4\%}$

Problema 1 — Fórmula empírica

2g compuesto $\begin{cases} C \\ H \\ O \end{cases} \xrightarrow{\text{combustión}} \begin{cases} 2{,}57\ L\ CO_2 \\ 1{,}1\ L\ H_2O_{(g)} \end{cases}$ C.N.

$$(C_xH_yO_z)_n + O_2 \longrightarrow CO_2 + H_2O$$

Calculamos los moles de los productos

C.N. 1 mol = 22,414 L ; $n = \frac{2{,}57}{22{,}414} = 0'11466$ mol CO_2 ; $m(g) = 0'11466 \cdot 44 = 5{,}045$ g CO_2

$n = \frac{1{,}1}{22{,}414} = 0'049$ mol H_2O ; $m(g) = 0'049 \cdot 18 = 0'88$ g H_2O

0'88 g H_2O → $\frac{2g\ H}{18g\ H_2O} = \frac{x}{0'88}$; $x = 0'098$ g H

→ $\frac{16g\ O}{18g\ H_2O} = \frac{x}{0'88}$; $x = 0'785$ g O

; 5,045 g CO_2 $\begin{cases} \frac{12g\ C}{44\ CO_2} = \frac{x}{5{,}045} ; x = 1{,}375 \text{ g C} \\ \frac{32g\ O}{44\ CO_2} = \frac{x}{5{,}045} ; x = 3{,}669 \text{ g O} \end{cases}$

Compuesto 2g $\begin{cases} C \rightarrow 1{,}375g \rightarrow n = \frac{1{,}375}{12} = 0'1145 \xrightarrow{/0'03} 3{,}5 \Rightarrow 7 \\ H \rightarrow 0'098g \rightarrow n = \frac{0'098}{1} = 0'098 \xrightarrow{/0'03} 3 \Rightarrow 6 \\ O \rightarrow 2 - 1{,}375 - 0'098 = 0'527g \rightarrow n = \frac{0'527}{16} = 0'03 \xrightarrow{/0'03} 1 \Rightarrow 2 \end{cases}$

$\boxed{\text{Fórmula empírica: } (C_7H_6O_2)_n}$

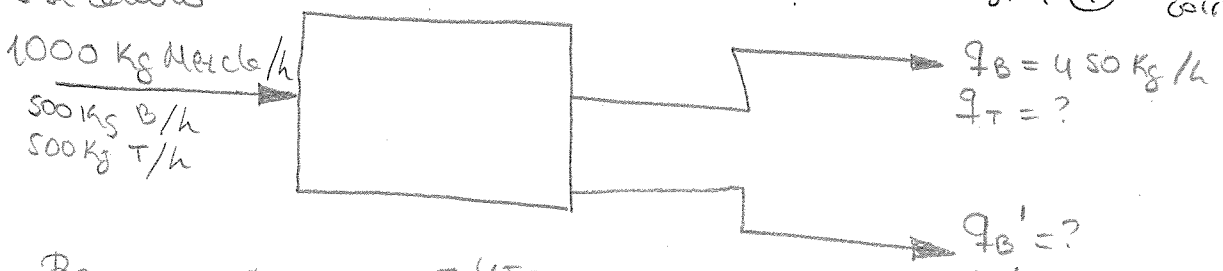
Problema 2

1000 Kg → Mezcla Benceno (B) y Tolueno (T) al 50% mase

Corrientes salientes — Superior 450 Kg/h (B) — Inferior 475 Kg/h (T)

Calcular composición en peso de las corrientes

Base cálculo



Benceno. En 1h → 450 corr. sup ; → 500 − 450 = 50 corr. inf → $q_B' = 50$ Kg/h

Tolueno. En 1h → 500 − 475 = 25 corr. sup → $q_T = 25$ Kg/h ; → 475 Kg/h

Composición $q_{sup} \begin{cases} q_B = 450 \text{ Kg/h} \\ q_T = 25 \text{ Kg/h} \end{cases}$ 475 Kg/h $\begin{cases} B = \frac{450}{475} \cdot 100 = \boxed{94{,}74\ \%\ B} \\ T = \frac{25}{475} \cdot 100 = \boxed{5{,}26\ \%\ T} \end{cases}$

$q_{inf} \begin{cases} q_B' = 50 \text{ Kg/h} \\ q_T' = 475 \text{ Kg/h} \end{cases}$ 525 Kg/h $\begin{cases} B = \frac{50}{525} = \boxed{9{,}5\ \%\ B} \\ T = \frac{475}{525} = \boxed{90{,}5\ \%\ T} \end{cases}$

Ejercicio 3

1000 m^3N gas natural $\begin{cases} 85\% \ CH_4 \\ 10\% \ CO_2 \\ 5\% \ N_2 \end{cases}$ exceso de aire del 100%

Calcular

a) Cantidad de aire necesaria

Gas natural → $C + O_2 \rightarrow CO_2$

Aire 100% exceso → $2H + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O$

→ $\begin{cases} N_2 \text{ (aire y gas)} \\ CO_2 \text{ (combustión y gas)} \\ H_2O \text{ (combustión)} \\ O_2 \text{ (aire)} \end{cases}$

Balance Carbono

El carbono entrante proviene del CH_4. Tenemos 850 m^3 CH_4 en CN. (850000 L) 1 mol = 22,4 L

$n_{CH_4} = \frac{850000}{22,4} = 37946$ mol CH_4 → 37946 mol C; 37946 · 4 mol H

Los 37946 mol C en en CH_4 pasan → 37946 mol CO_2

Se necesitan 37946 mol O_2

El CO_2 del gas se mantiene invariable → 100 m^3

Balance Hidrógeno

Tenemos 37946 · 4 = 151784 mol H en el CH_4

$\frac{2 \text{ mol H}}{1 H_2O} = \frac{151784 \text{ mol H}}{x \ H_2O}$, Estos moles de H pasan a formar H_2O, $n_{H_2O} = 75892$ mol H_2O

Se necesitan $\frac{\frac{1}{2} \text{ mol } O_2}{2 H} = \frac{x}{151784}$, 37946 mol O_2

Total = 37946 · 2 = 75892 mol O_2, En CN $V_{O_2} = 1700000$ L O_2

Aire consumido = 1700000 / 0'21 = 8095146,7 L aire consumido

$\frac{A_{necesario} - A_{consumido}}{A_{consumido}} \cdot \cancel{100} = \cancel{100}$, $A_{necesario} = 2 A_{consumido} = 2 \cdot 8095146,7 = 16190293$

$\boxed{\text{Aire necesario} = 16190 \ m^3N \text{ aire}}$

b) Composición molar del gas de salida en base seca

Balance N_2

- Del aire 79% 16190 m^3 → 12790
- Del gas natural 5% 1000 m^3 → 50

} 12840 m^3 N_2 →

Balance del CO_2

- Del gas 10% 1000 m^3 → 100 m^3
- De la combustión 37946 mol = 850 m^3

} 950 m^3 CO_2 →

Vol total = 12840 + 950 + 1700 = 15490

$N_2 \equiv \frac{12840}{15490} \cdot 100 = 82,9\%$

$CO_2 \equiv \frac{950}{15490} \cdot 100 = 6,13\%$

$O_2 \equiv \frac{1700}{15490} \cdot 100 = 10,97\%$

Balance de O_2

Exceso aire = $A_{nec} - A_{consum}$ = 8095146,7 L aire sobran

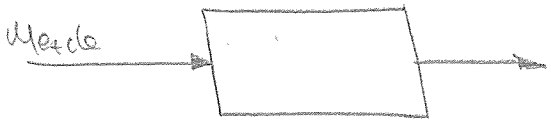
$\frac{21}{100} = \frac{x}{8095146,7}$, $x = 1700000$ L O_2 en exceso = 1700 m^3 O_2

PROBLEMA 4

Mezcla $\begin{cases} CO_2 \\ CO \end{cases}$ Combustión con aire en exceso

Gas de salida % vol $\begin{cases} CO_2 & 58,58\% \\ O_2 & 1,76\% \\ N_2 & 39,66\% \end{cases}$

Calcular: Composición de la mezcla inicial (% vol) y exceso de aire (en porcentaje)



$\begin{cases} CO_2 = 58,58\% \\ O_2 = 1,76\% \\ N_2 = 39,66\% \end{cases}$

Base de cálculo: Obtenemos 100 L de mezcla final

Balance N_2. El N_2 proviene enteramente del aire y no ha reaccionado

Por tanto, si finalmente tenemos 39,66 L N_2, inicialmente también.

Tendríamos por tanto $\frac{79}{100} = \frac{39,66}{x}$, $x = 50,2$ L aire aportado

Balance O_2 El O_2 de la salida viene del exceso de aire.

Si tenemos 1,76 L O_2, el exceso de aire será: $\frac{21}{100} = \frac{1,76}{x}$

$x = 8,38$ L aire en exceso

Aire exceso = Aire aportado − Aire consumido

$8,38 = 50,2 - \text{Aire}_{consum.}$; $A_{consum.} = 50,2 - 8,38 = 41,82$ L aire consum.

$$\%\text{Exceso} = \frac{8,38}{41,82} \cdot 100 = \boxed{20,04\ \%\ \text{exceso}}$$

Mezcla inicial $\begin{cases} CO_2 \text{ (no varía)} \\ CO \text{ (se quema} \rightarrow CO_2) \end{cases} \rightarrow 58,58\ L\ CO_2$

Sabemos que el aire consumido en la combustión es 41,82 L

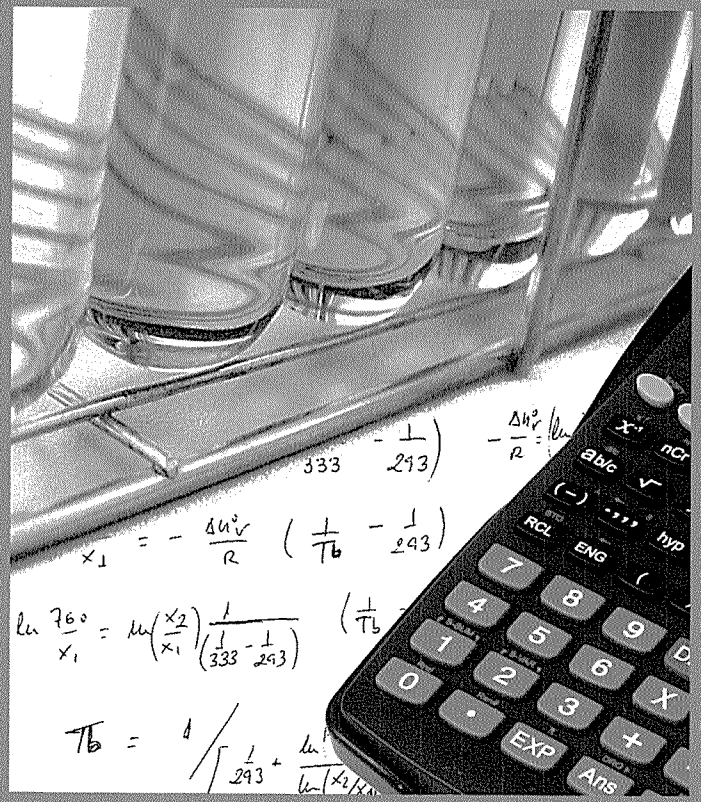
Por tanto, el oxígeno será $\frac{21}{100} = \frac{x}{41,82}$; $x = 8,7822$ L O_2

$2CO + O_2 \rightarrow 2CO_2$; $\frac{2\ CO}{1\ O_2} = \frac{x}{8,78}$; $x = 17,5644$ L CO

Por tanto $\begin{cases} 17,5644\ L\ CO \longrightarrow \frac{17,5644}{58,58} \cdot 100 = \boxed{30\%\ CO} \\ 58,58 - 17,5644 = 41,0156\ L\ CO_2 \longrightarrow \frac{41,0156}{58,58} \cdot 100 = \boxed{70\%\ CO_2} \end{cases}$

Problemas y Cuestiones de Exámenes de Química I

Propuestos en la ETSI Industriales, en el periodo 2001-2010

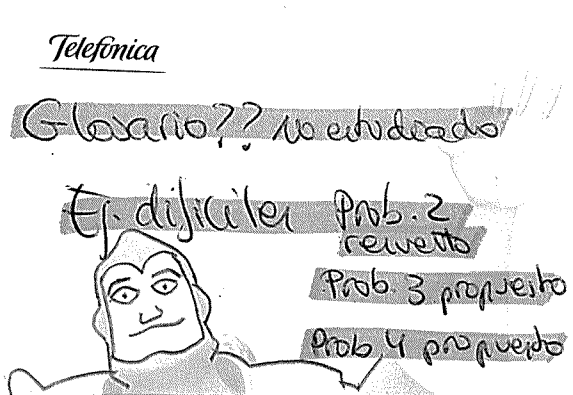


Grupo de Profesores de Quimica Aplicada de la ETSI Industriales:
Maria del Mar de la Fuente, Maria Ascensión Fernández, José Losada, Joaquín Martínez, Maria del Carmen Matías, Maria José Molina, Maria Isabel Paz, Gabriel Pinto y Jorge Ramírez

Problemas y Cuestiones de Exámenes de Química I

Propuestos en la ETSI Industriales, 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



TUTORÍA QUÍMICA

Enlace

→ Diseñar un ciclo de **BORN - Haber** para los siguientes compuestos

a) CsCl

Por un lado: $\{ Cs_{(s)} + \frac{1}{2}Cl_{2(g)} \rightarrow CsCl \quad \Delta H_f CsCl$

Por otro:

$$\begin{cases} Cs_{(s)} \rightarrow Cs_{(g)} & \Delta H_{atomiz} Cs \\ Cs_{(g)} \rightarrow Cs^+_{(g)} + 1e^- & \Delta H_{ioniz} Cs \\ \frac{1}{2}Cl_{2(g)} \rightarrow Cl_{(g)} & \frac{1}{2}\Delta H_{dis} Cl_2 \\ Cl_{(g)} + 1e^- \rightarrow Cl^-_{(g)} & \Delta H_{afe} Cl \\ Cs^+_{(g)} + Cl^-_{(g)} \rightarrow CsCl & U_o \end{cases}$$

b) $MgCl_2$

Por un lado: $\{ Mg_{(s)} + Cl_{2(g)} \rightarrow MgCl_2$

Por otro:

$$\begin{cases} Mg_{(s)} \rightarrow Mg_{(g)} & \Delta H_{atomiz} Mg \\ Mg_{(g)} \rightarrow Mg^+_{(g)} + 1e^- & \Delta H^{1ª}_{ioniz} Mg \\ Cl_2 \rightarrow 2Cl & \Delta H_{dis} Cl_2 \\ 2Cl \rightarrow 2Cl^- & 2\Delta H_{afe} Cl \\ Mg^+ + 2Cl^- \rightarrow MgCl_2 & U_o \end{cases}$$

$Mg^+ \rightarrow Mg^{2+} + 1e^- \quad \Delta H^{2ª}_{ioniz} Mg$

c) NaI

Cuidadín!!

Por un lado: $\{ Na_{(s)} + I_{2(s)} \rightarrow NaI$

Por otro:

$$\begin{cases} Na_{(s)} \rightarrow Na_{(g)} & \Delta H_{atomiz} Na \\ Na_{(g)} \rightarrow Na^+_{(g)} + 1e^- & \Delta H_{ion} Na \\ I_{2(s)} \rightarrow I_{2(g)} & \Delta H_{sub} I_2 \\ \frac{1}{2}I_{2(g)} \rightarrow I_{(g)} & \frac{1}{2}\Delta H_{dis} I_2 \\ I_{(g)} + 1e^- \rightarrow I^-_{(g)} & \Delta H_{afe} I \\ Na^+_{(g)} + I^-_{(g)} \rightarrow NaI & U_o \end{cases}$$

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

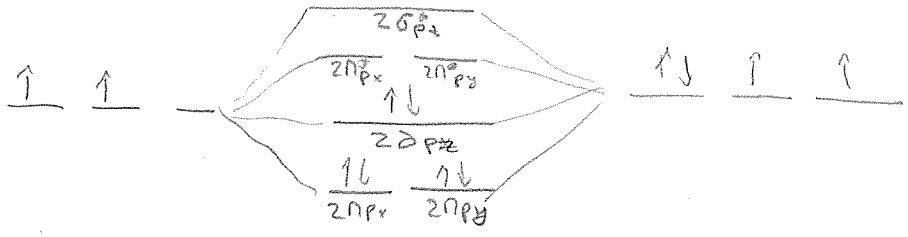
Madrid, Septiembre de 2010

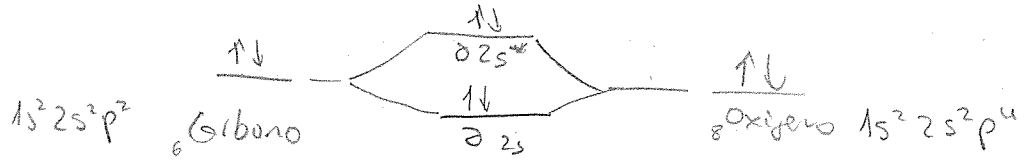
ISBN: (*en trámite*)

Contenido

→ Explicar el magnetismo de las siguientes moléculas $\boxed{\text{TOM}}$ y el orden de enlace

a) CO



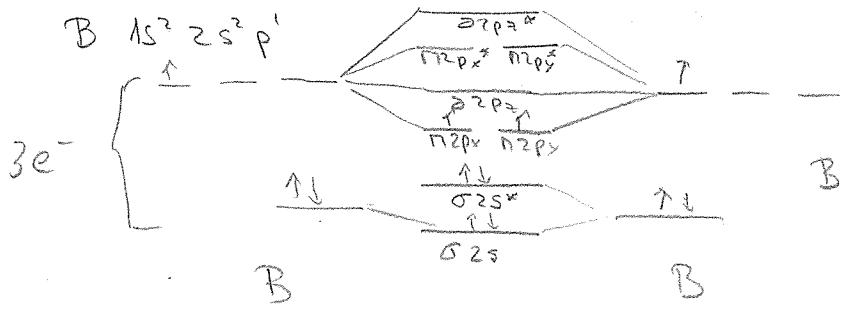


orden $= \frac{8-2}{2} = \boxed{3}$

CO : $KK(\sigma_{2s})^2(\sigma^*_{2s})^2(2\pi_{px})^2(2\pi_{py})^2(2\sigma_{pz})^2$ $\boxed{\text{Diamagnética}}$

b) B_2 $\quad Z_B = 5$

B $1s^2 2s^2 p^1$



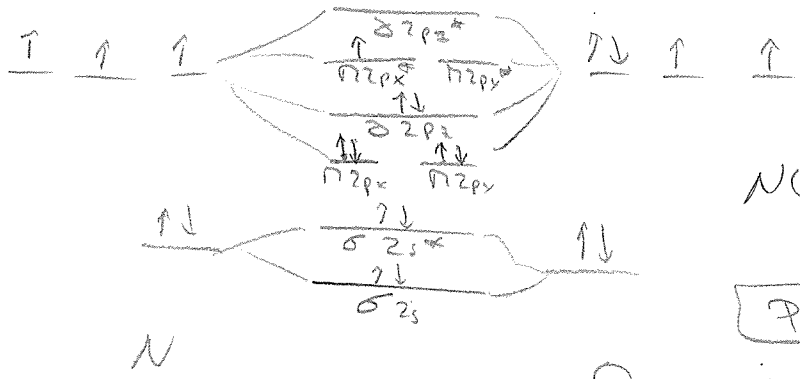
$B_2 = KK(\sigma_{2s})^2(\sigma^*_{2s})^2(\pi_{2px})^1(\pi_{2py})^1$

$\boxed{\text{Paramagnética}}$

orden $= \frac{4-2}{2} = \boxed{1}$

c) NO $\quad Z_N = 7 \quad {}_7N = 1s^2 2s^2 p^3 \rightarrow 5e^-$ de val

$Z_O = 8 \quad {}_8N = 1s^2 2s^2 p^4 \rightarrow 6e^-$ de val.



$NO : KK(\sigma_{2s})^2(\sigma^*_{2s})^2(\pi_{2px})^2(\pi_{2py})^2(\sigma_{2pz})^2(\pi^*_{2px})^1$

$\boxed{\text{Paramagnética}}$

Orden $= \frac{8-3}{2} = \frac{5}{2} = \boxed{2'5}$

Introducción

En este texto, se han recopilado los problemas y cuestiones que se han propuesto 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, una herramienta que facilite el estudio de la asignatura.

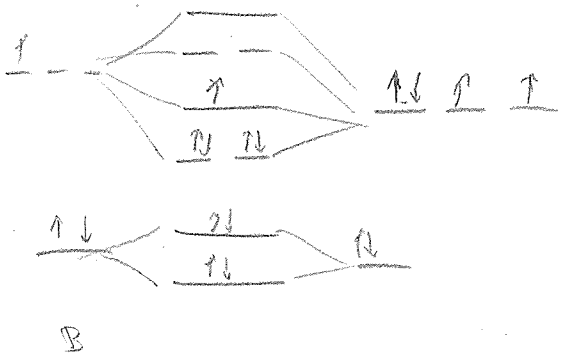
Los autores agradecen a la alumna Davinia Pascual Navarrete por su colaboración en la transcripción de los exámenes.

Madrid, Septiembre de 2010

d) BO

$Z_B = 5$

$Z_O = 8$



B $1s^2\ 2s^2 p^1 \rightarrow 3e^-$ val

O $1s^2\ 2s^2 p^4 \rightarrow 6e^-$ val

Orden $= \frac{7-2}{2} = \boxed{2'5}$

BO: $KK\ (\sigma_{2s})^2 (\sigma^*_{2s})^2 (\pi_{2p_x})^2 (\pi_{2p_y})^2 (\sigma_{2p_z})^1$ $\boxed{\text{Paramagnética}}$

$\boxed{\text{CARACTER iónico}}$

→ Problema 1.7 del libro $d_0 = 1{,}13$ Å, $\mu = 0'33$ D. Calcula el % iónico? $q_{e^-} = 1{,}6 \cdot 10^{-19}$ C, $1D = 3{,}33 \cdot 10^{-30}$ C·m, $1Å = 10^{-10}$ m

$$\mu_{\text{iónico}} = \frac{q_{e^-} \cdot d_0}{D} = \frac{1{,}6 \cdot 10^{-19} \cdot 1{,}13 \cdot 10^{-10}}{3{,}33 \cdot 10^{-30}} = 5{,}429\ D$$

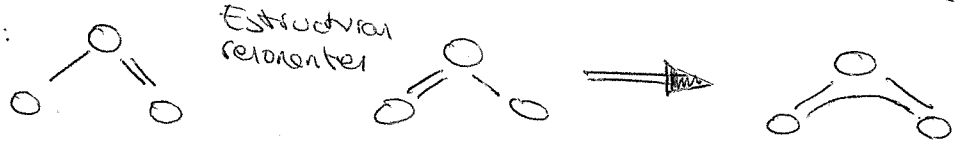
$$\%_{\text{iónico}} = \frac{0'33}{5{,}429} \cdot 100 = \boxed{6{,}08\ \%\ \text{iónico}}$$

→ $\boxed{\text{RESONANCIA}}$

Movimiento de electrones entre los enlaces → Deslocalización de electrones

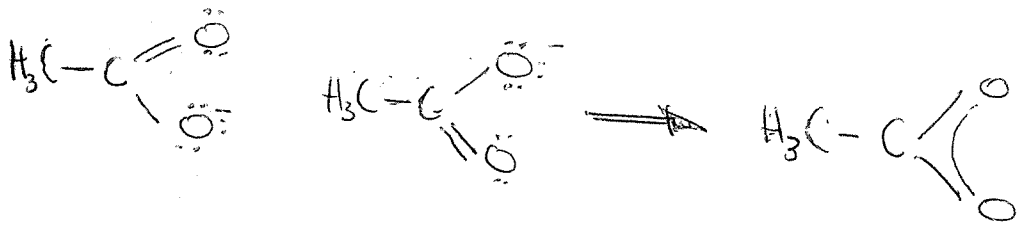
Ejemplos:

$\boxed{O_3}$



Sólo ocurre en las moléculas donde sea posible

$\boxed{CH_3\text{-}COO^-}$



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);

BALANCES

María es tontas.com — Indusbol.com

→ Problema 1 libro

$$2g \text{ compuesto} \begin{cases} C \\ H \\ O \end{cases} \xrightarrow{\text{comb.}} \begin{cases} 2{,}57\,L\ O_{2(g)} \\ 1{,}1\,L\ H_2O_{(g)} \end{cases} \quad C.N.$$

Compuesto $(C_x H_y O_z)_n + O_2 \longrightarrow CO_2 + H_2O$

Calculamos los moles de productos

CO_2 $\quad \frac{2{,}57\,l}{x\,mol} = \frac{22{,}414}{1\,mol}$; $x = 0'11466$ mol CO_2 → Todo el carbono viene del C del compuesto tenemos 0'11466 mol C

H_2O $\quad \frac{1{,}1\,l}{x\,mol} = \frac{22{,}414}{1\,mol}$; $x = 0'49$ mol H_2O → Todo el H viene del H del compuesto. Tenemos $0'49 \cdot 2$ mol H = = 0'098 mol H

Balance de O en el compuesto

$$2g\ comp \begin{cases} 0'11466 \text{ mol C} \longrightarrow m(g) = 0'11466 \cdot 12 = 1{,}376\,g\ C \\ 0'098 \text{ mol H} \longrightarrow m(g) = 0'098 \cdot 1 = 0'098\,g\ H \\ m(g)_O = 2 - 1{,}376 - 0'098 = 0'526\,g\ O \end{cases}$$

Calculo form. empírica

$C \longrightarrow 0'11466$ mol $\sim 3{,}5 \xrightarrow{\times 2} 7$

$H \longrightarrow 0'098$ mol $\sim 3 \xrightarrow{\times 2} 6$

$O \longrightarrow \frac{0'526}{16} = 0'03$ mol $\sim 1 \xrightarrow{\times 2} 2$

$$\boxed{\text{Form empírica } (C_7 H_6 O_2)_n}$$

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)

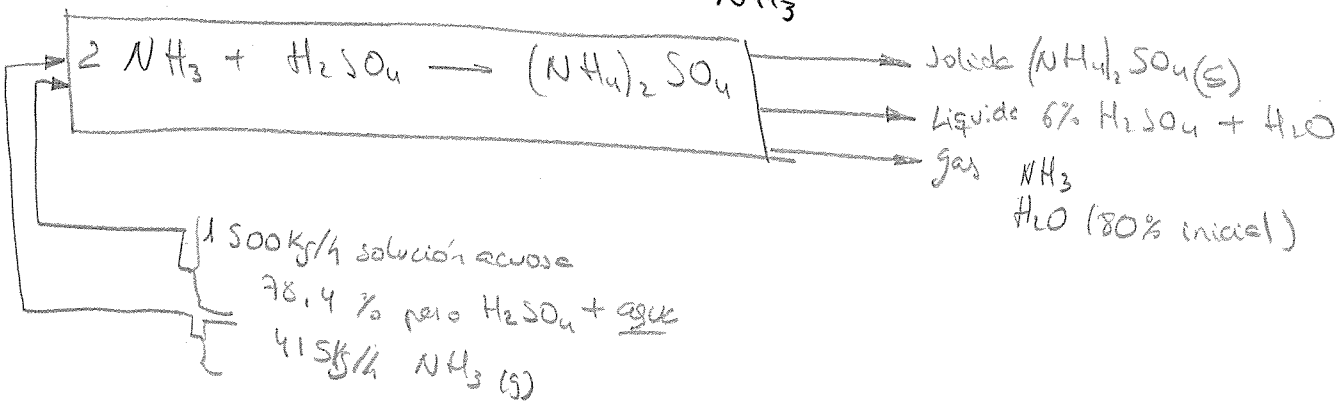
Cuestiones

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)

Problema 1.10 Adaiweb

Producto: $(NH_4)_2SO_4$ Reactivos: H_2SO_4, NH_3



a) Caudal de la corriente líquida

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

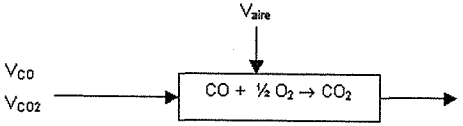
$KClO_4 + 2\,C \rightarrow KCl + 2\,CO_2$

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:



Composición volumétrica:

CO_2 = 58,58 %

O_2 = 1,76 %

N_2 = 39,66 %

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

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

Así, la composición de la mezcla inicial es:

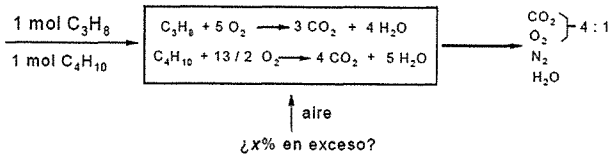
CO: (17,56 / 58,58) · 100 = **30 % CO**

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: $n_C = 4$, $n_O = 1 \times 3 + 1 \times 4 = 7$ ⟹ $n_O = 7/4$

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

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

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

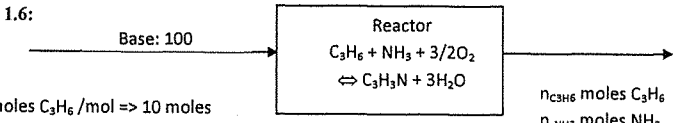
- Balance de pigmento: 0,50 · x =10 → **x = 20 kg de mezcla de pigmento**
- Balance de resina: 0,50 · y = 30 → **y =60 kg de mezcla de resina**
- Balance de agua: 20 · 0,50 =10 kg de agua con el pigmento

  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

$n_{C_3H_6}$ = 10 - 0,3 · 10 = 10 – 3 = 7 moles C_3H_6

n_{NH_3} = 12 - 3 · 1/1 = 9 moles NH_3

n_{O_2} = 16,4 - 3 · 3/2 = 11,9 moles O_2

n_{N_2} = 61,6 moles N_2

$n_{C_3H_3N}$ = 3 · 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:

$$CH_4 + 2\,O_2 \rightarrow CO_2 + 2\,H_2O \qquad C_2H_6 + 3{,}5\,O_2 \rightarrow 2\,CO_2 + 3\,H_2O$$

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:

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

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

$n(O_2) = n(O_2$ iniciales$) - n(O_2$ reaccionan$) = n(O_2$ iniciales$) - 2\cdot n(CH_4$ reaccionan$)$ = 0,0670 – 2·0,0314 = 0,00421 mol

$n(CO_2) = n(CO_2$ inicial $) + n(CO_2$ producido$) = n(CO_2$ inicial $) + n(CH_4$ 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:

C- 67,2/12 = 5,6

H- 6,9/1 =6,9

N- 4,6/14 = 0,33

O- 21,3/16 = 1,33

Dividir por el menor:

C- 5,6/0,33 = 16,9

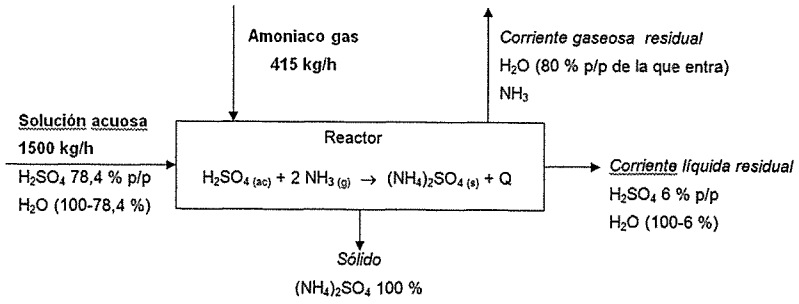
H- 6,9/0,33 =21

N- 0,33/0,33 = 1,0

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

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

c) Corriente gaseosa

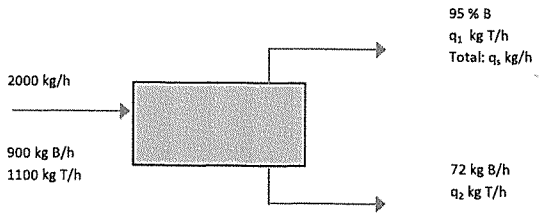
$$H_2O=\frac{1500\,kg/h\,\frac{(100-78,4)}{100}\,\frac{80}{100}}{18\,kg/kmol}=14,4\,kmoles$$

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

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

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

Problema 1.11:



Balance de benceno: $900 = 0,95\,q_s + 72$
Balance total: $2000 = q_s + 72 + q_2$

$q_s = 871,6$ kg/h
$q_2 = 1056,4$ 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

$x + 3y = 13,2$
$2x + 4y = 19,74$

x = 3,21 m^3 de CH_4 → [3,21/(3,21+3,33)· 100] = 49,08%

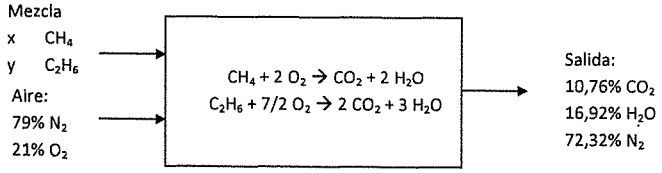
y = 3,33 m^3 de C_3H_8 → [3,33/(3,21+3,33)· 100] = 50,92%

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:

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.

Disoluciones

Introducción

Materia

- **Sustancia Pura**
  - Sólido – NaCl
  - Líquido – H_2O
  - Gas – O_2
- **Mezcla**
  Combinación física de dos o más sustancias puras sin reacción química.
  - **Homogénea**
    $\Phi = 1-10\,Å$
    DISOLUCIÓN
    Son transparentes generalmente.
    → 1 ÚNICA FASE ←
  - **Coloide**
    $\Phi < 0'2\,\mu m$
    Mezcla heterogénea con aspecto de homogénea. A menudo son opacas y no dejan pasar la luz. No se pueden separar por decantación
  - **Heterogénea**
    $\Phi > 0{,}2\,\mu m$
    Existen partículas en suspensión. Se separan fácilmente por métodos como la decantación

↳ VARIAS FASES ←

Tipos de disoluciones

Disolvente: componente en mayor proporción
Soluto: componente en menor proporción

DISOLVENTE	SOLUTO	DISOLUCIÓN	EJEMPLOS
Gas	Gas	Gaseosa	Aire (N_2, O_2, gases nobles)
Líquido	Gas	Líquida	Agua gaseosa (CO_2 en H_2O)
Líquido	Líquido		Bebida alcohólica (etanol en H_2O)
Líquido	Sólido		NaCl en H_2O
Sólido	Gas	Sólida	H_2 en Pd metálico
Sólido	Líquido		Amalgamas
Sólido	Sólido		Bronce (Cu y Zn metálicos)

Solubilidad

Es la máxima cantidad de una sustancia que se disuelve en una cantidad de disolvente a una temperatura determinada, dando lugar a una disolución estable y homogenea que denominamos saturada.

La concentración del soluto en una disolución saturada $\xrightarrow{\text{nos indica}}$ La solubilidad

Si la disolución está sobresaturada la mezcla deja de ser homogenea, el soluto cristaliza y aparecen 2 FASES

Formas de expresar la concentración y composición de una disolución

• Concentración másica	$C = \frac{m_s}{V_{disolución}}$	UNIDAD g/L
• Concentración molar	$M = \frac{n_s}{V_{disolución}}$	mol/L
• Concentración normal	$N = \frac{eq_s}{V_{disolución}}$ ⊛	eq/L
• Concentración molal	$M = \frac{n_s}{m_{disolvente}}$	mol/kg
• Fracción molar	$X_i = n_i / n_T$	Adimensional
• Porcentaje molar	$\% n = X_i \cdot 100$	Adimensional
• Porcentaje en peso	$\% p = \left(\frac{m_i}{m_T}\right) \cdot 100$	Adimensional
• Porcentaje en volumen	$\% V = \left(\frac{V_i}{V_T}\right) \cdot 100$	Adimensional

⊛ ¿Qué son los equivalentes?

Un equivalente es $\frac{n_s}{\text{valencia}}$, es decir, los moles de soluto partido por la valencia.

El proceso de una disolución

Al formarse una disolución, dos factores intervienen en la lubilidad de la mismo.

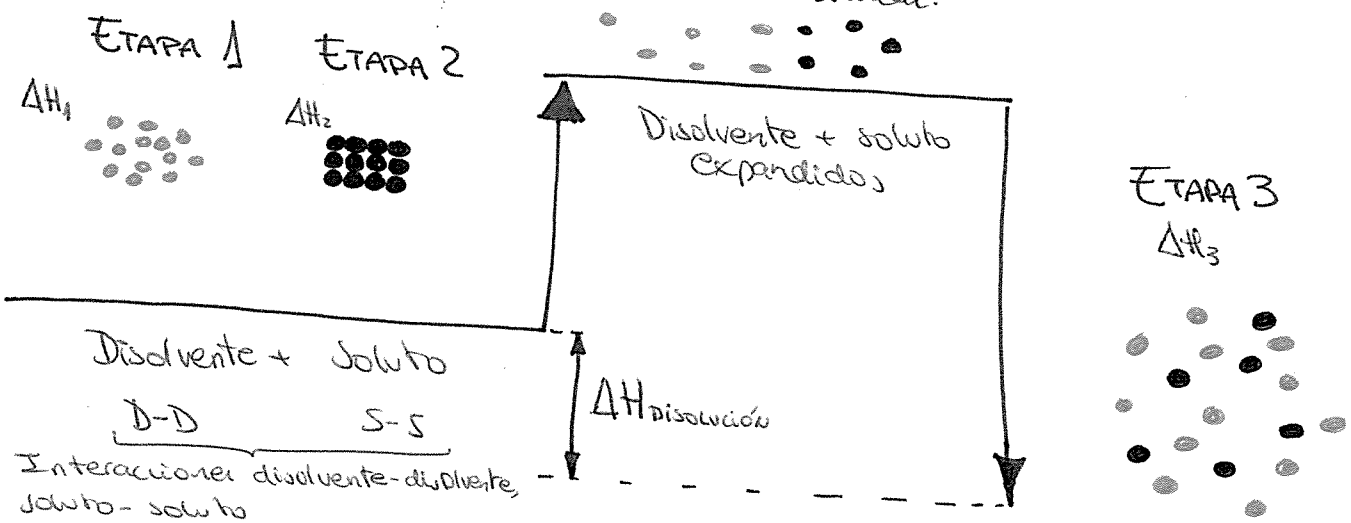
- Factor energético: La entalpía

Si el sistema libera energía, será exotérmico, factor favorable a la solubilidad. Así pues, la temperatura de la disolución sera mayor que la del disolvente inicial ya que el proceso exotérmico ha liberado calor al entorno y se ha calentado la disolución.

Por el contrario, si necesita un aporte de energía para realizarse, el sistema será endotérmico y la temperatura de la disolución disminuirá ya que necesita calor del entorno para realizarse.

- Factor entrópico:

Si un sistema pasa de un estado a otro con mayor desorden, la entropía aumenta y ello favorece a la solubilidad.



La $\Delta H_{disolución}$ resulta de la suma de las energías necesarias para romper las interacciones D-D y S-S más la energía liberada tras formarse la disolución.

$$\Delta H_D = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$$

Como la energía necesaria para romper las interacciones D-D y S-S es menor que la liberada después, el proceso es exotérmico.

Además, el grado de desorden final es mayor.

Estos dos datos favorecen a la solubilidad de la disolución.

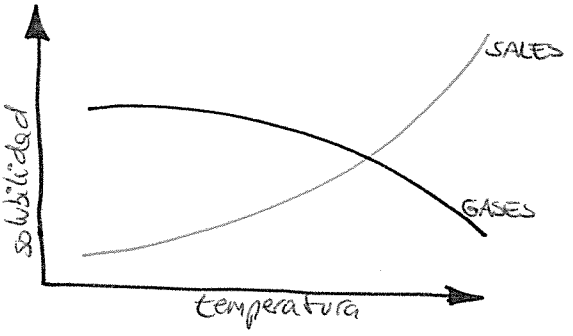
Variaciones de la solubilidad

SOLUTOS	DISOLVENTES	S-D
Líquido polar	↑ solubilidad en líquidos polares ↓ solubilidad en líquidos apolares	Puentes de H o dipolos X
Líquido no polar	↑ solubilidad en líquidos apolares ↓ solubilidad en líquidos polares	Fuerzas de dispersión X
Sólido covalente	↓ solubilidad en líquidos polares ↓ solubilidad en líquidos apolares	X X
Sólido metálico	↓ solubilidad en líquidos polares ↓ solubilidad en líquidos apolares	X X
Sólido iónico (*)	↑ solubilidad en líquidos polares ↓ solubilidad en líquidos apolares	Ión dipolo-dipolo X

(*) El cristal tiene una energía reticular y, al disolverse, se libera una cantidad de energía que es la energía de solvatación. Si la entalpía de solvatación es mayor que la reticular, la solubilidad será alta. Ej.: NaCl es soluble pero el $BaSO_4$ no lo es.

Influencia de la temperatura

En los procesos endotérmicos, una temperatura alta favorecerá la solubilidad.
Por contra, en un proceso exotérmico, si aumenta la temperatura, disminuirá la solubilidad



Influencia de la presión en gases

Siguiendo la ley de los gases ideales $PV = n \cdot R \cdot T$, un aumento de la presión produce un aumento de la solubilidad.

Ley de Henry

$$C_{(mol/L)} = K_{\left(\frac{mol}{atm \cdot L}\right)} P_{(atm)}$$

- Si hay varios gases, la "P" es la "P parcial" de cada componente.
- Aplicar en disoluciones ideales diluidas
- Con presiones bajas
- No debe existir reacción química entre gas y disolvente

Ley de Dalton

$$P_i = X_i P_{TOTAL}$$
$$P_{TOTAL} = \sum P_i$$

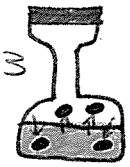
Presión de vapor

La presión a la que un líquido se encuentra en equilibrio con su vapor a una determinada temperatura. Aumenta con la temperatura
Condiciona la capacidad que tiene un líquido para volatilizarse, que depende de su naturaleza.

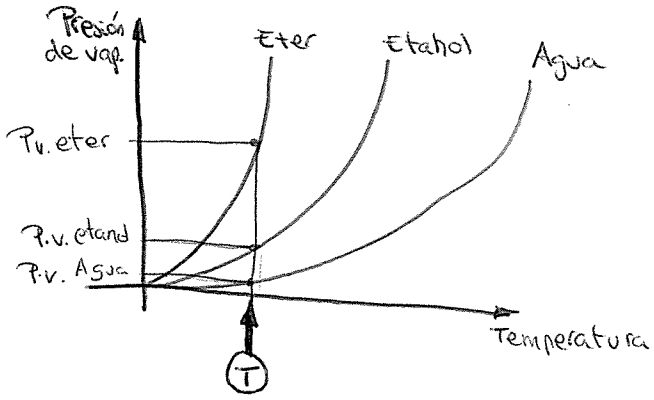
FASE 1

FASE 2

FASE 3



La presión que hay en el momento en el que el nº de moléculas que se volatilizan y las que condensan en el mismo es la presión de vapor.



Como se observa, para una T dada, la P. del vapor del eter el mayor que la del etanol que a su vez son mayores que la del agua.
Por tanto, el componente más volátil será el eter, luego el etanol y luego el Agua.

Esto es así debido a las fuerzas intermoleculares de los compuestos: Puentes de H en el agua, puentes de H en el etanol, pero con un sólo H unido a un O y fuerzas dip.-dip. en el eter

Eter $CH_3-CH_2-O-CH_2-CH_3$
Etanol CH_3-CH_2OH
Agua H_2O

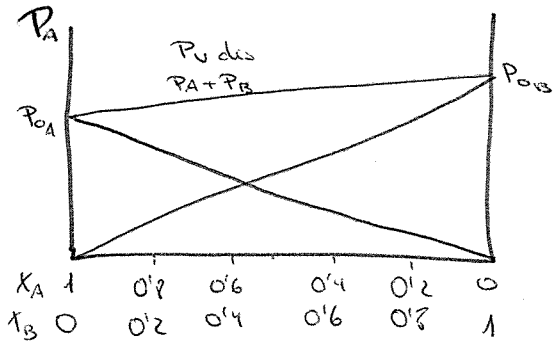
Ecuación Clausius-Clapeyron

$$\ln \frac{P_1}{P_2} = -\frac{\Delta H_{vap}}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

Ley de Raoult

$$P_v = X_i P_v^\circ$$

Cuando se trata de disoluciones de dos componentes volátiles tendremos:



Una disolución que cumple la ley de Raoult diremos que es ideal

PROBLEMA (Resuelto) 1

$\overbrace{C_2H_4Br_2}^{A}$ y $\overbrace{C_3H_6Br_2}^{B}$ } en disolución ideal

85°C $\begin{cases} P_{v_A}^\circ = 173 \text{ mmHg} \\ P_{v_B}^\circ = 127 \text{ mmHg} \end{cases}$

Dalton

$P_{parcial} = Y_i \cdot P_{TOTAL}$

Raoult $P_{vapor} = X_i P_v^\circ$

a) Disolución $\begin{cases} 20 \text{ g } A \\ 80 \text{ g } B \end{cases}$ Presión parcial? P. vapor dis.? 85°C

Fracciones molares

$MM\ C_2H_4Br_2 = 12 \cdot 2 + 4 + 79{,}9 \cdot 2 = 187{,}8$; $n = \frac{20}{187{,}8} = 0'1065$ mol

$MM\ C_3H_6Br_2 = 12 \cdot 3 + 6 + 79{,}9 \cdot 2 = 201{,}8$; $n = \frac{80}{201{,}8} = 0'3964$ mol

$X_{TOTAL} = 0'5$ $\begin{cases} X_A = \frac{0'1065}{0'5} = 0'21 \\ X_B = \frac{0'3964}{0'5} = 0'79 \end{cases}$

$P_{vapor\ A} = 173 \cdot 0'21 = \boxed{36{,}33 \text{ mmHg}}$

$P_{vapor\ B} = 127 \cdot 0'79 = \boxed{100'33 \text{ mmHg}}$

$P_{vapor} = 100{,}33 + 36{,}33 = \boxed{136{,}66 \text{ mmHg}}$

b) $P_{parcial} = 36{,}33$

$P_{TOTAL} = 136{,}66$

$P_p = Y_i P_T$

$36{,}33 = Y_i \cdot 136{,}66$; $\boxed{Y_i = 0'27}$

c) Y_i? 85°C vapor $X_A = 0'5$, $X_B = 0'5$

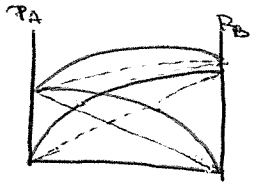
R $\begin{cases} P_{vap\,A} = X_A P^\circ \longrightarrow P_{vap\,A} = 0'5 \cdot 173 = 86{,}5 \\ P_{vap\,B} = X_B P^\circ \longrightarrow P_{vap\,B} = 0'5 \cdot 127 = 63{,}5 \end{cases}$ $P_T = 150$ mmHg

D $\begin{cases} Y_A = \frac{P_p}{P_T} = \frac{86{,}5}{150} = 0'576 \\ Y_B = \frac{63{,}5}{150} = \frac{63{,}5}{150} = \boxed{0'42\overline{3}} \end{cases}$

Desviaciones a la ley de Raoult

Se dan en las disoluciones no ideales y tendremos 3 casos

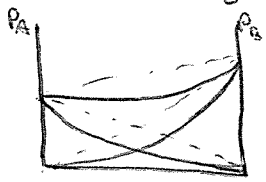
- Desviación positiva



Se da en las disoluciones endotérmicas

S-S, D-D Fuertes S-D Débil → $\Delta H_{dis} > 0$

- Desviación negativa



Se da en disoluciones exotérmicas

S-S, D-D Débiles S-D Fuertes → $\Delta H < 0$

Relación Raoult-Dalton

Líquido: Raoult

$$\left.\begin{cases} P_A = X_A P_A^\circ \\ P_B = X_B P_B^\circ \end{cases}\right\} P_A + P_B = P_T \rightarrow \frac{P_A}{P_B} = \frac{X_A P_A^\circ}{X_B P_B^\circ}$$

Vapor: Dalton

$$\left.\begin{cases} P_A = Y_A P_T \\ P_B = Y_B P_T \end{cases}\right\} P_A + P_B = P_T \rightarrow \frac{P_A}{P_B} = \frac{Y_A P_T}{Y_B P_T} = \frac{Y_A}{Y_B}$$

$$\Longrightarrow \boxed{\frac{P_A}{P_B} = \frac{X_A P_A^\circ}{X_B P_B^\circ} = \frac{Y_A}{Y_B}}$$

PROBLEMA RESUELTO 2

$\underbrace{A = B = C_5H_{12}O}_{\text{Isómeros}}$ → $mm = 88$ $P = 1\,atm$ { 1 mol vapor A, 3 mol vapor B

Dalton -vapor- $\begin{cases} P_{par_A} = Y_A \cdot P_T \\ P_{par_B} = Y_B P_T \end{cases}$ → $P_T = P_A + P_B$

Raoult $\begin{cases} P_{vA} = X_A P_A^\circ \\ P_{vB} = X_B P_B^\circ \end{cases}$

a) P. parciales de los isómeros en el vapor

$Y_{TOTAL} = 4$ mol $\begin{cases} Y_A = \frac{1}{4} = 0'25 \\ Y_B = \frac{3}{4} = 0'75 \end{cases}$ $P_T = 760$ mmHg $\begin{cases} P_A = 0'25 \cdot 760 = \boxed{190 \text{ mmHg}} \\ P_B = 0'75 \cdot 760 = \boxed{570 \text{ mmHg}} \end{cases}$

b) % peso componentes líquido. $P_A^\circ = 650$ mmHg
$P_B^\circ = 802$ mmHg

(A) $190 = X_A\, 650$; $X_A = 0'29$
(B) $570 = X_B\, 802$; $X_B = 0'71$

100 mol { 29 mol A → $m(g) = 29 \cdot 88$; 71 mol B → $m(g) = 71 \cdot 88$ } $m(g)_T = 29 \cdot 88 + 71 \cdot 88$

$$\%\,peso_A = \frac{29 \cdot 88}{88\,(29+71)} \cdot 100 = \boxed{29\,\%}$$

$$\%\,peso_B = \frac{71 \cdot 88}{88\,(29+71)} \cdot 100 = \boxed{71\,\%}$$

PROBLEMAS PROPUESTOS

1

$P_v^\circ = 28,5$ mm Hg $\quad Cl\,C_6H_5 \rightarrow (A)$

$P_v^\circ = 13,5$ mm Hg $\quad Br\,C_6H_5 \rightarrow (B)$

Disol. { 50 % peso, 100 °C

Se pide: P_A, P_B, P_T

vapores disp. { % volumen, % peso

Dalton - vapor { $P_A = Y_A \cdot P_T$, $P_B = Y_B\, P_T$

Raoult { $P_A = X_A\, P_A^\circ$, $P_B = X_B\, P_B^\circ$

Calculamos X_A y X_B

Base 100g { 50g $Cl\,C_6H_5$ (mm = 35,5 + 12·6 + 5 = 112,5) (A); 50g $Br\,C_6H_5$ (mm = 79,9 + 12·6 + 5 = 156,9) (B)

$n_A = \frac{50}{112,5} = \frac{4}{9} = 0'\overline{4}$

$n_B = \frac{50}{156,9} = 0'32$

$n_T = 0'76$

$X_A = \frac{0'\overline{4}}{0'76} = 0'58$

$X_B = \frac{0'32}{0'76} = 0'42$; { $P_A = 0'58 \cdot 28,5 = \boxed{16,\overline{6}\text{ mm Hg}}$; $P_B = 0'42 \cdot 13,5 = \boxed{5,67\text{ mm Hg}}$

$\boxed{P_T = 22,3\text{ mm Hg}}$

$Y_A = \frac{16,\overline{6}}{22,3} = 0'75$

$Y_B = \frac{5,67}{22,3} = 0'25$

100 mol vapor

% vol → $\boxed{75\%\text{ vol } A,\ 25\%\text{ vol } B}$

% peso { 75 mol A → m(g) = 75 · 112,5 = 8437,5; 25 mol B → m(g) = 25 · 156,9 = 3922,5g

m(g)$_T$ = 12360g

% peso A = $\frac{8437,5}{12360} \cdot 100 = \boxed{68\%\text{ de } A}$

% peso B = $\frac{3922,5}{12360} \cdot 100 = \boxed{32\%\text{ de } B}$

2

20°C { $P_v^\circ = 94$ mm Hg, $CH_3OH \equiv (A)$; $P_v^\circ = 44$ mm Hg, $CH_3-CH_2-OH \equiv (B)$

$P_T = 60$ mm Hg

¿Fracciones molares en el líq. y vap.?

Dalton vap { $P_A = Y_A\, P_T$, $P_B = Y_B\, P_T$

Raoult líq. { $P_A = X_A\, P_A^\circ$, $P_B = X_B\, P_B^\circ$

{ $P_A + P_B = 60$; $P_A = X_A \cdot 94$; $P_B = X_B \cdot 44$; $X_A + X_B = 1$

$P_A = X_A \cdot 94$

$60 - P_A = (1 - X_A)\, 44$

$60 = 94X_A + 44 - 44X_A$

$16 = 50\,X_A$; $\boxed{X_A = 0'32,\ X_B = 0'68}$ Líquido

$P_A = 0'32 \cdot 94 = 30'08$ mm Hg

$P_B = 60 - 30'08 = 29,92$ mm Hg

$Y_A = \frac{30'08}{60} = \boxed{0'501}$

$Y_B = \frac{29,92}{60} = \boxed{0'499}$

3

27°C, 100 mmHg $\begin{cases} Y_B = 0'2 \\ \vdots \end{cases}$

Se pide

a) P_B° y X_A si $P_A^\circ = 400$ mmHg

b) Fracción molar de A en el sistema si nº mol A y B en el líquido es el doble que A y B en el vapor.

Dalton -vap- $\begin{cases} P_A = Y_A P_T \\ P_B = Y_B P_T \end{cases}$

Rault $\begin{cases} P_A = X_A P_A^\circ \\ P_B = X_B P_B^\circ \end{cases}$

$P_T = 100$ mmHg

$Y_B = 0'2$

$Y_A = 0'8$

a)

$P_A = 0'8 \cdot 100 = 80$ mmHg (A)

$P_B = 0'2 \cdot 100 = 20$ mmHg (B)

$\boxed{X_A = 0'2 \text{ en líquido} \quad P_B^\circ = 25 \text{ mmHg}}$

$\begin{cases} 80 = X_A \cdot 400 \\ 20 = X_B \cdot P_B^\circ \\ X_A + X_B = 1 \end{cases}$

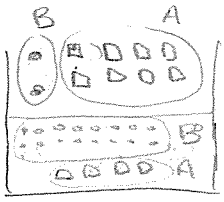
$\begin{cases} 80 = (1 - X_B)\, 400 \\ 20 = X_B \cdot P_B^\circ \end{cases}$

$\begin{cases} 400 X_B = 400 - 80 \\ X_B P_B^\circ = 20 \end{cases}$

$X_B = \frac{320}{400} = 0'8$; $X_A = 0'2$

$P_B^\circ = \frac{20}{0'8} = 25$ mmHg ; $P_A^\circ = 400$ mmHg

b)



$n^\circ_{mol\ A\ liq} + n^\circ_{mol\ B\ liq} = 2\,(n^\circ_{mol\ A\ vapor} + n^\circ_{mol\ B\ vapor})$

liq. $\begin{cases} X_A = 0'2 \\ X_B = 0'8 \end{cases}$ vap $\begin{cases} Y_A = 0'8 \\ Y_B = 0'2 \end{cases}$

$X_A X_T + X_B X_T = Y_A Y_T + Y_B Y_T$

$2 Y_T = X_T$

nº mol A TOTAL $\begin{cases} X_A X_T \\ Y_A Y_T \end{cases}$

$0'2 \cdot 2Y_T + 0'8 \cdot Y_T = 1{,}2\, Y_T$

nº mol B TOTA $\begin{cases} X_B X_T \\ Y_B Y_T \end{cases}$

$0'8 \cdot 2Y_T + 0'2\, Y_T = 1{,}8\, Y_T$

$n_{TOTAL} = 3 Y_T$

$X_{A\,sist} = \frac{1{,}2}{3} = \boxed{0'4}$

$X_{B\,sist} = \frac{1{,}8}{3} = 0'6$

4

$25°C \begin{cases} X_A = 0'25 \\ Y_A = 0'5 \end{cases}$ Dalton vap $\begin{cases} P_A = Y_A P_T \\ P_B = Y_B P_T \end{cases}$ Raoult $\begin{cases} P_A = X_A P_A^o \\ P_B = X_B P_B^o \end{cases}$

a) Calcular $\frac{P_A^o}{P_B^o}$ 25°C $X_A = 0'25$; $Y_A = 0'5$
$X_B = 0'75$; $Y_B = 0'5$

$$\frac{P_A}{P_B} = \frac{Y_A}{Y_B} = \frac{X_A P_A^o}{X_B P_B^o} ; \quad \frac{0'5}{0'5} = \frac{0'25}{0'75} \cdot \frac{P_A^o}{P_B^o} ; \quad \boxed{\frac{P_A^o}{P_B^o} = 3}$$

b) Calcular $\frac{P_A^o}{P_B^o}$ 100°C

Según Clausius $\ln \frac{P_1}{P_2} = \frac{-\Delta H_{vap}}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$

$$\text{(A)} \begin{cases} \ln \frac{P_{25}^A}{P_{100}^A} = \frac{-\Delta H}{R} \left(\frac{1}{25+273} - \frac{1}{100+273} \right) ; \quad \ln \frac{P_{25}^A}{P_{100}^A} = \frac{-500 \text{ cal/mol}}{1,98 \text{ cal/mol K}} \; 6,74 \cdot 10^{-4} = -1,70 \end{cases}$$

$$\text{(B)} \begin{cases} \ln \frac{P_{25}^B}{P_{100}^B} = \frac{-\Delta H}{R} \left(\frac{1}{25+273} - \frac{1}{100+273} \right) ; \quad \ln \frac{P_{25}^B}{P_{100}^B} = \frac{-7000}{1,98} \; 6,74 \cdot 10^{-4} = -2,385 \end{cases}$$

$$\begin{cases} \frac{P_{25}^A}{P_{25}^B} = 3 \end{cases}$$

$$\begin{cases} \ln P_{25}^A - \ln P_{100}^A = -1,70 \\ \ln P_{25}^B - \ln P_{100}^B = -2,385 \\ \ln P_{25}^A - \ln P_{25}^B = \ln 3 \end{cases}$$

$$\ln P_{25}^A - \ln P_{100}^A - \ln P_{25}^B + \ln P_{100}^B = -1'70 + 2,385$$

$$\ln 3 - \ln P_{100}^A + \ln P_{100}^B = 0'685 ; \quad \ln \frac{P_{100}^B}{P_{100}^A} = 0'685 - \ln 3$$

$$\ln \frac{P_{100}^B}{P_{100}^A} = -0'41 ; \quad e^{-0,41} = \frac{P_{100}^B}{P_{100}^A} ; \quad 0'66 = \frac{P_{100}^B}{P_{100}^A}$$

$$\boxed{\frac{P_{100}^A}{P_{100}^B} = 1,51}$$

PROBLEMAS AULAWEB → Tema 3: Disoluciones

Indusbol.com

1 Problema similar al resuelto 2 de los apuntes ⊕ 1 apartado !!!

$\underbrace{A+B}_{\text{Isomeros } C_5H_{12}O}$ Vapor $\begin{cases} Y_A = \frac{1}{4} = 0'25 \\ Y_B = \frac{3}{4} = 0'75 \end{cases}$; $P_A^o = 650$ mm Hg

a) P parciales en el vapor

$$\begin{cases} P_A = X_A \cdot 650 \\ P_B = X_B \cdot P_B^o \\ X_A + X_B = 1 \\ P_A = 0'25\, P_T \longrightarrow P_A = 0'25 \cdot 760 = \boxed{190 \text{ mm Hg}} \\ P_B = 0'75\, P_T \longrightarrow P_B = 0'75 \cdot 760 = \boxed{570 \text{ mm Hg}} \\ P_A + P_B = P_T \end{cases}$$

Raoult $\begin{cases} P_A = X_A P_A^o \\ P_B = X_B P_B^o \end{cases}$

Dalton -vap- $\begin{cases} P_A = Y_A P_T \\ P_B = Y_B P_T \end{cases}$

NO DICEN NADA ↓ COND. NORM $T = 0°C$ $P = 1 \text{ Atm} = 760$ mm Hg

b) % peso del líqu. y vapor

$$X_A = \frac{190}{650} = 0'29 \; ; \; X_B = 1 - X_A = 0'71$$

$mm \equiv 88$, si tomamos 100 mol $\begin{cases} 29 \text{ mol } A \cdot 88 \\ 71 \text{ mol } B \cdot 88 \end{cases}$; $m(g)_{TOT} = 88\,(29+71)$

$$\%\text{ peso } A = \frac{29 \cdot 88}{(29+71)\,88} \cdot 100 = \boxed{29\,\%} \; ; \; \%\text{ peso } B = \frac{71 \cdot 88}{(29+71) \cdot 88} \cdot 100 = \boxed{71\,\%}$$

c) !! P_{vapor} de una dis. formada por condensación total del vapor anterior

Vapor inicial $\begin{cases} Y_A = \frac{1}{4} = 0'25 \\ Y_B = \frac{3}{4} = 0'75 \end{cases} \xrightarrow{\text{Cond.}} \begin{cases} P_A = 0'25 \cdot 650 \longrightarrow P_A = 162,5 \text{ mm Hg} \\ P_B = 0'75 \cdot P_B^o \\ P_A + P_B = P_T = 764 \text{ mm Hg} \end{cases}$

Calculamos ahora P_B^o con los datos anteriores

$$\{ P_B = X_B P_B^o \rightarrow 570 = 0'71 \cdot P_B^o \; ; \; P_B^o = 802,82$$

Por tanto, en la nueva disol.

$$P_B = 0'75 \cdot 802,82 = 602,11 \text{ mm Hg}$$

$$P_T = 602,11 + 162,5 = \boxed{764,61 \text{ mm Hg}}$$

② Igual al del libro (ejercicio nº 4)

$$25°C \begin{cases} X_A = 0'25 \longrightarrow X_B = 0'75 \\ Y_A = 0'5 \longrightarrow Y_B = 0'5 \end{cases}$$

Dalton vap. $\begin{cases} P_A = Y_A P_T \\ P_B = Y_B P_T \end{cases}$

Rault $\begin{cases} P_A = X_A P^\circ_A \\ P_B = X_B P^\circ_B \end{cases}$

ⓐ $\frac{P^\circ_A}{P^\circ_B}(25°C)$; $\left\{ \frac{P_A}{P_B} = \frac{Y_A}{Y_B} = \frac{X_A P^\circ_A}{X_B P^\circ_B} \right.$, $\frac{0'5}{0'5} = \frac{0'25}{0'75} \cdot \frac{P^\circ_A}{P^\circ_B}$

$$\boxed{\frac{P^\circ_A}{P^\circ_B}(25°C) = 3}$$

ⓑ $\frac{P^\circ_A}{P^\circ_B}(100°C)$ $\Delta H_A = 5\,Kcal/mol$ $\Delta H_B = 7\,Kcal/mol$

La ec de Clausius dice: $\ln \frac{P_1}{P_2} = -\frac{\Delta H_{vap}}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$

$R = 8.31 \frac{J}{mol} \cdot K \cdot \frac{0'24\,cal}{1\,J} = 1,99 \frac{cal}{mol\,K}$

Ⓐ $\ln \frac{P^\circ_{25A}}{P^\circ_{100A}} = -\frac{5000}{1,99} \cdot \left(\frac{1}{25+273} - \frac{1}{100+273}\right) = -1,695$

Ⓑ $\ln \frac{P^\circ_{25B}}{P^\circ_{100B}} = -\frac{7000}{1,99} \cdot \left(\frac{1}{25+273} - \frac{1}{100+273}\right) = -2,37$

$$\begin{cases} \ln P^\circ_{25A} - \ln P^\circ_{100A} = -1,695 \\ \ln P^\circ_{25B} - \ln P^\circ_{100B} = -2,37 \\ \ln \frac{P^\circ_{A25}}{P^\circ_{B25}} = \ln 3 \; ; \; \ln P^\circ_{A25} - \ln P^\circ_{25B} = \ln 3 \end{cases}$$

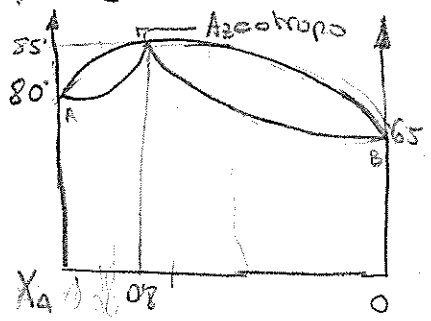
$$\ln P^\circ_{25A} - \ln P^\circ_{100A} - \ln P^\circ_{25B} + \ln P^\circ_{100B} = -1,695 + 2,37$$

$$\ln \frac{P^\circ_{100B}}{P^\circ_{100A}} = -1,695 + 2,37 - \ln 3 \; ; \; e^{-0'42} = \frac{P^\circ_{100B}}{P^\circ_{100A}}$$

$$\boxed{\frac{P^\circ_{100A}}{P^\circ_{100B}} = 1,53}$$

3 $T_{eb\,A} = 80°C$, $T_{eb\,B} = 65°C$ } P. → Azeótropo $t_{eb} = 85°C$ ~~$X_A = 0'8$~~

Destilamos a partir de $X_A = 0'6$



a) Inicio ¿$Y_A > X_A$?

En el inicio tenemos una fracción molar de A en el líquido de 0'6

El líquido más volátil es B pues

$T_{eb\,B} < T_{eb\,A}$

Por tanto, al calentar la mezcla para su destilación la fracción molar de A en el líquido aumentará y la de B pasará todo al vapor.

Por tanto, a partir de $X_A = 0'6$ podemos obtener < B / Azeótropo

$X_A > Y_A$ en todo momento

b) P. ebullición

Va en aumento pues aumenta la concentr. del comp. (A)

c) Dest. fraccionada → ¿Obtenemos A y B?

No, sólo B y azeótropo

d) Tenemos azeótropo de Teb max → Mezcla exotérmica, por lo que se desprendió calor

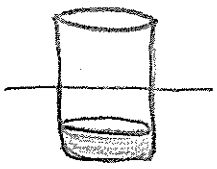
4 T = 100°C, P = 1atm 1mol $H_2O_{(l)}$ → V = 18,8ml ⟷ 1mol vapor H_2O

(a) $P \cdot V = n \cdot R \cdot T$, $V = \frac{1 \cdot 0'082 \cdot (100+273)}{1} = \boxed{30,586\ L}$

m(g) líquido → 18g, V = 18,8cm³; $\rho = \frac{m}{V} = \frac{18}{18,8} = \boxed{0'96\ g/cm^3}$

m(g) vapor → 18g; V = 30586cm³; $\rho = \frac{m}{V} = \frac{18}{30586} = \boxed{5,885 \cdot 10^{-4}\ g/cm^3}$

(b) Sigue en equilibrio P = 1atm



(c)

? ? ? ? ? ?

Soy tonta! Sí, lo eres

5

$P^o_{H_2O} = 23'76$ mmHg, $P^o_{nprop} = 21'75$ mmHg } 25°C

Se pide: Composición líquido < Fracc. molar / % peso

$Y_{H_2O} = 0'93$

$Y_{nprop} = 0'07$

$H_2O \rightarrow A$

n propanol $\rightarrow B$

Rault { $P_{H_2O} = X_{H_2O} P^o_{H_2O}$; $P_{nprop} = X_{nprop} P^o_{nprop}$

Dalton { $P_{H_2O} = Y_{H_2O} P_T$; $P_{nprop} = Y_{nprop} P_T$

$$\begin{cases} P_A = X_A\, 23'76 \\ P_B = X_B\, 21,75 \\ P_A + P_B = P_T \\ X_A + X_B = 1 \\ P_A = 0'93 \cdot P_T \\ P_B = 0'07\, P_T \end{cases}$$

$$\frac{P_A}{P_B} = \frac{X_A\, 23,76}{X_B\, 21,75} = \frac{0'93}{0'07}$$

$$\frac{X_A}{X_B} = 12,16 ; \quad X_A = 12,16\, X_B$$

$X_A = 5 X_B \rightarrow \frac{n_A}{n_T} = 5 \frac{n_B}{n_T}$; Base de cálculo: 1 mol A, 12,16 mol B } $n_T = 13,16$ mol

$$X_A = \frac{1}{13,16} = \boxed{0'076} \qquad X_B = \frac{12,16}{13,16} = \boxed{0'924}$$

% peso:

$M(g)_A = 1 \cdot 18 = 18$

$M(g)_{nprop} = 12,16 \cdot 60 = 729,6$

$M_{TOTAL} = 18 + 729,6 = 747,6$ g

$CH_3-CH_2-CH_2-OH \rightarrow$ mm: $12 \cdot 3 + 8 + 16 = 60$

% peso A $= \frac{18}{747,6} \cdot 100 = \boxed{2,4\ \%}$?

% peso B $= \frac{729,6}{747,6} \cdot 100 = \boxed{97,6\%}$?

6

100 mol $\xrightarrow{\text{ebull.}}$ { $Y_A = 0'6$, $X_B = 0'4$; $P^o_A = 800$ mmHg, $P^o_B = 700$ mmHg

a) Composiciones del vapor y líquido

Vap: $\boxed{Y_A = 0'6 \quad Y_B = 0'4}$

Liq: { $P_A = Y_A \cdot P_T = X_A \cdot P^o_A$; $P_B = Y_B \cdot P_T = X_B \cdot P^o_B$

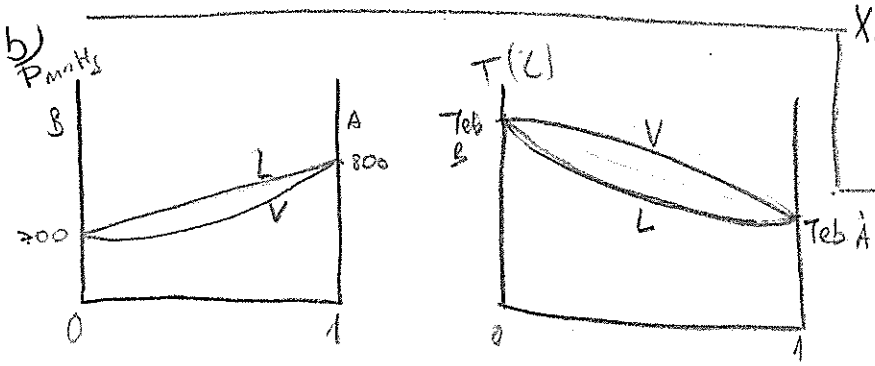
$$\begin{cases} 0'6 \cdot P_T = X_A\, 800 \\ 0'4\, P_T = X_B\, 700 \\ X_A + X_B = 1 \end{cases} ; \quad \frac{0'6}{0'4} = \frac{X_A}{X_B} \cdot \frac{800}{700}$$

$$\frac{X_A}{X_B} = 1,3125$$

$X_A = 1,3125(1 - X_A)$; $1,3125 X_A + X_A = 1,3125$

Liq: $\boxed{X_A = 0'568 \quad X_B = 0'432}$

b)



- A es más volátil Teb A < Teb B
- T líq < T vap
- P líq > P vap

c) Líquido 30 moles
Vapor 70 moles
Composición dis inicial

Líquido 30 $\begin{cases} n_A = 30 \cdot 0'568 = 17{,}04 \\ n_B = 30 \cdot 0'432 = 12{,}96 \end{cases}$

Vapor 60 $\begin{cases} n_A = 70 \cdot 0'6 = 42 \\ n_B = 70 \cdot 0'4 = 28 \end{cases}$

$\rightarrow$ $n_A = 17{,}04 + 42 = 59{,}04$

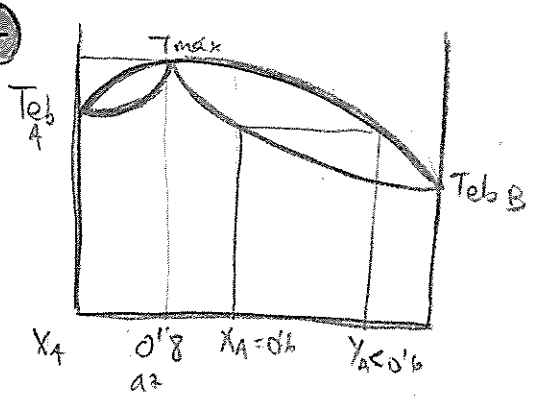
$n_B = 12{,}96 + 28 = 40{,}96$

$n_T = 100$

$X_A = \frac{59{,}04}{100} = \boxed{0'59}$

$X_B = \frac{40{,}96}{100} = \boxed{0'41}$

7



Obtendremos compuesto B y azeótropo.

Teb. max en az $\rightarrow$ proceso exotérmico

$\Delta H_{dis} < 0$

8

	m(g)	mm	nº mol	X_i
Ⓐ Benceno $\rightarrow$	3,9	12·6+6 = 78	0'05	0'5
Ⓑ Tolueno $\rightarrow$	4,6	12·6+5+12+3 = 92	0'05	0'5

$P^\circ_A = -9490 + 29 \cdot T$

$P^\circ_B = -4482 + 13{,}5 \cdot T$

$P_A = X_A P^\circ_A = 0'5(-9490 + 29T) = -4745 + 14{,}5T$

$P_B = X_B \cdot P^\circ_B = 0'5(-4482 + 13{,}5T) = -2241 + 6{,}75T$

$\begin{cases} P_A + P_B = 760 \text{ mm Hg} \\ P_A = -4745 + 14{,}5T \\ P_B = -2241 + 6{,}75T \end{cases}$

$P_A + P_B = -4745 + 14{,}5T - 2241 + 6{,}75T$

$760 = -6986 + 21{,}25T$

$T = \frac{7746}{21{,}25} = 364{,}52 \text{ K}$

$\boxed{T = 364{,}52 \text{ K} = 91'5 \text{ °C}}$

b) P_A y P_B

$P_A = -4745 + 14{,}5 \cdot 364{,}52 = \boxed{540{,}5 \text{ mm Hg}}$

$P_B = -2241 + 6{,}75 \cdot 364{,}52 = \boxed{219{,}5 \text{ mm Hg}}$

c) Comp. del vapor Y_A Y_B

$P_A = Y_A \cdot P_T$; $Y_A = \frac{540{,}5}{760} = \boxed{0'71}$

$P_B = Y_B \cdot P_T$ $\quad Y_B = \frac{219{,}5}{760} = \boxed{0'29}$

9 A, B : Isómeros, En vapor A:B → 1:4 $P_A^\circ = 650$ mmHg

a) P_A y P_B

$Y_A = \frac{1}{5} = 0'2$

$Y_B = \frac{4}{5} = 0'8$

$P_A = X_A P_A^\circ = Y_A P_T \longrightarrow P_A = 0'2 \cdot 760 = \boxed{152 \text{ mm Hg}}$

$P_B = X_B P_B^\circ = Y_B P_T \longrightarrow P_B = 0'8 \cdot 760 = \boxed{608 \text{ mm Hg}}$

$P_T = 760$

b) % peso líquido

$P_A = X_A P_A^\circ \longrightarrow X_A = \frac{152}{650} = 0'23$

$P_B = X_B P_B^\circ \longrightarrow X_B = 1 - X_A = 0'77$

(A) $m(g) = 0'23$ mm

(B) $m(g) = 0'77$ mm

$m(g)_T = mm(0'23 + 0'77)$

(A) % peso $= \frac{0'23 \text{ mm}}{(0'23+0'77) \text{ mm}} \cdot 100 = \boxed{23\%}$

(B) % peso $= \frac{0'77 \text{ mm}}{(0'23+0'77) \text{ mm}} \cdot 100 = \boxed{77\%}$

10 70°C { % peso A = 40 %, % peso B = 60 % } líquido

$MM_A = 46$

$MM_B = 18$

$P_A^\circ = 542$ mmHg

$P_B^\circ = 233$ mmHg

X_A y X_B

100 g { $n_A = \frac{40}{46} = 0'87$, $n_B = \frac{60}{18} = 3,\overline{3}$ } $n_T = 4,2$ mol

$X_A = \frac{0'87}{4,2} = 0'2$

$X_B = \frac{3,333}{4,2} = 0'8$

a) Y_A, Y_B

$P_A = X_A P_A^\circ = Y_A P_T$; $P_A = 0'2 \cdot 542 = 108,4$ mmHg

$P_B = X_B P_B^\circ = Y_B P_T$; $P_B = 0'8 \cdot 233 = 186,4$ mmHg

$P_T = 294,8$ mmHg

$Y_A = \frac{P_A}{P_T} = \frac{108,4}{294,8} = \boxed{0'37}$; $Y_B = \frac{186,4}{294,8} = \boxed{0'63}$

b) Condensamos vapor: Calcular P_T

Vap. inicial { $Y_A = 0'37$, $Y_B = 0'63$ } $\xrightarrow[70°C]{\text{cond}}$ Líq { $X_A = 0'37$, $X_B = 0'63$, $P_A^\circ = 542$, $P_B^\circ = 233$ }

$P_A = 0'37 \cdot 542 = 200,54$

$P_B = 0'63 \cdot 233 = 147,32$

$\boxed{P_T = 347,86 \text{ mmHg}}$

(11) 1'5 l CH_3OH } T = 60°C equilibrio
$V_{recipiente} = 2L$

$K_{Henry} = 0'00224$ mol CO_2 dis. / mol met. atm CO_2
$\rho_{met} = 0'76 g/cm^3$
$MM_{met} = 32$ uma
$R = 0'082$

a) P_T?

$\ln P^\circ = 18'57 + [(-3632,4 / (t°C + 239,2))]$

$\ln P^\circ_{60} = 18'57 + \frac{-3632,4}{60+239,2} = 6,43$

$P^\circ_{60} = e^{6,43} = 619,94$ mm Hg = $\boxed{0'82 \text{ Atm}}$

b) Mol met. evaporados

$P \cdot V = n \cdot R \cdot T$, $0'82 \cdot (2-1,5) = n \cdot 0'082 \cdot (60+273)$

$\boxed{n = 0'015 \text{ mol metanol ev}}$

Burbujeamos CO_2 hasta alcanzar $P_T = 1,5$ Atm

c) P_{CO_2} gas. = ?

$P_M = Y_M P_T = X_M P^\circ_M$
$P_{CO_2} = Y_{CO_2} P_T = X_{CO_2} P^\circ_{CO_2}$
$P_M + P_{CO_2} = 1,5 = P_T$

Era 1

$P_M = 0'82$
$P_{CO_2} = P_T - P_M = 1'5 - 0'82 = \boxed{0'68 \text{ Atm}}$

d) % vol. fase gas

$0'82 = Y_M \cdot 1'5 \longrightarrow Y_M = 0'54\overline{6}$
$0'68 = Y_{CO_2} 1'5 \longrightarrow Y_{CO_2} = 0'45\overline{3}$
$Y_T = 1$

$\boxed{\begin{array}{l} \% \text{ vol } M = 54,\overline{6}\ \% \\ \% \text{ vol } CO_2 = 45,\overline{3}\ \% \end{array}}$

e) mol CO_2 dis. en met liq.

Ley de Henry $C_{(mol/l)} = K_H \cdot P = 0'00224 \cdot P_{CO_2}$

$\frac{n_{CO_2}}{n_{dis}} = K_H P$; $n_{CO_2} = 0'0224 \cdot 0'68 \cdot 35,625$

$n_{disolv.} = \frac{m}{mm} = \frac{\rho \cdot V}{mm} = \frac{0'76 g/cm^3 \cdot 1500}{32} = 35,625$

$\rho = \frac{m}{V}$; $m = \rho \cdot V$

$\boxed{n_{CO_2} = 0'542 \text{ mol } CO_2 \text{ disueltos}}$

12

100 mol { A, B }
$P_T = 1$ Atm

$Y_A = 0'6$
{ 90% mol vapor, 10% mol líq }

$P_A^\circ = 800$ mmHg
$P_B^\circ = 700$ mmHg

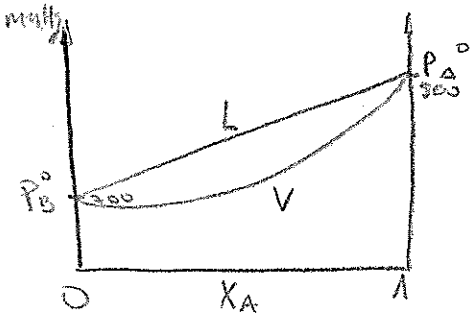
a) X_A X_B, Y_A Y_B

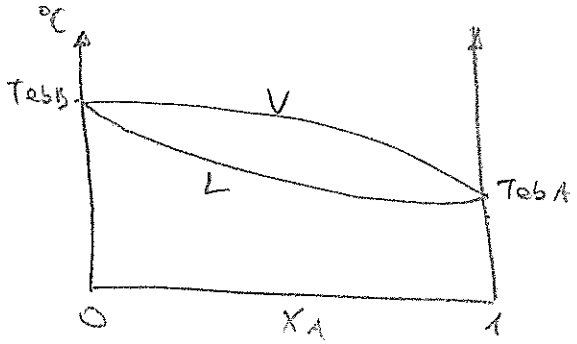
$\boxed{Y_A = 0'6 \quad Y_B = 0'4}$

$P_A = Y_A \cdot P_T = 0'6 \cdot 760 = 456$ mmHg
$P_B = Y_B \cdot P_T = 0'4 \cdot 760 = 304$ mmHg

$P = X_i P^\circ$ { $456 = X_A\, 800 \longrightarrow \boxed{X_A = 0'57}$; $304 = X_B\, 700 \longrightarrow \boxed{X_B = 0'43}$ }

b) Diagramas $P - X_A$ y $t - X_A$





$P_B^\circ < P_A^\circ$
A es más vol
$T_{Ebs\,A} < T_{Ebs\,B}$

c) Composición dis. inicial

100 mol { 90 vapor { A: $0'6 \cdot 90 = 54$; B: $0'4 \cdot 90 = 36$ } ; 10 líq { A: $0'57 \cdot 10 = 5{,}7$; B: $0'43 \cdot 10 = 4{,}3$ }

$n_T = 100$
$n_A = 54 + 5{,}7 = 59{,}7$
$n_B = 36 + 4{,}3 = 40{,}3$

X_A inicial $= \frac{59{,}7}{100} = \boxed{0'597}$
X_B inicial $= \frac{40'3}{100} = 0'403$

13

$0'132$ g H_2O $T = 50°C$ $V = 525$ mL

$P^\circ_{H_2O\ 50°C} = 92{,}5$
$P^\circ_{H_2O\ 80°C} = 355{,}1$

a) Agua dot. líq, líq-vap, sólo vap.

$n_T = \frac{0'132}{18} = 7{,}\overset{\curvearrowright}{3} \cdot 10^{-3}$; Vapor $PV = nRT$

$\frac{92{,}5}{760} \cdot 0'525 = n\, 0'082 \cdot (50 + 273)$

$n_V = 2{,}41 \cdot 10^{-3}$ mol vapor

$n_{líq} = 7{,}\overset{\curvearrowright}{3}\, 10^{-3} - 2{,}41\, 10^{-3} = 4{,}9 \cdot 10^{-3}$ mol líq

$\boxed{\text{Equilibrio líq-vapor } 50°C \left\{ \begin{array}{l} 2{,}41 \cdot 10^{-3} \text{ mol vapor} \\ 4{,}9 \cdot 10^{-3} \text{ mol líquido} \end{array} \right.}$

b) $P \cdot V = n \cdot R \cdot T$; $\frac{355}{760} \cdot 0'525 = n \cdot 0'082 \cdot (80+273)$ $\quad n_T = 7,\overline{3} \cdot 10^{-3}$ mol

$n = 8,47 \cdot 10^{-3} > 7,\overline{3} \cdot 10^{-3} \longrightarrow$ No quedan moles en fase líquida → Todo H_2O en vapor

14

$P_2 = 510$ mmHg → $T_2 = ?$ $\quad \Delta H_{vap} = 40,7$ KJ/mol

$P_1 = 760$ mmHg → $T_1 = 100°C$ $\quad R = 8,31$ J/mol K

Aplicando Clausius $\quad \ln \frac{P_1}{P_2} = -\frac{\Delta H_{vap}}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$

$$\ln \frac{760}{510} = -\frac{40700}{8'31}\left(\frac{1}{100+273} - \frac{1}{T_2}\right)$$

$$\frac{8'31 \ln \frac{760}{510}}{-40700} = \frac{1}{373} - \frac{1}{T_2} \; ; \; \frac{1}{T_2} = \frac{1}{373} + \frac{8'31 \ln \frac{760}{510}}{40700}$$

$$\frac{1}{T_2} = 2,76 \cdot 10^{-3} \; , \; \boxed{T_2 = 362\,K = 89°C}$$

15

70°C { 30% peso et. líquido $\quad$ Se pide: Composición del vapor — % peso / fracc. molar

$P_0^{H_2O} = 233,7 \quad P_0^{et} = 542$ $\quad$ Etanol: CH_3CH_2OH

$MM = 12 \cdot 2 + 6 + 16 = 46$

100 g mezcla { 30 g et → $n = \frac{30}{46} = 0'65$ et

30 g H_2O → $n = \frac{70}{18} = 3,\overline{8}$ H_2O $\quad n_T = 4,53\overline{8}$ mol

$X_A = \frac{0'65}{4,35\overline{8}} = 0'14 \qquad P_A = X_A P_A^0 = 0'14 \cdot 542 = 75,88$

$X_B = \frac{3,\overline{8}}{4,35\overline{8}} = 0'86 \qquad P_B = 0'86 \cdot 233,7 = 200,98$ $\quad P_T = 276,86$ mmHg

$P = y_i P_T$; $\quad y_A = \frac{75,88}{276,86} = \boxed{0'27}$ etanol

$y_B = \frac{200'98}{276,86} = \boxed{0'73}$ H_2O → Falta pasar a % peso!

P_T si condensamos el vapor?

Inicio { $y_A = 0'27$, $y_B = 0'73$ $\xrightarrow{\text{cond}}$ { $X_A = 0'27$; $P_A^0 = 542$ $\quad P = X_i P^0$

$X_B = 0'73$; $P_B^0 = 233,7$

$P_A = 0'27 \cdot 542 = 146,34$; $\boxed{P_T = 316,94 \text{ mmHg}}$

$P_B = 0'73 \cdot 233,7 = 170,6$

Kcal/mol

0,31 Kcal/mol , 0'94 / 13

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.

$P_A = Y_A P_T = X_A P^\circ_A$
$P_B = Y_B P_T = X_B P^\circ_B$

Datos: R = 0,082 atm·l·mol^{-1}·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.

Mal solución

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:

$Y_A = 0'6$
$Y_B = 0'4$
30 mol vapor
70 mol liq

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: $p^\circ_A = 800$ mm Hg, $p^\circ_B = 700$ 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:

$p^\circ(C_6H_6) = -9490 + 29{,}0\cdot T$, $p^\circ(C_6H_5CH_3) = -4482 + 13{,}5\cdot T$
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}(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: $P^{\circ}_{agua\,(50°C)}$ = 92,5 mmHg; $P^{\circ}_{agua\,(80°C)}$ = 355,1 mmHg
(Sep 2007)

mol/L = mol/L

C = K S

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°C = 800 mmHg p°D = 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^o_M = 610 mmHg, P^o_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

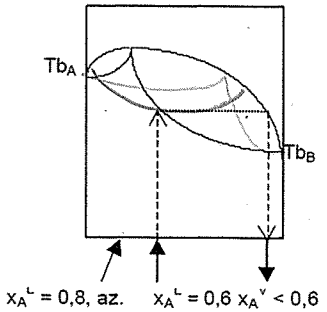
Problema 2.2:

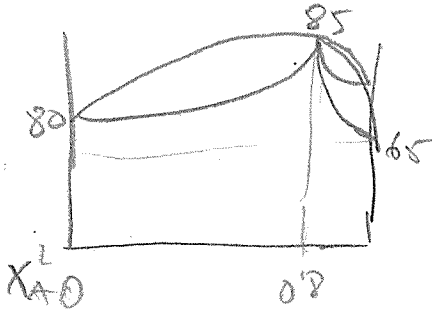
a) $p^o_A / p^o_B = 3{,}0$

b) Aplicando la ecuación de Clausius-Clapeyron a cada componente y restando las correspondientes expresiones, queda: $(p^o_A / p^o_B)100°C = 1{,}53$

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:

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

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

Incorrecto!

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:

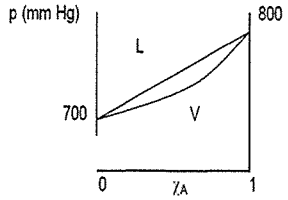
$p_A = 0{,}60 \cdot P_T = X_A^L \cdot 800$

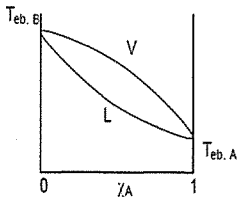
$p_B = 0{,}40 \cdot P_T = X_B^L \cdot 700$

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

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: $X_A \cdot 100{,}0 = X_A^V \cdot 30{,}0 + X_A^L \cdot 70{,}0$

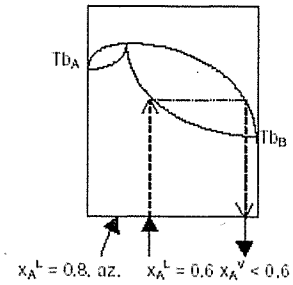
Como se sabe, del apartado anterior, que: $X_A^V = 0{,}600$ y $X_A^L = 0{,}568$

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:

$$P = P_B + P_{Tol} = 760$$
$$P_B = x_B \cdot P_B^o = 0{,}50 \cdot (-9490 + 29{,}0 \cdot T)$$
$$P_{Tol} = x_{Tol} \cdot P_{Tol}^o = 0{,}50 \cdot (-4482 + 13{,}5 \cdot T)$$

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:

$$P_B = x_B \cdot P_B^o = 0{,}50\ (-9490 + 29{,}0 \cdot 364{,}5) = \mathbf{540\ mm\ Hg}$$
$$P_{Tol} = x_{Tol} \cdot P_{Tol}^o = 0{,}50\ (-4482 + 13{,}5 \cdot 364{,}5) = \mathbf{219\ mm\ Hg}$$

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 $\quad n_A/n_B$=1/4 $\quad p_A/p_B = y_A/y_B$ =1/4=0,25 $\quad 4p_A = p_B \quad p_A + 4p_A$ =760

p_A =152 mmHg $\quad p_B$= 608 mmHg

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

p^o_B =789,6mmHg

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

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

m_A=23% (p/p) $\quad m_B$ =77% (p/p)

Problema 2.10:

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

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

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

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

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

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:

$$P_T = P_{Met} + P_{CO2} = 1{,}5\ \text{atm};\ P_{CO2} = 1{,}5 - 0{,}816 = 0{,}684\ \text{atm}$$

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: $\quad n_{disolvente} = (V \cdot \rho_{Met}) / PM_{Met} = 1{,}5 \cdot 10^3 \cdot 0{,}76 / 32 = 35{,}625$ moles

Problema 2.12:

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

$p_A = 0{,}6 = p^o_A.\ x_A = (800/760).x_A \rightarrow \quad x_A = 0{,}6/1{,}053 = 0{,}57$

$p_B = 0{,}4 = p^o_B.\ X_B = (700/760).x_B \rightarrow \quad x_B = 0{,}4/0{,}92 = 0{,}43$

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. $\quad PV = nRT \quad n = (92{,}5/760) \cdot 0{,}525 / 0{,}082 \cdot 323 = 2{,}4 \cdot 10^{-3}$ 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. $\quad PV = nRT \quad n = (355{,}1/760) \cdot 0{,}525 / 0{,}082 \cdot 353 = 8{,}5 \cdot 10^{-3}$ 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:

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

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

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

Problema 2.15:

Destilación: Base de cálculo 100 g de mezcla líquida

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

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

$P_t = p^o_C \cdot x_C + p^o_D \cdot x_D = p^o_C \cdot x_C + p^o_D \cdot (1 - x_C) = (p^o_C + p^o_D) \cdot x_C + p^o_D$;

$X_C = (P_t - p^o_D) / (p^o_C + p^o_D) = (988 - 1250) / (800 - 1250) = 0{,}582$ 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 ·mol^{-1} = 0,053 moles

Moles de $C_3H_6Br_2$ (B) = 80g/201,8g ·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 $Y^V_A = Y^V_B = 0{,}5$

$P^o_A \cdot Y^L_A = P'_T \cdot Y^V_A$

$173 \cdot Y^L_A = P'_T \cdot 0{,}5$

$127 \cdot (1 - Y^L_A) = P'_T \cdot 0{,}5 \rightarrow$ **Y^L_A = 0,423 ; Y^L_B = 0,577**

Problema 2.18:

$y_A = 0{,}93$ $y_B = 0{,}07$; $p_A = y_A \cdot P$ $p_B = y_B \cdot P$

$p_A / p_B = 0{,}93 / 0{,}07 = 13{,}29$

$p_A = po_A \cdot x_A = 23{,}76 \cdot x_A$; $p_B = po_B \cdot x_B = 21{,}75 \cdot x_B = 21{,}75\,(1 - x_A)$

$p_A / p_B = (23{,}76 \cdot x_A) / (21{,}75\,(1 - x_A)) = 13{,}29 \rightarrow$ **x_A = 0,924** y **x_B = 0,076**

1 mol de mezcla contiene A: 0,924 ·18 = 16,63 g; B: 0,076 · 60 = 4,56 g

A: (16,63 / 21,19) ·100 = **78,48 %** B: (4,56 / 21,19) ·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 · 0,063 = 1,20 moles de sacarosa

1,20 moles · 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 · 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) $P_M = 0{,}25 \cdot P_T = X_M \cdot 610$ $(0{,}25/0{,}75) = [X_M / (1 - X_M)] \cdot (610/810)$

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

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

$Z_M \cdot 200 = Y_M \cdot 120 + X_M \cdot 80$ $Z_M = 0{,}27$, $Z_N = 0{,}73$

CINÉTICA

[redacted]

Indusbol.com

Estudia la velocidad a la que se producen las reacciones químicas.

La velocidad se mide como la variación de la concentración con respecto del tiempo.

Sea la reacción $aA + bB \rightarrow cC + dD$; la velocidad se define como

$$\boxed{v = \frac{-1}{a}\frac{d[A]}{dt} = \frac{-1}{b}\frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{c}\frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{d}\frac{d[D]}{dt}}$$

Y la ley de velocidad la expresamos como

$$\boxed{v = K[A]^n[B]^m}$$

n: orden cinético respecto de A
n: orden cinético respecto de B
n+m: orden global
K: cte de velocidad ⟹ Sus unidades dependen del orden global

NOTA! En las reacciones homogéneas en fase gaseosa no se suelen emplear concentraciones sino presiones.

Sabemos que $P_A V = n_A R \cdot T$; $P_A = RT\frac{n_A}{V} = RT[A]$

FACTORES QUE INFLUYEN EN LA VELOCIDAD

- Sólidos { La pulverización de los sólidos hace aumentar la vel. de reacción.
- La luz puede actuar de catalizador
- Un aumento de la temperatura produce un aumento de la vel. de reacción
- Agitación de los reactivos hace aumentar la vel. de reacción

ECUACIONES DE VELOCIDADES INTEGRADAS

El cálculo de la variación de las concentraciones con respecto del tiempo se realiza a través de complicadas ecuaciones diferenciales. A continuación, resolveremos estas ecuaciones en tres casos sencillos.

REACCIONES DE ORDEN CINÉTICO CERO

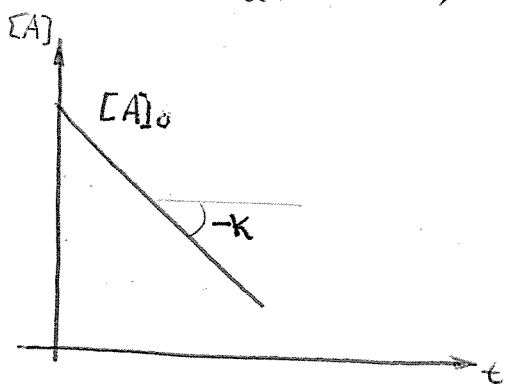
Ley de velocidad ⟹ $v = K[A]^0 = K$

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = K, \quad \int_{[A]_0}^{[A]} d[A] = -\int_0^t K\,dt \Longrightarrow \boxed{[A] = [A]_0 - Kt}$$

LEY INTEGRADA

VIDA MEDIA

$$\boxed{t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2K}}$$



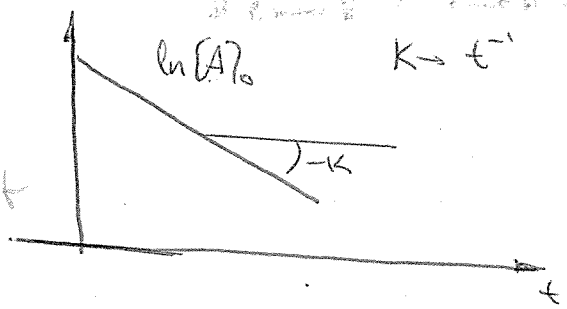
$K \rightarrow [\ ]\ t^{-1}$

REACCIONES DE ORDEN CINÉTICO UNO

Ley integrada → $[A] = [A]_0 e^{-Kt}$

Vida media → $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{K}$

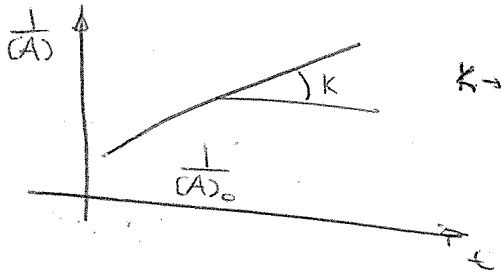
$\ln[A] = \ln[A_0] - Kt$



$K \rightarrow t^{-1}$

REACCIONES DE ORDEN CINÉTICO DOS

$$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + Kt \qquad t_{1/2} = \frac{1}{[A]_0 K}$$



$K \rightarrow (\cdot)^{-1} t^{-1}$

• PROBLEMA PROPUESTO 1

Proceso bimolec elemental $A + B \longrightarrow C$

a) $[A] = [B]$ 25% 10 min
9% $t = ?$

Sabemos que es de orden dos → Proceso elemental: coef = orden global
$1+1 = 2$

$$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + K_2 t$$

$t = 10\,min \longrightarrow [A] = [A]_0 - 0'25\,[A]_0 = 0'75\,[A]_0$

$$\frac{1}{0{,}75[A]_0} = \frac{1}{[A]_0} + K_2 \cdot 10 \;;\quad \frac{1 - 0'75}{0'75\,(A)_0} = K_2\,10 \;;\quad \frac{0'25}{0'75\,(A)_0} = K_2 \cdot 10$$

$$K_2 = \frac{0'0\overset{\frown}{3}}{[A]_0} \;;$$

$t = ?$ $\quad [A] = [A_0] - 0'9\,[A]_0 = 0'1\,(A)_0$

$$\frac{1}{0'1\,(A)_0} = \frac{1}{(A)_0} + K_2 t \;;\quad \frac{1 - 0'1}{0'1\,(A)_0} = \frac{0'0\overset{\frown}{3}}{(A_0)}\,t \;;\quad t = \frac{\frac{0'9}{0'1\,(A)_0}}{\frac{0'0\overset{\frown}{3}}{(A)_0}}$$

$$t = \frac{0'9\,(A)_0}{0'1 \cdot 0'0\overset{\frown}{3}\,(A)_0} = \boxed{270 \text{ minutos}}$$

b) Podemos establecer el mecanismo de reacción?

• MÉTODOS PARA CONOCER EL ORDEN DE REACCIÓN

El más útil es el <u>método algebraico</u>

Consiste en probar si los datos dados cuadran con las ecuaciones integradas de los grados 0, 1, 2 respectivamente.
Así, obtendremos las K correspondientes al grado 0, 1 y 2. Cuando obtengamos K muy parecidas quiere decir que estamos en el orden cinético de la reacción dada.

Ejemplo:

t (h)	0	1	3	7
[A] mol L⁻¹	1	0'52	0'24	0'129

Tanteamos el orden 0 → $[A] = [A_0] - Kt$; $K = \frac{[A]-[A]_0}{-t}$

$t=0$ $\quad 1 = [A]_0$

$t=1$ $\quad K_0 = \frac{0'52-1}{-1} = 0'48$

$t=3$ $\quad K_0 = \frac{0'24-1}{-3} = 0'25\overline{3}$

$t=7$ $\quad K_0 = \frac{0'129-1}{-7} = 0'124$

Son diferentes → <u>No es orden 0</u>

Tanteamos el orden 1 → $\ln[A] = \ln[A]_0 - Kt$ $\quad K = \frac{\ln[A] - \ln[A]_0}{-t}$

$t=0$ $\quad [A]_0 = 1$

$t=1$ $\quad K_1 = \frac{\ln(0'52) - \ln 1}{-1} = 0'65$

$t=3$ $\quad K_1 = \frac{\ln(0'24) - \ln 1}{-3} = 0'48$

$t=7$ $\quad K_1 = \frac{\ln(0'129) - \ln 1}{-7} = 0'29$

Son diferentes → <u>No es orden 1</u>

Tanteamos el orden 2 → $\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + Kt$; $K = \frac{\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0}}{t}$

$t=0$ $\quad 1 = \frac{1}{[A_0]}$; $[A]_0 = 1$

$t=1$ $\quad K = \frac{\frac{1}{0'52} - 1}{1} = 0'92$

$t=3$ $\quad K = \frac{1/0'24 - 1}{3} = 1,05$

$t=7$ $\quad K = \frac{1/0'129 - 1}{7} = 0'96$

Son similares → El orden cinético es 2

Media → $K = 0'981\ mol^{-1}\ L \cdot h^{-1}$

Otro método es el de la <u>vida media</u>

Este método resulta sencillo cuando se trata de reacciones de orden cinético 1.

Veamos por un ejemplo como usar este método

Ejemplo 3: Agua contaminada oxidada con O_2 según esta tabla

t (días)	1	2	3	4	5	6	7	10	20
Mat. oxidada	21	37	50	60	68	75	80	90	99

Determinar orden y K.

La materia oxidada no nos sirve pero a partir de ella calculo la materia que queda sin oxidar en el trascurso del tiempo (necesito siempre la concentración de reactivo!!!)

t (días)	0	1	2	3	4	5	6	7	10	20
Mat sin ox.	100	79	63	50	40	32	25	20	10	1

Se observa que, cada 3 días la concentración de agua sin oxidar se reduce a la mitad, por tanto $t_{1/2} = 3$ días, independientemente de la concentración

Sabemos que: ⓪ $t_{1/2} = \frac{(A)_0}{2k}$

① $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$ ⟶ El orden 1 es el único en el que la vida media no depende de la concentración

② $t_{1/2} = \frac{1}{(A)_0 k}$

$\boxed{\text{El orden cin. es 1}}$

$$K = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} = \frac{\ln 2}{3} = \boxed{0'23 \text{ días}^{-1}}$$

El último método es el que parte de las <u>velocidades iniciales</u>

Sabiendo las velocidades iniciales y las concentraciones iniciales de los reactivos podemos aplicar la ley de velocidad

$$v = k\,(A)^{\alpha}(B)^{\beta}(C)^{\gamma}\ldots$$

Así, a partir de ecuaciones exponenciales sacaremos el orden de reacción y la k.

Ejemplo: $A + B + C \longrightarrow$ Productos

$[A]_0$	$(B)_0$	$(C)_0$	v_0
1	0'5	2	10
0'5	0'5	2	5
0'5	1.5	2	45
1	0'5	1	10

Ley de velocidad $v_0 = K\,[A]_0^{\alpha}\,[B]_0^{\beta}\,[C]_0^{\gamma}$

Por tanto, proponemos el sistema

$$\begin{cases} 10 = K\ 1^{\alpha}\ 0'5^{\beta}\ 2^{\gamma} \\ 5 = K\ 0'5^{\alpha}\ 0'5^{\beta}\ 2^{\gamma} \\ 45 = K\ 0'5^{\alpha}\ 1'5^{\beta}\ 2^{\gamma} \\ 10 = K\ 1^{\alpha}\ 0'5^{\beta}\ 1^{\gamma} \end{cases}$$

$\frac{E_1}{E_4} := 1 = 2^{\gamma}$; $0 = \gamma$

$\frac{E_2}{E_3} := \frac{5}{45} = \left(\frac{0'5}{1'5}\right)^{\beta}$; $\frac{1}{9} = \left(\frac{1}{3}\right)^{\beta}$; $\beta = 2$

$\frac{E_1}{E_3} := \frac{10}{45} = \left(\frac{1}{0'5}\right)^{\alpha} \cdot \left(\frac{0'5}{1'5}\right)^{\beta}$; $\frac{2}{9} = 2^{\alpha} \cdot \frac{1}{9}$; $2^{\alpha} = \frac{2/9}{1/9}$

$2^{\alpha} = 2$; $\alpha = 1$

Por tanto

$v = K\,[A]^1\,[B]^2\,[C]^0$; $\boxed{\text{el orden cinético es } 3}$

$K = \frac{10}{1^1\,0'5^2\,2^0} = \boxed{40\ M^{-2}\,s^{-1}}$

• Problema Resuelto 1

$2A + B \longrightarrow$ Productos

Calcular: a) Orden respecto a A y B y orden global

b) Ley de velocidad y k

v_0 ($M s^{-1}$)	0'030	0'059	0'060	0'089	0'090
[A] (mol/L)	0'1	0'2	0'2	0'3	0'3
[B] (mol/L)	0'2	0'2	0'3	0'5	0'3

Sabemos que $v_0 = K\,[A]_0^{\alpha}\,[B]_0^{\beta}$ $\Longrightarrow$ Proponemos el sistema:

$$\begin{cases} 0'03 = K\ 0'1^{\alpha}\ 0'2^{\beta} \\ 0'059 = K\ 0'2^{\alpha}\ 0'2^{\beta} \\ 0'06 = K\ 0'2^{\alpha}\ 0'3^{\beta} \\ 0'089 = K\ 0'3^{\alpha}\ 0'5^{\beta} \\ \vdots \end{cases}$$

$\frac{E_2}{E_3} := \frac{0'059}{0'06} = \left(\frac{0'2}{0'3}\right)^{\beta}$; $0'98\overline{3} = 0'\overline{6}^{\beta}$

$\ln 0'98\overline{3} = \beta \ln 0'\overline{6}$

$\beta = \frac{\ln 0'98\overline{3}}{\ln 0'\overline{6}} \simeq 0$

$\frac{E_1}{E_2} := \frac{0'03}{0'059} = \left(\frac{0'1}{0'2}\right)^{\alpha}$; $0'5 = \left(\frac{1}{2}\right)^{\alpha}$; $\alpha = 1$

$v = K\,[A]^1\,[B]^0$ < Orden cin. respecto de A = 1; " " " " B = 0 → Orden global = 1

$\boxed{\text{Ley de velocidad: } v = K\,[A]^1\,[B]^0\ M s^{-1}}$

$K = \frac{v}{[A]^{-1}} = \frac{v_0}{[A]_0^{-1}} = \frac{0'03}{0'1} \simeq \frac{0'059}{0'2} \simeq \frac{0'06}{0'2} \simeq \frac{0'089}{0'3} \simeq \frac{0'090}{0'3}$

$0'3 \simeq 0'295 \simeq 0'3 \simeq 0'29\overline{8} \simeq 0'3$

Ud: $\frac{mol/L\,s}{mol/L} = s^{-1}$

$\boxed{K = 0'3\ s^{-1}}$

PROBLEMA 2 Verdadero o falso

a) Proceso elemental $A \longrightarrow B$ $t_{1/2}A = 1{,}5\,h$, la concentración de B se duplica cada 1'5 h.

Sabemos que, como se trata de proceso elemental, el orden de reacción es 1.

Por tanto $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{K} = 1{,}5\,h$; $K = \frac{\ln 2}{1{,}5\,h}$

Suponemos en este ejemplo

(A)	t (h)
100	0
50	1'5
25	3
12'5	4'5

$A + B = 100$

$B_0 = 0$

$B_{1'5} = 50$

$B_3 = 75$

$B_4 = 87'5$

$\Longrightarrow$ Vemos que no se duplica cada 1,5 h $\Longrightarrow$ Por tanto es falso

b) La concentración de una sustancia se reduce cada día un 10% de su valor al inicio de ese día, luego su desaparición sigue un orden cinético cero.

Partiendo de concentración 100 M

[A]	100	90	81	72,9	65,61	...
t (días)	0	1	2	3	4	...

Veamos si cuadra con la ecuación integrada de orden cero $[A] = [A]_0 - kt$

$K = \frac{[A] - [A]_0}{-t}$,

$t = 1$ $k = \frac{90 - 100}{-1} = 10$

$t = 2$ $k = \frac{81 - 100}{-2} = 9{,}5$

$t = 3$ $k = \frac{72{,}9 - 100}{-3} = 9$

$t = 4$ $k = \frac{65{,}61 - 100}{-4} = 8'6$

No cuadra con orden cero $\Longrightarrow$ Es falso

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)
$5\cdot10^{-3}$	$2{,}5\cdot10^{-3}$	$3{,}0\cdot10^{-5}$
$15\cdot10^{-3}$	$2{,}5\cdot10^{-3}$	$9{,}0\cdot10^{-5}$
$15\cdot10^{-3}$	$10\cdot10^{-3}$	$3{,}6\cdot10^{-4}$

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) → 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 → 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 → 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) → 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 → 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 ⟶ 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 °C 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)

Problema 3.1:

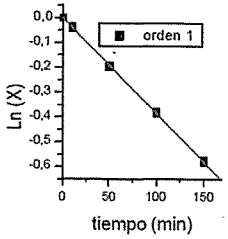
a) Los dos órdenes parciales de reacción son 1 y, por lo tanto, el orden total es 2
b) $v = K\cdot[NO]\cdot[H_2]$
c) $K = 2{,}4\ L\cdot s^{-1}\cdot mol^{-1}$

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.

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

$t\ (90\%) = (\ln 1 - \ln 0{,}1) / 3{,}85\cdot10^{-3} = 598 min \sim$ **10 h**



Problema 3.3:

(1) $v = 1{,}32\cdot10^{-4}\ M\cdot min^{-1} = 2{,}2\cdot10^{-6}\ M\cdot s^{-1}$
(2) $v = 2{,}6\cdot10^{-4}\ M\cdot min^{-1} = 4{,}33\cdot10^{-6}\ M\cdot s^{-1}$
(3) $v = 1{,}03\cdot10^{-3}\ M\cdot min^{-1} = 1{,}71\cdot10^{-5}\ M\cdot s^{-1}$

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

(1) $k = \dfrac{2{,}2\cdot10^{-6} M\cdot s^{-1}}{(0{,}1)^2 M^2\cdot 0{,}05 M} = 4{,}4\cdot10^{-3} M^{-2}\cdot s^{-1}$

(2) $k = \dfrac{4{,}33\cdot10^{-6} M\cdot s^{-1}}{(0{,}1)^2 M^2\cdot 0{,}1 M} = 4{,}33\cdot10^{-3} M^{-2}\cdot s^{-1}$

(3) $k = \dfrac{1{,}71\cdot10^{-5} M\cdot s^{-1}}{(0{,}1)^2 M^2\cdot 0{,}1 M} = 4{,}275\cdot10^{-3} M^{-2}\cdot s^{-1}$

$\Big\}$ **$k = 4{,}3\cdot10^{-3}\ M^{-2}\cdot s^{-1}$**

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:

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

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

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

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

Problema 3.6:

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

$v = k\,[A]^2\,[B] \rightarrow k = 3{,}75\cdot10^3\ M^{-2}\ min^{-1}$

Problema 3.7:

Reacción de 2º Orden

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

$C = C_0 - 0{,}285\ C_0 = 71{,}5 \rightarrow \dfrac{1}{71{,}5} - \dfrac{1}{100} = K\cdot 30 \rightarrow K = 1{,}32\cdot10^{-4}\ M^{-1}min^{-1}$

Después de 60 minutos: $\dfrac{1}{C} - \dfrac{1}{100} = 1{,}32\cdot10^{-4}\cdot 60 \rightarrow C = 55{,}64$

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

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.

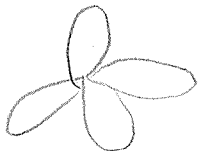
A esta conclusión se llega igualmente haciendo todos los cálculos requeridos.

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:

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

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:

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

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

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

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) → 2B(g) + 6C (g)

1 A (g) → ½ B(g) + 3/2 C (g)
$p^o - p$ ½ p 3/2 p

$P_T = p^o - p + ½\,p + 3/2\,p = p^o + p$
$p = P_T - p^o$; $p_f = p^o - p = p^o - (PT - p^o) = 2p^o - P_T$

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	$2{,}20\times10^{-6}$
2	$4{,}40\times10^{-6}$
3	$1{,}76\times10^{-5}$

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

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

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

$$K = \frac{2{,}20\times10^{-6}}{(0{,}100)^2(0{,}050)^1} = 0{,}0044 \quad K = \frac{4{,}40\times10^{-6}}{(0{,}100)^2(0{,}100)^1} = 0{,}0044 \quad K = \frac{1{,}75\times10^{-5}}{(0{,}200)^2(0{,}100)^1} = 0{,}0044$$

Problema 3.16:

A (g) ⇆ B (g) + C (g)
$p_o - p$ p p

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

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

<u>Orden cero</u> $p_o - p = k_o\cdot t$
$350-320 = k_o\cdot 30 \rightarrow k_o = 1$
$350-254 = k_o\cdot 95 \rightarrow k_o = 1{,}01$
$350-175 = k_o\cdot 266 \rightarrow k_o = 0{,}65$
$350-101 = k_o\cdot 665 \rightarrow k_o = 0{,}37$
$350-60 = k_o\cdot 1463 \rightarrow k_o = 0{,}19$

<u>Orden uno</u> $\ln(p_o/p) = k1\cdot t$
$\ln(350/320) = k_1\cdot .30 \rightarrow k_1 = 2{,}987\cdot10^{-3}$
$\ln(350/254) = k_1\cdot 95 \rightarrow k_1 = 3{,}37\cdot10^{-3}$
$\ln(350/175) = k_1\cdot 266 \rightarrow k_1 = 2{,}6\cdot10^{-3}$
$\ln(350/101) = k_1\cdot 665 \rightarrow k_1 = 1{,}86\cdot10^{-3}$
$\ln(350/60) = k_1\cdot 1463 \rightarrow k_1 = 1{,}2\cdot10^{-3}$

<u>Orden dos</u> $1/p - 1/p_o = k_2\cdot t$
$1/320 - 1/350 = k_2\cdot 30 \rightarrow k_2 = 8{,}9\cdot10^{-6}$
$1/254 - 1/350 = k_2\cdot 95 \rightarrow k_2 = 1{,}1\cdot10^{-5}$
$1/175 - 1/350 = k_2\cdot 266 \rightarrow k_2 = 1{,}07\cdot10^{-5}$;
$1/101 - 1/350 = k_2\cdot 665 \rightarrow k_2 = 1{,}06\cdot10^{-5}$
$1/60 - 1/350 = k_2\cdot 1463 \rightarrow k_2 = 9{,}43\cdot10^{-6}$

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

Problema 3.17:

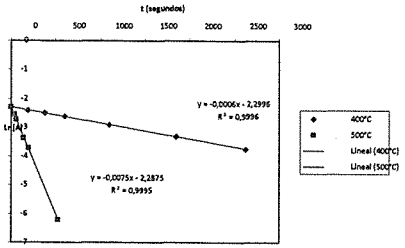
a) Por ser de orden uno: $\ln[A] = \ln[A]_0 - k \cdot t$

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)

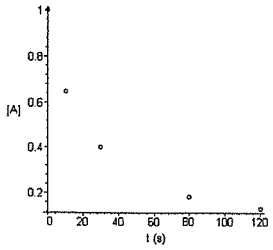
$$t_{\frac{1}{2}} < 1\,s = \frac{\ln 2}{k} \text{ y así}: k > 0{,}6931\,s^{-1}$$

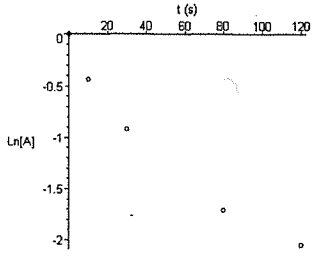
$$\text{Ln}\frac{6{,}0\text{x}10^{-4}}{7{,}5\text{x}10^{-3}} = \frac{-E_a}{8{,}31\ \text{J/mol}\cdot\text{K}}\left(\frac{1}{(273+400)\text{K}} - \frac{1}{(273+500)\text{K}}\right) \Rightarrow E_a = 109{,}2\ \text{kJ/mol}$$

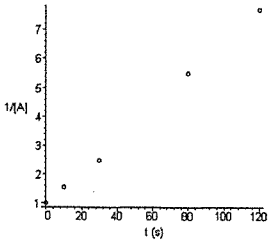
$$\text{Ln}\frac{6{,}0\text{x}10^{-4}}{0{,}6931} = \frac{-109{,}2\cdot 10^3}{8{,}31\ \text{J/mol}\cdot\text{K}}\left(\frac{1}{(273+400)\text{K}} - \frac{1}{\text{T}}\right) \Rightarrow \text{T} > 1054\ \text{K}$$

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) $\ln (0{,}5C_0/ C_0) = -k_1 \cdot 50$ $\quad k_1 = 0{,}0139\ s^{-1}$

$\ln (C_0/ C) = 0{,}0139 \cdot 100$ $\quad C = C_0/ 4$

b) $(1/0{,}5C_0) - (1/C_0) = k_2 \cdot 50$ $\quad k_2 = (1/C_0 \cdot 50)\ M^{-1} \cdot s^{-1}$

$(1/C) - (1/C_0) = (1/C_0 \cdot 50)100$ $\quad C = C_0/ 3$

Cuestión 1:

a) Falsa
b) Falsa
c) Falsa
d) Falsa
e) Falsa
f) Verdadera
g) Verdadera, es del tipo $k = A \cdot e\text{-}Ea/RT$
h) Verdadera, es del tipo $v = k \cdot [A]a[B]b...$
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.

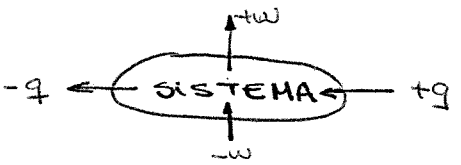
Yujú!

TERMODINÁMICA

Primer Principio

"La energía interna del universo permanece constante"

Tomando el convenio de signos:



Es decir, el calor cedido tiene signo negativo. Al igual, el trabajo realizado tiene signo negativo, ya que ambos reducen la energía del sistema.

Llegamos a la ecuación $\boxed{\Delta U = q - w}$

Entalpía y Energía Interna

PROCESOS A VOLUMEN CONSTANTE

$q = q_v$ y $w = 0$ $\longrightarrow$ $\boxed{\Delta U = q_v}$

PROCESOS A PRESIÓN CONSTANTE

Definimos una nueva función, la entalpía, ΔH: $\boxed{\Delta H = q_p}$

Si relacionamos q_p y q_v tendremos: $\boxed{q_p = q_v + P \cdot V}$

Por tanto $\boxed{\Delta H = \Delta U + P\Delta V}$

Termoquímica

Una vez conocida la relación "$\Delta H = \Delta U + P\Delta V$" es importante considerar que muchas veces no es necesario conocer los volúmenes molares.

Sabiendo que $\Delta V = \frac{\Delta n \cdot R \cdot T}{P}$, será aceptable emplear la ecuación

$\boxed{\Delta H = \Delta U + RT\Delta n}$, siempre que hablemos de gases.

Ejemplo 1

Fundir 1 mol de hielo a 0°C. P = 1 atm se necesitan 1440 cal

$V_{molar\ hielo} = 0'0196\ L$
$V_{molar\ agua} = 0'0180\ L$ } a 0°C Calcular ΔH y ΔU

De los datos se deduce que $\boxed{\Delta H = 1440\ cal/mol}$

$\Delta H = \Delta U + P \cdot \Delta V$; Calculamos $\Delta V = 0'0180 - 0'0196 = -1,6 \cdot 10^{-3}\ L/mol$

$P \cdot \Delta V = -1,6 \cdot 10^{-3}\ atm\ l/mol$; si $\dfrac{0'082\ atm \cdot mol/L}{2\ cal\ mol/L} = \dfrac{-1,6 \cdot 10^{-3}}{x}$

$x = 0'039$

$\Delta U = 1440 + 0'039 \simeq \boxed{1440\ kcal/mol}$

Que los resultados sean iguales se explica porque el ΔV es despreciable. Esto ocurre cuando tratamos con sólidos y líquidos.

Ejemplo 2

Quemamos 1g C para producir CO a 25°C y 1 atm. se desprenden 2200 cal
Calcular ΔH y ΔU

$$C_{(s)} + \frac{1}{2} O_{2(g)} \longrightarrow CO_{(g)}$$

$R = 2\ cal\ mol/K$

Podemos decir que

$\Delta H = -2200\ cal/1g \cdot \dfrac{12g}{1\ mol} = \boxed{-26400\ cal/mol = \Delta H}$

$\Delta U = \Delta H - \Delta n R T = -26400 - \frac{1}{2} \cdot 2 \cdot (298) = \boxed{-26998\ cal/mol}$

$\Delta n = 1 - \frac{1}{2} = \frac{1}{2}$

ENTALPIAS DE FORMACIÓN

Se define como el calor a presión constante puesto en juego en la formación de un mol de una sustancia a partir de los elementos que la constituyen en estado estandar

Podemos decir que $\boxed{\Delta H^\circ_{reacción} = \sum_{productos} \Delta_i H^\circ_{form.} - \sum_{reactivos} \Delta H^\circ_{formación}}$

$\Delta H^\circ_{formación}$ de elementos puros en estado estandar $= 0$

Segundo Principio. Entropía

"En todo proceso real espontáneo el desorden del universo aumenta"

La entropía es una medida del desorden del sistema.

$$\boxed{\Delta S = \Sigma \Delta S^{\circ}_{productos} - \Sigma \Delta S^{\circ}_{reactivos}}$$

Espontaneidad. Energía Libre de Gibbs

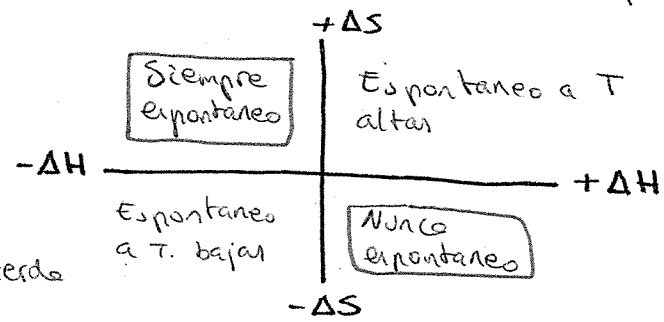
La energía libre será el factor que determinará la espontaneidad en los procesos

$$\boxed{\Delta G = \Delta H - T\Delta S}$$

$\Delta G = 0 \rightarrow$ proceso en equilibrio

$\Delta G < 0 \rightarrow$ proceso espontaneo

$\Delta G > 0 \rightarrow$ no espontaneo / espontaneo hacia la izquierda



Cálculo de ΔG

En condiciones estandar

$$\Delta G_{reacción} = \Sigma \Delta G_{productos} - \Sigma \Delta G_{reactivos}$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

A una presión determinada $\Delta G_f = \Delta G_f^{\circ} + RT \ln P$

A una concentración determinada $\Delta G_f = \Delta G_f^{\circ} + RT \ln C$

Sea una reacción $aA + bB \longrightarrow cC$

$$\boxed{\Delta G_{reac} = \Delta G^{\circ}_{reac} + RT \ln \left[\frac{(P_C)^c}{(P_A)^a (P_B)^b} \right]}$$

Ejemplo 3

Sea $A_{(s)} \rightarrow 2B_{(s)} + C_{(g)}$ Hallar T para que sea espontanea

$\Delta H_f A = -1207$ KJ/mol
$\Delta H_f B = -368$ KJ/mol
$\Delta H_f C = -393{,}5$ KJ/mol
} 25°C, 1Atm

$\Delta S_f A = 88{,}7$ J/mol
$\Delta S_f B = 20{,}0$ J/mol
$\Delta S_f C = 213{,}7$ J/mol

$R = 8{,}31$ J/mol K

$$\Delta H_{reac} = [2(-368) + (-393{,}5)] - (-1207) = 77'5 \text{ KJ/mol} = 77500 \text{ J/mol}$$

$$\Delta S_{reac} = (2 \cdot 20 + 213{,}7) - (88{,}7) = 165 \text{ J/mol}$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = 0 \; ; \quad 77500 - T \cdot 165 < 0 \; ,$$

$$\boxed{T > 469{,}7 \text{ K}}$$

Calcular ΔG si $P_T = 190$ mmHg a la T hallada antes.

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q_p$$

$R = 8{,}31$ J/mol K
$T = 470$ K
$P = 190$ mmHg
→ solo afecta P_C porque A y B son sólidos

$$\Delta G^\circ = 0 \; ; \quad \Delta G = 0 + 8{,}31 \cdot 470 \cdot \ln \frac{190}{760} = -5414 \text{ J/mol} = \boxed{-5{,}4 \text{ KJ/mol}}$$

Es espontaneo a esa presión hacia la derecha

Ejercicios

1) Sea $2H_{2(g)} + O_{2(g)} \rightarrow 2H_2O_{(g)}$ $\Delta H_{reac} = -484$ KJ/mol
$T = 373$; $P = 1$ atm

Se pide: entalpía, energía interna y entropía de formación del agua

$\Delta S_f H_2O = 189$ J/mol
$\Delta S_f H_2 = 131$ J/mol
$\Delta S_f O_2 = 205$ J/mol
} 25°C

$$\Delta H_{f\,H_2O} = \frac{-484}{2} = \boxed{-242 \text{ KJ/mol}}$$

$$\Delta H = \Delta U + \Delta n RT \; ; \quad \Delta U_{reac} = -484000 - (-1)\, 8{,}31 \cdot 373 = -480900 \text{ KJ}$$

$\Delta n = 2 - 3 = -1$

$$\boxed{\Delta U_{f\,H_2O} = -240 \text{ KJ/mol}}$$

$$\Delta S_{reac} = 2(189) - [2(131) + 205] = -89 \text{ KJ} \; , \quad \boxed{\Delta S_{f\,H_2O} = -44{,}5}$$

Consideramos que ΔS es indep. de la T.

② Verdadero o falso

a) Proceso espontáneo $\Longrightarrow$ aumento de la entropía del universo

Es verdadero pues el 2º principio de la termodinámica dice:

"En todo proceso real y espontaneo el desorden del universo aumenta"

b) Vapor de agua a 100°C calienta más que agua líquida a 100°C

Verdadero porque el vapor cede además el calor latente de vaporización

c) No puede llevarse a cabo una reacción con $\Delta G > 0$

Falso, podrá llevarse a cabo pero no será espontanea

③ Calcular diferencia entre q_p y q_v

$$q_p = q_v + \Delta n R T$$
$$q_p - q_v = \Delta n R T$$

a) $H_2(g) + \frac{1}{2} O_2(g) \longrightarrow H_2O(l)$ a 25°C

$\Delta n = (-1 - \frac{1}{2}) = \frac{-3}{2} \longrightarrow q_p - q_v = \frac{-3}{2} 8{,}31 \cdot (25+273)$

$q_p - q_v = -3714{,}57$ J/mol $= \boxed{-3{,}714 \text{ KJ/mol}}$

b) Acetato de etilo (l) + agua (l) $\longrightarrow$ etanol (l) + ácido acético (l) a 25°C

$\Delta n = 0 \longrightarrow \boxed{q_p - q_v \simeq 0}$

c) $CO(g) + 2H_2(g) \longrightarrow CH_3OH(g)$ a 400°C

$\Delta n = 1 - 3 = -2$; $q_p - q_v = (-2) 8{,}31 \cdot (400+273) = -11185{,}26$ J/mol $= \boxed{-11{,}2 \text{ KJ/mol}}$

④ Descomposición del carbonato cálcico en CO_2 y CaO siendo

$\Delta H_f^\circ = -94{,}3$ Kcal/mol $\rightarrow CO_2$

$\Delta H_f^\circ = -151{,}9$ Kcal/mol $\rightarrow$ CaO

$\Delta H_f^\circ = -288{,}8$ Kcal/mol $\rightarrow CaCO_3$

Se pide a) ΔH reacción a 25°C

b) ΔH reacción a 500°C

Cap. calorificas: CO_2: 7,7 cal/mol

CaO: 10,0 cal/mol

$CaCO_3$: 19,4 cal/mol

$$CaCO_3 \longrightarrow CaO + CO_2$$

ⓐ $\Delta H^\circ_{reac} = \Delta H^\circ_{f\,prod.} - \Delta H^\circ_{f\,reac} = (-151{,}9 - 94{,}3) - (-288{,}8) = 42{,}6$ Kcal/mol

$$\boxed{\Delta H_{reac} = 42{,}6 \text{ Kcal/mol}}$$

b) $CaCO_3 \longrightarrow CaO + CO_2$

$$\begin{array}{ccc} R_{T_1} & \xrightarrow{\Delta H_1} & P_{T_1} \\ q_1 \downarrow & & \downarrow q_2 \\ R_{T_2} & \xrightarrow{\Delta H_2} & P_{T_2} \end{array}$$

Ley de Kirchoff

Se pide $\Delta H_2 \longrightarrow \Delta H_2 = \Delta H_1 + \int_{T_1}^{T_2} (pC_p - rC_p)\, dT$

$q = n \cdot C \cdot \Delta T$

Productos $\left\{ \begin{array}{l} q_2' = 1 \cdot 10 \cdot (500-25) \\ q_2'' = 1 \cdot 7{,}7 \cdot (500-25) \end{array} \right\} q_2 = 8407$ cal·K

Reactivo $\{ q_1 = 19{,}4\,(500-25) = 9215$ cal K

$\Delta H_2 = 42600 + (8407 - 9215) = 41792$ cal/mol $= \boxed{41{,}8 \text{ Kcal/mol}}$

5) $\Delta H^\circ_{vap} = 42{,}9$ KJ/mol (H_2O)

$\Delta S_{H_2O(l)} = 69{,}9$ J/mol·K

$\Delta S_{H_2O(g)} = 188{,}7$ J/mol·K

$T = 25°C$

- Discutir la espontaneidad a 25°C
- Comparar con la experiencia cotidiana
- ¿Por qué se evapora el H_2O?
- ¿Por qué es mayor ΔS del vapor?

$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$; $\Delta H = 42900$ J/mol $\quad H_2O_{(l)} \rightarrow H_2O_{(g)}$

$\Delta S = 188{,}7 - 69{,}9 = 118{,}8$ J/mol K

$\Delta G = 42900 - 118{,}8 \cdot (25+273) = 7497{,}6$ J/mol $\simeq 7{,}5$ KJ/mol > 0

→ $\boxed{\text{El proceso, a 25°C, no es espontaneo}}$

La experiencia cotidiana nos dice que el agua en el ambiente se evapora. Sin embargo, si introdujeramos H_2O a 25°C en un recipiente herméticamente cerrado no se evaporaría. Por tanto:

→ $\boxed{\text{Los resultados son coherentes con la experiencia}}$

→ El agua se evapora por calentamiento solar y por efecto del aire

→ Es mayor la entropía del vapor porque es un estado de agregación con mayor grado de desorden.

6) Formación de agua $\Delta H_f^\circ = -57{,}9$ KJ/mol

Verdadero o falso:

a) La formación de H_2O es endotérmica

$\boxed{\text{Falso}}$ $H_{2(g)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \rightarrow H_2O_{(l)}$; $\Delta H = -57{,}9$ KJ/mol $< 0 \Longrightarrow$ R. exot.

b) Es muy rápida a 25°C $\longrightarrow$?

c) ΔS es negativo $\boxed{\text{Verdadero}}$

$\Delta n = (-2) \longrightarrow$ Un incremento de moles gaseosos negativo nos indica que la entropía decrece $\Longrightarrow \Delta S < 0$

d) Es un proceso espontaneo

$\Delta G = \Delta H - \Delta S \cdot T$ $\left\{ \begin{array}{l} \Delta H < 0 \\ \Delta S < 0 \end{array} \right.$ $\longrightarrow$ Sólo será espontaneo a temperaturas bajas. Por tanto, a 25°C, considerando ésta T como baja, será seguramente espontaneo $\rightarrow$ verdadero

7)

(8) $\Delta H_f\ Al_2O_3 = -1669\ KJ/mol$ $\quad T = 25°C$

$\Delta S(Al) = 28{,}3\ J/mol$

$\Delta S(O_2) = 205\ J/mol$

$\Delta S(Al_2O_3) = 51\ J/mol$

a) Calcular ΔS y justificar el signo en condiciones estandar.

$$2Al_{(s)} + \frac{3}{2}O_{2(g)} \longrightarrow Al_2O_{3(s)} \qquad \Delta H_f = -1669\ KJ/mol$$

$$\Delta S = 51 - \left(\frac{3}{2}205 + 2\cdot 28{,}3\right) = \boxed{-313{,}1\ J/mol\ K}$$

El signo es negativo porque disminuyen el nº moles gaseosos

b) ΔG_f del Al_2O_3 en C. estandar y en presencia de aire $P = 1atm$ (21 % O_2 en vol.)

$$\Delta G = \Delta H - T\cdot\Delta S = -1669000 - 298\ (-313{,}1) = -1575696{,}2\ J/mol$$

$$\boxed{\Delta G = -1575{,}7\ KJ/mol}$$

$$\Delta G = \Delta G_0 + RT\ln\frac{1}{P_{O_2}^{3/2}}$$

$P_T = 1atm$

$P_{O_2} = 1\cdot 0'21 = 0'21\ Atm$

$$\Delta G = -1575700 + 8{,}31\cdot 298\cdot \ln\frac{1}{0'21^{3/2}}$$

$$\Delta G = -1569902{,}8\ J/mol$$

$$\boxed{\Delta G = 1570\ KJ/mol}$$

4.1 $COCl_{2(g)} \rightleftharpoons CO_{(g)} + Cl_{2(g)}$

a) ΔG a 127°C

b) T para que $\Delta G = 0$

c) T para que se espontanea

	ΔH KJ/mol	ΔS J/mol K
$COCl_2$	−221	283,7
CO	−110,5	197,5
Cl_2		223,0

(a) $\Delta H = (-110,5) - (-221) = 110,5$ KJ/mol

$\Delta S = 197,5 + 223,0 - 283,7 = 136,8$

$T = 127°C = 400K$

$\Delta G = \Delta H - \Delta S \cdot T$

$\Delta G = 110500 - (136,8)400 = 55780$ J/mol

$\boxed{\Delta G = 55,78 \text{ KJ/mol}}$

$\boxed{\text{No es espontanea}}$

(b) $\Delta G = 0$

$\Delta G = 110500 - (136,8) \cdot T = 0$; $T = \frac{-110500}{-136,8} = \boxed{807,7 K}$

(c) $\boxed{T > 807,7 K \text{ la reacción es espontánea}}$

4.2 $C_6H_{12}O_{6(aq)} \rightleftharpoons 2C_2H_5OH_{(ac)} + 2CO_{2(g)}$

T=298K

	$C_6H_{12}O_{6(ac)}$	$C_2H_5OH_{(ac)}$	CO_2
ΔH_f° (KJ/mol)	−1263,07	−288,3	−393,51
ΔG_f° (KJ/mol)	−914,54	−181,64	−394,42

Se pide
$\Delta G_{reac.}$
$\Delta S_{reac.}$

$\Delta H_{reac} = 2(-393,51) + 2(-288,3) - (-1263,07) = -100,55$ KJ

$\Delta G_{reac} = 2(-394,42) + 2(-181,64) - (-914,54) = \boxed{-237,58 \text{ KJ}}$

$\Delta G = \Delta H - \Delta S \cdot T$; $\Delta S = \frac{\Delta G - \Delta H}{-T} = \frac{-237,58 + 100,55}{-298} = 0'4598$ KJ/mol K

$\boxed{\Delta S = 459,8 \text{ J/mol K}}$

3 $C_{10}H_{8(s)} + 12O_{2(g)} \longrightarrow 10CO_{2(g)} + 4H_2O_{(l)}$

$Vol = cte$, $T = 298K$ $\Longrightarrow \Delta U = -368{,}36\ KJ$; Se pide ΔH por mol de $C_{10}H_8$

$R = 8{,}31\ J/K \cdot mol$ $\qquad M = 10g\ C_{10}H_8$

$\Delta H = \Delta U + \Delta n\, R \cdot T$

Calculemos cuantos moles reaccionan de cada especie

Pesos moleculares
$C_{10}H_8 = 12 \cdot 10 + 8$

$n_{C_{10}H_8} = \frac{10}{128} = 0'078125$ mol $C_{10}H_8$

$n_{O_2} = 0'078125 \cdot 12 = 0'9375$ mol $O_{2(g)}$

$n_{CO_2} = 0'078125 \cdot 10 = 0'78125$ mol $CO_{2(g)}$

$n_{H_2O} = 0'078125 \cdot 4 = 0'3125$ mol $H_2O_{(g)}$

No necesario!

Si se desprenden $\frac{-368{,}36\ KJ}{0'078125\ mol} = \frac{x}{1}$, $\Delta U = -4714{,}69\ KJ/mol$

$\Delta H = -4714{,}69 + (10-12)\, 8'31 \cdot 10^{-3} \cdot 298 = \boxed{-4719{,}64\ KJ/mol}$

4 $1 \cdot C_aH_bO_c + X\,O_2 \longrightarrow y\,CO_2 + z\,H_2O$

$\Delta H = \alpha a + \beta b + \Delta H^\circ_f$; donde ΔH°_f dependen del compuesto

a) Expresar valores x, y, z en función de a, b, c.

$$\begin{cases} a = y \\ b = 2z \\ c + 2X = 2y + z \end{cases} \qquad y = a,\quad z = \frac{b}{2}$$

$$X = \frac{2y + z - c}{2} = \frac{2a + \frac{b}{2} - c}{2} = a + \frac{b}{4} - \frac{c}{2}$$

$$\boxed{X = a + b/4 - c/2\ ;\ y = a,\ z = b/2}$$

b) Determinar α, β en KJ/mol (ver datos tabla)

$\Delta H = y\,\Delta H_{CO_2} + z\,\Delta H_{H_2O} - \Delta H^\circ_f$

$\Delta H = a\,\Delta H_{CO_2} + \frac{1}{2} b\,\Delta H_{H_2O} - \Delta H^\circ_f$

$a\,\alpha + b\,\beta + \Delta H^\circ_f$

$\alpha = \Delta H_{CO_2} = \boxed{-394\ KJ/mol}$ $\qquad \beta = \frac{1}{2}\Delta H_{H_2O} = \frac{-286}{2} = \boxed{-143\ KJ/mol}$

c) Calcular ΔH_f° en KJ/mol para el $CH_3COOH_{(l)}$

$\Delta H_{CO_2} = -394$

$\Delta H_{H_2O} = -286$

$\Delta H_{CH_3COOH} = -484$

$$\Delta H = a\alpha + b\beta + \Delta H_y$$

$$\parallel$$

$$\Delta H = a\,\Delta H_{CO_2} + \frac{1}{2} b\,\Delta H_{H_2O} - \Delta H_y =$$

$$= a\,\Delta H_{CO_2} + \frac{b}{2}\,\Delta H_{H_2O} - (-484) = a\alpha + b\beta + 484$$

$$\boxed{\Delta H_y = 484\ KJ/mol}$$

4.5

	$C_{(s)}$ (grafito)	$CO_{(g)}$	$O_{2(g)}$	$Ti_{(s)}$	$TiO_{2(s)}$
ΔH_f° (KJ/mol)	–	–111	–	–	–912
S° (J/mol K)	6	197	205	30	50

Siendo $\Delta G = a + b \cdot T$ determinar a y b para: (en KJ/mol o KJ/mol K O_2)

$$\Delta G = \Delta H - \Delta S \cdot T \Longrightarrow \begin{cases} a = \Delta H \\ b = -\Delta S \end{cases}$$

a) Formación de óxido de titanio

$$Ti_{(s)} + O_{2(s)} \longrightarrow TiO_2$$

$$a = \Delta H = \boxed{-912\ KJ/mol}$$

$$b = -\Delta S = -[50 - 30 - 205] = +185\ J/mol = \boxed{+0'185\ KJ/mol\ K}$$

b) Formación CO

$$2C_{(s)} + O_2 \rightarrow 2CO$$

$$a = \Delta H = 2(-111) = \boxed{-222\ KJ/mol\ O_2}$$

$$b = -\Delta S = -[2(197) - (2 \cdot 6 + 205)] = -177\ J/mol\ K\ O_2 = \boxed{-0'177\ KJ/mol\ K\ O_2}$$

c) $TiO_{2(s)} + 2C_{(s)} \rightarrow 2CO_{(g)} + Ti_{(s)}$

$$\Delta H = 2 \cdot (-111) - (-912) = 690\ KJ/mol$$

$$\Delta S = 30 + 2 \cdot 197 - (2 \cdot 6 + 50) = 362\ J/mol\ K$$

$$\Delta G = \Delta H - \Delta S \cdot T < 0$$

$$690000 - 362 \cdot T = 0, \quad T = \frac{690000}{362} = \boxed{1906^\circ K}$$

d) Calcular masas (en Tm) de TiO_2 y C para obtener 1 Tm de Ti

$$TiO_2 + 2C \longrightarrow 2CO + Ti$$

$$n_{Ti} = \frac{1000000}{47,9} = 20876,82 \text{ mol Ti} = 20876,82 \text{ mol } TiO_2$$

$$m(g)_{TiO_2} = 20876,82 \cdot (47,9 + 16 \cdot 2) = 1668038,455 \text{ g}$$

$$\boxed{m_{TiO_2} = 1,67 \text{ Tm } TiO_2}$$

$$m(g)_C = 2 \cdot 20876,82 (12) = 501043,84 \text{ g}$$

$$\boxed{m_C = 0'5 \text{ Tm C}}$$

4.6 $\Delta H_{f\,H_2O(g)} = -242$ KJ/mol ; $\Delta H_{f\,H_2O(l)} = -286$ KJ/mol

$\Delta H_{f\,CO_2(g)} = -394$ KJ/mol ; $R = 8,31$ J/mol K

$P^{18,5°C}_{n\text{-pentano}} = 400$ mm Hg ; $P^{58°C}_{n\text{-pentano}} = 1520$ mm Hg

a) $\Delta H_{vap\,H_2O}$

$$H_2O_{(l)} \longrightarrow H_2O_{(g)}$$

$$\Delta H_{vap} = -242 - (-286) = \boxed{44 \text{ KJ/mol}}$$

b) ΔH_{vap} (n-pentano)

$$\ln \frac{P_1}{P_2} = \frac{-\Delta H_{vap}}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$T_1 = 18,5 + 273 = 291,5$ K

$T_2 = 58 + 273 = 331$ K

$$\ln \frac{400}{1520} = \frac{-\Delta H_{vap}}{8,31} \left(\frac{1}{291} - \frac{1}{331} \right)$$

$$-\Delta H_{vap} = \frac{\ln\left(\frac{400}{1520}\right) \cdot 8,31}{\frac{1}{291} - \frac{1}{331}} = -26714,289 \text{ J/mol}$$

$$\boxed{\Delta H_{vap} = 26,71 \text{ KJ/mol}}$$

c) T ebullición normal del n-pentano

$\Delta H_{vap} = 26{,}71$ KJ/mol ; P = 1 atm = 760 mm Hg → eb. normal

$$\ln \frac{760}{1520} = \frac{-26714{,}289}{8{,}31}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{331}\right)$$

$$\frac{\ln 760/1520}{\frac{-26714{,}289}{8{,}31}} = \frac{1}{T} - \frac{1}{331} \; ; \; \frac{1}{T} = \frac{\ln\left(760/1520\right)}{\frac{-26714{,}289}{8{,}31}} + \frac{1}{331}$$

$$\boxed{T = 308{,}9 \text{ K}}$$

d) $\Delta H_{combustión}$ de C (grafito)

$$C + O_2 \longrightarrow CO_2$$

$$\boxed{\Delta H_{com} = -394 \text{ KJ/mol}}$$

e) ΔH_f (n-pentano)(l) si $\Delta H_{comb} = -3512$ KJ/mol

$$\underbrace{CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3}$$

$$C_5H_{12} + 8O_2 \longrightarrow 5CO_{2(g)} + 6H_2O_{(l)}$$

$$\Delta H_{comb} = (-286)\cdot 6 + (-394)5 - \Delta H_f \text{ n-pentano} = -3512$$

$$\Delta H_f^{\circ} = -286\cdot 6 - 394\cdot 5 + 3512 = \boxed{-174 \text{ KJ/mol}}$$

f) ΔH_f (n-pentano)g

$\Delta H_{vap} = 26{,}71$ KJ/mol

$$C_5H_{12(l)} \longrightarrow C_5H_{12(g)}$$

$$\Delta H_{vap} = \Delta H_f\, C_5H_{12(g)} - (-174) = 26{,}71$$

$$\boxed{\Delta H_f\, C_5H_{12} = -147{,}59 \text{ KJ/mol}}$$

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^o_f (kJ/mol)	-1263,07	-288,3	-393,51
ΔG^o_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: ΔH^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 $\Delta G^{\circ}_{reacción} < 0$ (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)

Soluciones

Problema 4.1:

a) ΔG = ΔH – T · ΔS = 110,5 – 400 · (0,1368) = 55,78 kJ (no espontánea)
b) 0 = 110,5 – T · (0,1368) → T = 807,7 K (= 534,7°C)
c) La reacción es espontánea para T > 807,7 K (= 534,7°C)

Problema 4.2:

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

ΔH°_f = [2· (-288,3) +2· (-393,51)] – [-1263,07] = -100,55 kJ
ΔG°_f = [2· (-181,64) +2· (-394,42)] – [-914,54] = -237,58 kJ
$\Delta G^{\circ}_f = \Delta H^{\circ}_f - T\cdot\Delta S^{\circ}_f$; -237,58 = -100,55 -298· ΔS°_f; ΔS°_f = + 0,4598 kJ /mol. K

Problema 4.3:

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

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

ΔH = ΔU +RT·Δn → ΔU = (-368,36/ 10)·128 = - 4715,01kJ/mol

Como: (Δn) gas = 10^{-12}=-2, se tiene finalmente que:
ΔH = (-4715,01) + 8,31·10^{-3}·298·(-2) = **- 4720kJ/mol**

Problema 4.4:

a) $C_aH_bO_c$ + x O_2 (g) → y CO_2 (g) + z H_2O (l)
x = a + ¼ b – ½ c
y = a
z = ½ b

b) Como $\Delta H^{\circ} = a \cdot \Delta H^{\circ}_f (CO_2) + ½\ b \cdot \Delta H^{\circ}_f (H_2O) - \Delta H^{\circ}_f (C_aH_bO_c)$ y también $\Delta H^{\circ} = \alpha \cdot a + \beta \cdot b + \Delta H^{\circ}_y$ se tiene:
α = $\Delta H^{\circ}_f (CO_2)$ = –394 kJ/mol
β = ½ $\Delta H^{\circ}_f (H_2O)$ = -286/2 = –143 kJ/mol

c) En el ácido acético: $C_2H_4O_2 + 2\ O_2(g) \rightarrow 2\ CO_2(g) + 2\ H_2O(l)$
$\Delta H^{\circ}_{combustión}$ = 2 (-394) + 2 (-286) – (-484) = 2 (-394) + 4 (-143) + ΔH°_y
de donde ΔH°_y = **484 kJ/mol**

Problema 4.5:

$\Delta G^{o} = \Delta H^{o} - T\ \Delta S^{o} = a + b\cdot T$

a) Ti (s) + O_2 (g) → TiO_2 (s)
ΔH^{o} = -912 kJ/mol O_2
ΔS^{o} = (50 - 30 - 205)·10^{-3} = - 0,185 kJ/K·mol O_2, a = -912 ; b = 0,185

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

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

$\Delta S^o = [(2\cdot197) - (2\cdot6) - (205)]\cdot10^{-3} = 0{,}177$ 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°C → A partir de 1633°C la obtención es espontánea

Se obtiene el mismo valor con el razonamiento:

$TiO_2\ (s) + 2\ C\ (s) \rightarrow Ti\ (s) + 2\ CO\ (g)$

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

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

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

d) $TiO_2\ (s) + 2\ C\ (s) \rightarrow Ti\ (s) + 2\ CO\ (g)$

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 ⇒ 1,67 Tm TiO_2

20,88 · 2 · 12 = 501,12 kg C ⇒ 0,50 Tm C

Problema 4.6:

a) $H_2O\ (l) \rightarrow H_2O\ (g)$ **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) $C\ (graf) + ½\ O_2\ (g) \rightarrow CO_2\ (g)$ **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:

$5\ C\ (graf) + 6\ H_2\ (g) \rightarrow C_5H_{12}\ (l)$

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

$C_5H_{12}\ (l) + 8\ O_2\ (g) \rightarrow 5\ CO_2\ (g) + 6\ H_2O\ (l)$

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

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

de donde **$\Delta H^o_f\ C_5H_{12}\ (l)$ = -174 kJ/mol**

f) Sumando las entalpías de estas dos reacciones:

$5\ C\ (graf) + 6\ H_2\ (g) \rightarrow C_5H_{12}\ (l)$

$C_5H_{12}\ (l) \rightarrow C_5H_{12}\ (g)$

se tiene **$\Delta H^o_f\ C_5H_{12}\ (g)$ = -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

EQUILIBRIO

EL ESTADO DE EQUILIBRIO

Un sistema está en estado de equilibrio cuando las velocidades de las reacciones directa e inversa de un proceso se igualan

$$aA + bB \rightleftharpoons cC + dD \qquad v_d = K_1 [A]^a [B]^b$$
$$v_i = K_2 [C]^c [D]^d$$

$v_d = v_i$ $\qquad K_{eq} = \frac{K_1}{K_2}$ ⇒ De donde se deduce la constante de equilibrio

CARACTERÍSTICAS DEL EQUILIBRIO

- Todo sistema tiende al equilibrio
- El estado de equilibrio representa la transición entre — Mín. energía / Máx. entropía

LA CONSTANTE DE EQUILIBRIO

Dada la reacción $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$ ⇒ $Q = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$ es el conocido cociente de equilibrio

Si:
- $Q < K$ → Predomina la reacción directa hasta alcanzar el eq.
- $Q = K$ → Sistema en equilibrio
- $Q > K$ → Predomina la reacción inversa hasta alcanzar el eq.

La constante de equilibrio la podemos expresar en función de las concentraciones o de las presiones parciales

$$\boxed{K_c = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}} \qquad \boxed{K_p = \frac{P_C^{\,c} \, P_D^{\,d}}{P_A^{\,a} \, P_B^{\,b}}}$$

Las constantes de equilibrio sólo dependen de la temperatura! No de las presiones ni de las concentraciones!! Son valores fijos

Relación entre K_c y K_p

$$\boxed{K_p = K_c (RT)^{\Delta n}}$$

PRINCIPIO DE LE CHATELIER

"Cuando se perturba un sistema en equilibrio, este responde minimizando la causa de la alteración y desplazándose en el sentido en el que contrarreste dicha causa, a fin de restablecer de nuevo el equilibrio"

Hay cuatro tipos de cambios a considerar:

CAMBIO DE CONCENTRACIÓN

Si cambiamos la concentración de uno de los reactivos o productos el sistema se desplazará de forma que haga disminuir la concentración del compuesto aumentado.

CAMBIO DE VOLUMEN

Si reducimos el volumen aumentará la presión del sistema. Por tanto, la reacción se desplazará hacia el lado donde haya menos moles gaseosos para oponerse al aumento de presión.

ADICIÓN DE GAS INERTE

- A volumen constante las presiones parciales no varían, sólo varía la presión total pero el equilibrio no se altera
- A presión constante las presiones parciales de los componentes disminuyen y la reacción se desplaza hacia el lado con más moles gaseosas.

CAMBIO DE TEMPERATURA

- Al aumentar la temperatura, la reacción se desplaza hacia el lado endotérmico
- Al disminuir la temperatura, la reacción se desplaza hacia el lado exotérmico

ADICIÓN DE UN CATALIZADOR

Los catalizadores modifican la energía de activación de las reacciones directa e inversa por igual, por tanto, no modifican el estado de equilibrio.
Sin embargo, en un sistema que no esté en equilibrio se alcanzará más rápidamente el equilibrio en presencia de un catalizador.

Relación entre ΔG y la constante de equilibrio

$$\boxed{\Delta G^\circ + RT\ln K = 0} \quad \begin{cases} \Delta G^\circ = -RT\ln K_c \\ \Delta G^\circ = -RT\ln K_p \end{cases}$$

Ecuación de Van't Hoff

$$\left.\begin{array}{l} \text{Si } \Delta G = \Delta H - T\Delta S \\ \text{y } \Delta G = -RT\ln K \end{array}\right\} \rightarrow \ln K = \frac{-\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R}$$

Por tanto

$$\boxed{\ln \frac{K_{T_1}}{K_{T_2}} = -\frac{\Delta H}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)}$$

Problemas

1 $CO_{2(g)} + H_{2(g)} \rightleftharpoons CO_{(g)} + H_2O_{(g)}$ $\quad T = 500^\circ C$

Inicio: 1 mol H_2 y 2 mol CO_2 y en el eq: 0'1 M CO

Se pide:

a) Composición % volumen de la mezcla en el eq.

	$CO_{2(g)}$	$+ H_{2(g)}$	$\rightleftharpoons CO_{(g)}$	$+ H_2O_{(g)}$
n_{IN}	2	1	0	0
n_{EQ}	$2-\alpha$	$1-\alpha$	α	α

$n_{TOTALES} = 2-\cancel{\alpha} + 1-\cancel{\alpha} + \cancel{\alpha} + \cancel{\alpha} = 3$

$n_{CO\ eq} = \alpha$ $\quad \longrightarrow M_{CO} = \frac{\alpha}{3} = 0'1;\ \alpha = 0'3$

$\% CO_2 = \frac{2-\alpha}{3} \cdot 100 = \boxed{56{,}7\ \%}$; $\% CO = 0'1 \cdot 100 = \boxed{10\ \%}$

$\% H_2 = \frac{1-\alpha}{3} \cdot 100 = \boxed{23{,}3\ \%}$; $\% H_2O = \boxed{10\ \%}$

b) K_p y K_c a 500°C

$$K_c = \frac{[CO][H_2O]}{[CO_2][H_2]} = \frac{0'1 \cdot 0'1}{0'56 \cdot 0'23} = \boxed{7{,}56 \cdot 10^{-2}}$$

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n} = 7{,}56 \cdot 10^{-2} [0'082 \cdot (500+273)]^{2-2} = \boxed{7{,}56 \cdot 10^{-2}}$$

c) K_c a 600 °C

Datos: $\Delta S_{reac} = -42$ J/mol K

$R = 8{,}31 \cdot 10^{-3}$ KJ/mol

Sabemos que $0 = \Delta G + RT \ln K$

$\Delta G = -8{,}31 \cdot (500+273) \cdot \ln(7{,}56 \cdot 10^{-2})$

$\Delta G = 16587{,}73$ J/mol

$\Delta G = \Delta H - \Delta S T$

$\Delta H = \Delta S T + \Delta G = 16587{,}73 - 42 \cdot (500+273)$

$\Delta H = -15878{,}27$ KJ/mol

$$\ln \frac{K_1}{K_2} = \frac{-\Delta H}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

$$\ln \frac{K_{600}}{7{,}56 \cdot 10^{-2}} = \left(\frac{1}{600+273} - \frac{1}{500+273}\right) \cdot \frac{-(-15878{,}27)}{8{,}31} = -0'28$$

$\ln K_{600} - \ln(7{,}56 \cdot 10^{-2}) = -0'28$

$\ln K_{600} = -2{,}865$; $K_{600} = e^{-2{,}865} = \boxed{5{,}7 \cdot 10^{-2}}$

2

$V = 5$ L

$T = 20$ °C

1g $NH_4CO_2NH_2$ (s)

$P_T = 66$ mmHg

Se pide: a) K_p y K_c

b) Masa del compuesto en el eq.

c) Lo mismo que en el apartado b si se añade NH_3 hasta llegar a $P^{NH_3} = 120$ mmHg

d) P_{CO_2} si añadimos al eq. inicial 1g de sólido

	$NH_4CO_2NH_2$ (s) $\rightleftharpoons$	CO_2 (g)	$2NH_3$ (g)
IN	$1/78$ mol	0	0
EQ	$\frac{1}{78} - \alpha$ mol	α	2α

Inicio

$n = \frac{1}{14 \cdot 2 + 6 + 12 + 16 \cdot 2} = \frac{1}{78}$ mol $NH_4CO_2NH_2$

$[R] = \frac{1/78}{5} = 2{,}56 \cdot 10^{-3}$

a)

$P_T = P_{CO_2} + P_{NH_3}$ | $P_{NH_3} = 2P_{CO_2}$

$P_T = 66$

$66 = P_{CO_2} + 2P_{CO_2} \rightarrow P_{CO_2} = 22$ mmHg $= 0'029$ Atm

$P_{NH_3} = 44$ mmHg $= 0'059$ Atm

$$K_p = \frac{P_{CO_2} \cdot P_{NH_3}^2}{1} = \boxed{9{,}7 \cdot 10^{-5} = K_p}$$

$K_p = K_c \cdot (RT)^{\Delta n}$; $K_c = \frac{9{,}7 \cdot 10^{-5}}{[0{,}082 \cdot (20+273)]^3} = \boxed{7 \cdot 10^{-9}}$

(b) Mol CO_2 → $PV = n \cdot R \cdot T$

$$n = \alpha = \frac{0'029 \cdot 5}{0'082 \cdot \underbrace{(20+273)}_{293}} = 6{,}02 \cdot 10^{-3} \text{ mol } CO_2$$

$$\text{Mol } NH_4CO_2NH_2 = \frac{1}{78} - 6{,}02 \cdot 10^{-3} = 6{,}79 \cdot 10^{-3} \text{ mol } NH_4CO_2NH_4$$

$$m(g) = 6{,}79 \cdot 10^{-3} \cdot \underbrace{(14 \cdot 2 + 6 + 12 + 16 \cdot 2)}_{78} = \boxed{0'5 \text{ g } NH_4CO_2NH_4}$$

(c) $NH_4CO_2NH_{2(s)} \rightleftharpoons CO_{2(g)} + 2NH_{3(g)}$

$$K_p = P_{CO_2} \cdot P_{NH_3}^2 = 9{,}7 \cdot 10^{-5} \qquad P_{NH_3} = 120 \text{ mm Hg}$$

$$P_{CO_2} = \frac{9{,}7 \cdot 10^{-5}}{\left(\frac{120}{760}\right)^2} = 3{,}89 \cdot 10^{-3} \text{ Atm}$$

$$n_{CO_2} = \frac{3{,}89 \cdot 10^{-3} \cdot 5}{0'082 \cdot 293} = 8{,}09 \cdot 10^{-4} \text{ mol } CO_2$$

$$\Delta n_{CO_2} = 6{,}02 \cdot 10^{-3} - \alpha' = 8{,}09 \cdot 10^{-4} \longrightarrow \alpha' = 5{,}211 \cdot 10^{-3}$$

$$n_{NH_4CO_2NH_2} = 6{,}79 \cdot 10^{-3} + \alpha' = 0'0120 \text{ mol}; \quad m(g) = 0'0120 \cdot 78 = \boxed{0'936 \text{ g}}$$

(d) No varía $\boxed{P_{CO_2} = 0'029 \text{ Atm}}$

(3) $2NaHCO_{3(s)} \rightleftharpoons Na_2CO_{3(s)} + H_2O_{(g)} + CO_{2(g)}$

V = 5 L
Inicio 20 g bicarbonato
T = 101 °C = 374 K
$M_{bic\ eq} = 6{,}82$
$MM_{bic} = 23 + 1 + 12 + 16 \cdot 3 = 84$
$n = \frac{20}{84} = \frac{5}{21}$

g in	20 g	0	0	0
mol in	$\frac{5}{21}$	0	0	0
mol eq	$\frac{5}{21} - \alpha$	$\frac{\alpha}{2}$	$\frac{\alpha}{2}$	$\frac{\alpha}{2}$

$$\text{mol eq bic} = \frac{6{,}82}{84} = 0'08; \quad \frac{5}{21} - \alpha = 0'08; \quad \alpha = 0'157$$

EQ:	$0'08/5$	$0'078/5$	$0'078/5$	$0'078/5$

$$K_c = \frac{\left(\frac{0'078}{5}\right)^3}{\frac{0'08}{5}} = 2{,}378 \cdot 10^{-4}; \quad K_p = K_c (RT)^{\Delta n} = 0{,}22$$

$K_p = P_{CO_2} \cdot P_{H_2O} = 0{,}22$ @ m(g) de bic. si $P(CO_2) = 2$ Atm

$P_{H_2O} = \frac{0'22}{2} = 0'111$ Atm

$\frac{PV}{RT}$

$n = \frac{0{,}11 \cdot 5}{0'082 \cdot 374} = 0'018$

Teníamos $\underbrace{0'08 \text{ Bicarbonato} + 2\alpha'}$

Asve

$0'078 - \alpha' = 0'018$

$\alpha' = 0'06$

$n_{bic} = 0'08 + 2 \cdot 0'06 = 0'2$ mol

$m(g) = 0'2 \cdot 84 = \boxed{16{,}8 \text{ g}}$

(b) P_T del equilibrio inicial y el de CO_2 en exceso

Eq. inicial $n = 0'078$ mol CO_2, H_2O

$P_{CO_2} = P_{H_2O} = \frac{nRT}{V} = \frac{0'078 \cdot 0'082 \cdot 374}{5} = 0'478$

$P_T = P_{CO_2} + P_{H_2O} = 2 \cdot 0'478 = \boxed{0'96 \text{ Atm}}$

Eq. final

$P(CO_2) = 2$ Atm

$P(H_2O) = 0'111$ Atm

y $\boxed{P_T = 2{,}111 \text{ Atm}}$

(4) Sea $A_2B_2(s) \rightleftharpoons A_2(g) + B_2(g)$ $P_T = 0'66$ Atm @ K_p

	$A_2B_2(s)$	$A_2(g)$	$B_2(g)$
IN	C_0	0	0
EQ	$C_0 - \alpha$	α	α

$P_T = 0'66 = P_{A_2} + P_{B_2} \longrightarrow P_{A_2} = P_{B_2} = \frac{0'66}{2} = 0'33$ atm

$K_p = P_{A_2} \cdot P_{B_2} = \boxed{0{,}1089}$

(b) Se introduce $B_2(g)$ hasta que $P_T = 1$ atm

P_T y $P_{parciales}$ cuando vuelve a alcanzarse el equilibrio

	P_{A_2}	P_{B_2}
IN	0'33	1 - 0'33 = 0'67
EQ	0'33 - p	0'67 - p

$(0'33 - p) \cdot (0'67 - p) = 0{,}1089$; $0'2211 - 0'33p - 0'67p + p^2 = 0{,}1089$

$p^2 - p + 0'1122 = 0$, $p = \frac{1 \pm \sqrt{1 - 0'44488}}{2} = \begin{cases} \frac{1 + 0'74}{2} = 0'87 \rightarrow \text{No val} \\ \frac{1 - 0'74}{2} = 0'129 \end{cases}$

$\boxed{P_{A_2} = 0{,}20 \text{ atm}, \; P_{B_2} = 0'54, \; P_T = 0'74}$

(5) Sea $F_4Xe_{(g)} \rightleftharpoons 2F_{2(g)} + Xe_{(g)}$ $\Delta H = +218\ KJ/mol$

a) K_p en función del grado de dis.

n_0	0	0
$n_0 - x$	$2x$	x

$P \cdot V = n \cdot R \cdot T$

$P = \frac{nRT}{V}$

$n_T = n_0 - x + 2x + x = n_0 + 2x$

$n_0(1-\alpha)$ $\quad n_0(2\alpha)$ $\quad n_0(\alpha)$

$$K_p = \frac{\left(\frac{2n_0\alpha RT}{V}\right)^2 \cdot \frac{n_0\alpha RT}{V}}{\frac{n_0(1-\alpha)RT}{V}} = \frac{4n_0^2\alpha^3}{(1-\alpha)}\left(\frac{RT}{V^2}\right)^2 \longrightarrow \boxed{K_p = \frac{4n_0^2\alpha^3}{(1-\alpha)}\left(\frac{RT}{V}\right)^2}$$

$\alpha = \frac{n_0\ dis}{n_0\ tot\ mol}$

b) Efecto de:

- ↑ temperatura: →
- ↑ volumen: →
- ↑ P parcial F_2: ←
- ↑ P_T: ←
- Dilución con N_2 a vol cte.: No influye
- Dilución " " a P cte.: →

(6) Dado el equilibrio $H_2O_{(l)} \rightleftharpoons H_2O_{(g)}$

Calcular

→ ΔH vap

→ K_p y K_c a 100°C

→ K_p y K_c a 46°C donde $P_{H_2O(g)} = 0'1$ atm → T = 319

$H_2O_{(l)} \rightleftharpoons H_2O_{(g)}$

$K_p = P_{H_2O(g)} = 1$; $K_p = K_c (RT)^{\Delta n}$; $K_c = \frac{1}{(0'082 \cdot 373)^1} = 0'033$

→ $\boxed{K_p = 1 ;\ K_c = 0'033}$

$K_{p(46°C)} = \boxed{0'1}$

$K_c = \frac{K_p}{(RT)^{\Delta n}} = \frac{0'1}{0'082 \cdot 319} = \boxed{3,8 \cdot 10^{-3}}$

$$\ln \frac{K_1}{K_2} = \frac{-\Delta H_{vap}}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

$$\ln \frac{1}{0'1} = \frac{-\Delta H_{vap}}{8,31}\left(\frac{1}{373} - \frac{1}{319}\right); \quad -\Delta H_{vap} = \frac{\ln 1/0'1 \cdot 8,31}{\left(\frac{1}{373} - \frac{1}{319}\right)}$$

$$\boxed{\Delta H_{vap} = 42,1 \text{ KJ/mol}}$$

(7) $SO_{2(g)} + \frac{1}{2} O_{2(g)} \rightleftharpoons SO_{3(g)}$

a) ΔG° y ΔH°

	SO_3	SO_2	O_2
ΔH_f (Kcal/mol)	-94,45	-70,96	0
ΔG_f "	-88,52	-71,79	0

$$\Delta H^\circ = -94,45 - (-70,96) = \boxed{-23,49 \text{ Kcal}}$$

$$\Delta G^\circ = -88,52 - (-71,79) = \boxed{-16,73 \text{ Kcal}}$$

b) Kp y Kc a 298,15 K y 600 K

$$0 = \Delta G + RT \ln K \quad ; \quad \ln \frac{K_1}{K_2} = \frac{-\Delta H}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{P_{SO_3}}{P_{SO_2} P_{O_2}^{1/2}}$$

$$K_{(298)} = e^{-\frac{\Delta G^\circ}{RT}} = 1,55 \cdot 10^{12} \quad ; \quad \ln \frac{K_1}{1,55 \cdot 10^{12}} = \frac{-(-23490)}{2}\left(\frac{1}{298,15} - \frac{1}{298}\right)$$

$$\ln K_1 - \ln 1,55 \cdot 10^{12} = \frac{23490}{2}\left(\frac{1}{298,15} - \frac{1}{298}\right)$$

$$\ln K_1 = 28,05 \quad ; \quad \boxed{K_{(298,15)} = 1,52 \cdot 10^{12}}$$

≠ solución!!

$$\ln \frac{K_1}{1,55 \cdot 10^{12}} = \frac{-(-23490)}{2}\left(\frac{1}{600} - \frac{1}{298}\right) = -19,84$$

$$\ln K_1 = -19,84 + \ln 1,55 \cdot 10^{12} = 8,23 \quad ; \quad \boxed{K_{(600)} = 3,76 \cdot 10^3}$$

⑧ $NO_{2(g)} \rightleftharpoons NO_{(g)} + \frac{1}{2} O_2$

	ΔH (Kcal/mol)	ΔG (Kcal/mol)
$NO_{2(g)}$	8,09	12,39
$NO_{(g)}$	21,60	20,72

$T = 25°C$

a) $\Delta H°$ y $\Delta G°$ a 298,15 K

$\Delta H° = 21,60 - 8,09 = \boxed{13,51 \text{ Kcal}}$ $\Delta G = 20,72 - 12,39 = \boxed{8,33 \text{ Kcal}}$

b) K a 500K

$0 = \Delta G + RT \ln K$; $\ln K = \frac{-\Delta G}{RT}$, $K_{(298)} = e^{\frac{-\Delta G}{RT}} = 8,57 \cdot 10^{-7}$

$\ln \frac{K_1}{8,57 \cdot 10^{-7}} = -\frac{13510}{2}\left(\frac{1}{500} - \frac{1}{298,15}\right)$; $\ln K_1 = -4,82$, $\boxed{K_{p(500)} = 8 \cdot 10^{-3}}$

c) $V = 1L$; 1 mol NO_2 inicial $T = 500K$ | P_{TOTAL} Compos % vol. en el equilibrio

$NO_{2(g)} \rightleftharpoons NO_{(g)} + \frac{1}{2} O_{2(g)}$

IN	1 mol	0	0
EQ	(1-X) mol	X mol	X/2 mol
P_{in}	41	0	0
P_{eq}	41-x	x	x/2

$PV = n \cdot RT$

Inicio

$P = \frac{0'082 \cdot 500}{1} = 41$

$P_{TOTAL} = 41 - \cancel{x} + x + \frac{x}{2} = 41 + \frac{x}{2}$

$K_p = \frac{x \cdot \left(\frac{x}{2}\right)^{1/2}}{41 - \cancel{x}} = 8 \cdot 10^{-3}$; $x^3 = 64 \cdot 10^{-6} \cdot 2$; $x = 0'05$ Atm

$P_T = 41 + \frac{0'05}{2} = 41,025$ Atm

$\boxed{P_T = 31179 \text{ mmHg}}$

$X = 0'05 \text{ Atm} = 38,3 \text{ mmHg} = P_{NO}$

$\frac{38,3}{2} \text{ mmHg} = P_{O_2}$

$41 \cdot 760 - 38,3 = P_{NO_2}$

$n_{NO} = \frac{PV}{RT} = \frac{38,3/760}{0'082 \cdot 500} = 0'93/460 = 1,22 \cdot 10^{-3}$

$n_{O_2} = \frac{PV}{RT} = \frac{38,3/2/760}{0'082 \cdot 500} = 0'467/460 = 6,14 \cdot 10^{-4}$

$n_{NO_2} = \frac{41 \cdot 760 - 38,3/760}{0'082 \cdot 500} = 759/760 = 0'99$

AULAWEB EQUILIBRIO

Indusbol.com

5.1 V = 10L

	$A_{(g)}$	$+ 3B_{(g)}$	$\rightleftharpoons$	$2C_{(g)}$
INICIO mol	2	1		0
EQ.	$2-x$	$1-3x$		$2x$

$T = 300°C = 573$

eq → $n_B = n_C$

$1-3x = 2x$; $1 = 5x$; $x = \frac{1}{5}$ ⟶ n_{eq}: $n_A = 2 - \frac{1}{5} = 1{,}8$; $n_B = 1 - 3/5 = 0'4$; $n_C = 2 \cdot \frac{1}{5} = 0'4$

a) n en el equilibrio

b) K_c

$$K_c = \frac{[C]^2}{[A][B]^3} = \frac{\left[\frac{0'4}{10}\right]^2}{\frac{1{,}8}{10} \cdot \left[\frac{0'4}{10}\right]^3} = \boxed{139}$$

c) K_p

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n} = 139 \cdot (0{,}082 \cdot 573)^{2-4} = \boxed{0'063}$$

d) $P_{parcial}$ de B $PV = nRT$

$$P_B = \frac{0'4 \cdot 0'082 \cdot 573}{10} = \boxed{1{,}88 \text{ Atm}}$$

Duplicamos el volumen: Calcular

e) P_T en ese instante

$P \cdot V = n \cdot R \cdot T$; $n_T = 1{,}8 + 0'4 + 0'4 = 2{,}6$; $V = 10 \cdot 2 = 20$; $T = 573K$

$$P_T = \frac{2{,}6 \cdot 0'082 \cdot 573}{20}$$

$$\boxed{P_T = 6{,}1 \text{ atm}}$$

f) Intervalo de presiones en el eq.

Al duplicar el volumen el sistema se desplaza hacia la izquierda haciendo aumentar la presión ???

g) Formas de que el sist. se desplace hacia la derecha

- Aumentando la presión ≡ reducir el volumen
- " concentración de [A] o [B]

AULAWEB Equilibrio

Indusbol.com

(5.2) Idéntico a (2) libro

(5.3) $N_2O_{4(g)} \rightleftharpoons 2\,NO_{2(g)}$ $K_p = 11$ a $T = 373\ K$

Inicio: N_2O_4 $P = 1\,atm$ · Se pide: p. parciales en eq.

K_p a 200°C

$\begin{cases} R = 8{,}31\ J/mol\ K \\ \Delta H_f\ NO_2 = 33{,}2\ KJ/mol \end{cases}$ $\Delta H_f^{\circ}\ N_2O_4 = 9{,}2\ KJ/mol$

Inicio	1atm	0
Eq	$1-x$	$2x$

$K_p = \frac{(2x)^2}{1-x} = 11$; $4x^2 + 11x - 11 = 0$

$x = \frac{-11 \pm \sqrt{11^2 + 4 \cdot 11 \cdot 4}}{8} = \begin{cases} 0{,}78 \\ -3{,}52 \rightarrow \text{No val.} \end{cases}$

$P_{N_2O_4} = 1 - 0'78 = \boxed{0'22\ Atm}$

$P_{NO_2} = 2 \cdot (0'78) = \boxed{1{,}56\ Atm}$

$\ln \frac{K_{(200°C)}}{K_{(100°C)}} = -\frac{\Delta H^{\circ}}{R}\left(\frac{1}{473} - \frac{1}{373}\right)$ $\left\{ \Delta H = 2(33{,}2) - 9{,}2 = 57{,}2\ KJ/mol \right.$

$\ln \frac{K_{(473K)}}{11} = \frac{-57200}{8{,}31}\left(\frac{1}{473} - \frac{1}{373}\right) = 3{,}9$, $\ln K_{(473)} = 6{,}299$

$\boxed{K_{(473)} = 544{,}21}$

Es un proceso endotérmico y al aumentar la T, la reacción se desplaza hacia la derecha y aumenta el valor de K.

5.4 $2Fe_2O_{3(s)} \longrightarrow 4Fe_{(s)} + 3(O_{2(g)})$

a) ¿Es endotérmica o exotérmica?

b) ΔG y ΔS y K a 25°C

c) A partir de que T es espontánea la reacción

$R = 1{,}98$ cal/mol K

T=298 K	Fe_2O_3	CO_2
ΔH (Kcal/mol)	-824,2	-393,509
ΔG (Kcal/mol)	-742,2	-394,359

$\Delta H_{reac} = 3(-393{,}509) - 2(-824{,}2) = 467{,}873$ Kcal > 0

a) Es endotérmica

b) $\Delta G = 3(-394{,}359) - 2(-742{,}2) = 301{,}323$ Kcal > 0 No espontánea

$\Delta S = \frac{\Delta G - \Delta H}{-T} = \frac{301{,}323 - 467{,}873}{-298} = 0'5589$ Kcal

$\Delta G = -RT \ln K$; $\ln K_{eq} = \frac{301323}{-1{,}98 \cdot 298} = -510{,}68$; $K_{eq} = e^{-510{,}68} \simeq 0$

c) $\Delta G = \Delta H - \Delta S T < 0$

$467{,}873 - 0'5589 \cdot T < 0$; $T > \frac{-467{,}873}{-0'5589} = 837{,}13$ K

5.5 $K_c = 4{,}63 \cdot 10^{-3}$ (25°C = 298K) $\quad N_2O_{4(s)} \rightleftharpoons 2NO_{2(g)}$

V = 2L

	N_2O_4	NO_2
Inicio	1,6 mol	0
EQ	1,6 − x	2x

a) Concentraciones en el equilibrio

Inicio: $[N_2O_4] = \frac{1{,}6}{2} = 0'8$ mol/L ; EQ $\begin{cases} [N_2O_4] = 0'8 - x \\ [NO_2] = 2x \end{cases}$

$K_c = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]} = \frac{(2x)^2}{(0'8 - x)} = 4{,}63 \cdot 10^{-3}$; $4x^2 + 4{,}63 \cdot 10^{-3} x - 3{,}704 \cdot 10^{-3} = 0$

$x = \frac{-4{,}63 \cdot 10^{-3} \pm \sqrt{(4{,}63 \cdot 10^{-3})^2 + 4 \cdot 4 \cdot 3{,}704 \cdot 10^{-3}}}{2 \cdot 4} =$

$= \begin{cases} x_1 = 0'0299 \\ x_2 < 0 \rightarrow \text{No válida} \end{cases}$

$\begin{cases} [N_2O_4] = 0'77 \text{ M} \\ [NO_2] = 0'06 \text{ M} \end{cases}$

b) Reducimos el volumen a la cuarta parte sin variar T. Calcular concentraciones

$$N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$$

IN. $0'77$ mol/L → $1'54$ mol, $V = \frac{1}{2}$; $0'06$ mol/L → $0'12$ mol } Conc. iniciales $\frac{1,54}{1/2}$ y $\frac{0'12}{1/2}$

EQ $3,08 + x'$; $0'24 - 2x'$

$$K_c = \frac{(0'24 - 2x')^2}{3,05 + x'} = 4,63 \cdot 10^{-3}; \quad 0'05 76 + 4x'^2 - 4 \times 0'24 = 0'0141215 + 4,63 \cdot 10^{-3} x$$

$$4x'^2 - 0'96463x' + 0'04 = 0 \simeq 4x'^2 - x' + 0'04 = 0$$

$$x = \frac{1 \pm \sqrt{1 - 0'64}}{8} = \frac{1 \pm 0'6}{8} = \begin{cases} \frac{1'6}{8} = 0'2 \rightarrow \text{No val} \\ 0'05 \end{cases}$$

[eq] $\begin{cases} N_2O_4 = 3,08 + 0'05 = \boxed{3,13} \\ NO_2 = 0'24 - 0'1 = \boxed{0'14} \end{cases}$

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

b) $P_{CO2} = 0{,}029 atm = \dfrac{x \cdot 0{,}082\, atm \cdot l / mol \cdot K \cdot 293k}{5}$ → x= 0,0060 moles

c)

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

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

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

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
$\ln (K_1 / K_2) = - (\Delta H^0 / R) ((1 / T_1) - (1 / T_2))$
$(\Delta H^0) = 2 \cdot 33{,}2 - 9{,}2 = 57{,}2$ kJ/mol
$\ln (11 / K_2) = - (57{,}2 \cdot 10^3 / 8{,}3) ((1 / 373) - (1 / 473)) = - 3{,}906 \Rightarrow K_2 = 547$
Al ser endotérmico, se desplaza el equilibrio hacia la derecha al aumentar T.

Problema 5.4:

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

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

c) $\Delta G^\circ = 0 \rightarrow 0 = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$; $T = \Delta H^\circ / \Delta S^\circ = 467{,}88 / 0{,}5586 = 837{,}6$ 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[-ΔG^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) ⇔ 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 · T · lnK → 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:

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

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

Problema 5.9:

a) CO_2 (g) + C (grafito) → 2CO (g)

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

lnKp = - ΔG^0_r / R.T = (-120,07 · 1000) / (8,31 · 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 · (0,082 · 1273)$^{-1}$ → **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) lnK_{equi} = -ΔG^0/ RT = -(-33010) /8,31·298 = +13,32 → K_{equi} = $6{,}09 \cdot 10^{+5}$

d) ΔH r 1000 = ΔH r 25 + Δcp (1000-25

Δcp = (2·35,06) – (29,12+3·28,82) = -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 ΔG^o = -R·T·ln K_p, con las unidades adecuadas, queda:

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

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

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

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

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 · 10^3 = 176,5 · 10^3 – 298 · ΔS^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 · V = n · R · T , 0,245 · 20,0 = n · 0,082 · 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

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

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

	$2\ NaHCO_3(s)$ ⇆	$Na_2CO_3(s)$	$+\ CO_2(g)$	$+\ H_2O(g)$	
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

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

ÁCIDO-BASE

EJERCICIOS APLIC. ÁCIDO-BASE

1º Se pide: $[H^+]$, pH, porcentaje de H^+ procedentes del HCN, porcent. de H_2O.

Solución $\begin{cases} 0{,}2 \text{ mol } CH_3COOH \\ 0{,}2 \text{ mol } HCN \\ V = 1L \end{cases}$

$K_a(HCN) = 4 \cdot 10^{-10}$

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

Consideramos
$[H^+]_{CH_3COOH} \rightarrow x$
$[H^+]_{HCN} \rightarrow y$
$[H^+]_{H_2O} \rightarrow z$

	$CH_3COOH + H_2O \longrightarrow$	CH_3COO^-	$+ H_3O^+$
IN	0'2	0	0
EQ	0'2 − x	x	x

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

$x = 1{,}9 \cdot 10^{-3}$ M $\longrightarrow$ $[H_3O^+]$ procedentes $CH_3COOH = 1{,}9 \cdot 10^{-3}$ M

	$HCN + H_2O \longrightarrow$	CN^-	$+ H_3O^+$
IN	0'2	0	0
EQ	0'2 − y	y	x + y + z

} por $K_a < 10^{-6}$ consideramos la H^+ del H_2O (z)

$[H_3O^+] = 1{,}9 \cdot 10^{-3} + y$

$$H_2O \longrightarrow \underset{x+y+z}{H_3O^+} + \underset{z}{OH^-} \qquad K_w = 10^{-14}$$

Del HCN

$$K_a = 4 \cdot 10^{-10} = \frac{y[1{,}9 \cdot 10^{-3} + y]}{0'2 - y} \simeq \frac{1{,}9 \cdot 10^{-3} y}{0'2}$$

$\begin{cases} y = 4{,}21 \cdot 10^{-8} = [H_3O^+] \text{ de HCN} \\ x = 1{,}9 \cdot 10^{-3} = [H_3O^+] \text{ de } CH_3COOH \end{cases} \Longrightarrow \boxed{2{,}2 \cdot 10^{-3}\ \%}$

Del H_2O

Sacamos z $\longrightarrow$ $10^{-14} = \overset{K_a}{(1{,}9 \cdot 10^{-3} + z)}\overset{K_b}{z} \longrightarrow z = 5{,}26 \cdot 10^{-12}$

$$\% \Rightarrow \frac{5{,}26 \cdot 10^{-12}}{1{,}9 \cdot 10^{-3}} \cdot 100 = \boxed{2{,}78 \cdot 10^{-7}\ \%}$$

$\boxed{[H_3O^+] \simeq 1{,}9 \cdot 10^{-3}} \longrightarrow pH = -\log 1{,}9 \cdot 10^{-3} = \boxed{2{,}72}$

Ejercicio Ácido-Base Aulaweb

① 60mL HA [1M] $K_a = 10^{-4}$ / dis: NaOH 1M

a) pH inicial

$$HA + H_2O \longrightarrow H_3O^+ + A^-$$

	HA	H_3O^+	A^-
IN	1	0	0
EQ	1-x	x	x

$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} = 10^{-4}$$

$$\frac{x^2}{1-x} = 10^{-4}$$

$$x^2 + 10^{-4}x - 10^{-4} = 0 \; ; \; x = \frac{-10^{-4} \pm \sqrt{10^{-8} + 4\,10^{-4}}}{2} = 9{,}95\,10^{-3}$$

$$[H_3O^+] = x = 9{,}95 \cdot 10^{-3} \longrightarrow pH = -\log 9{,}95 \cdot 10^{-3} = 2 \qquad \boxed{pH = 2}$$

b) Valor del pH cuando hemos neutralizado $\frac{1}{3}$ de ácido

Calculamos moles de HA → $M = \frac{n}{V}$; $n = 1 \cdot 60 \cdot 10^{-3} = 0'06$ mol HA iniciales

Moles neutralizados → 0'02 mol HA / moles restantes de ácido → 0'04 mol HA

$$HA + NaOH \longrightarrow H_2O + NaA$$

moles de $[H_3O^+]$ = mol HA sin neutralizar = 0'04

Volumen ?? { 60mL ácido / Volumen de base necesario para neutralizar

mol HA neutralizados = mol NaOH necesarios = 0'02 mol

disolución NaOH → $M = \frac{n}{V}$; $1 = \frac{0'02}{V}$; $V = 0'02$ L

Volumen total = 0'06 + 0'02 = 0'08

$$[HA]_{\text{sin dis}} = \frac{0'04}{0'08} = 0'5 \Longrightarrow$$

HA	H_2O	H_3O^+	A^-
0'5		0	0
0'5 - x		x	$x + \frac{0'02}{0'08}$

$$10^{-4} = \frac{x\left(x + \frac{0'02}{0'08}\right)}{0'5 - x}$$

Consideramos la aproximación

$$10^{-4} = \frac{x\left(\frac{0'02}{0'08}\right)}{0'5} \; ; \; x = \frac{0'5\,10^{-4} \cdot 0'08}{0'02} = 2 \cdot 10^{-4}$$

$$pH = -\log 2 \cdot 10^{-4} = 3{,}7 \longrightarrow \boxed{pH = 3{,}7}$$

$2 \cdot 10^{-4}$

c) pH cuando neutralizamos $\frac{2}{3}$ ácido

moles de H_3O^+ = mol HA sin neutralizar = 0'02 mol / mole neutralizados → 0'04

Volumen = 60 mL ácido

Vol necesario para neutraliz. → $V = M \cdot n = 1 \cdot 0'04 = 0'04$ } $V = 0'1$ L

$[HA]_{inicial} = \frac{0'02}{0'1} = 0'2$

$HA + H_2O \rightarrow H_3O^+ + A^-$

0'2 — — —

0'2 − x — x — x + $\frac{0'04}{0'1}$

$$10^{-4} = \frac{x(x+0'4)}{0'2-x} \simeq \frac{0'4x}{0'2} \rightarrow x = 5 \cdot 10^{-5} = [H_3O^+]$$

$$pH = -\log[H_3O^+] = 4{,}3 \longrightarrow \boxed{pH = 4{,}3}$$

d) pH final en la neutralización con 60 mL de base

NaOH { V = 60 mL, M = 1 } → $n = MV = 0'06$ mol NaOH

$V_{TOTAL} = 60 + 60 = 120$ mL

$V = 0'12$ L

$NaOH + HA \rightarrow NaA + H_2O$

Al final de la neutralización tendremos 0'06 mol NaA, sal que produce hidrólisis

$NaA \rightarrow Na^+ + A^-$

Na^+ ↑ No hidr. ; A^- ↑ hidr.

	A^-	$+ H_2O \rightarrow$	HA	$+ OH^-$
	$\frac{0'06}{0'12} = 0'5$		0	0
	0'5 − x		x	x

$$K_h = \frac{[OH^-][HA]}{[A^-]} \cdot \frac{[H_3O^+]}{[H_3O^+]} = \frac{K_w}{K_a} = \frac{10^{-14}}{10^{-4}} = 10^{-10} = \frac{x^2}{0'5-x}$$

$x = 7{,}07 \cdot 10^{-6} = [OH^-] \longrightarrow p[OH] = -\log[OH^-] = 5{,}15$

$$pH = 14 - pOH = 8{,}85 \longrightarrow \boxed{pH = 8{,}85}$$

e) Objetivo de la valoración A-B: Conocer concentraciones de forma exacta.

② Disol. C_6H_5COOH | 2g, V = 500 mL $K_a = 6,3 \cdot 10^{-5}$

Pesos { H = 1; C = 12; O = 16; Na = 23

a) $[H_3O^+]$ y pH

$$n_{acido} = \frac{2}{12 \cdot 6 + 5 + 12 + 16 \cdot 2 + 1} = \frac{2}{122} = 1,639 \cdot 10^{-2} \text{ mol ácido}$$

$$M = \frac{n}{V} = \frac{1,639 \cdot 10^{-2}}{0'5} = 3,28 \cdot 10^{-2} \text{ M} \quad \frac{2}{61}$$

$$C_6H_5COOH \xrightarrow{H_2O} C_6H_5COO^- + H_3O^+$$

$3,28 \cdot 10^{-2}$ x x

$3,28 \cdot 10^{-2} - x$

$$\longrightarrow K_a = \frac{[H_3O^+][C_6H_5COO^-]}{[C_6H_5COOH]}$$

$$\frac{x^2}{3,28 \cdot 10^{-2} - x} = 6,3 \cdot 10^{-5} \longrightarrow x = 1,4 \cdot 10^{-3} = [H_3O^+]$$

$$pH = -\log[H_3O^+] = 2,8 \qquad \boxed{pH = 2,8}$$

b) g de NaOH para neutralizar

$$C_6H_5COOH + NaOH \longrightarrow C_6H_5COONa + H_2O$$

mol NaOH = mol benzoico = $1,639 \cdot 10^{-2}$

$$m(g) = n \cdot MM = 1,639 \cdot 10^{-2} (23 + 16 + 1) = \boxed{0'65 \text{ g NaOH}}$$

c) pH al añadir la mitad de NaOH anterior y dipo de disolución

Sin neutralizar → $8,197 \cdot 10^{-3}$ mol ácido | Neutralizados → $8'197 \cdot 10^{-3}$ moles

Volumen ⇒ 0'5 L

$$C_6H_5COOH \xrightarrow{H_2O} H_3O^+ + C_6H_5COO$$

$\frac{8'197 \cdot 10^{-3}}{0'5}$ 0 0

$\frac{8'197 \cdot 10^{-3}}{0'5} - x$ x $x + \frac{8'197 \cdot 10^{-3}}{0'5}$

$$\frac{8,197 \cdot 10^{-3}}{0'5} = \frac{1}{61}$$

$$K_a = \frac{x\left(x + \frac{1}{61}\right)}{\frac{1}{61} - x} \simeq \frac{x \cancel{\frac{1}{61}}}{\cancel{\frac{1}{61}}} = 6,3 \cdot 10^{-5} = [H_3O^+]$$

$$pH = -\log(H_3O^+) = \boxed{4,2}$$

③ $\begin{cases} 0'1 \text{ mol } CO_2(g) \\ 1L \end{cases}$ Se añaden 2 adiciones de 4 g de $NaOH_{(s)}$

$K_1 = 3 \cdot 10^{-7}$ $K_2 = 6 \cdot 10^{-11}$

Na - 40
O - 16
H - 1

a) pH inicial

$M = \frac{0'1}{1} = \underline{0'1\ M}$

$$CO_2 + 3H_2O \rightarrow 2H_3O^+ + CO_3^{2-}$$

$0'1 - x$ $2x$ x

$$K_2 = \frac{[CO_3^{2-}][H_3O^+]^2}{[CO_2]} = \frac{x(2x)^2}{0'1-x} \simeq \frac{4x^3}{0'1} = 6 \cdot 10^{-11}$$

⑤ a) { 50 mL dis
0'245 g cianuro sódico

Tenemos 1L de dis. → pH?

$K_a = 10^{-10}$ C-12, N-14, Na-23

$1L \longrightarrow 0'245 \cdot 20g = 4,9g \longrightarrow n = \frac{4,9}{49} = 0,1$ mol NaCN

$MM_{NaCN} = 23+12+14 = 49$ $M = \frac{n}{V} = 0,1\,M$

$\underbrace{Na}_{\text{No hid}}\underbrace{CN}_{\text{hid}} + H_2O$ { $CN^- + H_2O \rightleftharpoons HCN + OH^-$
$0'1-x$ x x

$K_h = \frac{[HCN][OH^-]}{[CN^-]} \frac{[H_3O^+]}{[H_3O^+]} = \frac{K_w}{K_{a(HCN)}} = \frac{10^{-14}}{10^{-10}} = 10^{-4}$

$10^{-4} = \frac{x^2}{0'1-x} \simeq \frac{x^2}{0'1}$; $x = 3,16 \cdot 10^{-3} = [OH^-] \rightarrow pOH = -\log[OH^-] = 2,5$

$pH = 14 - 2,5 = 11'5$ $\boxed{pH = 11,5}$

b) A 50 mL de la disol. se añaden 10 mL de otra 0'4 M de HCl
pH nueva disol.

50 mL dis 0'1 M → $n = MV = 0'1 \cdot 50$

Volumen total = 60 mL

$[CN^-] = 0'1 \cdot 50/60 = 0'08\overline{3}$ $CN^- + H^+ \rightleftharpoons HCN$
$[H^+] = 0'4 \cdot 10/60 = 0'0\overline{6}$ $0'08\overline{3}$ $0'0\overline{6}$ $2,6\overline{3} \cdot 10^{-3}$
$[HCN] = 3,16 \cdot 10^{-3} \cdot 50/60 = 2,6\overline{3} \cdot 10^{-3}$

⑥ 50 ml ácido 0'02 M pKa = 6,15 // NaOH 0,1 M

a) Vol. NaOH para punto de eq.

$$HA + NaOH \longrightarrow NaA + H_2O$$

moles HA $\left\{ M = \frac{n}{V},\ n = 0'02 \cdot 0'05 = 10^{-3} \text{ moles HA} = 10^{-3} \text{ mol NaOH} \right.$

$$M = \frac{n}{V};\quad V = \frac{n}{M} = \frac{10^{-3}}{0'1} = 0'01\ L = \boxed{10\ mL}$$

b) pH adicionados 3 mL de NaOH (disol).

$$M = \frac{n}{V};\quad n = M \cdot V = 0'1 \cdot 3 \cdot 10^{-3} = 3 \cdot 10^{-4} \text{ mol NaOH añadidos}$$

$$\parallel$$

$$3 \cdot 10^{-4} \text{ mol HA neutralizados}$$

mol HA sin neutralizar $\equiv 7 \cdot 10^{-4}$ mol ; Vol total = 53 ml

HA	$\longrightarrow$	H^+	+	A^-
$\frac{7 \cdot 10^{-4}}{53 \cdot 10^{-3}}$		0		0
$\underbrace{\frac{7 \cdot 10^{-4}}{53 \cdot 10^{-3}}}_{\frac{7 \cdot 10^{-4}}{53 \cdot 10^{-3}} = \frac{7}{530}} - x$		x		$x + \underbrace{\frac{3 \cdot 10^{-4}}{53 \cdot 10^{-3}}}_{\frac{3}{530}}$

$$K_a = \frac{x\left(x + \frac{3}{530}\right)}{\frac{7}{530} - x} \simeq \frac{\frac{3x}{\cancel{530}}}{\frac{7}{\cancel{530}}} = \frac{3x}{7}$$

$$pKa = -\log Ka = 6,15 \rightarrow Ka = 10^{-6,15}$$

$$Ka = 7,08 \cdot 10^{-7}$$

$$x = 1,65 \cdot 10^{-6}$$

$$pH = -\log [H^+] = \boxed{5,78}$$

c) pH en punto de equiv.

$$\underbrace{NaA}_{\text{no hidro}} + H_2O \left\{ A^- + H_2O \rightleftharpoons HA + OH^- \right.$$

hidrol

$$K_h = \frac{[HA]\,[OH^-]}{[A^-]} \frac{[H_3O^+]}{[H_3O^+]} = \frac{K_w}{Ka} = \frac{10^{-14}}{7,08 \cdot 10^{-7}} = 1,41 \cdot 10^{-8}$$

$$K_h = \frac{[OH^-]\,[HA]}{[A^-]} = \frac{x^2}{\frac{10^{-3}}{60 \cdot 10^{-3}} - x} = \frac{x^2}{\frac{10^{-3}}{60 \cdot 10^{-3}}} = 1,41 \cdot 10^{-8};\quad \underbrace{x = 1,53 \cdot 10^{-5}}_{[OH^-]}$$

NaA formado $\Rightarrow 10^{-3}$ moles

Vol total $\Rightarrow 50 + 10 = 60 \cdot 10^{-3}$ l

$$pOH = -\log [OH] = 4,82$$

$$pH = 14 - 4,82 = \boxed{9,18}$$

d) pH al adicionar 11 mL de dis. NaOH

Neutralizan 10 mL

Sobrante 1 mL NaOH 0,1 M $\longrightarrow$ $n = M \cdot V = 0{,}1 \cdot 1 \cdot 10^{-3} = 10^{-4}$ mol NaOH

Vol. total = 50 + 11 = 61 mL $\quad [OH^-] = \frac{10^{-4}}{61 \cdot 10^{-3}} = 1{,}64 \cdot 10^{-3}$

pOH = 2,79 $\longrightarrow$ pH = 14 - 2,79 = $\boxed{11{,}21}$

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: $K_1 = 5,9 \cdot 10^{-2}$; $K_2 = 6,4 \cdot 10^{-5}$; 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: $K_1 = 4 \cdot 10^{-7}$, $K_2 = 5 \cdot 10^{-11}$.

(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: $K_a = 7 \cdot 10^{-4}$, 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) = $5,7\cdot10^{-10}$
(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) = $6,8\cdot10^{-4}$
(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: $Ka_1 = 4,3\cdot10^{-7}$; $Ka_2 = 4,8\cdot10^{-11}$; 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) = $1,77\text{x}10^{-4}$
(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 $K_a = 1,8\cdot10^{-5}$
(Sept 2009)

Problema 6.21: Se valoran 20,0 mL de una disolución de un ácido acético (K_a=$1,8\cdot10^{-5}$) 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: $K_{a1} = 4,4\cdot10^{-7}$, $K_{a2} = 4,7\cdot10^{-11}$.
(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)

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

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

Proponemos que y << x. Entonces, $x \sim [H^+]$ 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** = $(3{,}16\cdot10^{-3}\ M/ 1M)\ 100 = \mathbf{0{,}316\%}$

Problema 6.5:

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

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

→ $10^{-10} = \dfrac{y \cdot (0,017 + y)}{0,067 - y}$ → $y = [H^+] = 3,9 \cdot 10^{-10}$

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

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

Problema 6.9:

CO_3^{2-} + H_2O ⇆ HCO^{3-} + OH^-

0,01 – x x x → $K_h = \frac{10^{-14}}{K_2} = \frac{10^{-14}}{5\cdot10^{-11}} = 2\cdot10^{-4}$

HCO_3^- + H_2O ⇆ H_2CO_3 + OH^- → $K_h = \frac{10^{-14}}{K_1} = \frac{10^{-14}}{4\cdot10^{-7}} = 2{,}5\cdot10^{-8}$

$2\cdot10^{-4} = \frac{x^2}{0{,}01-x}$ → $x = \frac{-2\cdot10^{-4} \pm \sqrt{4\cdot10^{-8}+8\cdot10^{-6}}}{2} = 1{,}3\cdot10^{-3}\,M$

x = $[OH^-] = [HCO^{3-}] = 1{,}3\cdot10^{-3}$ M → pOH = 2,88 → **pH = 11,12**

$2{,}5\cdot10^{-8} = \frac{y\cdot1{,}3\cdot10^{-3}}{1{,}3\cdot10^{-3}}$ → y = $[H_2CO_3] = 2{,}5\cdot10^{-8}$ 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^+

$(OH^-) = K_b\cdot(C_{base}/C_{sal}) = 1{,}8\cdot10^{-5}\cdot 0{,}05/0{,}05 = 1{,}8\cdot10^{-5}$

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 $K_h = 10^{-14}/1{,}8\cdot10^{-5}$ → $(H^+)^2 = K_h\cdot C_{sal} = K_h\cdot0{,}05$ → $(H^+) = 5{,}2\cdot10^{-6}$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}

$7\cdot10^{-4}$ = ((0,1-y). 10^{-6}) /y → y = $1{,}427\cdot10^{-4}$ moles ; como x - y = 10^{-6}

x = $10^{-6} + 1{,}427\cdot10^{-4} = 1{,}437\cdot10^{-4}$ moles

b) $7\cdot10^{-4}$ = ((0,1- $1{,}42\cdot10^{-4}$ + 10^{-4}) x) / ($1{,}42\cdot10^{-4}$ -10^{-4}) → pH = **6,53**

Problema 6.12:

HA + NaOH → H_2O + Na^+ + A^-

40·Na = 30·0,1 → Na = 0,075 N → 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 ⇔ H^+ + A^- → K_a = ($[H^+]\cdot[A^-]$) / [HA] = (10-5,75·(2/V)) / (1/V) = $3{,}55\cdot10^{-6}$

Problema 6.13:

Concentraciones en la mezcla: $[CN^-]$ = 0,2 · 0,8 / 0,4 = 0,4 M; $[H_2SO_4]$ = 0,2 · i / 0,4 = i / 2 M

Como el pH > 7, el H_2SO_4 se ha neutralizado totalmente: H_2SO_4 + $2CN^-$ ⇆ 2 HCN + SO_4^{2-} + $2H_2O$

	CN^- +	H^+ ⇆	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 ⇆ F^- + H^+

0,1-x x x → $K_a = x^2$ / 0,1-x = $6{,}8\cdot10^{-4}$; aprox. $x^2 = 0{,}68\cdot10^{-4}$

x = $8{,}2\cdot10^{-3}$ M → x = 0,1·α → α = $8{,}2\cdot10^{-2}$; 8,2 % → pH = 2,1

b)

	HF +	NaOH ⇆	Na F +H_2O
iniciales	100	50 mmoles	
finales	50		50 mmoles

$H^+ = K_a\cdot C_{ácido}/C_{sal} = 6{,}8\cdot10^{-4}$ (50/V /50/V) = $6{,}8\cdot10^{-4}$ M → pH = 3,17

c)

	HF +	NaOH ⇆	NaF + H_2O
Iniciales	100	100 mmoles	
finales			100 mmoles

→ $K_h = 10^{-14} / 6{,}8\cdot10^{-4} = 0{,}15\cdot10^{-10} = (OH^-)^2/C_{sal}$

C_{NaF} = 100/1500 = 0,0666 M → $(OH^-)^2 = 0{,}15\cdot10^{-10}\cdot0{,}0666 = 99{,}9\cdot10^{-14}$; $(OH^-) = 9{,}99\cdot10^{-7}$ M

pOH = 6 → pH = 8

Problema 6.15:

2,0 / 40 = 0,050 moles iniciales de NaOH

0,50 · 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^- →	$K_{b1} = \frac{K_w}{K_{a2}} = \frac{10^{-14}}{4{,}8\cdot10^{-11}}$
moles$_{iniciales}$	0,050		--		
moles$_{finales}$	0,050 - x		x	x	

$$\frac{10^{-14}}{4{,}8\cdot10^{-11}} = \frac{[HCO_3^-][OH^-]}{[CO_3^{2-}]} = \frac{x^2}{((0{,}050/0{,}100)-x)} \approx \frac{x^2}{(0{,}050/0{,}100)}$$

$x = [OH^-] = 1{,}02 \cdot 10^{-2}$ 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

$x^2/ c- x = 7{,}59\cdot10^{-3}$ → $x= [H^+]3{,}49\cdot10^{-3}$ → pH = 2,46

c) Moles de NaOH = 3·0,0051 = 0,0153
0,0153 = V_{NaOH}·0,2 M → V_{NaOH} = 0,0765 L = 76,5 mL

$[PO_4^{3-}]$= (0,0051/ 1000+76,5)·1000= $4{,}74\cdot10^{-3}$ M

Hidrólisis de PO_4^{3-} (única fuente importante de basicidad):
$[OH^-]^2 = (10^{-14}/4{,}78\cdot10^{-13})\cdot4{,}74\cdot10^{-3} = 9{,}95\cdot10^{-5}$
$[OH^-] = 9{,}97\cdot10^{-3}$ → pOH =2 → pH=12

Problema 6.17:

a) Se determinan inicialmente las concentraciones de las dos disoluciones:
HF ⇆ $F^- + H^+$ (pH=2,08) $F^- + H_2O$ ⇆ HF + OH^- (pH=8,23; pOH=5,77)

$10^{-3{,}17} = \frac{(10^{-2{,}08})^2}{[HF]}$ → [HF] = 0,102 M $\frac{10^{-14}}{10^{-3{,}17}} = \frac{(10^{-5{,}77})^2}{[F^-]}$ → [NaF] = 0,195 M

Utilizando la ecuación de Henderson-Hasselbalch, podemos determinar en que proporción hay que mezclar las disoluciones de HF y NaF:

$$pH = pK_a + \log\frac{[F^-]}{[HF]} \qquad 3{,}15 = 3{,}17 + \log\frac{[F^-]}{[HF]}$$

$$3{,}15 = 3{,}17 + \log\frac{V_{NaF}\cdot0{,}195/V}{VHF\cdot0{,}102/V}$$ 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 $n_{HCl} = \frac{2\times0{,}050}{0{,}082\times305} = 4{,}0\cdot10^{-3}$ 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) $CN^- + H_2O$ → HCN + OH^-
$K_h = 10^{-14}/ 10^{-10} = 10^{-4}$ → $(OH^-)^2 = K_h\cdot C_{sal} = 10^{-4}\cdot0{,}1 = 10^{-5}$ → $(OH^-) = 0{,}326\cdot10^{-2}$

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
$(H^+) = K_a\cdot C_{ácido} / C_{sal} = 10^{-10}\cdot(4/ 1) = 4\cdot10^{-10}$ → pH = 9,4

Problema 6.19:

$$M = \frac{\left(\frac{5\text{ mL}\times1{,}22\text{ g/mL}}{46\text{ g/mol}}\right)}{1\text{L}} = 0{,}1326\text{ moles/L} = 0{,}1326\text{N}$$

Reacción de neutralización: HCOOH + NaOH → $HCOO^-$ + Na^+ + H_2O

$$\text{moles iniciales} = 25\text{ mL}\times\frac{10^{-3}\text{ L}}{\text{mL}}\times0{,}1326\text{ moles/L} = 3{,}32\times10^{-3}\text{ moles}$$

a) Neutralización parcial del 40% del ácido

	HCOOH +	NaOH →	$HCOO^-$ +	Na^+ + H_2O
Inicio (moles)	$3{,}32\text{x}10^{-3}$	$0{,}4\cdot3{,}32\text{x}10^{-3}$	-	
Eq (moles)	$0{,}6\cdot3{,}32\text{x}10^{-3}$	≈ 0	$0{,}4\cdot3{,}32\text{x}10^{-3}$	

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	→	$HCOO^-$	+	Na^+	+ H_2O
Inicio (moles)	$3{,}32\times10^{-3}$		$3{,}32\times10^{-3}$		-			
Eq (moles)	≈ 0		≈ 0		$3{,}32\times10^{-3}$			

Volumen de base utilizada = $3{,}32\times10^{-3}$ moles/0,1M = $33{,}2\times10^{-3}$ L

Concentración del ion formiato = $3{,}32\times10^{-3}/[(25+33{,}2)\times10^{-3}]$ = 0,057 M

Se produce la hidrólisis básica del anión formiato

	$HCOO^-$	+	H_2O	→	HCOOH	+	OH^-
Inicio (M)	0,057				-		
Eq (M)	(0,057–x)				x		x

$$K_h = \frac{K_w}{K_a} = \frac{x^2}{(0{,}057-x)} = 5{,}65\times10^{-11} \approx \frac{x^2}{0{,}057} \Rightarrow x = 1{,}79\times10^{-6}\ M = [OH^-] \rightarrow pH = 14 - pOH = 8{,}25$$

Problema 6.20:

a) $[H^+]^2 = K_a\cdot C_{ácido} = 1{,}8\cdot10^{-5}\cdot0{,}1 = 1{,}8\cdot10^{-6}$, $[H^+] = 1{,}34\cdot10^{-3}$ 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 → **|ΔpH| = 0,88**

b) HAc=100mL· 0,1M= 0,01 moles; NaAc=100mL· 0,1M = 0,01moles

Antes de añadir HCl: $K_a = ((0{,}1 + x)\cdot[H^+])/(0{,}1-[H^+])$ => $[H^+]$ = = $1{,}8\cdot10^{-5}$ 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 = $9\cdot10^{-3}$

$[H^+] = K_a\cdot C_{ácido}/C_{sal} = 1{,}8\cdot10^{-5}\cdot11\cdot10^{-3}/9\cdot10^{-3} = 2{,}2\cdot10^{-5}$ → pH = 4,66 → **|ΔpH| = 0,08**

Problema 6.21:

a) En el punto de equivalencia, tendremos una disolución de concentración C_o del ion acetato, de la que conocemos el pH. Para determinar C_o, 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) $K_a = [H^+][Ac^-]/[HAc]$; $[H^+]^2 = 1{,}8\cdot10^{-5}\cdot0{,}45$; **pH = 2,55**

c) Se forma una disolución tampón de concentraciones: $[HAc] = 6\cdot10^{-3}/V$; $[Ac^-] = 3\cdot10^{-3}/V$.

$K_a = [H^+][Ac^-]/[HAc]$; $[H^+] = (1{,}8\cdot10^{-5}\cdot3\cdot10^{-3})/6\cdot10^{-3}$; **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):

$HCO_3^- \rightleftharpoons CO_3^= + H^+$

$$4{,}7\cdot10^{-11} = \frac{[CO_3^=][H^+]}{[HCO_3^-]} = \frac{0{,}1[H^+]}{0{,}1} \longrightarrow [H^+] = 4{,}7\cdot10^{-11}\ M \longrightarrow \mathbf{pH = 10{,}3}$$

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**

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.

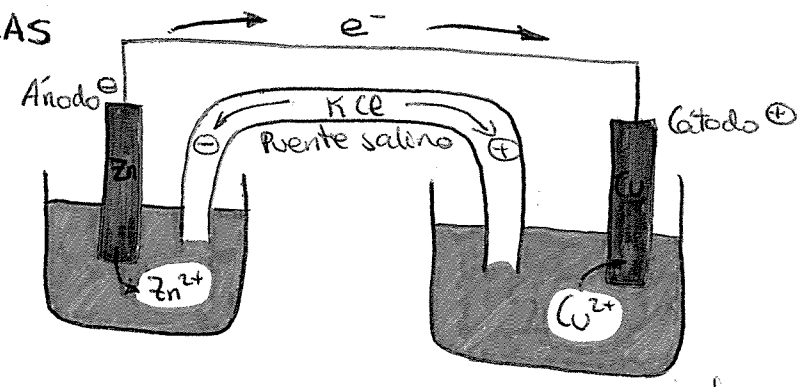
Cuestión 3:

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

REDOX

- Un proceso redox se divide en { oxidación (pérdida de electrones) / reducción (ganancia de electrones) }

- PILAS



Las pilas están formadas por dos electrodos { El ánodo, que sufre la oxidación. / El cátodo, que sufre la reducción. }

Los dos recipientes que contienen a los electrodos se conectan por el puente salino que lleva un electrolito fuerte (KCl). Además, también se conectan a un circuito externo.
Los electrones circulan por el circuito externo (de ánodo a cátodo) y los iones del puente salino por éste.

→ Notación

$$\underbrace{Zn_{(s)}/Zn^{2+}\,M}_{\text{Ánodo}} \;//\; \underbrace{Cu^{2+}\,M/Cu_{(s)}}_{\text{Cátodo}}$$

concentraciones

→ Fuerza electromotriz ⟶

$$\boxed{\begin{array}{l} \Delta G = -n\,F\,E_{celda} \\ E^{\circ}_{celda} = E^{\circ}_{ox} + E^{\circ}_{red} \end{array}}$$

ESPONTANEIDAD EN REDOX

$\Delta G < 0 \Rightarrow$ Espontaneidad. Como $\Delta G = -nFE$ y $nF > 0$ siempre

$\Longrightarrow E > 0$

E_{celda} ha de ser positivo para estar ante un proceso espontaneo

NERNST

$$\boxed{E = E^\circ - \frac{0'059}{n} \lg Q}$$

→ Para cálculo de Q se omiten los solidos, los solutos se ponen en concentración y los gases en presión.

→ E es inmune a multiplicar las semireacciones por un número

CONSTANTE DE EQ. EN REDOX

$Eq \Rightarrow \Delta G = 0 = -nFE \Longrightarrow E = 0$

$E = E^\circ - \frac{0'059}{n} \lg K = 0$; $E^\circ = \frac{0'059}{n} \lg K$; $\lg K = \frac{nE^\circ}{0'059}$

En eq. por Nernst

$$\boxed{K = 10^{\frac{nE^\circ}{0'059}}}$$

No se refiere a K_p ni a K_c

PILAS DE CONCENTRACIÓN

Las forman una sal diluida y una concentrada

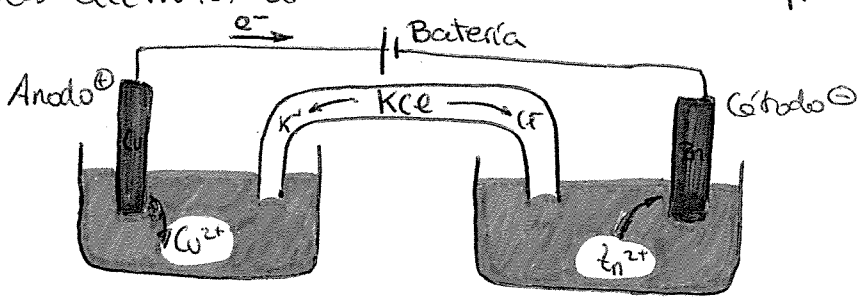
- $E^\circ = 0$
- $Q = \frac{[A]\ \text{diluido}}{[A]\ \text{concentrada}}$

● ELECTROLISIS

Proceso por el que la corriente eléctrica produce una reacción química

$E_{celda} < 0 \Longrightarrow$ La electrolisis no es un proceso espontaneo, para que se produzca es necesario aportar un voltaje

Los electrones circulan desde el electrodo positivo al negativo.



● PROBLEMA (resuelto ①)

Dos electrodos $\begin{cases} MnO_4^- / Mn^{2+} \longrightarrow E^\circ = 1{,}51\,V \\ Fe^{3+} / Fe^{2+} \longrightarrow E^\circ = 0'77\,V \end{cases}$

Se piden las semirreacciones y la reacción global, indicando ánodo y cátodo, además de la dirección de los e^- en el circuito externo

Calcular E de la pila $\begin{cases} a) \text{ Si las concentraciones son } 1\,M \\ b) \ [H^+] = 0'1\,M \text{ y el resto } 0'01\,M \end{cases}$

$$\boxed{\begin{array}{l} MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \longrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O \longrightarrow \text{Reducción en cátodo} \\ (Fe^{2+} \longrightarrow Fe^{3+} + e^-) \times 5 \rightarrow \text{Oxidación en ánodo} \end{array}} \Big\} \text{Semirreacciones}$$

$$\boxed{MnO_4^- + 8H^+ + 5Fe^{2+} \longrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O + 5Fe^{3+}} \Big\} \text{Reac. global}$$

Dirección de $e^- \longrightarrow$ $\boxed{\text{De ánodo a cátodo}}$ $\quad E^\circ = 1{,}51 - 0'77 = 0'739$

Caso a)

$$\Delta E = \Delta E^\circ - \frac{0'059}{5} \log \frac{[Mn^{2+}][Fe^{3+}]^5}{[MnO_4^-][H^+]^8[Fe^{2+}]^5} = 0'739 - \frac{0'059}{5} \log 1 =$$

$$\boxed{\Delta E = 0'739}$$

Casob)

$$E = 0'739 - \frac{0'059}{5} \log \frac{[0'01](0'01)^5}{(0'01)(0'01)^5(0'11)^8} = \boxed{0'6446\ V}$$

● Problema (resuelto ②)

Agua pura no disuelve al Cadmio y sí al Calcio → Justificar pH máximo de una disolución de HCl que disuelva al cadmio

$Cd^{2+}/Cd = -0'4\ V$ $\qquad$ $Ca^{2+}/Ca = -2,76\ V$

$P_{H_2} = 1\ atm$

Para disolución ⇒ $Cd \longrightarrow Cd^{2+} + 2e^-$ $\quad E^\circ = 0'4\ V$ } Oxidaciones

$Ca \longrightarrow Ca^{2+} + 2e^-$ $\quad E^\circ = 2,76\ V$

$2H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2$ } Reducción $E^\circ = 0$

$E = E^\circ - \frac{0'059}{n} \log Q \longrightarrow$ En reducción H^+/H_2

$$E = 0 - \frac{0'059}{2} \log \frac{\text{presión } H_2}{[H^+]^2}$$

presión $H_2 \Longrightarrow 1\ atm$

$[H^+] \Longrightarrow pH = 7 \Longrightarrow [H^+] = 10^{-7}$ } $\longrightarrow E = -0'413$

$\Delta E^\circ_{Cd} = 0'4 - 0'413 < 0 \longrightarrow$ No disuelve

$\Delta E^\circ_{Ca} = 2,76 - 0'413 > 0 \longrightarrow$ disuelve

Para disolución de Cd $\quad E_{H^+/H_2} \geq -0'4 \longrightarrow pH_{min}$ en $E_{H^+/H_2} = -0'4$

$$-0'4 = -\frac{0'059}{2} \log \frac{1}{[H^+]^2}, \quad \frac{\cancel{2} \cdot 0'4}{\cancel{2} \cdot 0'059} = \cancel{\log 1}^{\,0} - 2 \log [H^+]$$

$$\frac{\cancel{2} \cdot 0'4}{\cancel{2} \cdot 0'059} = \underbrace{-\log [H^+]}_{pH} \longrightarrow \boxed{pH = 6,78}$$

● Problema resuelto ③

$$2Ag_{(s)} + Cu^{2+}_{(ac)} \rightleftharpoons 2Ag^{+}_{(ac)} + Cu_{(s)}$$

Plata en disolución acuosa 1M $CuSO_4$. No reacción aparente pero se detectan posteriormente Ag^+. Calcularla

$E^\circ\ Cu^{2+}/Cu = 0'34$, $E^\circ\ Ag^+/Ag = 0'8$

$E^\circ = -0'8 + 0'34 = -0'46 \longrightarrow$ No es esp. en condiciones estándar

$E = E^\circ - \frac{0'059}{n} \lg Q$; En eq $\rightarrow E = 0$ y $K = Q$

$0 = -0'46 - \frac{0'059}{2} \lg K$; ; $\frac{0'46 \cdot 2}{-0'059} = \log K$;

$K = 10^{\frac{-0'46 \cdot 2}{0'059}} = 2,55 \cdot 10^{-16} = \frac{[Ag^+]^2}{[Cu^{2+}]} \Longrightarrow$ Eq. muy desplazado a la izquierda

EQ $\quad 2Ag_{(s)} + Cu^{2+}_{(ac)} \rightleftharpoons 2Ag^{+} + Cu_{(s)}$

$\qquad\qquad 1-x \qquad\qquad 2x$

$2,55 \cdot 10^{-16} = \frac{(2x)^2}{1-x} \qquad 1-x \simeq 1$ ($x \to 0$)

$[Ag^+] = 2x = \sqrt{2,55 \cdot 10^{-16}} = \boxed{1,6 \cdot 10^{-8}\ M}$

● Problema resuelto ④

Electrolisis 1L NaCl 1,5M con corriente $I = 5A$ $t = 2h$ formando gases Cl_2 y H_2. Calcular: a) Vol. H_2 y Cl_2 en c.n. formados
b) pH final de la dis.
c) ¿otros gases formados?

a)

$$2NaCl \xrightarrow[ac]{elect.} H_{2(g)} + Cl_{2(g)} + 2NaOH_{(ac)}$$

$Q = I \cdot t = 5 \cdot 2 \cdot 60 \cdot 60 = 36000\ C$

$\frac{1\ mol\ NaCl}{1\ F = 96500} = \frac{x}{36000}$; $x = 0'373$ mol NaCl

$\frac{1 \text{ mol } H_2}{2 \text{ mol NaCl}} = \frac{x}{0'373}$; $x = 0'1865$ mol $H_2 = 0'1865$ mol Cl_2

En C.N. 1 mol = 22,4 l ⟶ $\boxed{\text{Vol } H_2 = \text{Vol } Cl_2 = 4,18 \text{ L}}$

$V = 0'1865 \cdot 22,4 = 4,18$

b) pH?? mol NaOH = mol NaCl = 0'373 mol.

$[OH^-] = \frac{0'373 \text{ mol}}{1 \text{ L}} \rightarrow pOH = -\log(OH^-) = 0'428$

$pH = 14 - 0'428 = \boxed{13,57}$

c) Algo de O_2 en ánodo.

- Ejercicio resuelto (5)

Disolver Zn en H_2SO_4 ⟶ $H_2\uparrow$ pero Cu en H_2SO_4 → $SO_2\uparrow$

Ajuste reacciones y justifique lo anterior

$Cu^{2+}/Cu = 0'35$ $\quad SO_4^{2-}/SO_2 = 1,15$

$Zn^{2+}/Zn = -0'76$ $\quad H^+/H_{2(g)} = 0$

Disolución Zn: $Zn - 2e^- \longrightarrow Zn^{2+}$ $\quad E^o = 0'76$

$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_{2(g)}$ $\quad E^o = 0$

$\boxed{Zn + 2H^+ \longrightarrow Zn^{2+} + H_{2(g)} \quad E = 0'76 > 0 \text{ P. espontaneo}}$

Disolución Cu: $Cu - 2e^- \rightarrow Cu^{2+}$ $\quad E^o = -0'35$

$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_{2(g)}$ $\quad E^o = 0$

$Cu + 2H^+ \longrightarrow Cu^{2+} + H_{2(g)}$ $\quad E = -0'35 < 0$ P. NO ESP.

Cu no se puede oxidar así

Por tanto: $Cu - 2e^- \longrightarrow Cu^{2+}$ $\quad E^o = -0'35$

$SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^- \rightarrow SO_2 + 2H_2O$ $\quad E^o = 1,15$

$\boxed{Cu + SO_4^{2-} + 4H^+ \longrightarrow Cu^{2+} + SO_2 + 2H_2O}$

$\Delta E^o = 1,15 - 0'35 = 0'8 > 0$ ESP → Oxida

● Ejercicio resuelto 6

$MgCl_2(l) \longrightarrow Mg(l) + Cl_2(g)$ a 750°

$T = 750°C$
$\Delta H° = 607,4$ KJ/mol
$\Delta S° = 132,9$ J/mol·K

$I = 2 \cdot 10^5 A$; $t = 18h$. Se pide: Voltaje mínimo
Metal producido si la eficiencia del proceso es 85% (en gramos).
Gramos de Cl_2 en ánodo

Pesos at: $Mg = 24,3$
$Cl = 35,5$

Buscamos ΔG para $\Delta G = -nFE$ y sacar E

$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = 607400 - (750 + 273) \cdot 132,9 = 471,44$ KJ/mol > 0

No es un proceso esp.

$E = \frac{\Delta G}{-nF} = \frac{471443}{-2 \cdot 96500} = -2,44 V$

Se necesitará un voltaje de 2,44 voltios

$Q = I \cdot t = 2 \cdot 10^5 \cdot 18 \cdot 60 \cdot 60 = 1,296 \cdot 10^{10} C = \frac{1,296 \cdot 10^{10}}{96500} = 134300,5$ Faradays circulados

$Mg^{2+} + 2e^- \longrightarrow Mg$
$2Cl^- - 2e^- \longrightarrow Cl_2$

Por cada mol de Mg formado se desprenden 2 faradays

$\frac{1 \text{ mol } Mg}{2F} = \frac{x}{134300,5}$; $x = 67150,26$ mol Mg → 100% efic
x → 85% efic

$x = 57077,7$ mol $= 57077,7 \cdot 24,3 =$ **1'386988,6 g ≃ 1,4 Tm Mg**

Mol Mg = Mol Cl_2 = 57077,7 mol = $57077,7 \cdot 2(35,5) =$ **40 52518 g ≃ 4 Tm Cl_2**

● Ejercicio resuelto 7

$T = 298{,}2\ K$, electrodos de platino $\begin{cases} \text{Disoluc. 1: } Sn^{4+},\ Sn^{2+} \\ \text{Disoluc. 2: } Cr^{3+},\ Cr^{2+} \end{cases}$

a) Notación de la pila y reacción química

$Sn^{4+}/Sn^{2+} = 0'15\,V$
$Cr^{3+}/Cr^{2+} = -0'41\,V$
$F = 96487\ C/mol\,e$

$$\boxed{Pt_{(s)}/Sn^{4+}, Sn^{2+} // Cr^{3+}, Cr^{2+}/Pt_{(s)}}$$

$$\left.\begin{array}{l} 2/Cr^{2+} - 1e^- \longrightarrow Cr^{3+}/ \\ Sn^{4+} + 2e^- \longrightarrow Sn^{2+} \end{array}\right\} \longrightarrow \boxed{Sn^{4+} + 2Cr^{2+} \longrightarrow 2Cr^{3+} + Sn^{2+}}$$

b) K y ΔG°

$E^\circ = 0'41 + 0'15 = 0'56\ V$,

En equil $\rightarrow$ $E = 0$, $Q = K$. $E = E_0 - \frac{0'059}{n}\log Q$

$0 = 0'56 - \frac{0'059}{2}\log K$

$\log K = \frac{0'56 \cdot 2}{0'059}$; $K = 10^{\frac{0'56 \cdot 2}{0'059}} = \boxed{9{,}617 \cdot 10^{18}}$

$\Delta G^\circ = -nFE^\circ = -2 \cdot 96487 \cdot 0'56 = \boxed{-108065{,}44\ J/mol}$

similar

otra forma $\Delta G^\circ = -RT\ln K = -8{,}31 \cdot 298{,}2 \cdot \ln 9{,}617 \cdot 10^{18} = -108{,}2\ kJ/mol$

c) E si $[Sn^{4+}] = 10^{-2}\,M$, $[Sn^{2+}] = 5 \cdot 10^{-3}\,M$, $[Cr^{3+}] = 2{,}5 \cdot 10^{-3}\,M$ $[Cr^{2+}] = 5{,}5 \cdot 10^{-3}\,M$

$E = E^\circ - \frac{0'059}{n}\log Q$ $\left\{\begin{array}{l} n = 2 \\ Q = \frac{[Sn^{2+}][Cr^{3+}]^2}{[Sn^{4+}][Cr^{2+}]^2} = \frac{5 \cdot 10^{-3}(2{,}5 \cdot 10^{-3})^2}{10^{-2}(5{,}5 \cdot 10^{-3})^2} = 0{,}103 \end{array}\right.$

$E = 0'56 - \frac{0'059}{2}\log 0{,}103 = \boxed{0'589\,V}$

d) E cuando ha pasado una carga de 482,44 C

$$F_{pasados} = \frac{482,44}{96487} = 5\cdot10^{-3}\ F$$

$$Sn^{4+} + 2Cr^{2+} \longrightarrow 2Cr^{3+} + Sn^{2+}$$

$$10^{-2}-X \quad 5,5\cdot10^{-3}-2X \quad 2,5\cdot10^{-3}+2X \quad 5\cdot10^{-3}+X$$

$$\frac{2\ Faraday}{1\ mol\ Sn^{2+}} = \frac{5\cdot10^{-3}\ F}{mol\ Sn^{2+}} \longrightarrow$$

mol Sn^{2+} = $2,5\cdot10^{-3}$ mol aumenta el Sn^{2+}

mol Cr^{3+} = $5\cdot10^{-3}$ mol aumenta el Cr^{3+}

Si tomamos 1L

$Sn^{2+} = 5\cdot10^{-3} + 2,5\cdot10^{-3} = 7,5\cdot10^{-3}$ mol Sn^{2+}

$Cr^{3+} = 2,5\cdot10^{-3} + 5\cdot10^{-3} = 7,5\cdot10^{-3}$ mol Cr^{3+}

$Cr^{2+} = 5,5\cdot10^{-3} - 5\cdot10^{-3} = 0'5\cdot10^{-3}$ mol Cr^{2+}

$Sn^{4+} = 10^{-2} - 2,5\cdot10^{-3} = 7,5\cdot10^{-3}$ mol Sn^{4+}

$$Q = \frac{7,5\cdot10^{-3}\cdot(7,5\cdot10^{-3})^2}{(0'5\cdot10^{-3})^2\,(7,5\cdot10^{-3})} = 225$$

$$E = 0'56 - \frac{0'059}{2}\lg 225 = \boxed{0'49\,V}$$

Ejercicio resuelto

8) Cu electrodo | disolución 100 mL Cu^{2+} 0,5 M

Cr electrodo | disolución 100 mL Cr^{2+} 0,3 M

F = 96487 C

P(Ni) = 58,69

(I) = 126,9

a) Semirreacciones indicando ánodo y cátodo. Notación de pila y reac. global

$Cr - 2e^- \longrightarrow Cr^{2+}$ Oxidación **ánodo**

$Cu^{2+} + 2e^- \longrightarrow Cu$ Reducción **cátodo**

} Semirreac.

$E^\circ(Cu^{2+}/Cu) = 0'34\,V$

$E^\circ(Cr^{2+}/Cr) = -0'9\,V$

$E^\circ(Ni^{2+}/Ni) = -0,57\,V$

$E^\circ(I_2/I^-) = 0'535\,V$

$Cr + Cu^{2+} \longrightarrow Cr^{2+} + Cu$ } R global

Pila: $Cr^0 / Cr^{2+}(0,3M) // Cu^{2+}(0'5M) / Cu^0$

b) K y ΔG pila

$E^o = 0'9 + 0'34 = 1,24 V$; En eq. $\begin{cases} E = 0 \\ Q = K \end{cases}$; $E = E^o - \frac{0'059}{n} \log Q$

$0 = 1,24 - \frac{0'059}{2} \log K$; $\log K = \frac{-1,24 \cdot 2}{-0'059}$; $K = 10^{\frac{1,24 \cdot 2}{0'059}} = 1,08 \cdot 10^{42}$

$\boxed{K = 1,08 \cdot 10^{42}}$

$E = 1,24 - \frac{0'059}{2} \log \frac{0'3}{0'5} = 1,2465$; $\Delta G = -nFE = -2 \cdot 96487 \cdot 1,2465$

$\boxed{\Delta G = 240550 \ J/mol}$

c) Electrolisis $\begin{cases} 500 mL \text{ de } 0,10 M \ NiI_2 \\ I = 6,44 A \quad t = 20 min \end{cases}$ → Calcular ΔE pila
Cantidad de Ni dep. y I_2 formado
Concentración de NiI_2

$Q = It = 6,44 \cdot 20 \cdot 60 = 7728 C = 0'08 F$

$NiI_2 \longrightarrow Ni + I_2$
$Ni^{2+} + 2e \longrightarrow Ni^o$
$2I^- - 2e^- \longrightarrow I_2^o$

$\frac{1 mol \ Ni}{2F} = \frac{x}{0'08 F}$

mol Ni = mol I_2 = $\frac{0'08}{2}$ = 0'04 mol

Ni depositado = $0'04 \cdot 58,64 = \boxed{2,35 g}$
I_2 formado = $0'04 \cdot 2 \cdot 126,9 = \boxed{10,16 g}$

NiI_2 inicio $M = \frac{n}{V}$; $n = M \cdot V = 0'1 \cdot 0'5 = 0'05$ mol NiI_2 iniciales

Se pierden 0'04 mol → Final mol $NiI_2 = 0'05 - 0'04 = 0'01$

$M_{final} = \frac{0'01}{0'5} = \boxed{0'02 M}$

Veamos cuanto se gasta la pila: Cr^{2+} en inicio = $M \cdot L = 0'3 \cdot 0'1 = 0'03$ mol

$\frac{mol \ Cr^{2+}}{0'08 F} = \frac{1}{2F}$, mol Cr^{2+} aumentados = 0'04 mol

$[Cr^{2+}] = \frac{0'04 + 0'03}{0'1} = 0'7 M$

Cu^{2+} en inicio = $ML = 0'5 \cdot 0'1 = 0'05$ mol

mol Cu^{2+} gastados = 0'04 , $[Cu^{2+}] = \frac{0'05 - 0'04}{0'1} = 0'1 M$

$$E = 1{,}24 - \frac{0'059}{2}\log\frac{[Cr^{2+}]}{[Cu^{2+}]} = 1{,}24 - \frac{0'059}{2}\log\frac{0'7}{0'1} = \boxed{1{,}215\ V}$$

PROBLEMAS PROPUESTOS

(1) Rendimiento 40% de pila $\begin{cases} \text{Consume } H_2 \text{ y } O_2 \longrightarrow H_2(l),\ T = -255\,°C \\ \text{Produce } H_2O \qquad\qquad\qquad O_2 \text{ de aire comprimido} \end{cases}$

Se pide – capacidad del depósito de H_2 para $I = 100\,A$ $t = 30$ días
– volumen de aire comprimido si se toma a 1 atm y 25 °C

Aire 21% O_2 ; $1F = 96500\,C$

$\rho_{H_2(liq)} = 67\,g/L$ a $-255\,°C$

Global: $2H_2 + O_2 \longrightarrow 2H_2O$

Semireac $\begin{cases} (H_2 - 2e^- \longrightarrow 2H^+)\cdot x2 \\ O_2 + 4e^- \longrightarrow 2O^{-2} \end{cases}$

$$Q = I\cdot t = 100\cdot 30\cdot 24\cdot 60\cdot 60 = 2{,}592\cdot 10^8\,C = 2{,}686\cdot 10^3\,F$$

$$\frac{4F}{1\,mol\,O_2} = \frac{2{,}686\cdot 10^3}{mol\,O_2}$$, mol O_2 consumidos (100%) $= 6{,}715\cdot 10^2$ mol O_2

mol H_2 consumidos (100%) $= 1{,}343\cdot 10^3$ mol H_2

$$\frac{4F}{2\,mol\,H_2} = \frac{2{,}686\cdot 10^3}{mol\,H_2}$$

$X_{O_2} = 1{,}679\cdot 10^3$ mol O_2

Con rendimiento 40% $\longrightarrow \frac{100\text{ gastado}}{40\text{ aprox}} = \frac{X}{6{,}715\cdot 10^2}$; $X_{H_2} = 3{,}358\cdot 10^3$ mol H_2

Vol H_2 → $m(g) = n\cdot mm = 3{,}358\cdot 10^3\cdot 2 = 6{,}7\cdot 10^3\,g$

$$\rho = \frac{m}{V},\quad V = \frac{m}{\rho} = \frac{6{,}7\cdot 10^3\,g}{67\,g/L} = \boxed{100\,L \text{ dep. } H_2}$$

Vol O_2 → $PV = nRT$; $V = \frac{1{,}679\cdot 10^3\cdot 0'082\cdot 298}{1} = 4{,}1\cdot 10^4\,L$

$$\frac{21\,L\,O_2}{100\,L\text{ aire}} = \frac{4{,}1\cdot 10^4}{x},\quad x = \boxed{1{,}95\cdot 10^5\,L\text{ aire}}$$

(2) Dos disoluciones $\begin{cases} Ce^{4+}/Ce^{3+} \longrightarrow E^o = 1{,}45 \\ Fe^{3+}/Fe^{2+} \longrightarrow E^o = 0'75 \end{cases}$

a) Reacción y K

$$\begin{array}{lll} Ce^{4+} + 1e^- \longrightarrow Ce^{3+} & E^o = 1{,}45 & \\ Fe^{2+} - 1e \longrightarrow Fe^{3+} & E^o = -0'75 & \end{array} \Big\} \begin{array}{l} E_{pila}^o = 0'7 \\ n = 1 \end{array}$$

Reacción $\boxed{Ce^{4+} + Fe^{2+} \longrightarrow Ce^{3+} + Fe^{3+}}$

En eq $\begin{cases} Q = K \\ \Delta E = 0 \end{cases}$ $\quad \Delta E = \Delta E^o - \frac{0'059}{n} \log Q$

$$0 = 0'7 - \frac{0'059}{1} \log K \longrightarrow \log K = \frac{-0'7}{-0'059}, \quad K = 10^{0'7/0'059}$$

$$\boxed{K = 7{,}32 \cdot 10^{11}}$$

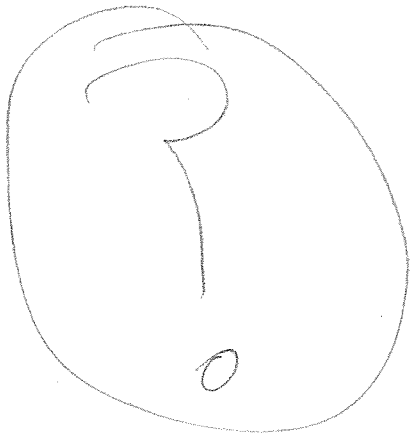
b) Ambas soluciones 1M. $[Fe^{2+}]$ en eq.

$$\begin{array}{lllll} EQ & Ce^{4+} & Fe^{2+} \longrightarrow & Ce^{3+} & + Fe^{3+} \\ & 1-x & 1-x & 1+x & 1+x \end{array}$$

$$K = \frac{(1+x)^2}{(1-x)^2} = 7{,}32 \cdot 10^{11} \Longrightarrow$$ La reac. está desplazada a la derecha

$$[Ce^{3+}] = [Fe^{3+}] \cong 2$$

$$[Ce^{4+}] = [Fe^{2+}] = \sqrt{\frac{4}{7{,}32 \cdot 10^{11}}} =$$



③ Calcula tiempo para depositar 2g Cd de disolución $CdSO_4$ con $I = 0{,}25$ A. Vol O_2 liberado

O → 16
Cd → 112,4

$$Cd^{2+} + 2e^- \rightarrow Cd_{(s)}$$
$$SO_4^{2-} - 2e^- \rightarrow 2O_2 + S$$

$$\frac{1 \text{ mol } Cd}{2F} = \frac{\frac{2}{112{,}4}}{x} \therefore x = 3{,}56 \cdot 10^{-2} F \text{ necesarios} = 3434{,}16 \text{ C}$$

$$I = \frac{Q}{t}, \quad t = \frac{Q}{I} = \frac{3434{,}16}{0{,}25} = 13737 \text{ s} = 3{,}82 \text{ h}$$

$$\boxed{t = 13737 \text{ s} = 3{,}82 \text{ h}}$$

$$\frac{2 \text{ mol } O_2}{2F} = \frac{x}{3{,}56 \cdot 10^{-2}} \therefore x = 3{,}56 \cdot 10^{-2} \text{ mol } O_2$$

En C.N 1 mol = 22,4 L

$$\boxed{V = 0'2 \text{ L}}$$

⑤ Reacción de clorato a cloruro y a perclorato

$E^\circ_{clorato/cloruro} = 1{,}45$ V
$E^\circ_{perclor/clorato} = 0{,}17$ V

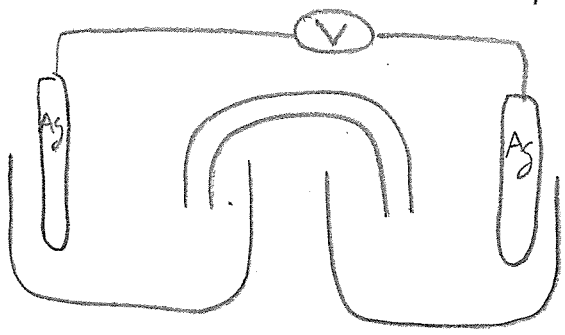
$$ClO_3^- + 6H^+ + 6e^- \longrightarrow Cl^- + 3H_2O \qquad E^\circ = 1{,}45 \text{ V}$$
$$\left(ClO_3^- + H_2O - 2e^- \longrightarrow ClO_4^- + 2H^+\right) \times 3 \qquad E^\circ = -0'17 \text{ V}$$

$$\boxed{4ClO_3^- \longrightarrow Cl^- + 3ClO_4^-} \qquad \Delta E^\circ = 1{,}45 - 0'17 = +1{,}28 > 0$$

espontánea

(12) Hay que medir $K_{ps}\ AgI = [Ag^+][I^-]$

Pila con electrodos de plata $\begin{cases} Ag^+ + 1e^- \rightarrow Ag^0 & \text{Red. - cátodo} \\ Ag^0 - 1e^- \rightarrow Ag^+ & \text{Ox - ánodo} \end{cases}$



Cubeta 1 - Ag conc.
$\begin{cases} V = 200\,mL \\ n_{AgNO_3} = \frac{3,398}{170} = 2\cdot10^{-2}\ \text{mol en} \\ [AgNO_3] = \frac{2\cdot10^{-2}}{0'2} = 0'1\,M \\ \Downarrow \\ [Ag^+] = 0'1\,M \end{cases}$

$E = E^0 - \frac{0'059}{n}\log Q$

En pil. concentración y $n=1$

$E = 0 - \frac{0'059}{1}\log \frac{Ag_{dil}}{Ag_{conc}}$ ← en ánodo, en cátodo

Dato: $E = 0'415\,V$

Peso mol $AgNO_3 = 170$

Cubeta 2 - Ag diluido -
$\begin{cases} V = 335\,mL \\ 15\,mL\ KI\ 0,1\,M \} 1,5\cdot10^{-3}\ \text{mol}\ I^- \\ 10\,mL\ AgNO_3\ 0'1\,M \} 10^{-3}\ \text{mol}\ Ag^+ \end{cases}$ → 10^{-3} mol AgI
Restan $5\cdot10^{-4}$ mol I en 335 mL
$\Downarrow$
$[I^-] = \frac{5\cdot10^{-4}}{335\cdot10^{-3}} = 1,5\cdot10^{-3}\,M$

Por Nerst

$0'415 = -0'059\log\frac{(Ag^+)_{dil}}{[Ag^+]_{conc.}} = -0'059\log\frac{(Ag^+)_2}{0'1}$

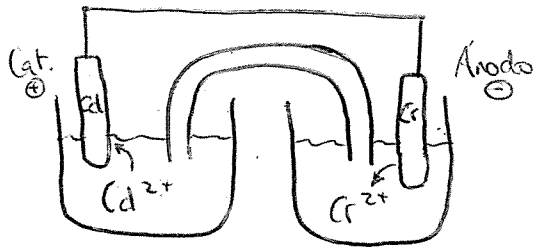
$\log[Ag^+]_2 - \log 0'1 = \frac{0'415}{-0'059} = -7,03$, $\log(Ag^+)_2 = -7,03 - 1 = -8,03$

$[Ag^+]_2 = 10^{-8,03} = 9,25\cdot10^{-9}$

$K_{ps} = [Ag^+][I^-] = 9,25\cdot10^{-9}\cdot(9,25\cdot10^{-9} + 1,5\cdot10^{-3}) = \boxed{1,38\cdot10^{-11}}$

26

a)



$Cd^{2+} + 2e^- \rightarrow Cd^0$ // $Cr^0 - 2e^- \rightarrow Cr^{2+}$

Reducción $E^\circ = -0'4$ — Oxidación $E^\circ = 0'9 \longrightarrow \Delta E^\circ_{pila} = 0'5$

b) Notación pila

$Cr / Cr^{2+}(0,1M) // Cd^{2+}(0,1M) / Cd^0$

Reac. global ≡ $Cd^{2+} + Cr^0 \rightarrow Cd^0 + Cr^{2+}$

c) K_{eq} y ΔG_{pila}

$E = E^\circ - \frac{0'059}{n} \log Q$; $n = 2$

$K_{eq} \Rightarrow \Delta E = 0$, $Q = K$

$0 = 0'5 - \frac{0'059}{2} \log K$; $\lg K = \frac{2 \cdot 0'5}{0'059}$; $\boxed{K = 8{,}895 \cdot 10^{16}}$

$\Delta E_{pila} = 0'5 - \frac{0'059}{2} \log \frac{[Cr^{2+}]}{[Cd^{2+}]} = 0'5 - \frac{0'059}{2} \log \frac{0'1}{0'1} = 0'5\,V$

$\Delta G = -nFE = -2 \cdot 96487 \cdot 0'5 = \boxed{-96487\ J/mol}$

d) Potencial pila y gramos en cátodo cuando pasan 290C

2F se consumen $\begin{cases} 1 mol\ de\ Cd^{2+} \\ 1 mol\ de\ Cr^0 \end{cases}$ aparecen $\begin{cases} 1 mol\ Cr^{2+} \\ 1 mol\ Cd^0\ (en\ cátodo) \end{cases}$

$\frac{2F}{1 mol\ Cd^0} = \frac{\frac{290}{96487} F}{x}$; $x = 1{,}5 \cdot 10^{-3}$ mol de Cd^0 aparecen. $\Rightarrow$

$\Rightarrow 1{,}5 \cdot 10^{-3}$ mol de Cd^{2+} se consumen

En inicio

$n_{Cd^{2+}} = M \cdot V = 0'1 \cdot 0'1 = 10^{-2}$ mol

$n_{Cr^{2+}} = M \cdot V = 0'1 \cdot 0'1 = 10^{-2}$ mol

Tras 290C

$\Rightarrow 10^{-2} - 1{,}5 \cdot 10^{-3} = 8{,}497 \cdot 10^{-3}$ mol

$\Rightarrow 10^{-2} + 1{,}5 \cdot 10^{-3} = 1{,}15 \cdot 10^{-2}$ mol

Volumen $\begin{cases} 100\ mL\ Cd^{2+} \longrightarrow [Cd^{2+}] = \frac{8{,}497 \cdot 10^{-3}}{0'1} = 8{,}497 \cdot 10^{-2} \\ 100\ mL\ Cr^{2+} \longrightarrow [Cr^{2+}] = \frac{1{,}15 \cdot 10^{-2}}{0'1} = 1{,}15 \cdot 10^{-1} \end{cases}$

$E = 0'5 - \frac{0'059}{2} \log \frac{1{,}15 \cdot 10^{-1}}{8{,}497 \cdot 10^{-2}} = \boxed{0'496\ V}$

Cd depositado $\Rightarrow 1{,}5 \cdot 10^{-3}$ mol $\rightarrow$ $m_g = 1{,}5 \cdot 10^{-3} \cdot 112{,}4 = \boxed{0'169\ g}$

25

a) $Zn^0 - 2e^- \longrightarrow Zn^{2+}$ $E^\circ = 0'77\,v$ Oxidación en ánodo

$Ni^{2+} + 2e^- \longrightarrow Ni^0$ $E^\circ = -0'25\,v$ Reducción en cátodo

$[Zn + Ni^{2+} \longrightarrow Zn^{2+} + Ni^0]$

$Zn^0 / Zn^{2+} (2{,}0M) // Ni^{2+} (0{,}5M) / Ni^0$

b) ΔG pila

$\Delta E = 0'52 - \frac{0'059}{2} \log \frac{2}{0'5} = 0'502\,v$

$\Delta E^\circ_{pila} = 0'77 - 0'25 = 0'52\,v$

$\Delta G = -nF\,\Delta E = -2 \cdot 96487 \cdot 0'502 = \boxed{-96{,}92\ KJ/mol}$

c) ΔE pila después de $I = 12{,}865\,A$ y $t = 10\,min$

$Q = I \cdot t = 12{,}865 \cdot 10 \cdot 60 = 7{,}719 \cdot 10^3\,C = 8 \cdot 10^{-2}\,F$

$\frac{2F}{1\,mol\ Ni^0 \text{ en cátodo aparece}} = \frac{8 \cdot 10^{-2}}{x}$

$4 \cdot 10^{-2}$ mol Ni^0 y Zn^{2+} se generan

$4 \cdot 10^{-2}$ mol Zn y Ni^{2+} se consumen.

Zn^{2+} en inicio: $\begin{cases} 2{,}0\ M \\ 0'1\ L \end{cases} \longrightarrow n = M \cdot V = 2 \cdot 0'1 = 0'2$ mol Zn^{2+}

Ni^{2+} en inicio $\begin{cases} 0'5\ M \\ 0'1\ L \end{cases} \longrightarrow n = M \cdot V = 0'5 \cdot 0'1 = 5 \cdot 10^{-2}$ mol Ni^{2+}

A los 10 minutos

$Zn^{2+} = 0'2 + 4 \cdot 10^{-2} = 0{,}24$ mol $Zn^{2+} \longrightarrow [Zn^{2+}] = \frac{n}{V} = \frac{0{,}24}{0'1} = 2{,}4$

$Ni^{2+} = 5 \cdot 10^{-2} - 4 \cdot 10^{-2} = 10^{-2}$ mol $Ni^{2+} \longrightarrow [Ni^{2+}] = \frac{n}{V} = \frac{10^{-2}}{0'1} = 0'1$

$\Delta E = \Delta E^\circ - \frac{0'059}{n} \log Q = 0'52 - \frac{0'059}{2} \log \frac{2{,}4}{0'1} = \boxed{0'48\,v}$

d) Electrolisis $NaCl \rightleftharpoons Na + \frac{1}{2} Cl_2$

$Na^+ + 1e^- \longrightarrow Na^0$ $E^\circ = -2{,}71\,v$

$Cl^- - 1e^- \longrightarrow \frac{1}{2} Cl_2$ $E^\circ = -1{,}36$

$\Delta E^\circ = -4{,}07\,v$

Necesitamos aportar $4{,}07\,v$ y cada pila aporta $0'502\,v$

$\frac{4{,}07}{0'502} = 8{,}10$ pilas $\Longrightarrow \boxed{9 \text{ pilas}}$

e) Calcular $K_{ps}\ NiCO_3 = [Ni^{2+}][CO_3^{-}]$ $\quad E = 0{,}41\,V$

En ánodo = [2]

$$E = E^{\circ} - \frac{0'059}{2}\log\frac{[\text{en ánodo}]}{[\text{en cátodo}]}$$

$$0'41 = 0'52 - \frac{0'059}{2}\log\frac{2}{x}\ ;\ \frac{(0'41-0'52)2}{-0'059} = \log 2 - \log x$$

$$3{,}72 = \log 2 - \log x\ ;\ -\log x = 3{,}43\ ;\ x = 10^{-3{,}43} = \underbrace{3{,}73\cdot10^{-4}}_{[Ni^{2+}]}$$

$$K_{ps} = (3{,}73\cdot10^{-4})^2 = \boxed{1{,}39\cdot10^{-7}}$$

24

$Fe^{3+} + 1e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$ $\quad E^{\circ} = 0{,}77$

a) $Ag^{+1} + 1e^- \rightleftharpoons Ag$ $\quad E^{\circ} = 0{,}8$

En equil
$E = 0$
$Q = K$
$E^{\circ} = 0'77 - 0'8 = -0'03$

Sistema: $Fe^{3+} + Ag \rightleftharpoons Fe^{2+} + Ag^{+1}$

$$0 = -0'03 - \frac{0'059}{1}\log K\ ;\ \log K = \frac{0'03}{-0'059}\ ;\ K = 10^{\frac{-0'03}{0'059}} = \boxed{0{,}31}$$

b)

$Fe^{3+} + Ag \rightleftharpoons Fe^{2+} + Ag^{+1}$

$0'1 - x$ $\quad x \quad x$ $\quad K_c = \frac{x^2}{0'1-x} = 0'31$

Solución Fe_2S_3 0'05 M

Si suponemos 1L / 0'05 mol · 2 Fe^{3+} = 0'1 → $[Fe^{3+}] = 0'1\,M$
\ 0'05 mol · 3 S^{2-}

$\rightarrow x^2 + 0'31x - 3{,}1\cdot10^{-2} = 0$

$x = 7{,}96\cdot10^{-2}$

$[Fe^{3+}] = 0'1 - 7{,}96\cdot10^{-2} = \underline{2{,}04\cdot10^{-2}}\,M$

$[Fe^{2+}] = \underline{7{,}96\cdot10^{-2}}\,M$

$[Ag^{+}] = \underline{7{,}96\cdot10^{-2}}\,M$

(23) 0'05 F

Semireacciones
$$\begin{cases} Sn^{2+} - 2e^- \longrightarrow Sn^{4+} \\ (Fe^{3+} + 1e^- \longrightarrow Fe^{2+}) \times 2 \end{cases}$$

Disoluciones
$V = 1L;\ M = 0'1\ [Fe^{3+}]$
$V = 1L;\ M = 0'2\ [Sn^{2+}]$

$$Sn^{2+} + 2Fe^{3+} \longrightarrow Sn^{4+} + 2Fe^{2+}$$

a)
$$\frac{2F}{\underset{\text{se consume}}{1 \text{ mol } Sn^{2+}}} = \frac{0'05}{x};$$
$$\begin{cases} 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol } Sn^{2+} \text{ se consumen} \\ 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol } Sn^{4+} \text{ aparecen} \\ 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol } Fe^{3+} \text{ se consumen} \\ 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol } Fe^{2+} \text{ aparecen} \end{cases}$$

En inicio

$[Fe^{3+}] = 0'1\ M \longrightarrow n_i = M \cdot V = 0'1 \cdot 1 = 0'1$ mol

$[Sn^{2+}] = 0'2 \longrightarrow n_i = M \cdot V = 0'2 \cdot 1 = 0'2$ mol

Tras la reacción
$$\begin{cases} Fe^{3+} = 0'1 - 5 \cdot 10^{-2} = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \\ Fe^{2+} = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \end{cases} \Big\} V = 1L \longrightarrow \begin{matrix} [Fe^{3+}] = 5 \cdot 10^{-2} M \\ [Fe^{2+}] = 5 \cdot 10^{-2} M \end{matrix}$$
$$\begin{cases} Sn^{2+} = 0'2 - 2,5 \cdot 10^{-2} = 0'175 \text{ mol} \\ Sn^{4+} = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \end{cases} \Big\} V = 1L \longrightarrow \begin{matrix} [Sn^{2+}] = 0'175 M \\ [Sn^{4+}] = 2,5 \cdot 10^{-2} M \end{matrix}$$

b) ΔE en ese instante

$$\Delta E = \Delta E^\circ - \frac{0'059}{n} \log Q = (0'77 - 0'15) - \frac{0'059}{2} \log \frac{2,5 \cdot 10^{-2} \cancel{(5 \cdot 10^{-2})^2}}{\cancel{(5 \cdot 10^{-2})^2}\ 0'175} = 0'64 V$$

$$\boxed{\Delta E = 0'64 V}$$

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) → 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 → $Ni(OH)_2$ (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: $MgCl_2$→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) ($5,0 \cdot 10^{-3}$ 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)
ΔH°_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 $_{(s)}$ | Cr^{2+} ($5,5 \cdot 10^{-3}$M), Cr^{3+} ($2,5 \cdot 10^{-3}$M) | | Sn^{4+} ($1,0 \cdot 10^{-2}$M), Sn^{2+} ($5,0 \cdot 10^{-3}$M) | 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; ΔG° = -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:

$$-d[Fe^{2+}]/dt = k \cdot [Fe^{2+}]^2 \cdot P_{O_2} \qquad k\ (35°C) = 3{,}7 \cdot 10^{-3}\ L \cdot atm^{-1} \cdot mol^{-1} \cdot h^{-1}$$

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:

$$SO_4Pb\,(s) + 2e \rightarrow Pb(s) + SO_4^{2-}\,(ac) + \quad E^\circ = -0{,}356\ V$$

$$PbO_2(s) + SO_4^{2-}\,(ac) + 4H^+(ac) + 2e \rightarrow SO_4Pb(s) + 2\,H_2O(l) \quad E^\circ = 1{,}685\ V$$

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: $E^\circ_{MnO_4^-/Mn^{2+}} = 1{,}51$ 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: $E^\circ[Sn^{2+}/Sn(s)] = -0{,}138$ v; $E^\circ[Pb^{2+}/Pb(s)] = -0{,}128$ 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; $K_{ps}(PbCl_2) = 2\cdot10^{-5}$; $K_a(HAc) = 1{,}8\cdot10^{-5}$; $E^\circ(Pb^{2+}/Pb(s)) = -0{,}126$ 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: $K_{ps}(PbSO_4) = 1{,}7\times10^{-8}$, 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: $\varepsilon^\circ(Sn^{4+}/Sn^{2+}) = 0{,}15$ V; $\varepsilon^\circ(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0{,}77$ V
(Jun 2009)

Problema 9.24: El potencial normal del sistema $Fe^{+3} + 1e \leftrightarrows Fe^{+2}$ vale 0,77 V y el del sistema $Ag^{+1} + 1e \leftrightarrows Ag$ vale 0,80V. Calcular:

a) La constante de equilibrio del sistema $Fe^{+3} + Ag \leftrightarrows Fe^{+2} + Ag^{+1}$.
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 $NaCl \leftrightarrows Na + \frac{1}{2} Cl_2$. 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;
$E^o (Cd^{2+}/Cd^o) = -0,40$ V; $E^o (Cr^{2+}/Cr^o) = -0,90$ 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 = 9,6·1018
$\Delta G^* = -108$ 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,

$$E_{pila} = 0{,}53V = E_+ - E_- = E_{Ag+/Ag} - E^0_{Ni2+/Ni}$$

$$E_{Ag+/Ag} = 0{,}53 - 0{,}25 = 0{,}28V$$

$Ag^+ + 1e \rightarrow Ag$

$E_{Ag+/Ag} = 0{,}28V = E^0_{Ag+/Ag} - 0{,}0592 \log (1 / [Ag^+]) \rightarrow$ **$[Ag^+] = 1{,}6\ 10^{-9}$ M**

$K_{PS} = [Ag^+]\ [Cl^-] = 1{,}6\ 10^{-9} \cdot 0{,}1 = 1{,}6\ 10^{-10}$

Problema 9.4:

a) $Na^+ + e^- \rightarrow Na$ $\quad E^0\ Na^+/Na = -2{,}71$
$Cl^- - e^- \rightarrow ½\ Cl_2$ $\quad -E^0\ Cl_2/Cl^- = -1{,}36$

$Na^+ + Cl^- \rightarrow Na + ½\ Cl_2$ $\quad E^0_{cel} = -2{,}71 - 1{,}36 = -4{,}07$ V

b) $2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$ $\quad E^0\ H_2O/H_2 = -0{,}828$
$2Cl^- - 2e^- \rightarrow Cl_2$ $\quad -E^0\ Cl_2/Cl^- = -1{,}36$

$2H_2O + 2Cl^- \rightarrow H_2 + 2OH^- + Cl_2$

$E_{cel} = E^0_{cel} - (0{,}0592/2) \log (P_{Cl_2} P_{H_2} [OH^-]^2 / [Cl^-]^2) = -0{,}828 - 1{,}36 - 0{,}0592 \log ([10^{-7}]^2 / 3^2) = -1{,}747$ V.

El apartado b) puede resolverse también a partir de la semirreacción H^+ / H_2:

$H^+ + e^- \rightarrow ½\ H_2$ $\quad E^0\ H^+/H_2 = 0$
$Cl^- - e^- \rightarrow ½\ Cl_2$ $\quad -E^0\ Cl_2/Cl^- = -1{,}36$

$H^+ + Cl^- \rightarrow ½\ H_2 + ½\ Cl_2$

$E_{cel} = E^0_{cel} - 0{,}0592 \log (1 / [Cl^-]\ [H^+]) = 0 - 1{,}36 - 0{,}0592 \log (1 / [10^{-7}]^2 \cdot 3^2) = -1{,}745$ 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:

$$\frac{0{,}10C \cdot s^{-1} \cdot 12 \cdot 3600s}{96500C \cdot eq^{-1}} \cdot \frac{24{,}3}{2} g \cdot eq^{-1} = 0{,}54g$$

d) La concentración de OH^- en los dos semi-sistemas es la misma, con lo que se llega a:
$E_{pila} = E_{pila}^0 - (0{,}059 / 2) \cdot \log Q = E_{pila}^0 - (0{,}059 / 2) \cdot \log ([OH^-]^2 / [OH^-]^2) = E_{pila}^0$ = **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
$\Delta G = \Delta G^0 + RTLnQ$; $\quad Q = 0{,}04 \cdot (5 \cdot 10^{-3})^2 / 1 = 1{,}0 \cdot 10^{-6}$
$\Delta G = -4{,}097 \cdot 10^5 + 8{,}3 \cdot 298 \cdot Ln\ 1{,}0 \cdot 10^{-6} = -4{,}438 \cdot 10^5$ 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 · 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 · 0,435 · 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:

$$38250C \cdot \frac{1mol(H^+)}{96500C} = 0{,}396 \text{ moles de } H^+ \text{ generados}$$

$$M = \frac{0{,}396}{0{,}435} = 0{,}911M \rightarrow pH = -\log(0{,}911) = 0{,}04$$

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: $\mathbf{2\,Cr^{2+} + Sn^{4+} \rightarrow 2\,Cr^{3+} + Sn^{2+}}$

b) Dado que $\Delta G^\circ = -R \cdot T \cdot \ln K$, se obtiene:

$-108 \cdot 10^3 = -8{,}31 \cdot 298 \cdot \ln K$, de donde **K = $9 \cdot 10^{18}$**

c) Se sabe que $\Delta G = \Delta G^\circ + R \cdot T \cdot \ln Q$

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 $\Delta G^\circ = -n \cdot F \cdot E^\circ_{pila}$ y luego se aplica la ecuación de Nernst ($E_{pila} = E^\circ_{pila} - (0{,}059/2) \cdot \log Q$). 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 = $\Delta G^\circ + R \cdot T \cdot \ln Q = -108 \cdot 10^3 + 8{,}31 \cdot 298 \cdot \ln 225$ = -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:

$$HAc \rightleftharpoons H^+ + Ac^-$$

$$1{,}8 \cdot 10^{-5} = \frac{x^2}{C_0 - x} = \frac{x^2}{0{,}1} \qquad x^2 = [H^+] = 1{,}34 \cdot 10^{-3}M$$

$$H_2 - 2e^- \longrightarrow 2H^+ \quad E^\circ = 0$$

$$2H^+ - 2e^- \longrightarrow H_2 \quad E^\circ = 0$$

$$2H^+_{1M} \longrightarrow 2H^+_{1{,}34 \cdot 10^{-3}}$$

$\Delta E = 0 - 0{,}059/2 \log(1{,}34 \cdot 10^{-3})^2$ = **0,17 v**

b) Se neutraliza parte del ácido por lo que hay que volver a calcular la $[H^+]$

	HAc + KOH	⇌	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**

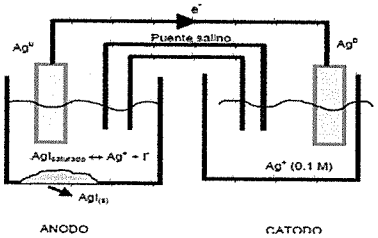
Problema 9.10:

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) $1/[Fe^{2+}] = 1/[Fe^{2+}]_o + k \cdot P_{O_2} \cdot t \Rightarrow t_{1/2} = 1/(k \cdot P_{O_2})$

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

$E = E^o - 0{,}059 \log ([Fe^{2+}]/[Fe^{3+}]) = 0{,}771 - 0{,}059 \log (0{,}095/0{,}005) =$ **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^o pila= -0,125-(-0,44) = 0,315 V, **K= 4,76 x 10^{10}.**

$E = 0{,}315 - (0{,}059 / 2) \cdot \log (0{,}1 / 0{,}1) = 0{,}315$ V $\Delta G = -2 \cdot 96487 \cdot 0{,}315 =$ **-60,78 kJ · 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, $[Pb^{2+}]_{final} = 0{,}081$M

$E = 0{,}315 - (0{,}059 / 2) \cdot \log (0{,}119 / 0{,}081) =$ **0,310 V**

e) $0{,}23 = 0{,}315 - (0{,}059 / 2) \cdot \log (0{,}10 / [X])$

$[X] = [Pb^{2+}] = 1{,}3 \cdot 10^{-4}$ M

$K_s = [1{,}3 \cdot 10^{-4}]^2 =$ **$1{,}7 \cdot 10^{-8}$**

Problema 9.14:

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

$E (Cu^{2+}/Cu) = E^o (Cu^{2+}/Cu) - (0{,}059 / n) \log (1 / [Cu^{2+}])$

$E (Cu^{2+}/Cu) = 0{,}337 - (0{,}059 / 2) \log (1 / 0{,}1) = 0{,}307$ V

$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$

$E (H^+/H_2) = E^o (H^+/H_2) - (0{,}059 / 2) \log (P_{H_2} / [H^+]^2)$

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) $E^o_{pila} = (0{,}059 / 2) \log K$; $0{,}337 = (0{,}059 / 2) \log K$; $K = 2{,}6 \cdot 10^{11}$

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) $Pv_{H2O} = 20{,}2 / 760 = 0{,}0266$atm;

$P_{O2} = P - P_{VH2O} = 1 - 0{,}0266 = 0{,}9734$
$V = nRT/P = 7{,}713 \cdot 10^{-4} \cdot 0{,}082 \cdot 295{,}45 / 0{,}9734 = 0{,}01919 = 19{,}19$ 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
$K = 10^{nE^0/0{,}059} = 10^{2 \cdot 1{,}24/0{,}059} = 1{,}08 \cdot 10^{42}$
$E_{pila} = [0{,}34 - (-0{,}90)] - (0{,}059/2) \log ([Cr^{2+}]/[Cu^{2+}]) = 1{,}24 - (0{,}059/2) \log ([0{,}3]/[0{,}5]) = 1{,}246$ V
$\Delta G = -nFE = -2 \cdot 96487 \cdot 1{,}246 = -240{,}45$ kJ/mol

c) $6{,}44$ A $\cdot$ 1200 s = 7728 C 7728 / 96487 = 0,080 mol e^-
(1 mol Cu^{2+}/ 2mol e^-) $\cdot$ 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 $\cdot$ 0,10 L = 0,050 moles Cu^{2+} ; 0,30 M $\cdot$ 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^-) $\cdot$ 0,080 mol e^- $\cdot$ 58,6 g/mol = 2,347 g
I_2 formado: (1 mol I_2 / 2 moles e^-) $\cdot$ 0,080 mol e^- $\cdot$ 2 $\cdot$ 126,9 g/mol = 10,152 g.
Concentración Final = (moles iniciales Ni^{2+} – moles Ni^0 depositado) / V = (0,50 L $\cdot$ 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) 6·2,041 = 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) $\Delta G = -W_{elect} = -nF.\ \Delta E = -2 \cdot 96500 \cdot 2{,}041 = -393913$ J = -393,913 kJ

f) ΔG = -393,913 kJ
$\ln K_{equi} = -(\Delta G/RT) = -(-393913/8{,}31 \cdot 298) = 159{,}06 \rightarrow K_{equi} = 1{,}19 \cdot 10^{69}$

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: $H_2 \rightarrow 2\,H^+ + 2e$
Proceso catódico: $MnO_4^- + 8\,H^+ + 5e \rightarrow Mn^{2+} + 4\,H_2O$

$E_{pila} = E_{cátodo} - E_{ánodo} = 1{,}35$ 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) $Sn^{2+} + 2\,e^- \rightarrow Sn(s)$ → $E = -0{,}138 - \frac{0{,}059}{2}\log\frac{1}{0{,}005} = -0{,}206$ v

$Pb^{2+} + 2\,e^- \rightarrow Pb(s)$ → $E = -0{,}126 - \frac{0{,}059}{2}\log\frac{1}{2{,}000} = -0{,}119$ v. El plomo será el cátodo

ÁNODO	**Sn(s)**	**→**	**Sn^{2+} + 2 e**
CÁTODO	**Pb^{2+} + 2 e^-**	**→**	**Pb(s)**
	Sn(s) + Pb^{2+}	**→**	**Sn^{2+} + Pb(s)**

b) **ΔE^o = 0,01 v**

$\Delta E = 0{,}01 - \frac{0{,}059}{2}\log\frac{0{,}005}{2{,}000} = \mathbf{0{,}087}$ **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+}	+ $2Cl^-$	⇆ $PbCl_2$ (s) →
$[\ ]_{inicial}$ (M)	0,2	0,1	
$[\ ]_{final}$ (M)	0,15	0	0,05

$[Pb^{2+}][Cl^-]^2 = 0{,}2 \cdot 0{,}1^2 = 2 \cdot 10^{-3} > K_{ps} = 2 \cdot 10^{-5}$

	$PbCl_2$ (s)	⇆	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

$2H^+ + 2e \leftrightarrows H_2(g)$

$E = 0 - (0{,}059/2)\log(2/(4{,}2\cdot10^{-4})^2) = -0{,}21$ V

Ánodo: $H_2(g) \leftrightarrows 2H^+ + 2e$

Cátodo: $Pb^{2+} + 2e \leftrightarrows Pb$

Pila: $H_2(g) + Pb^{2+} \leftrightarrows 2H^+ + Pb$ → $E_{pila} = -0{,}149 - (-0{,}21) = 0{,}061$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: $Pb^{+2} + 2e$ → Pb

Ánodo: Cr → $Cr^{+2} + 2e$

R. global $Pb^{+2} + Cr$ → $Pb + Cr^{+2}$

$Cr \,|\, Cr^{+2} = 0{,}01M \,||\, Pb^{+2} = 1{,}3\cdot10^{-4} \,|\, Pb$

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 $(SO_4^{2-}) = 0{,}1M$

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 · (10^{-2} Moles/1000 mL) $=10^{-3}$

Moles de Cr^{+2} producidos = (1mol Cr^{+2} / 2 moles de e)·(1 mol de e /96485 C)·1929,7C = 0,01

Moles totales de Cr^{+2} = +0,01+0,001 = 0,011

(Cr^{+2}) final = (0,011/100)·1000 = 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. $K = 10^{(2x0{,}78\,/\,0{,}059)} =$ **$2{,}75\times10^{26}$**

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:

$Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$

$Sn^{2+} \rightarrow Sn^{4+} + 2e^-$

Reacción: $2Fe^{3+} + Sn^{2+} \rightarrow 2Fe^{2+} + Sn^{4+}$

1 Faraday ⇒ 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

$\varepsilon = 0{,}62 - (0{,}059/2)\cdot\log(0{,}052\cdot0{,}025 / 0{,}052\cdot0{,}175) = 0{,}64$ v

Problema 9.24:

a) $\log Kc = n\cdot\Delta E^0_{Pila} / 0{,}0592 = 1\cdot(0{,}77 - 0{,}80) / 0{,}0592 = -0{,}5$ **Kc = 0,31**

b) $[Fe^{+3}]_0 = 2\cdot0{,}05 = 0{,}1$ M

$Fe^{+3} + Ag \leftrightarrows Fe^{+2} + Ag^{+1}$

0,1 –x x x → $0{,}31 = x^2 / (0{,}1 - x)$ → x = 0,08

$[Fe^{+2}] = 0{,}08$ M

$[Fe^{+3}] = 0{,}1 - 0{,}08 = 0{,}02$ M

Problema 9.25:

$Ni^{2+} + 2e^- \rightarrow Ni(s)$ $E = -0{,}25 - 0{,}059/2\ \log(1/0{,}5) = -0{,}259$ V

$Zn^{2+} + 2e^- \rightarrow Zn(s)$ $E = -0{,}77 - 0{,}059/2\ \log(1/2) = -0{,}761$ 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) E_{pila} = -0,259 - (-0,761) = **0,502 V**

b) ΔG_{pila} = -(2 mol e/mol) · (96487 C/mol e) · (0,502·10^{-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
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] = $[Ni^{2+}]$ = 3,7·10^{-4} M → $K_{P.S.}$ = (3,7·10^{-4})^2 = **1,4 · 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^{o}_{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

$$[Cd^{2+}]_{final} = \frac{(0,1\,mol/l \cdot 0,1\,l) - 0,0015\,mol}{0,1\,l} = 0,085\text{ M}$$

$$[Cr^{2+}]_{final} = \frac{(0,1\,mol/l \cdot 0,1\,l) + 0,0015\,mol}{0,1\,l} = 0,115\text{ M}$$

$$E = 0,5 - \frac{0,059}{2}\log\frac{0,115}{0,085} = 0,496\text{ V}$$

Respuestas a las cuestiones

Cuestión 1:

a) Redox: Cu(s)(rojo) + 2 NO_3^- (ac)(incoloro) + 4 H^+ → Cu^{2+} (ac)(azul) + 2 NO_2 (g)(naranja) + 2 H_2O (ac)
b) Redox (electrólisis): H_2O (ac) → 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

PROCESOS DE SEPARACIÓN

1 OSMOSIS

Proceso espontáneo de movimiento de disolvente a través de una membrana semipermeable desde una disolución diluida a otra más concentrada.

Se define presión osmótica como

$\Pi = MRT$ para dis. diluidas de no electrolitos

Se introduce el factor Van't Hoff en los electrolitos fuertes → i = nº iones en los que se disocia la molécula

$$\boxed{\Pi = iMRT}$$

Si calculamos presión osmótica entre dos disoluciones sustituimos M por Δconcentración

- **Ejemplo 1:**

Cálculo de Π a partir de la concentración de una dis. de un electrolito.

Datos $\begin{cases} [NaCl] = 35000\ mg\ L^{-1} \\ T = 15°C \end{cases}$

$NaCl \rightarrow Na^+ + Cl^- \Longrightarrow i = 2$

$M = \frac{n}{V} = \frac{\frac{35}{35,5+23}}{1} = 0'6$

$\Pi = iMRT = 2 \cdot 0'6 \cdot 0'082 \cdot (15+273) = \boxed{28,3\ atm}$

- **Ejemplo 2:**

Cálculo de la concentración de un no electrolito a partir de su Π.

Datos $\begin{cases} \Pi = \Pi_{agua\ marina} \Longrightarrow \text{Tablas } \Pi_{mar} = 23,14 \text{ a } 25°C \\ (NH_2)_2CO \quad \text{No electrolito} \Longrightarrow i = 1 \end{cases}$

$\Pi = iMRT, \quad M = \frac{23,14}{1 \cdot 0'082(298)} = \boxed{0'95\ M}$

• **Ejemplo 3**: Empleo de Π para determinar pesos moleculares

Datos $\begin{cases} 30g \text{ hemoglobina} \\ 1L\ H_2O \end{cases}$ $\Pi = 8{,}7$ mmHg, $T = 25°C$ Calcular mm Hglobina

No electrolito $\rightarrow i = 1$

$$\Pi = iMRT \; ; \; M = \frac{8{,}7/760}{0'082 \cdot 298} = 4{,}68 \cdot 10^{-4} M$$

$$M = \frac{n}{L} \; ; \; n = M\,L = 4{,}68 \cdot 10^{-4} \cdot 1 = 4{,}68 \cdot 10^{-4} \text{ mol Hglobina}$$

$$n = \frac{m(g)}{mm} \; , \; mm = \frac{m(g)}{n} = \frac{30}{4{,}68 \cdot 10^{-4}} = \boxed{6{,}4 \cdot 10^{4} g/mol}$$

2 EJERCICIOS PRESIÓN OSMOTICA

(1) Justifique

a) Pepinillo en salmuera se arruga

b) Una pasa se hinche en agua

a) Por osmosis. El pepinillo esta menos concentrado que la salmuera y el agua que éste posee pasa a la salmuera deshidratando el pepinillo.

b) Por osmosis. La pasa está mas concentrada que el agua y deja pasar al agua para diluirse.

(2) Calcular cantidad de glucosa en gramos para disolver en 1L de agua sabiendo que la presión osmotica necesaria es 6,78 atm. T = 36°C

No electrolito $\rightarrow i = 1$

$$\Pi = iMRT \; ; \; M = \frac{\Pi}{iRT} = \frac{6{,}78}{1 \cdot 0'082 \cdot (36+273)} = 0{,}267 M$$

$$M = \frac{n}{V} \; ; \; n = M \cdot V = 0{,}267 \cdot 1 = 0'267 \text{ mol glucosa } C_6H_{12}O_6$$

$$mm = 12 \cdot 6 + 12 + 16 \cdot 6 = 180 \; ; \; n = \frac{m(g)}{mm} \; ; \; m(g) = 0'267 \cdot 180 = 48{,}2$$

$$\boxed{48{,}2g \text{ glucosa}}$$

(3) Se pide Π de una disolución 0,1 M de $CaCl_2$; T = 300K
Suponga disociación del 100%

$$CaCl_2 \longrightarrow Ca^{2+} + 2Cl^- \Longrightarrow i = 3$$

$$\Pi = iMRT = 3 \cdot 0'1 \cdot 0'082 \cdot 300 = \boxed{7,39 \text{ atm}}$$

(4) $\Pi = 8,76$ mm Hg
T = 25°C
Disolución de Tolueno con 2,5 g polímero en 200 mL de disolución

No electrolito $\longrightarrow i = 1$

$$\Pi = iMRT, \quad M = \frac{\Pi}{iRT} = \frac{\frac{8,76}{760}}{1 \cdot 0'082 \cdot 298} = 4,72 \cdot 10^{-4} \text{ molar}$$

$$M = \frac{n}{V}; \quad n = M \cdot V = 4,72 \cdot 10^{-4} \cdot 0'2 = 9,4 \cdot 10^{-5} \text{ mol} = \frac{m(g)}{mm}$$

$$mm = \frac{m(g)}{n} = \frac{2,5}{9,4 \cdot 10^{-5}} = \boxed{26500 \text{ g/mol}}$$

(5) Mezcla
$M_{TOTAL} = 10g$ $\begin{cases} NaCl \ (1) \\ C_{12}H_{22}O_{11} \ (2) \end{cases}$ $V_{disol} = 200 mL$; $\Pi = 11,21$ atm, T = 25°C
Calcule % NaCl en masa

$$\Pi = iM_1RT + iM_2RT; \quad \begin{cases} \Pi = 2\frac{n_1}{0'2} 0'082 \cdot 298 + \frac{n_2}{0'2} 0'082 \cdot 298 \\ n_1 58,5 + n_2 342 = 10g \end{cases}$$

$$MM_{NaCl} = 23 + 35,5 = 58,5$$

$$MM_{sacar} = 12 \cdot 12 + 22 + 11 \cdot 16 = 342$$

$$\Pi = 11,21 = 0'082 \cdot 298 (10n_1 + 5n_2); \quad \begin{cases} \frac{11,21}{0'082 \cdot 298 \cdot 5} = 2n_1 + n_2 \\ n_2 = \frac{10 - 58,5n_1}{342} \end{cases}$$

$$9,17 \cdot 10^{-2} = \frac{684n_1 + 10 - 58,5n_1}{342}$$

$$31,38 - 10 = 625,5n_1 \longrightarrow n_1 = 3,42 \cdot 10^{-2} \text{ mol NaCl}$$

$$n_2 = 2,34 \cdot 10^{-2} \text{ mol } C_{12}H_{22}O_{11}$$

$$mg(NaCl) = 2 \text{ g} \longrightarrow \boxed{20\%}$$

$$mg(sacar) = 8 \text{ g} \longrightarrow 80\%$$

(6) Π de dos disoluciones $\begin{cases} [1] = 0'075\,M \\ [2] = 1,125\,M \end{cases}$ $T = 15°C$

$i = 1$ (no electrolito)

$\Pi = i \Delta c R T = 1 \cdot (1,125 - 0'075)\, 0'082\, (15 + 273) = 24,7968$ atm

$\boxed{P = 24,8 \text{ atm}}$

3 EXTRACCIÓN

Falta