

# Problemas de Química

Cuestiones y ejercicios

José A. López Cancio

# PROBLEMAS DE QUÍMICA

**José Antonio López Cancio**

Catedrático de Ingeniería Química  
ETS de Ingenieros Industriales  
Universidad Las Palmas de Gran Canaria

Con la colaboración de:

**Antonio Vera Castellano**

Titular EU de Ingeniería Química  
ETS de Ingenieros Industriales  
Universidad Las Palmas de Gran Canaria

**PRENTICE HALL**

Madrid • México • Santafé de Bogotá • Buenos Aires • Caracas • Lima • Montevideo • San Juan  
San José • Santiago • São Paulo • White Plains



**PROBLEMAS DE QUÍMICA**

**José Antonio López Cancio**

PEARSON EDUCACION, S. A., Madrid, 2000

ISBN: 84-205-2995-8

Materia: Química. 54

Formato 195 x 270

Páginas: 368

Reg. 8240 c.3

**PROBLEMAS DE QUÍMICA**

**José Antonio López Cancio**

No está permitida la reproducción total o parcial de esta obra ni su tratamiento o transmisión por cualquier medio o método, sin autorización escrita de la Editorial.

**DERECHOS RESERVADOS**

© 2000 PEARSON EDUCACIÓN, S.A.

Núñez de Balboa, 120

28006 MADRID

ISBN: 84-205-2995-8

Depósito legal: M. 26.132-2000

PRENTICE HALL es un sello editorial autorizado de PEARSON EDUCACIÓN, S. A.

Editor: Isabel Capella

Asistente editorial: Ana Isabel García

Editor de producción: José Antonio Clares

Diseño de cubierta: DIGRAF. S. A.

Composición: COPIBOOK. S. L.

Impreso por: Gráficas Cofa

IMPRESO EN ESPAÑA - PRINTED IN SPAIN

*A la memoria de mis padres*

---

---

# CONTENIDO

---

---

<b>PRÓLOGO</b> .....	xi
<b>CAPÍTULO 1. CANTIDADES. MEDIDAS NÚMEROS</b> .....	1
1.1. Cantidad y medida .....	1
1.2. Sistema internacional de unidades .....	1
1.3. Cambio de unidades. Relación unitaria .....	2
1.4. Precisión y exactitud de las medidas .....	3
1.5. Cifras significativas .....	4
1.6. Cifras significativas de un resultado derivado .....	4
1.7. Reglas prácticas a tener en cuenta .....	5
<b>CAPÍTULO 2. ESTEQUIOMETRÍA</b> .....	7
2.1. Masas de los átomos y moléculas .....	7
2.2. Mol .....	7
2.3. Significado de símbolos y fórmulas .....	8
2.4. Ecuaciones químicas. Significado .....	8
2.5. Reactivo limitante .....	9
2.6. Base de cálculo .....	9
Problemas resueltos .....	10
Problemas propuestos .....	28
<b>CAPÍTULO 3. GASES</b> .....	33
3.1. Gas ideal .....	33
3.2. Mezclas gaseosas .....	34
3.3. Gases y reacciones químicas .....	35
3.4. Gases. Humidificación .....	35
3.5. Disociación Térmica .....	36
3.6. Análisis de gases .....	36
3.7. Gases reales .....	37
Problemas resueltos .....	37
Problemas propuestos .....	65
<b>CAPÍTULO 4. DISOLUCIONES</b> .....	71
4.1. Disoluciones .....	71
4.2. Unidades de concentración .....	71
4.3. Unidades masa-masa .....	71
4.4. Unidades masa-volumen .....	72

4.5. Unidades volumen-volumen .....	72
4.6. Unidad volúmenes de oxígeno desprendido .....	72
4.7. Densidad y concentración .....	72
4.8. Solubilidad .....	73
4.9. Disoluciones de sólidos en líquidos. Ley de Raoult .....	73
4.10. Propiedades coligativas .....	73
4.11. Disoluciones de líquidos en líquidos .....	74
4.12. Equilibrio líquido-vapor. Destilación .....	74
4.13. Extracción .....	75
4.14. Disoluciones de gases en líquidos .....	75
Problemas resueltos .....	76
Problemas propuestos .....	104
<b>CAPÍTULO 5. EQUILIBRIO QUÍMICO .....</b>	<b>109</b>
5.1. Constante de equilibrio .....	109
5.2. Consideraciones sobre las ecuaciones y las constantes .....	109
5.3. Factores que afectan al equilibrio. Principio de Le Chatelier .....	111
Problemas resueltos .....	112
Problemas propuestos .....	142
<b>CAPÍTULO 6. ÁCIDO BASE .....</b>	<b>147</b>
6.1. Ácidos y bases .....	147
6.2. Reacciones ácido-base .....	147
6.3. Fuerza de los ácidos y las bases en disolución acuosa. pH .....	147
6.4. Extensión de las reacciones ácido-base .....	148
6.5. Cálculos del pH de una disolución .....	148
6.6. Casos particulares de cálculo del pH .....	150
6.7. Concepto de hidrólisis .....	151
6.8. Indicadores ácido-base .....	153
6.9. Neutralización. Valoraciones ácido-base .....	153
Problemas resueltos .....	155
Problemas propuestos .....	185
<b>CAPÍTULO 7. EQUILIBRIOS DE PRECIPITACIÓN Y COMPLEJACIÓN .....</b>	<b>191</b>
7.1. Producto de solubilidad .....	191
7.2. Relaciones solubilidad-producto de solubilidad .....	192
7.3. Aplicaciones del producto de solubilidad .....	192
7.4. Equilibrio de los iones complejos .....	193
7.5. Equilibrios simultáneos .....	193
Problemas resueltos .....	194
Problemas propuestos .....	215
<b>CAPÍTULO 8. EQUILIBRIOS REDOX .....</b>	<b>221</b>
8.1. Reacciones de oxidación y reducción .....	221
8.2. Ajuste de ecuaciones redox .....	221
8.3. Aplicaciones de las ecuaciones redox .....	222
8.4. Valoraciones redox .....	222
8.5. Valoraciones redox .....	222
8.6. Potencial de semirreacción .....	222
8.7. Potencial estándar de un electrodo a concentraciones distintas de las estándar .....	223
8.8. Células galvánicas. Cálculo de la fem de una célula .....	223
8.9. Cálculo del potencial de reducción de un electrodo conocidos los de otros dos .....	224
8.10. Potencial estándar y constante de equilibrio .....	224
8.11. Células electrolíticas. Electrólisis .....	224
Problemas resueltos .....	224
Problemas propuestos .....	245

<b>CAPÍTULO 9. TERMODINÁMICA Y TERMOQUÍMICA</b>	<b>251</b>
9.1. Primer principio de la termodinámica	251
9.2. Cambios térmicos a presión y volumen constante	251
9.3. Capacidades caloríficas	252
9.4. Aplicaciones del primer principio	252
9.5. Termoquímica. Calor de reacción	253
9.6. Ley de Hess	253
9.7. Calores de formación	253
9.8. Calor de combustión	253
9.9. Calores de cambios de fase	253
9.10. Variación del calor de reacción con la temperatura	254
Problemas resueltos	254
Problemas propuestos	272
<b>CAPÍTULO 10. TERMODINÁMICA Y TERMOQUÍMICA</b>	<b>277</b>
10.1. Segundo principio de la termodinámica	277
10.2. Cálculo de variaciones de entropía en procesos reversibles	277
10.3. Tercer principio de la termodinámica	278
10.4. Entalpía libre	278
10.5. Entalpía libre y constante de equilibrio	279
10.6. Constante de una ecuación de reacción y fem de la pila	279
Problemas resueltos	279
Problemas propuestos	294
<b>CAPÍTULO 11. TERMODINÁMICA DE LOS SISTEMAS IDEALES</b>	<b>297</b>
11.1. Equilibrio de fases. Ecuación de Clapeyron	297
11.2. Propiedades de las disoluciones ideales	299
Problemas resueltos	301
Problemas propuestos	314
<b>CAPÍTULO 12. CINÉTICA QUÍMICA</b>	<b>317</b>
12.1. Velocidad de reacción	317
12.2. Orden de una reacción. Ley de velocidad	317
12.3. Leyes integradas de velocidad	318
12.4. Tiempos de semirreacción	319
12.5. Influencia de la temperatura	319
12.6. Influencia de los catalizadores	320
12.7. Mecanismos de reacción	320
Problemas resueltos	321
Problemas propuestos	337
<b>APÉNDICES. UNIDADES, EQUIVALENCIAS Y FACTORES DE CONVERSIÓN</b>	<b>343</b>
Apéndice A	343
Apéndice B	346
Apéndice C	347
Apéndice D	348
Apéndice E	349
Apéndice F	349
Apéndice G	350
Apéndice H	351
Apéndice I	353
Apéndice J	354

---

---

# PRÓLOGO

---

---

El presente libro *Problemas de Química* comprende una serie de temas que cubren el desarrollo de un programa de Química General en las ETS de Ingenieros y Facultades de Ciencias, así como de las Escuelas Universitarias de Ingeniería. La extensión y profundidad de dichos contenidos están pensados, asimismo, para que sirva de introducción a los alumnos que se inician en las especialidades de Química e Ingeniería Química de los centros docentes indicados.

El desarrollo clásico de un libro de este tipo consiste en presentar de cada tema un reducido grupo de problemas resueltos que desarrollen los aspectos más generales del mismo, seguido de un número mayor de problemas para resolver. Éste es un libro de **problemas resueltos**, por lo que tales problemas constituyen el núcleo central del mismo, tratando de presentar el mayor número de casos o variantes dentro de cada tipo de problema. Por esta razón, el libro resulta también apropiado para servir de guía a los alumnos que cursan estudios en centros de Universidades no presenciales.

El objetivo al escribirlo es cubrir posibles lagunas formativas en los estudiantes universitarios y al mismo tiempo tratar de ser una guía general para el aprendizaje. A tal fin, utiliza el lenguaje como recurso didáctico, tratando de conducir al alumno a través del razonamiento químico hasta la consolidación de los conocimientos teóricos.

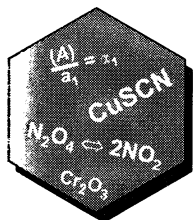
La estructura de cada tema comienza con una introducción teórica en la que se realiza una descripción de los conceptos y leyes físico-químicas que van a ser utilizados; se continúa con los problemas resueltos divididos por apartados y en los que se va graduando la dificultad dentro de cada tipo; y se termina con una tanda de problemas propuestos con sus soluciones a fin de que al estudioso ponga a prueba los conocimientos adquiridos. Cada problema resuelto contiene una *estrategia* en la que se trata de sintetizar el camino a seguir en la resolución; en los casos de interés se presenta, asimismo, una *base de cálculo*.

A lo largo del libro se usa de forma preferente el sistema internacional de unidades (SI), si bien continuamos usando algunas unidades de profundas raíces en la química como son las atmósferas o los litros.

Quiero mostrar mi agradecimiento a Prentice-Hall por la diligencia y esmero que ha puesto en la presente publicación.

Acepto y agradezco de antemano cualquier comentario o sugerencia que sirva para mejorar la presente obra.

JOSÉ ANTONIO LÓPEZ CANCIO



# CANTIDADES. MEDIDAS NÚMEROS

## 1.1. CANTIDAD Y MEDIDA

Una ciencia experimental como la Química está ligada al proceso de medición. A su vez las medidas que se efectúan se utilizarán posteriormente a fin de obtener otras cantidades. El estado o situación de una magnitud en un objeto dado es una **cantidad**. Así por ejemplo podemos hablar de una cantidad de longitud, de volumen, de masa, etc.

Medir una cantidad es compararla con otra cantidad determinada, de la misma magnitud, a la que se da el nombre de **unidad**. Así son unidades, el metro para las cantidades de longitud, el gramo para las de masa, etc. La expresión del resultado de una medición, o más simplemente la medida de una cantidad, consiste en un número seguido de la unidad de medida. Así 42 m, 6,24 ml, 0,254 g, son medidas de cantidades de longitud, volumen y masa respectivamente, dadas en metros, mililitros y gramos.

Si efectuamos la medida de una cantidad (A) con dos unidades  $\alpha_1$  y  $\alpha_2$  obtendremos dos medidas diferentes pero relacionadas en la forma:

$$\frac{(A)}{\alpha_1} = a_1 \quad \text{y} \quad \frac{(A)}{\alpha_2} = a_2$$

y teniendo en cuenta que la cantidad medida es la misma:

$$(A) = a_1 \alpha_1 = a_2 \alpha_2 \quad \text{de donde} \quad \frac{a_1}{a_2} = \frac{\alpha_2}{\alpha_1}$$

el decir el resultado conocido: «las medidas de una cantidad dada son inversamente proporcionales a las unidades de medida».

## 1.2. SISTEMA INTERNACIONAL DE UNIDADES

A lo largo de la historia los hombres han usado multitud de unidades de medida. En el año 1960 científicos de muchos países del mundo pertenecientes a la Conferencia General de Pesos y Medidas se pusieron de acuerdo en adoptar un sistema de siete unidades básicas que constituyen el Sistema Internacional de unidades (SI). Estas unidades elegidas son: de masa el kilogramo masa (kg); de longitud el metro (m); de tiempo el segundo (s); de corriente eléctrica el Amperio (A); de temperatura el Kelvin (K); de intensidad luminosa la candela (cd); y de cantidad de materia el mol (mol).

El resto de las unidades (unidades derivadas) del SI se deducen de las anteriores mediante las ecuaciones de definición. Así por ejemplo la unidad de longitud es el m/s, la de aceleración  $\text{m/s}^2$ , la de densidad el  $\text{kg/m}^3$ , etc., estas unidades están basadas en las ecuaciones:

$$\text{velocidad} = \frac{\text{espacio}}{\text{tiempo}} \quad \text{aceleración} = \frac{\text{velocidad}}{\text{tiempo}} \quad \text{densidad} = \frac{\text{masa}}{\text{volumen}}$$

**Múltiplos y submúltiplos de las unidades del SI.** En ocasiones es conveniente utilizar unidades mayores o menores, llamadas múltiplos o submúltiplos, que las del sistema internacional. Ello no presenta gran dificultad habida cuenta que las unidades y sus múltiplos y submúltiplos están relacionados por potencias de diez. Para distinguirlas se usa un prefijo con un significado preciso; así el prefijo kilo (k) siempre indica  $10^3$ , con lo que 1 kilómetro son  $10^3$  m, el prefijo micro ( $\mu$ ) significa  $10^{-6}$  con lo que  $1 \mu\text{g}$  son  $10^{-6}$  g, y así en todos los casos. Existe una gama de prefijos que cubre las necesidades científicas actuales y que aparece reflejada en la Tabla I.

**Tabla I.** Prefijos para las unidades del Sistema Internacional (SI)

Prefijo	Símbolo	Valor
tera	T	$10^{12}$
giga	G	$10^9$
mega	M	$10^6$
kilo	k	$10^3$
hecto	h	$10^2$
deca	da	10
unidad		1
deci	d	$10^{-1}$
centi	c	$10^{-2}$
mili	m	$10^{-3}$
micro	$\mu$	$10^{-6}$
nano	n	$10^{-9}$
pico	p	$10^{-12}$
femto	f	$10^{-15}$
ato	a	$10^{-18}$

En química es todavía normal, por razones de costumbre o comodidad, el uso de algunas unidades no pertenecientes al sistema internacional. Así por ejemplo, la unidad SI de presión es el pascal (Pa) definido por

$$1 \text{ Pa} = 1 \text{ N/m}^2$$

sin embargo se siguen utilizando, y nosotros lo haremos en este libro, la atmósfera (atm) y el milímetro de mercurio (mmHg).

También se usan con gran frecuencia el litro y el mililitro equivalentes al  $\text{dm}^3$  y al  $\text{cm}^3$ , respectivamente; dicho uso, en vez del metro cúbico,  $\text{m}^3$ , unidad básica del SI, se justifica por ser el litro y el mililitro unidades apropiadas en relación con el trabajo químico de laboratorio.

### 1.3. CAMBIO DE UNIDADES. RELACIÓN UNITARIA

El cambio de unas unidades a otras dentro del SI se efectúa teniendo en cuenta la llamada relación unitaria. Así por ejemplo el cambio de 12 m a km se hace de la forma:

$$12 \text{ m} \cdot \frac{1 \text{ km}}{10^3 \text{ m}} = 0.012 \text{ km}$$

siendo (1 km/1.000 m) la relación unitaria en este caso.



Si queremos pasar  $1,8 \text{ g/cm}^3$  a  $\text{kg/m}^3$  lo haremos de la forma:

$$1,8 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \cdot \frac{1 \text{ kg}}{10^3 \text{ g}} \cdot \frac{10^6 \text{ cm}^3}{1 \text{ m}^3} = 1.800 \text{ kg/m}^3$$

siendo ahora ( $1 \text{ kg}/10^3 \text{ g}$ ) y ( $10^6 \text{ cm}^3/1 \text{ m}^3$ ) las dos relaciones unitarias.

Si queremos transformar cantidades pertenecientes a distintos sistemas de unidades sigue valiendo la misma consideración. Sea pasar 40,2 pulgadas a cm. Recordando que  $1 \text{ pulgada} = 2,54 \text{ cm}$

$$40,2 \text{ pulgadas} \cdot \frac{2,54 \text{ cm}}{1 \text{ pulgada}} = 102,1 \text{ cm}$$

y la relación unitaria usada ( $2,54 \text{ cm}/1 \text{ pulgada}$ ).

#### 1.4. PRECISIÓN Y EXACTITUD DE LAS MEDIDAS

La observación diaria nos indica que en la obtención experimental de varias medidas de una cantidad dada influyen tanto la pericia de los operadores como la calidad de los instrumentos de medida. Así que distintos operadores utilizando el mismo instrumento, o el mismo operador con distintos instrumentos, obtienen en general resultados diferentes. Es por tanto de interés definir los conceptos de exactitud y precisión relacionados con estas variaciones.

La exactitud de una serie de medidas indica la aproximación de la media (el valor medio) de la serie al valor verdadero de la cantidad que se mide. De modo que comparando varias series de la misma cantidad podemos decir que la más exacta es aquella cuyo valor medio se aproxima más al valor verdadero. La precisión de una serie de medidas indica la variabilidad entre los resultados de dicha serie; así que comparando varias series de la misma cantidad es más precisa aquella cuyos valores se apartan menos de los valores medios.

Analicemos cada influencia por separado. Supongamos que tres estudiantes obtienen la masa de una moneda de masa 2,000 g con la misma balanza, y sus resultados son:

	Estud. A	Estud. B	Estud. C
	1,980 g 1,970 g	1,971 g 1,973 g	2,000 g 1,998 g
$\bar{x}$	1,975 g	1,972 g	1,999 g

Los resultados de B son más precisos que los de A ya que sus valores individuales se apartan menos del valor medio (1,972) que los del A del suyo (1,975). En efecto los valores de A se apartan  $+0,005$  y  $-0,005$  unidades respectivamente; en tanto que los de B se apartan  $-0,001$  y  $+0,001$  unidades. Sin embargo A obtiene resultados más exactos que B, ya que su media está más cercana a 2,000 g.

Por su parte los valores de C no sólo son tan precisos como los de B (variación respecto al valor medio de  $+0,001$  y  $-0,001$  unidades), sino que además son los más exactos ya que la media es casi coincidente con el valor real de la masa de la moneda. En resumen, con la misma balanza diferentes operadores obtienen distintas medidas.

Si ahora intentamos que tres expertos profesores realicen la medida anterior pero usando tres balanzas de distinta sensibilidad, de modo que una sea capaz de leer sólo las décimas de gramos, otra las centésimas y la tercera los milésimas los resultados podrían ser:

	Prof. A	Prof. B	Prof. C
	1,9 2,1	2,02 1,98	2,003 1,999
$\bar{x}$	2,0	2,00	2,001

Los resultados de C serían precisos y exactos, los del B menos precisos y menos exactos puesto que no sabemos qué cifra vendrá después del segundo cero, y los del A menos precisos y exactos que los de B y A, ya que en este caso no sabemos nada de la segunda y tercera cifra después del primer cero. Aunque el operador sea experto, sus medidas dependen de la sensibilidad y precisión del instrumento de medida. En este caso al pasar de A a C se aumenta la sensibilidad del instrumento (en este caso la balanza), mejorándose la precisión. Como comparación, cualquiera de los alumnos obtiene mayor precisión con la balanza que los profesores A y B con las suyas.

El que un instrumento sea preciso no indica que sea exacto, así, si las marcas de una regla son defectuosas el resultado de un conjunto de medidas sobre una cantidad puede ser muy preciso pues para diferentes medidas se obtiene la misma respuesta, pero puede que el valor verdadero difiera del encontrado, es decir, que la regla no da medidas exactas. La precisión de una medida se puede contrastar cambiando el instrumento de medida. Si los resultados son precisos los métodos lo son. La exactitud de una medida se puede contrastar empleando el mismo método de medida que para la muestra estándar.

*Precisión de las medidas suministradas.* En el caso de una medida experimental el experimentador puede conocer la precisión de sus medidas. En el caso de la resolución de problemas el alumno se encuentra con unas medidas de las que no conoce la precisión ya que la misma no se suele indicar. Como regla general supondremos que la precisión de toda medida que nos den, viene afectada de una incertidumbre que afecta a una unidad del último dígito representado. Así en el caso anterior si nos remitieran los resultados de los profesores en la forma: 2,0 g; 2,00 g; y 2,001 supondremos que las medidas son:

$$2,0 \pm 0,1 \text{ g}$$

$$2,00 \pm 0,01 \text{ g}$$

$$2,001 \pm 0,001 \text{ g}$$

## 1.5. CIFRAS SIGNIFICATIVAS

Para llegar a un resultado correcto en la resolución de problemas es de gran importancia el uso correcto de las cifras significativas. Cifras significativas de unas medidas son todos aquellos dígitos que se conocen con certeza más el primer dígito incierto, sin tener en cuenta la coma. Así las cantidades 1,2803, 0,12803 y 128,03 tienen todas cinco cifras significativas.

Los dígitos del 1 al 9 son siempre significativos. Con relación a los ceros, son significativos cuando forman parte del número, no lo son cuando indican únicamente orden de magnitud. Los ceros que tienen tanto a su derecha como a su izquierda cifras significativas son significativos, así el número 2,004 tiene 4 cifras significativas; aquellos que sólo tienen dígitos a su derecha no son significativos, así 0,0023, 0,023 y 0,23 tienen los tres dos cifras significativas. Finalmente, los ceros que tienen a su izquierda cifras significativas pueden ser significativos o no, un volumen medido como 1,50 litros tiene 3 cifras significativas; si lo expresamos como 1.500 ml seguirá teniendo las mismas tres cifras significativas. Para evitar la confusión que en casos como este se pueda producir es aconsejable el uso de la notación exponencial, con ella la medida quedaría expresada en la forma:  $1,50 \cdot 10^3$  ml, es decir quedando expreso el número de cifras significativas.

## 1.6. CIFRAS SIGNIFICATIVAS DE UN RESULTADO DERIVADO

La precisión de una medida afecta a los cálculos numéricos en que la misma interviene y ello en la forma:

### a) Caso de adición a sustracción

Debemos partir de la base de que la precisión de una suma o diferencia no puede ser mayor que la de la medida menos precisa. Ello nos llevaría a una serie de consideraciones pero en términos prácticos significa que el número de cifras decimales de un resultado derivado no puede exceder al dato con menos cifras decimales. Así, sea la suma de 1,278 g + 0,045 g + 14,6 g. La suma de los números nos da: 15,923 g. El resultado es 15,9 g. Otro ejemplo: sea sumar: 0,234 m + 1,26 m + 23,625 m, la suma es

25,119; el resultado es en este caso 25,12 m. El resultado se ha redondeado ya que la primera cifra suprimida es superior a 5. Si dicha cifra fuese inferior a 5 no se incrementaría el resultado.

Sea ahora la resta  $1,34 \text{ m} - 0,189 \text{ m}$ : la diferencia de números es 1,151 el resultado es 1,15 m.

#### b) Caso de un producto o cociente

El producto o cociente de varias medidas no puede tener mayor número de cifras significativas que la medida con el menor número de ellos.

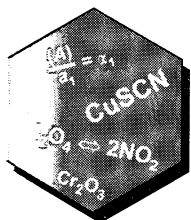
Así por ejemplo en el producto  $234,6 \text{ m} \cdot 0,0079 \text{ m}$ . El producto de los números da 1,85334; pero dado que la segunda medida sólo tiene dos cifras significativas el resultado es  $1,9 \text{ m}^2$ .

Si se trata de dividir  $2,346 \text{ km}$  entre  $0,42 \text{ h}$ , el cociente de los números es 5,5857 .... El resultado sería  $5,6 \text{ km/h}$ .

### 1.7. REGLAS PRÁCTICAS A TENER EN CUENTA

En la resolución de problemas se debe tener en cuenta lo que sigue:

- Los datos que se dan son medidas, no números.
- Las medidas las tomaremos como buenas, si bien afectadas de una imprecisión que afecta a la última cifra.
- Los números exactos, por ejemplo el 4 que indica el cuádruplo, o el obtenido al contar una serie de objetos, tienen todas las cifras significativas que sean necesarias.
- A veces en los enunciados de los problemas no aparece con claridad la precisión de algunos datos. Para estos casos se ha de suponer que todas las medidas están afectadas con la misma o comparable precisión.



# ESTEQUIOMETRÍA

La estequiometría es la parte de la Química que se ocupa de las relaciones entre el número y la masa de los átomos de un compuesto, o entre el número y las masas de las distintas especies químicas que toman parte en una reacción química.

## 1. MASAS DE LOS ÁTOMOS Y MOLÉCULAS

En todas las reacciones químicas queda patente una importante propiedad de los átomos: su masa. La masa de cualquier átomo puede expresarse en cualquier unidad; así la masa de un átomo de oxígeno es  $2,66 \cdot 10^{-23}$  g. Cantidades tan pequeñas son difíciles de manejar en relación con los problemas químicos, por lo que se prefiere definir la unidad de forma que con ella las masas sean números mayores que 1. La unidad que se elige es la **unidad de masa atómica** y se designa con el símbolo **uma** (también conocida como unidad **dalton**). La uma tiene el valor de  $1,6604 \cdot 10^{-24}$  g, y es la doceava parte de la masa de un átomo de carbono-12. Expresadas en uma las masas de los átomos son los conocidos **pesos atómicos**. En ocasiones al hablar de ellos no se especifican las unidades.

La masa de cualquier especie química no atómica representada por una fórmula se puede expresar en unidades de masa atómica. Si se suman los distintos pesos atómicos de los elementos que intervienen multiplicados cada uno por su subíndice se obtiene el **peso formular**. En el caso de que la especie forme moléculas se habla del **peso molecular**. En general ambas denominaciones se usan como indistintas. Para una mezcla de varias especies químicas de composición conocida se puede hablar del **peso molecular medio** como la suma de cada uno de los pesos moleculares de las especies componentes multiplicado por su composición expresada en tanto por uno.

## 2. MOL

Si bien es posible hablar de las propiedades de un átomo individual ya lo es menos manejarlo; lo normal es que en el laboratorio se manejen cantidades importantes de átomos, moléculas o iones, principalmente; ella es la razón que ha llevado a definir un gran grupo de unidades como el **mol**:

*«Es la cantidad de materia de un sistema que contiene tantas unidades elementales como hay en 12 g de carbono 12».*

El número de unidades elementales es  $6,023 \cdot 10^{23}$  que es el llamado número de Avogadro,  $N_A$ .

Con ello se puede hablar de mol de átomos, de moléculas, de iones, de electrones, de aviones, etc. Ello quiere decir que  $6,023 \cdot 10^{23}$  átomos de oxígeno (un mol) tiene una masa de 16,0 g, y  $6,023 \cdot 10^{23}$  átomos

de azufre, S, (un mol) tiene una masa de 32,0 g. En otras palabras, los pesos atómicos expresados en gramos representan un mol de cada elemento. Pero  $6,023 \cdot 10^{23}$  moléculas de oxígeno,  $O_2$  (un mol), tiene una masa de  $(2 \cdot 16,0) \text{ g} = 32,0 \text{ g}$  y  $6,023 \cdot 10^{23}$  moléculas de tetrafósforo,  $P_4$  (un mol), tiene una masa de  $(4 \cdot 31,0) \text{ g} = 124,0 \text{ g}$ . De igual forma  $6,023 \cdot 10^{23}$  moléculas de ácido sulfúrico,  $H_2SO_4$  (un mol), tienen una masa de  $(2 \cdot 1,0 + 32,0 + 4 \cdot 16,0) \text{ g} = 98,0 \text{ g}$ .

La relación entre la masa y los moles se establece usando el peso molecular (o bien atómico o formular en su caso):

$$\text{moles} = \frac{\text{masa (g)}}{\text{peso molecular}}$$

En ocasiones se usan kilomoles, kmol, o tonelada moles, tmol, para expresar la masa de las distintas especies químicas, átomos, moléculas, iones, etc. La relación en el caso de moléculas sería

$$\text{kmol} = \frac{\text{masa (kg)}}{\text{peso molecular}}$$

$$\text{tmol} = \frac{\text{masa (t)}}{\text{peso molecular}}$$

## 2.3. SIGNIFICADO DE SÍMBOLOS Y FÓRMULAS

Los símbolos químicos sirven para identificar a cada elemento diferenciándolo de los demás. En relación con las ecuaciones químicas también representan un mol del elemento y la masa correspondiente. Así el Na representa al sodio, y también 1 mol de sodio o 23,0 g de sodio.

Las fórmulas químicas representan las distintas clases de agregados atómicos. Así  $H_2O$  representa el agua, molécula en la que intervienen oxígeno e hidrógeno, KBr el bromuro de potasio, especie iónica de la que forman parte los elementos bromo y potasio,  $SO_4^{2-}$  el ión sulfato formado por oxígeno y azufre. En todas ellas aparecen los símbolos de los elementos que intervienen y unos números índice (subíndices) que son las proporciones en que interviene cada uno.

A escala microscópica una fórmula nos indica el número de átomos de cada clase que interviene en su constitución. Así la fórmula  $C_6H_{12}O_6$  representa una molécula de glucosa y nos dice que en ella intervienen 6 átomos de carbono, 12 de hidrógeno y 6 de oxígeno. De forma análoga la fórmula  $K_2CrO_4$ , del cromato de potasio representa una unidad fórmula y nos dice que consta de 2 átomos de potasio, uno de cromo y 4 de oxígeno.

A escala de laboratorio una fórmula nos indicaría el número de moles de cada uno de los átomos que interviene en su constitución. Así en el caso anterior  $K_2CrO_4$  cada unidad fórmula contiene 2 moles de átomos de potasio, un mol de átomos de cromo y 4 moles de átomos de oxígeno.

Las fórmulas pueden ser de varios tipos, pero a los efectos que aquí nos interesan consideraremos: **fórmulas empíricas** y **fórmulas moleculares**. **Fórmula empírica** es aquella que indica la proporción mínima en que intervienen en el compuesto los átomos de los distintos elementos. **Fórmula molecular** de un compuesto que forme moléculas individuales es la que indica el total de átomos que intervienen en dicha molécula; la fórmula molecular puede coincidir o no con la empírica.

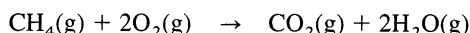
## 2.4. ECUACIONES QUÍMICAS. SIGNIFICADO

Una ecuación química es la forma ordinaria de representar los procesos o reacciones químicas. Para la representación se usan símbolos de elementos o bien fórmulas iónicas o moleculares de compuestos o grupos químicos.

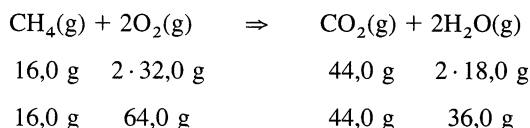
Las sustancias iniciales «*reaccionantes*» se colocan a la izquierda, y las finales «*productos*» a la derecha, estando ambas separadas bien por una flecha orientada, bien por una doble flecha orientada en ambos sentidos, según el tipo de reacción que se considere.

Para obtener información cuantitativa de las ecuaciones químicas es preciso ajustarlas mediante coeficientes, y de forma que se cumplan las leyes de conservación de la masa y la carga. La información puede

ser obtenida en masa o en moles y en el caso de gases en volumen. Los coeficientes suministran información sobre las relaciones en que intervienen cada uno de los reaccionantes y productos (relación estequiométrica o simplemente estequiometría). Así la ecuación ajustada de la reacción de combustión del metano es



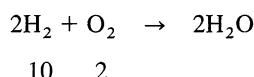
Con el significado cualitativo de que el metano reacciona con el oxígeno para dar dióxido de carbono y agua. De forma cuantitativa nos señala que *un* mol de metano reacciona con *dos* moles de oxígeno para dar *un* mol de dióxido de carbono y *dos* moles de agua; en términos másicos nos diría que 16,0 gramos de metano reaccionan con 64,0 gramos de oxígeno para dar 44,0 g de



dióxido de carbono y 36,0 gramos de agua; y en volúmenes que *un* litro de metano reacciona con *dos* litros de oxígeno para dar *un* litro de dióxido de carbono y *dos* litros de agua (medidos todos en idénticas condiciones de presión y temperatura).

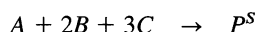
## 2.5. REACTIVO LIMITANTE

Cuando un reaccionante se consume la reacción finaliza. Este reaccionante recibe el nombre de **reactivo limitante**. Si los reaccionantes intervienen en cantidades estequiométricas en la reacción, todos son reactivos limitantes. Para saber cuál es el reactivo limitante se usa la estequiometría de la ecuación de reacción; así por ejemplo, si ponemos en contacto 10 moles de hidrógeno y 2 moles de oxígeno en condiciones para que reaccionen: ¿cuándo terminará la reacción? ¿cuál es el reactivo limitante? Si representamos la ecuación ajustada,



la estequiometría hidrógeno-oxígeno es 2:1, así que dos moles de oxígeno reaccionarán con 4 moles de hidrógeno y la reacción termina. El oxígeno es pues el reactivo limitante.

En el caso de que participen en la reacción más de dos reaccionantes se usa uno de ellos como referencia y se calculan los moles de los demás para que la reacción termine; el reaccionante que se consuma antes es el reactivo limitante. Sea la ecuación general,



si se ponen en reacción 1,2 moles de *A*, 3,6 moles de *B* y 2,8 moles de *C*, ¿cuál es el reactivo limitante? ¿cuándo finaliza la reacción? Si tomamos *A* como referencia, 1,2 moles de *A* reaccionan con  $2 \cdot 1,2 = 2,4$  moles de *B* y con  $3 \cdot 1,2 = 3,6$  moles de *C*; luego *C* es el reactivo limitante, ya que se consume antes que los demás. La reacción finaliza cuando 2,8 moles de *C* reaccionen con  $1/3 \cdot 2,8 = 0,93$  moles de *A* y  $2/3 \cdot 2,8 = 1,86$  moles de *B*.

## 2.6. BASE DE CÁLCULO

En la resolución de problemas es frecuente la elección de una cantidad que se toma como base de referencia, la base de cálculo. Esta base de cálculo puede ser una masa, un número de moles, un tiempo, etc., y en general su elección adecuada facilita la realización de los cálculos que conducen a la solución del mismo. La usaremos cuando se considere una ayuda.

# PROBLEMAS RESUELTOS

## FÓRMULAS QUÍMICAS

- 2.1.** ¿Qué cantidad de sodio contiene 1 kg de carbonato de sodio,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , sólido?  
 Datos:  $M(\text{Na}) = 23,0$ ;  $M(\text{C}) = 12,0$ ;  $M(\text{O}) = 16,0$ ;  $M(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 106,0$

### Resolución

*Base de cálculo:* 1 kg de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

*Estrategia:* se trata simplemente de calcular los kg de sodio que hay en 1 kg de sal.

$$\text{kg de sodio por kg de } \text{Na}_2\text{CO}_3: \frac{2\text{Na}}{\text{Na}_2\text{CO}_3} = \frac{46,0}{106,0} = 0,434$$

RESPUESTA:

0,434 kg de sodio

- 2.2.** ¿Qué cantidad de hidrógeno contiene una tonelada de disolución de ácido sulfúrico del 90 %?  
 Datos:  $M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98,0$ ;  $M(\text{H}) = 1,00$

### Resolución

*Base de cálculo:* 1 kg de disolución de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  al 90 %.

*Estrategia:* calculamos la masa de sulfúrico puro en la base de cálculo y a continuación la masa de hidrógeno en la masa de sulfúrico puro encontrada.

$$\text{Masa de } \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ en 1 kg de disolución: } 1 \text{ kg disolu.} \cdot \frac{90 \text{ kg } \text{H}_2\text{SO}_4}{100 \text{ kg disolu}} = 0,9 \text{ kg}$$

$$\text{Masa de hidrógeno por kg de ácido: } \frac{2\text{H}}{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{2,00}{98,0} = 0,0204 \text{ kg}$$

$$\text{kg de hidrógeno en 1 kg de disolución: } (0,9 \cdot 0,0204) \text{ kg} = 0,0184 \text{ kg}$$

$$\text{kg de hidrógeno en 1 t (1.000 kg) de disolución: } (0,0184 \cdot 1.000) \text{ kg} = 18,4 \text{ kg}$$

RESPUESTA:

Hay 18,4 kg de hidrógeno.

- 2.3.** ¿Qué cantidad de ácido sulfúrico del 90 % se necesita para obtener 1,5 kg de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  puro?  
 Datos:  $M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98,0$

### Resolución

*Base de cálculo:* 1.500 g de ácido sulfúrico puro.

*Estrategia:* si suponemos que  $x$  es la cantidad de ácido sulfúrico del 90 %, el 90 % de la misma debe ser 1.500 g.

$$\text{Masa de sulfúrico: } 1.500 = x \text{ g disolu.} \cdot \frac{90 \text{ g } \text{H}_2\text{SO}_4}{100 \text{ g disolu}}$$

de donde

$$x = 1.667 \text{ g}$$

RESPUESTA:

Debemos tomar 1.667 g de sulfúrico del 90 %

- 2.4.** Un mineral sulfurado contiene un 45,4 % de Zn. Calcular el porcentaje expresado como ZnS.  
 Datos:  $M(\text{Zn}) = 65,4$ ;  $M(\text{ZnS}) = 97,5$

**Resolución**

*Base de cálculo:* 100 g de mineral.

*Estrategia:* en los 100 g de mineral hay 45,4 g de Zn; así pues si calculamos los gramos de ZnS que hay en los 45,4 g de cinc, su valor representará el tanto por ciento de sulfuro de cinc en el mineral.

$$\text{g de ZnS por g de Zn: } \frac{\text{ZnS}}{\text{Zn}} = \frac{97,5}{65,4} = 1,49$$

$$\text{g de ZnS en 45,4 g de Zn: } 1,49 \cdot 45,4 \text{ g de Zn} = 67,6$$

RESPUESTA:

El porcentaje expresado como ZnS es el 67,6 %

- 2.5.** Cierta mineral contiene un 62,5 % de sulfuro de níquel(II). ¿En qué cantidad de mineral estará contenido 1 kg de níquel?  
 Datos:  $M(\text{NiS}) = 90,7$ ;  $M(\text{Ni}) = 58,7$

**Resolución**

*Base de cálculo:* 1 kg de Ni.

*Estrategia:* en primer lugar obtenemos la masa de NiS precisa para obtener 1 kg de Ni, y a continuación la masa de mineral que contiene la de NiS anterior.

$$\text{kg de NiS por kg de Ni: } \frac{\text{NiS}}{\text{Ni}} = \frac{90,7}{58,7} = 1,55$$

$$\text{kg de mineral por kg de NiS: } \frac{100 \text{ kg mineral}}{62,5 \text{ kg de NiS}} = 1,6$$

$$\text{kg de mineral: } 1,55 \cdot 1,6 = 2,48$$

RESPUESTA:

El kg de níquel está contenido en 2,48 kg de mineral

- 2.6.** Un mineral de hierro contiene un 36 % de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . ¿Cuántas toneladas de mineral se deben procesar para obtener 1 tonelada de hierro metálico, si se recupera el 80 %?  
 Datos:  $M(\text{Fe}) = 55,8$ ;  $M(\text{Fe}_3\text{O}_4) = 231,4$

**Resolución**

*Base de cálculo:* 1 t de hierro metálico.

*Estrategia:* la tonelada de hierro estará contenida en la cantidad estequiométrica, que llamaremos «teórica», de óxido; la anterior cantidad se convierte en otra (superior), la «experimental» ya que hay pérdidas; finalmente calculamos la cantidad de mineral necesaria.

$$\text{t «teóricas» de } \text{Fe}_3\text{O}_4 \text{ por t de Fe: } \frac{\text{Fe}_3\text{O}_4}{3\text{Fe}} = \frac{231,4}{3 \cdot 55,8} = 1,38$$



$$t \text{ «experimentales» de Fe}_3\text{O}_4 \text{ por } t \text{ de Fe: } 1,38 \cdot \frac{100 \text{ t teóric.}}{80 \text{ t exper.}} = 1,73$$

$$t \text{ de mineral (con un 36 \% de Fe}_3\text{O}_4\text{): } 1,73 \cdot \frac{100 \text{ t mineral}}{36 \text{ t Fe}_3\text{O}_4} = 4,81$$

RESPUESTA:

Se deben procesar 4,81 toneladas de mineral

**2.7.** ¿Qué tanto por ciento de cloro contiene una mezcla a partes iguales de KCl y NaClO<sub>3</sub>?

Datos:  $M(\text{Cl}) = 35,5$ ;  $M(\text{KCl}) = 74,6$ ;  $M(\text{NaClO}_3) = 106,5$

**Resolución**

*Base de cálculo:* 100 g de mezcla.

*Estrategia:* la mezcla tomada en la base de cálculo contiene 50 g de KCl y 50 g de NaClO<sub>3</sub>; en consecuencia el contenido de cloro en ambos es el tanto por ciento.

$$\text{g de cloro por gramo de KCl: } \frac{\text{Cl}}{\text{KCl}} = \frac{35,5}{74,6} = 0,476$$

$$\text{g de cloro en 50 g de KCl: } 0,476 \cdot 50 = 23,8$$

$$\text{g de cloro por gramo de NaClO}_3\text{: } \frac{\text{Cl}}{\text{NaClO}_3} = \frac{35,5}{106,5} = 0,333$$

$$\text{g de cloro en 50 g de NaClO}_3\text{: } 0,333 \cdot 50 = 16,65$$

$$\text{g de cloro en 100 g de muestra: } (23,8 + 16,65) \text{ g} = 40,45 \text{ g}$$

RESPUESTA:

Contiene un 40,45 % de cloro

**2.8.** ¿Qué cantidad de Na<sub>2</sub>O y N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se podrían obtener a partir de 2,5 kg de nitrato de Chile con un 95 % de NaNO<sub>3</sub>?

Datos:  $M(\text{Na}_2\text{O}) = 62,0$ ;  $M(\text{N}_2\text{O}_3) = 76,0$

**Resolución**

*Base de cálculo:* 2,5 kg de nitrato de Chile del 95 %.

*Estrategia:* calculamos la cantidad de NaNO<sub>3</sub> en 2,5 kg de nitrato de Chile; a continuación las masas de cada óxido en dicha cantidad de NaNO<sub>3</sub>.

$$\text{kg de NaNO}_3 \text{ en 2,5 kg de nitrato de Chile: } 2,5 \cdot 0,95 = 2,375$$

$$\text{kg de Na}_2\text{O por kg de NaNO}_3\text{: } \frac{\text{Na}_2\text{O}}{2\text{NaNO}_3} = \frac{62,0}{170,0} = 0,365$$

$$\text{kg de Na}_2\text{O en 2,375 kg de NaNO}_3\text{: } 0,365 \cdot 2,375 = 0,867$$

$$\text{kg de N}_2\text{O}_3 \text{ por kg de NaNO}_3\text{: } \frac{\text{N}_2\text{O}_3}{2\text{NaNO}_3} = \frac{76,0}{170,0} = 0,447$$

$$\text{kg de N}_2\text{O}_3 \text{ en 2,375 kg de NaNO}_3\text{: } 0,447 \cdot 2,375 = 1,07$$

RESPUESTA:

0,867 kg de Na<sub>2</sub>O y 1,07 kg de N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

- 2.9.** Una moneda de plata que pesa 8,12 g se disuelve en ácido nítrico. Se agrega NaCl a la disolución con lo que toda la plata precipita como 10,14 g de AgCl. Calcular el porcentaje de plata de la moneda.  
 Datos:  $M(\text{Ag}) = 107,9$ ;  $M(\text{AgCl}) = 143,3$

### Resolución

*Base de cálculo:* los 8,12 g de masa de la moneda.

*Estrategia:* al añadir el cloruro de sodio toda la plata presente en la disolución (la de la moneda) precipita como AgCl; así que la plata contenida en éste último compuesto es la que había en la moneda.

$$\text{g de Ag por g de AgCl:} \quad \frac{\text{Ag}}{\text{AgCl}} = \frac{107,9}{143,3} = 0,753$$

$$\text{g de Ag en 10,14 g de AgCl:} \quad 0,753 \cdot 10,14 = 7,64$$

$$\text{Contenido de plata en la moneda:} \quad \frac{7,64}{8,12} \cdot 100 = 94,1$$

RESPUESTA:

La moneda contiene un 94,1 % de plata

- 2.10.** Una muestra de bromuro de potasio y bromuro de sodio que pesaba 0,560 g fue tratada con nitrato de plata acuoso hasta que todo el bromuro fue recuperado como 0,970 g de bromuro de plata puro. ¿Cuál es la fracción de bromuro de potasio en peso en la muestra original?  
 Datos:  $M(\text{NaBr}) = 102,9$ ;  $M(\text{KBr}) = 119,0$ ;  $M(\text{AgBr}) = 187,8$

### Resolución

*Base de cálculo:* 0,560 g de mezcla.

*Estrategia:* todos los moles de bromuro presentes en los bromuros de sodio y potasio pasan al bromuro de plata, AgBr; sea  $x$  la masa de KBr.

$$\text{Moles de Br}^- \text{ en el KBr} + \text{moles de Br}^- \text{ en el NaBr} = \text{moles de Br}^- \text{ en el AgBr}$$

$$\frac{x}{119,0} + \frac{0,560 - x}{102,9} = \frac{0,970}{187,8} \Rightarrow x = 0,210$$

$$\% \text{ KBr} = \left( \frac{0,210}{0,560} \right) \cdot 100 = 37,5$$

RESPUESTA:

El tanto por ciento de KBr es del 37,5

- 2.11.** Calcular la cantidad de blenda con un 62,5 % de sulfuro de cinc que hace falta para obtener 1,50 toneladas de ácido sulfúrico del 87,6 %, sabiendo que la pérdida de dióxido de azufre en el proceso de tostación es de un 6 %.  
 Datos:  $M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98,0$ ;  $M(\text{ZnS}) = 97,5$

### Resolución

*Base de cálculo:* 1,50 t de ácido sulfúrico del 87,6 %.

*Estrategia:* los moles de ácido sulfúrico puro coinciden con los de  $\text{SO}_2$  y los de ZnS. Suponiendo un rendimiento del 100 % la obtención de cierta cantidad de moles de ácido sulfúrico precisaría de la misma cantidad de moles de ZnS, al producirse una pérdida de  $\text{SO}_2$  se precisarán más moles de ZnS a fin de obtener la misma cantidad de ácido.

$$\text{tmoles de H}_2\text{SO}_4 \text{ puro:} \quad 1,50 \text{ t} \cdot \frac{0,876}{98,0} = 0,0134$$

$$\text{tmoles de SO}_2 \text{ «experimentales»:} \quad \frac{0,0134}{0,94} = 0,0143$$

$$\text{Masa de ZnS:} \quad (0,0143 \cdot 97,5) \text{ t} = 1,39 \text{ t}$$

$$\text{Masa de blenda:} \quad \left( \frac{1,39}{0,625} \right) \text{ t} = 2,22 \text{ t}$$

RESPUESTA:

La cantidad de blenda es 2,22 toneladas

## 2.12.

Una aleación metálica está constituida por cobre y cinc. En el análisis de la misma 0,832 g de muestra dan 0,673 g de sulfocianuro de cobre (I) y 0,480 g de pirofosfato de cinc. Calcular el contenido de cobre y cinc en dicha aleación.

Datos:  $M(\text{CuSCN}) = 121,6$ ;  $M(\text{Cu}) = 63,6$ ;  $M(\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7) = 304,8$

### Resolución

*Base de cálculo:* 0,832 g de mineral.

*Estrategia:* la masa de cobre en la aleación es la del CuSCN; la de cinc la del  $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$

$$\text{Masa de cobre por gramo de CuSCN:} \quad \frac{\text{Cu}}{\text{CuSCN}} = \frac{63,6}{121,6} \text{ g} = 0,523 \text{ g}$$

$$\text{Masa de cobre en la aleación:} \quad (0,523 \cdot 0,673) \text{ g} = 0,352 \text{ g}$$

$$\text{Masa de cinc por gramo de Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7: \quad \frac{2\text{Zn}}{\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7} = \frac{130,8}{304,8} \text{ g} = 0,429 \text{ g}$$

$$\text{Masa de cinc en la aleación:} \quad (0,429 \cdot 0,480) \text{ g} = 0,206 \text{ g}$$

$$\% \text{ Cu} = \frac{0,352}{0,832} \cdot 100 = 42,3 \quad \quad \% \text{ Zn} = \frac{0,206}{0,832} \cdot 100 = 24,8$$

RESPUESTA:

Un 42,3 % de Cu y un 24,8 % de Zn

## 2.13.

A fin de determinar el contenido en azufre de uno de sus minerales, se tratan 0,209 g del mismo con ácido nítrico concentrado. El ácido sulfúrico formado se precipita con cloruro de bario obteniéndose 0,375 g de sulfato de bario. ¿Qué tanto por ciento de azufre contiene el mineral?

Datos:  $M(\text{BaSO}_4) = 233,0$

### Resolución

*Base de cálculo:* 0,209 g de mineral.

*Estrategia:* la masa de azufre en el  $\text{BaSO}_4$  es la que hay en el  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y en el mineral.

$$\text{Masa de S en el BaSO}_4: \quad \left( \frac{32,0}{233,0} \cdot 0,375 \right) \text{ g} = 0,0514 \text{ g}$$

$$\% \text{ de azufre:} \quad (0,0514/0,209) \cdot 100 = 24,6$$

RESPUESTA:

Un 24,6 %

- 2.14.** Se necesitan preparar 25 kg de disolución de amoníaco con un 35 % de  $\text{NH}_3$ . ¿Qué cantidad de sulfato de amonio se debe tomar para ello?  
 Datos:  $M(\text{NH}_3) = 17,0$ ;  $M[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4] = 132,0$

### Resolución

*Base de cálculo:* 25,0 kg de disolución de amoníaco al 35 %.

*Estrategia:* calculamos la masa de amoníaco puro en la base y a continuación la cantidad de sulfato de amonio precisa para obtenerla.

$$\text{kg de amoníaco en 25,0 kg de disolución: } 25 \text{ kg disolu} \cdot \frac{35 \text{ kg NH}_3}{100 \text{ kg disolu}} = 8,75$$

$$\text{kg de } (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \text{ por kg de NH}_3: \frac{(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4}{2\text{NH}_3} = \frac{132,0}{2 \cdot 17,0} = 3,88$$

$$\text{luego en 8,75 kg de NH}_3 \text{ habrá: } (8,75 \cdot 3,88) \text{ kg} = 34,0 \text{ kg}$$

RESPUESTA:

Se deben tomar 34,0 kg de sulfato de amonio

- 2.15.** El cianuro de potasio se puede obtener calentando ferrocianuro de potasio,  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ . Calcular la cantidad que se obtendría partiendo de 1,5 toneladas de ferrocianuro, suponiendo un rendimiento del 80 %.  
 Datos:  $M(\text{KCN}) = 65,1$ ;  $M[\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6] = 368,2$

### Resolución

*Base de cálculo:* 1,00 t de KCN.

*Estrategia:* calculamos las toneladas de KCN por tonelada de ferrocianuro (con un rendimiento del 80 %) y a continuación para 1,50 toneladas.

$$\text{t de KCN por t de ferroc. (rendi 100 \%): } \frac{4\text{KCN}}{\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6} = \frac{4 \cdot 65,1}{368,2} = 0,71$$

$$\text{t de KCN por t de ferroc. (rendi 80 \%): } 0,71 \cdot 0,8 = 0,57$$

$$\text{Por 1,5 t de ferroc. se obtendrán: } (1,5 \cdot 0,57) \text{ t} = 0,86 \text{ t}$$

RESPUESTA:

Se obtendrían 0,86 toneladas

## ESTABLECIMIENTO DE FÓRMULAS

- 2.16.** 1,63 g de un óxido de cromo contiene 1,12 g de cromo. Establecer la fórmula empírica del óxido.  
 Datos:  $M(\text{Cr}) = 52,0$ ;  $M(\text{O}) = 16,0$

### Resolución

*Base de cálculo:* 1,63 g de óxido de cromo.

*Estrategia:* hallamos la masa de oxígeno; a continuación los moles de cromo y de oxígeno, su proporción es la estequiométrica.

$$\text{Masa de oxígeno: } (1,63 - 1,12) \text{ g} = 0,51 \text{ g}$$

$$\text{Moles de Cr: } \frac{1,12}{52,0} = 0,0215$$

$$\text{Moles de O:} \quad \frac{0,51}{16,0} = 0,0319$$

$$\text{Moles de Cr por mol de O:} \quad \frac{0,0319}{0,0215} = 1,48$$

que es aproximadamente 1,5, es decir,  $3/2$ :  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

RESPUESTA:

El óxido tiene de fórmula  $\text{Cr}_2\text{O}_3$

**2.17.**

8,00 gramos de una sal doble se calientan con los que se desprenden 3,46 g de agua, quedando un residuo de 1,40 g de sulfato de potasio, siendo el resto sulfato de cromo (II). ¿Cuál es la fórmula de dicha sal doble?

Datos:  $M(\text{H}_2\text{O}) = 18,0$ ;  $M(\text{K}_2\text{SO}_4) = 174,2$ ;  $M[\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3] = 392,0$

### Resolución

*Base de cálculo:* 8,00 g de sal doble.

*Estrategia:* calculamos los moles de cada compuesto y la relación de los demás con respecto a uno de ellos nos da la fórmula empírica del compuesto.

Si suponemos que se toma como base el  $\text{K}_2\text{SO}_4$  la fórmula de la sal se puede escribir  $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ .

$$\text{Moles de } \text{K}_2\text{SO}_4: \quad \frac{1,40}{174,2} = 8,04 \cdot 10^{-3}$$

$$\text{Moles de } \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3: \quad \frac{3,14}{392,0} = 8,01 \cdot 10^{-3}$$

$$\text{Moles de } \text{H}_2\text{O}: \quad \frac{3,46}{18,0} = 0,192$$

$$\text{Moles de sulfato de cromo por mol de } \text{K}_2\text{SO}_4: \quad \frac{8,01 \cdot 10^{-3}}{8,04 \cdot 10^{-3}} \approx 1 \Rightarrow x = 1$$

$$\text{Moles de agua por mol de } \text{K}_2\text{SO}_4: \quad \frac{0,192}{8,04 \cdot 10^{-3}} = 23,9 \approx 24 \Rightarrow n = 24$$

RESPUESTA:

La fórmula será  $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$

**2.18.**

Una muestra de un óxido de hierro que pesaba 1,60 g fue calentada en corriente de hidrógeno hasta que fue totalmente convertida en 1,12 g de hierro metálico. ¿Cuál es la fórmula empírica de dicho óxido de hierro?

Datos:  $M(\text{Fe}) = 55,8$ ;  $M(\text{O}) = 16,0$

### Resolución

*Base de cálculo:* 1,60 g de óxido de hierro.

*Estrategia:* calculamos la masa de oxígeno y los moles de hierro y oxígeno; la relación entre ellos nos da la estequiometría del óxido.

$$\text{Masa de oxígeno:} \quad (1,60 - 1,12) \text{ g} = 0,48 \text{ g}$$

$$\text{Moles de Fe:} \quad \frac{1,12}{55,8} = 0,02$$

$$\text{Moles de O:} \quad \frac{0,48}{16,0} = 0,03$$

$$\text{Moles de oxígeno por mol de hierro:} \quad \frac{0,03}{0,02} = 1,5$$

En consecuencia la fórmula del óxido será:  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

RESPUESTA:



**2.19.**

Un óxido de antimonio contiene 24,73 % de oxígeno. Calcular la fórmula empírica del óxido.

Datos:  $M(\text{Sb}) = 121,75$ ;  $M(\text{O}) = 16,0$

### Resolución

*Base de cálculo:* 100,00 g de óxido.

*Estrategia:* calculamos la masa de antimonio y los moles de hierro y oxígeno; la relación entre ellos nos da la estequiometría del óxido.

Masa de oxígeno en la base: 24,73 g

Masa de antimonio:  $(100 - 24,73) \text{ g} = 75,27 \text{ g}$

$$\text{Moles de oxígeno:} \quad \frac{24,73}{16,0} = 1,55$$

$$\text{Moles de antimonio:} \quad \frac{75,27}{121,75} = 0,618$$

$$\text{Relación entre los moles:} \quad \frac{1,545}{0,618} = 2,5$$

El resultado indica que hay 2,5 moles de átomos de oxígeno por cada 1 de antimonio por lo que la fórmula empírica será:  $\text{Sb}_2\text{O}_5$ .

RESPUESTA:

La fórmula del óxido es  $\text{Sb}_2\text{O}_5$

**2.20.**

Establecer la fórmula empírica del compuesto cuya composición centesimal es: 28,25 % de potasio; 25,64 % de cloro; 46,11 % de oxígeno.

Datos:  $M(\text{K}) = 39,1$ ;  $M(\text{Cl}) = 35,5$ ;  $M(\text{O}) = 16,0$

### Resolución

*Base de cálculo:* 100,00 g de compuesto.

*Estrategia:* calculamos los moles de cada elemento en los 100,00 g de compuesto y hallamos la relación entre ellos, estas relaciones nos dan la estequiometría del compuesto.

$$\text{Moles de potasio:} \quad \frac{28,25}{39,1} = 0,722.$$

$$\text{Moles de cloro:} \quad \frac{25,64}{35,5} = 0,722$$

$$\text{Moles de oxígeno:} \quad \frac{46,11}{16,0} = 2,90$$

$$\text{Moles de oxígeno por cada mol de potasio: } \frac{2,9}{0,722} = 4,01$$

$$\text{Moles de cloro por cada mol de potasio: } \frac{0,722}{0,722} = 1,00$$

En consecuencia la fórmula del compuesto será:  $\text{KClO}_4$ .

RESPUESTA:

La fórmula empírica del compuesto será:  $\text{KClO}_4$

- 2.21.** El óxido de titanio (IV) se calienta en corriente de hidrógeno perdiendo algo de oxígeno. Si después de calentar 1,598 g de  $\text{TiO}_2$  el peso se reduce en 0,1600 g. ¿Cuál es la fórmula del producto final?  
 Datos:  $M(\text{Ti}) = 47,90$ ;  $M(\text{O}) = 16,0$

### Resolución

*Base de cálculo:* 1,598 g de  $\text{TiO}_2$ .

*Estrategia:* hay que suponer que el hidrógeno se combina con una parte del oxígeno presente en el óxido inicial, quedando el resto en el nuevo óxido. La masa de titanio permanece inalterada en los dos óxidos.

$$\text{Masa de Ti en los 1,598 g de } \text{TiO}_2: \left( \frac{\text{Ti}}{\text{TiO}_2} \cdot 1,598 \right) \text{ g} = 0,957 \text{ g}$$

$$\text{Masa de oxígeno en el } \text{TiO}_2: (1,598 - 0,957) \text{ g} = 0,641 \text{ g}$$

$$\text{Masa de oxígeno en el nuevo óxido: } (0,641 - 0,1600) \text{ g} = 0,481 \text{ g}$$

$$\text{Moles de Ti en el nuevo compuesto: } \frac{0,957}{47,90} = 0,020$$

$$\text{Moles de oxígeno en el nuevo compuesto: } \frac{0,481}{16,0} = 0,030$$

RESPUESTA:

La fórmula empírica del nuevo óxido será  $\text{Ti}_2\text{O}_3$

- 2.22.** Un óxido de bario de fórmula desconocida dio, después de un tratamiento controlado, 5,00 g de BaO puro y 366 cc de oxígeno medidos a 273,1 K y 1 atm de presión. ¿Cuál es la fórmula empírica del óxido desconocido? ¿Qué peso inicial del mismo fue sometido a calentamiento?  
 Datos:  $M(\text{Ba}) = 137,4$ ;  $M(\text{BaO}) = 153,4$ ;  $M(\text{O}) = 16,0$

### Resolución

*Base de cálculo:* 366 cc de oxígeno a 273,1 K y 1 atm de presión.

*Estrategia:* el oxígeno desprendido junto con el que queda en el BaO constituyen la masa total del elemento en el óxido desconocido.

$$\text{Masa de oxígeno desprendida: } 1 \cdot 0,366 = \frac{m_1}{32,0} \cdot 0,082 \cdot 273,1 \quad \text{de donde } m_1 = 0,523 \text{ g}$$

$$\text{Masa de oxígeno en los 5,00 g de BaO: } \frac{\text{O}}{\text{BaO}} = \left( \frac{16,0}{153,4} \cdot 5,00 \right) \text{ g} = 0,522 \text{ g}$$

$$\text{Masa total de oxígeno: } (0,522 + 0,523) \text{ g} = 1,05 \text{ g}$$

Masa de bario:  $(5,00 - 0,522) \text{ g} = 4,478 \text{ g}$

Así que en el óxido desconocido hay: 1,05 g de oxígeno y 4,478 g de bario

Moles de oxígeno:  $\frac{1,05}{16,0} = 0,0656$

Moles de bario:  $\frac{4,478}{137,4} = 0,0326$

Moles de oxígeno por mol de bario:  $\frac{0,0656}{0,0326} = \frac{2}{1}$

La masa inicial será igual a la masa final, 5,00 g, más la de oxígeno desprendida, 0,523 g

RESPUESTA:

La fórmula es  $\text{BaO}_2$ . La masa inicial 5,52 g

- 2.23.** Una muestra de 0,695 g de sulfato de cobre (II) hidratado se somete a calentamiento a fin de eliminar el agua. Una vez enfriado el residuo se pesa resultando ser de 0,445 g. Determinar la fórmula del hidrato.  
 Datos:  $M(\text{Cu}) = 63,5$ ;  $M(\text{S}) = 32,0$ ;  $M(\text{O}) = 16,0$ ;  $M(\text{H}) = 1,00$ ;  $M(\text{CuSO}_4) = 159,5$

### Resolución

*Base de cálculo:* 0,695 g de  $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

*Estrategia:* obtenemos por diferencia la masa de agua eliminada; a continuación calculamos los moles de agua y de sulfato de cobre sin agua.

Masa de agua:  $(0,695 - 0,445) \text{ g} = 0,250 \text{ g}$

Moles de agua:  $\frac{0,250}{18,0} = 1,39 \cdot 10^{-2}$

Moles de  $\text{CuSO}_4$ :  $\frac{0,445}{159,5} = 2,790 \cdot 10^{-3}$

Moles de  $\text{H}_2\text{O}$  por mol de  $\text{CuSO}_4$ :  $\frac{1,39 \cdot 10^{-2}}{2,79 \cdot 10^{-3}} = 4,98 \approx 5$

RESPUESTA:

La fórmula de la sal es  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

- 2.24.** ¿Cuál es la fórmula empírica de un compuesto orgánico formado por carbono, hidrógeno y oxígeno, que por combustión completa de 0,4080 g dio 0,5984 g de dióxido de carbono y 0,2448 g de agua?  
 Datos:  $M(\text{C}) = 12,0$ ;  $M(\text{O}) = 16,0$ ;  $M(\text{H}) = 1,00$

### Resolución

*Base de cálculo:* 0,4080 g de compuesto.

*Estrategia:* de las masas de  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$  obtenemos las de carbono e hidrógeno. Por diferencia se calcula la de oxígeno.

Moles de  $\text{CO}_2$ :  $\frac{0,5984}{44,0} = 0,0136$

Moles de C: 0,0136      Masa de C:  $(0,0136 \cdot 12,0) \text{ g} = 0,163 \text{ g}$

Moles de  $\text{H}_2\text{O}$ :  $\frac{0,2448}{18,0} = 0,0136$



$$\begin{aligned}
 \text{Moles de H:} & \quad 2 \cdot 0,0136 = 0,0272 & \text{Masa de H:} & \quad (0,0272 \cdot 1,00) \text{ g} = 0,0272 \text{ g} \\
 \text{Masa de carbono e hidrógeno:} & \quad (0,163 + 0,0272) \text{ g} = 0,190 \text{ g} \\
 \text{Masa de oxígeno:} & \quad (0,4080 - 0,190) \text{ g} = 0,218 \text{ g} \\
 \text{Moles de oxígeno:} & \quad \frac{0,218}{16,0} = 0,0136
 \end{aligned}$$

RESPUESTA:

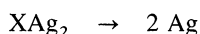
La fórmula empírica es  $\text{CH}_2\text{O}$

- 2.25.** Por descomposición completa de 0,2018 g de sal de plata de un ácido dibásico orgánico se obtuvieron 0,1073 g de plata. ¿Cuál es el peso molecular del ácido?  
 Datos:  $M(\text{C}) = 12,0$ ;  $M(\text{O}) = 16,0$ ;  $M(\text{H}) = 1,00$ ;  $M(\text{Ag}) = 107,8$

### Resolución

*Base de cálculo:* 0,2018 g de sal de plata.

*Estrategia:* la fórmula de la sal será  $\text{XAg}_2$ ; al descomponerse la sal cada mol de la misma produce 2 moles de plata, Ag, así que conociendo los moles de Ag sólida podemos calcular el peso molecular  $M$  de la sal.



$$\text{Moles de Ag:} \quad \frac{0,1073}{107,8} = 9,954 \cdot 10^{-4}$$

$$\text{Moles de sal:} \quad \frac{1}{2} (9,954 \cdot 10^{-4}) = \frac{0,2018}{M}$$

con lo que  $M = 405,5$

$$\text{Peso molecular del radical X:} \quad (405,5 - 2 \cdot 107,8) = 189,9$$

$$\text{Peso molecular del ácido H}_2\text{X:} \quad (189,9 + 2) = 191,9$$

RESPUESTA:

El peso molecular del ácido es 191,9

## CÁLCULOS BASADOS EN ECUACIONES QUÍMICAS

- 2.26.** Dada la ecuación:



Calcular:

- ¿Cuántos gramos de cloruro de bario reaccionarán con 5,00 g de sulfato de sodio?
- ¿Cuántos gramos de sulfato de sodio han sido añadidos al cloruro de bario si han precipitado 5,00 g de sulfato de bario?

$$\text{Datos: } M(\text{BaCl}_2) = 208,3; M(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 142,0; M(\text{BaSO}_4) = 233,4$$

### Resolución

**a)** *Base de cálculo:* 5,00 g de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

*Estrategia:* la estequiometría de la ecuación de reacción.



$$\begin{aligned}\text{Moles de Na}_2\text{SO}_4: & \quad \frac{5,00 \text{ g}}{142,0} = 0,0352 \\ \text{Moles de BaCl}_2: & \quad 0,0352 \\ \text{Masa de BaCl}_2: & \quad (0,0352 \cdot 208,3) \text{ g} = 7,33 \text{ g}\end{aligned}$$

**b)** Base de cálculo: 5,00 g de BaSO<sub>4</sub>

Estrategia: la estequiometría de la ecuación de reacción.

Estequiometría (BaSO<sub>4</sub> : Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). 1 : 1

$$\begin{aligned}\text{Moles de BaSO}_4: & \quad \frac{5,00 \text{ g}}{233,4} = 0,0214 \\ \text{Moles de Na}_2\text{SO}_4: & \quad 0,0214 \\ \text{Masa de Na}_2\text{SO}_4: & \quad (0,0214 \cdot 142,0) \text{ g} = 3,04 \text{ g}\end{aligned}$$

RESPUESTA:

**a)** 7,33 g de BaCl<sub>2</sub>      **b)** 3,04 g de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

- 2.27.** ¿Cuántos gramos de sulfuro de cromo (III) se formarán a partir de 0,928 g de óxido de cromo (III) de acuerdo con la ecuación?:



Datos:  $M(\text{Cr}_2\text{O}_3) = 152,0$ ;  $M(\text{Cr}_2\text{S}_3) = 200,2$

### Resolución

Base de cálculo: 0,928 g de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Estrategia: la estequiometría de la ecuación de reacción.

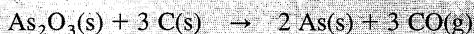
Estequiometría (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : Cr<sub>2</sub>S<sub>3</sub>). 1 : 1

$$\begin{aligned}\text{Moles de Cr}_2\text{O}_3: & \quad \frac{0,928}{152,0} = 6,11 \cdot 10^{-3} \\ \text{Moles de Cr}_2\text{S}_3: & \quad 6,11 \cdot 10^{-3} \\ \text{Masa de Cr}_2\text{S}_3: & \quad (6,11 \cdot 10^{-3} \cdot 200,2) \text{ g} = 1,22 \text{ g}\end{aligned}$$

RESPUESTA:

Se forman 1,22 g de Cr<sub>2</sub>S<sub>3</sub>

- 2.28.** ¿Cuánto carbón se necesita para reducir 1,50 kg de As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de acuerdo con la ecuación de reacción?



Datos:  $M(\text{As}_2\text{O}_3) = 197,8$ ;  $M(\text{C}) = 12,0$

### Resolución

Base de cálculo: 1,50 kg de As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Estrategia: la estequiometría de la ecuación de reacción.

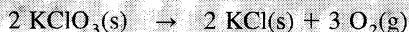
Estequiometría (As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : C). 1 : 3

$$\text{kmoles de As}_2\text{O}_3: \quad \frac{1,50 \text{ kg}}{197,8} = 7,58 \cdot 10^{-3}$$

kmoles de C:  $3 \cdot 7,58 \cdot 10^{-3} = 22,7 \cdot 10^{-3}$   
 Masa de C:  $(22,7 \cdot 10^{-3} \cdot 12,0) \text{ kg} = 272 \cdot 10^{-3} \text{ kg}$   
 RESPUESTA:

Se necesitan 0,272 kg de carbón

**2.29.** El oxígeno se prepara según la siguiente ecuación de reacción:



Calcular: **a)** ¿cuánto oxígeno se produce si se descomponen 9,12 g de  $\text{KClO}_3$ ?; **b)** ¿cuántos gramos de clorato de potasio deben descomponerse para liberar 2,50 g de oxígeno?

Datos:  $M(\text{O}) = 16,0$ ;  $M(\text{KClO}_3) = 122,6$

### Resolución

**a)** Base de cálculo: 9,12 g de  $\text{KClO}_3$ .

Estrategia: la estequiometría de la ecuación de reacción.

Estequiometría ( $2\text{KClO}_3 : \text{O}_2$ ). 2 : 3 o 1 : 1,5

Moles de  $\text{KClO}_3$ :  $\frac{9,12}{122,6} = 0,0744$

Moles de  $\text{O}_2$ :  $1,5 \cdot 0,0744 = 0,112$

Masa de  $\text{O}_2$ :  $(0,112 \cdot 32,0) \text{ g} = 3,58 \text{ g}$

**b)** Base de cálculo: 2,50 g de oxígeno.

Estrategia: la estequiometría de la ecuación de reacción.

Estequiometría ( $2\text{KClO}_3 : \text{O}_2$ ). La misma del caso anterior 1 : 1,5

Moles de  $\text{O}_2$ :  $\frac{2,5}{32,0} = 0,0781$

Moles de  $\text{KClO}_3$ :  $\frac{2}{3} \cdot 0,0781 = 0,0521$

Masa de  $\text{KClO}_3$ :  $(0,0521 \cdot 122,6) \text{ g} = 6,39 \text{ g}$

RESPUESTA:

**a)** 3,58 g de oxígeno      **b)** 6,39 g de clorato de potasio

**2.30.** El análisis de una piedra caliza da:  $\text{CaCO}_3$  un 94,52 %,  $\text{MgCO}_3$  un 4,16 % y materia insoluble 1,32 %. Se desea saber:

**a)** ¿Cuántas toneladas de  $\text{CaO}$  podrían obtenerse de 4,00 toneladas de caliza?

**b)** ¿Cuántos gramos de  $\text{CO}_2$  se desprenderían por cada 100,0 gramos de piedra caliza?

Datos:  $M(\text{CaCO}_3) = 100,1$ ;  $M(\text{MgCO}_3) = 84,3$ ;  $M(\text{CaO}) = 56,1$ ;  $M(\text{CO}_2) = 44,0$

### Resolución

**a)** Base de cálculo: 4,00 toneladas de caliza.

Estrategia: todo el  $\text{CaO}$  procede del  $\text{CaCO}_3$ ; de la estequiometría de la ecuación de descomposición obtenemos la masa de óxido.

En la base de cálculo hay

$(4,00 \cdot 0,9452) \text{ t} = 3,78 \text{ t de } \text{CaCO}_3$     y     $(4,00 \cdot 0,0416) \text{ t} = 0,166 \text{ t de } \text{MgCO}_3$

la ecuación de descomposición del  $\text{CaCO}_3$  es



Estequiometría ( $\text{CaCO}_3 : \text{CaO}$ ). 1 : 1

$$\text{tmoles de CaCO}_3: \frac{3,78}{100,1} = 0,0377$$

$$\text{tmoles de CaO: } 0,0377$$

$$\text{Masa de CaO: } (0,0377 \cdot 56,1) \text{ t} = 2,08 \text{ t}$$

**b)** Base de cálculo: 100,0 g de caliza.

Estrategia: el  $\text{CO}_2$  proviene tanto del  $\text{CaCO}_3$  como del  $\text{MgCO}_3$ .

En 100,0 g de caliza hay 94,52 g de  $\text{CaCO}_3$  y 4,16 g de  $\text{MgCO}_3$  la ecuación del caso a) es válida para el primer carbonato, para el segundo



Estequiometría ( $\text{MgCO}_3 : \text{CO}_2$ ). 1 : 1

$$\text{Moles de CaCO}_3: \frac{94,52}{100,1} = 0,9443$$

$$\text{Moles de MgCO}_3: \frac{4,16}{84,3} = 0,0493$$

$$\text{Moles totales de CO}_2: 0,9443 + 0,0493 = 0,9936$$

$$\text{Masa de CO}_2: (0,9936 \cdot 44,0) \text{ g} = 43,72 \text{ g}$$

RESPUESTA:

**a)** 2,08 t de CaO    **b)** 43,72 g de dióxido de carbono

**2.31.** En un horno de piedra caliza se produce la reacción



Si la conversión es del 75 %, se quiere saber: **a)** la composición en porcentaje del sólido que se extrae del horno; **b)** la masa de  $\text{CO}_2$  que se obtiene por kg de piedra caliza ( $\text{CaCO}_3$  puro) de alimentación.

Datos:  $M(\text{CO}_2) = 44,0$ ;  $M(\text{CaCO}_3) = 100,1$ ;  $M(\text{CaO}) = 56,1$

### Resolución

Base de cálculo: 100 kg de caliza de alimentación.

**a)** Estrategia: el sólido final del horno contiene el CaO producido y el  $\text{CaCO}_3$  sin reaccionar. Los moles obtenidos de CaO coinciden con los de  $\text{CaCO}_3$  transformados.

$$\text{Masa de caliza transformada: } (100 \cdot 0,75) \text{ kg} = 75 \text{ kg}$$

$$\text{kmoles de caliza transformada: } \frac{75}{100,1} = 0,749$$

$$\text{kmoles de CaO obtenidos: } 0,749$$

$$\text{Masa de CaO obtenida: } (0,749 \cdot 56,1) \text{ kg} = 42,0 \text{ kg}$$

$$\text{Masa final de sólidos: } (100 - 75) \text{ kg} + 42 \text{ kg} = 67 \text{ kg}$$

$$\text{Porcentaje de CaCO}_3: \left( \frac{25}{67} \right) \cdot 100 = 37,3 \%$$

Porcentaje de CaO:  $\left(\frac{42}{67}\right) \cdot 100 = 62,7 \%$

**b)** *Estrategia:* calculamos los kg de CO<sub>2</sub> en los 100 kg de caliza y a continuación hacemos la transformación.

Masa de CO<sub>2</sub>:  $(0,749 \cdot 44,0) \text{ kg} = 32,9 \text{ kg}$

así que:  $32,9/100 = 0,329 \text{ kg}$

RESPUESTA:

**a)** 37,3 % de CaCO<sub>3</sub> y 62,7 % de CaO      **b)** 0,329 kg

## 2.32.

¿Cuánto superfosfato fertilizante, de fórmula CaH<sub>4</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> puede fabricarse partiendo de 1 tonelada de fosfato cálcico del 93,5 % de pureza? La ecuación de reacción es:



Datos:  $M[\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2] = 310,2$ ;  $M[\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2] = 234,0$

### Resolución

*Base de cálculo:*  $1,00 \cdot 10^3 \text{ kg}$  de Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.

*Estrategia:* la estequiometría de la ecuación de reacción.

$$\text{Estequiometría } [\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 : \text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2] = [1 : 1]$$

Masa de Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> en 1 kg:  $1,00 \cdot 10^3 \text{ kg fosfato} \cdot \frac{93,5 \text{ kg de Ca}_3(\text{PO}_4)_2}{100 \text{ kg de fosfato}}$   
 $= 0,935 \cdot 10^3 \text{ kg}$

kmoles de Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>:  $\frac{0,935 \cdot 10^3}{310,2} = 3,01$

kmoles de CaH<sub>4</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>: 3,01

Masa de CaH<sub>4</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>:  $(3,01 \cdot 234,0) \text{ kg} = 704 \text{ kg}$

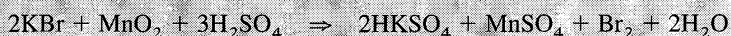
luego de 4 t se obtendrán:  $(704 \cdot 4,00) \text{ kg} = 2.82 \text{ kg}$  (o 2,82 t)

RESPUESTA:

Se podrán fabricar 2,82 toneladas de fertilizante

## 2.33.

El bromo se puede obtener en el laboratorio por reacción entre el bromuro de potasio, el ácido sulfúrico y el óxido de manganeso(IV), de acuerdo con la ecuación:



Calcular las cantidades de KBr, MnO<sub>2</sub> con un 92,5 % de pureza, y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> al 60 %, que se necesitan para obtener 60,0 g de Br<sub>2</sub>.

Datos:  $M(\text{Br}_2) = 159,8$ ;  $M(\text{KBr}) = 119,0$ ;  $M(\text{MnO}_2) = 86,9$ ;  $M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98,0$

### Resolución

*Base de cálculo:* 60,0 g de Br<sub>2</sub>.

*Estrategia:* la estequiometría nos da las masas necesarias.

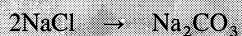
$$\text{Estequiometría: } (\text{KBr} : \text{MnO}_2 : \text{H}_2\text{SO}_4 : \text{Br}_2) = (2 : 1 : 3 : 1)$$

Moles de Br <sub>2</sub> :	$\frac{60,0}{159,8} = 0,375$
Moles de KBr:	$2 \cdot 0,375 = 0,750$
Masa de KBr:	$(0,750 \cdot 119,0) \text{ g} = 89,25 \text{ g}$
Moles de MnO <sub>2</sub> (al 100 %):	0,375
Moles de MnO <sub>2</sub> (al 92,5 %):	$\frac{0,375}{0,925} = 0,41$
Masa de MnO <sub>2</sub> :	$(0,41 \cdot 86,9) \text{ g} = 35,6 \text{ g}$
Moles de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> :	(al 100 %) = $3 \cdot 0,375 = 1,13$
Moles de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> :	(al 60 %) = $\frac{1,13}{0,6} = 1,88$
Masa de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> :	$(1,88 \cdot 98,0) \text{ g} = 184,2 \text{ g}$

RESPUESTA:

134,5 g de KBr; 35,6 g de MnO<sub>2</sub> y 184,2 g de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

- 2.34.** El proceso Leblanc, hoy en desuso, se utilizó para la obtención de carbonato de sodio a partir de cloruro de sodio mediante una serie de reacciones de desplazamiento y precipitación, que esquemáticamente se pueden representar por:



si en dicho proceso se parte de 150 kg de NaCl y se obtienen 110 kg de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. ¿Cuál será el rendimiento del mismo?

Datos:  $M(\text{NaCl}) = 58,5$ ;  $M(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 106,0$

### Resolución

*Base de cálculo:* 150 kg de NaCl.

*Estrategia:* la estequiometría nos da la masa de carbonato (teórica) que se debería obtener en el caso de rendimiento del 100 %; el rendimiento real se obtendría al comparar la masa teórica con la experimental

$$\text{Estequiometría } (\text{NaCl} : \text{Na}_2\text{CO}_3) = (2 : 1)$$

$$\text{kmoles de NaCl:} \quad \frac{150}{58,5} = 2,56$$

$$\text{kmoles de Na}_2\text{CO}_3 \text{ (al 100 \%):} \quad (1/2) \cdot 2,56 = 1,28$$

$$\text{Masa de Na}_2\text{CO}_3: \quad (1,28 \cdot 106,0) \text{ kg} = 135,7 \text{ kg}$$

$$\text{Rendimiento:} \quad \left( \frac{110}{135,7} \right) \cdot 100 = 81,0 \%$$

RESPUESTA:

El 81,0 %

- 2.35.** ¿Qué cantidades de carbonato de sodio decahidratado,  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ , arena  $\text{SiO}_2$  y caliza,  $\text{CaCO}_3$ , son necesarios para obtener 1 kg de un vidrio cuya fórmula corresponde a  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$ ?  
 Datos:  $M(\text{SiO}_2) = 60,1$ ;  $M(\text{CaCO}_3) = 100,1$ ;  $M(\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}) = 286,0$ ;  $M(\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 6 \text{SiO}_2) = 478,7$

**Resolución**

*Base de cálculo:* 1 kg de vidrio.

*Estrategia:* calculamos la masa de cada compuesto en la base de cálculo.

$$\text{kg de SiO}_2 \text{ por kg de vidrio: } \frac{6 \text{ SiO}_2}{M_v} = \frac{6 \cdot 60,1}{478,7} = 0,75$$

$$\text{kg de Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O} \text{ por kg de vidrio: } \frac{\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}}{M_v} = \frac{286,0}{478,7} = 0,60$$

$$\text{kg de CaCO}_3 \text{ por kg de vidrio: } \frac{\text{CaCO}_3}{M_v} = \frac{100,1}{478,7} = 0,21$$

RESPUESTA:

0,75 kg de  $\text{SiO}_2$ ; 0,60 kg de  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ; y 0,21 kg de  $\text{CaCO}_3$

- 2.36.** Para transformar completamente el fósforo blanco en ácido ortofosfórico utilizando ácido nítrico se debe emplear un exceso del 50 % con respecto a la cantidad teórica. ¿Qué cantidad de ácido nítrico del 35 % deberá emplearse para oxidar completamente 10 kg de fósforo blanco de acuerdo con la ecuación de reacción?

Datos:  $M(\text{P}) = 31,0$ ;  $M(\text{HNO}_3) = 63,0$



Datos:  $M(\text{P}) = 31,0$ ;  $M(\text{HNO}_3) = 63,0$

**Resolución**

*Base de cálculo:* 10 kg de fósforo blanco.

*Estrategia:* la estequiometría de la ecuación nos da los kmoles «teóricos» de  $\text{HNO}_3$  puro; calculamos los kmoles «reales» debido a la necesidad de usar un 50 % en exceso; finalmente calculamos la masa necesaria de ácido del 35 %.

Estequiometría ( $\text{P} : \text{HNO}_3$ ) = (3 : 5)

$$\text{kmoles de fósforo: } \frac{10,00}{31,0} = 0,32$$

$$\text{kmoles «teóricos» de HNO}_3: (5/3) \cdot 0,32 = 0,54$$

$$\text{kmoles «reales» de HNO}_3: 0,54 \cdot 1,5 = 0,81$$

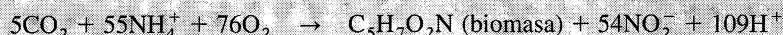
$$\text{kmoles de ácido del 35 \%: } \frac{0,81}{0,35} = 2,31$$

$$\text{Masa de HNO}_3: (2,31 \cdot 63,0) \text{ kg} = 146 \text{ kg}$$

RESPUESTA:

146 kg de ácido del 35 %

- 2.37.** Uno de los métodos de tratamiento de aguas residuales es el de digestión bacteriana. En una primera fase del mismo actúan las bacterias Nitrosomonas que metabolizan la conversión del amoníaco a nitritos produciéndose al mismo tiempo biomasa en reacción global que se puede representar:



Si en un tanque de tratamiento de residuos inoculado con bacterias hay 100.000 kg de aguas residuales que contienen un 4,5 % en peso de iones amonio, y se consume el 90 % del amonio. ¿Qué cantidad de biomasa se producirá?

Datos:  $M(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2\text{N}) = 113,0$ ;  $M(\text{NH}_4^+) = 18,0$

### Resolución

*Base de cálculo:* los 100.000 kg de residuos.

*Estrategia:* calculamos los moles de amonio que reaccionan y por la estequiometría de la reacción calculamos los moles y la cantidad de biomasa.

*Para los iones  $\text{NH}_4^+$ :*

Masa inicial de iones  $\text{NH}_4^+$ :  $(100.000 \cdot 0,05) \text{ kg} = 5.000 \text{ kg}$

Masa que reacciona:  $(5.000 \cdot 0,9) \text{ kg} = 450 \text{ kg}$

kmoles que reaccionan:  $\frac{450}{18} = 25$

*Para la biomasa:*

kmoles producidos por kmol de amonio:  $(1/55)$

kmoles totales producidos:  $(1/55) \cdot 25 = 0,45$

Masa producida:  $(0,45 \cdot 113) \text{ kg} = 50,9 \text{ kg}$

RESPUESTA:

Se producirían 50,9 kg de biomasa

- 2.38.** Un método muy económico de obtener hidrógeno consiste en hacer pasar gas de agua (mezcla de  $\text{CO}$  y  $\text{H}_2$ ) a través de catalizadores, principalmente óxidos de hierro y cromo, con lo que tiene lugar la reacción:  $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$ . Si alimentamos un reactor con 30 moles de  $\text{CO}$ , 12 moles de  $\text{CO}_2$  y 35 moles de vapor de agua, y se producen 18 moles de  $\text{H}_2$  por hora. Calcular: **a)** el reactivo limitante; **b)** la fracción de vapor de agua convertida en hidrógeno; **c)** los kg de hidrógeno producidos por kg de vapor de agua de alimentación; **d)** los moles de  $\text{CO}_2$  producidos por mol de  $\text{CO}$  alimentado.

### Resolución

*Base de cálculo:* 30 moles de  $\text{CO}$ , 12 moles de  $\text{CO}_2$  y 35 moles de vapor de agua.

*Estrategia:* se trata de una reacción equilibrada; el análisis de la estequiometría de la reacción nos da la solución.

	Moles	$\text{CO}$	+	$\text{H}_2\text{O}$	$\rightleftharpoons$	$\text{CO}_2$	+	$\text{H}_2$
<i>i</i>		30		35		12		0
<i>r</i>		18		18		18		18
<i>f</i>		$30 - 18$		$35 - 18$		$12 + 18$		18

**a)** El reactivo limitante es el  $\text{CO}$ .

**b)** Fracción molar de  $\text{H}_2\text{O}$  convertida en  $\text{H}_2$ :  $18/35 = 0,514$ .



- c) kg de  $H_2$  convertidos por kg de vapor de agua:  $18 \cdot 2/35 \cdot 18 = 0,0571$ .  
d) Moles de CO alimentados: 30, moles de  $CO_2$  producidos 18:  $18/30 = 0,60$ .

RESPUESTA:

a) el CO es el reactivo limitante    b) la fracción es 0,514    c) 0,0571    d) 0,60.

## PROBLEMAS PROPUESTOS

### CÁLCULOS USANDO FÓRMULAS QUÍMICAS

- 2.1. ¿Qué peso de plata estará contenido en 100,0 gramos de  $Ag_2S$ ?

RESPUESTA: **87,1 g**

- 2.2. ¿Qué peso de  $CuO$  se necesitará para obtener 1 tonelada de cobre metálico?

RESPUESTA: **1,25 toneladas**

- 2.3. Una muestra de carbonato de potasio que pesaba 25,2 g fue tratada con una serie de reactivos hasta convertirlo en el compuesto  $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2$ . ¿Cuántos gramos de este compuesto fueron obtenidos?

RESPUESTA: **16,0 g**

- 2.4. Expresar el contenido en potasio de un fertilizante en tanto por ciento de  $K_2O$  si su contenido en potasio elemental es del 4,5 %.

RESPUESTA: **5,4 %**

- 2.5. ¿Qué cantidad de fósforo contiene el esqueleto humano sabiendo que por término medio pesa 11,0 kg y su contenido en  $Ca_3(PO)_4$  es del 58 %?

RESPUESTA: **1,28 kg de fósforo**

- 2.6. ¿Qué pérdida de peso experimentarán 0,50 kg de Borax cristalizado,  $Na_2B_4O_7 \cdot 7H_2O$ , al calentarlo hasta eliminación completa del agua de cristalización?

RESPUESTA: **0,24 kg**

- 2.7. Una muestra de 25,00 gramos de un mineral contiene 6,50 gramos de  $HgS$ . ¿Cuál es el porcentaje de Hg en el mineral?

RESPUESTA: **22,4 %**

- 2.8. Un mineral de hierro contiene un 34,6 % de  $Fe_3O_4$  siendo el resto impurezas. ¿Cuántas toneladas de mineral se deberían procesar para obtener 1 tonelada de hierro metálico, si el rendimiento es del 80 %?

RESPUESTA: **4,99 toneladas**

- 2.9. ¿Cuál es el porcentaje de azufre en un compuesto orgánico, sabiendo que 0,2000 gramos del mismo dieron 0,3730 g de sulfato de bario?

RESPUESTA: **25,6 %**

- 2.10.** Se desean obtener 100 toneladas cada 24 horas de  $\text{SO}_3$  a partir de pirita ( $\text{FeS}_2$ ) impura de la siguiente composición centesimal: S, 50,0 %; Fe, 40,0 %; Cu, 1,5 %; As, 0,5 %;  $\text{SiO}_2$ , 8,0 %. La tostación se lleva «a muerte» con lo que todos los elementos, salvo el azufre, pasan a sus óxidos superiores. Calcular: **a)** el consumo horario de mineral; **b)** el volumen de aire teórico necesario (con un 20 % de oxígeno) para la tostación de cada tonelada de pirita; **c)** la masa de cenizas, en toneladas, obtenida diariamente en la fábrica.

RESPUESTA: **a)** 3,33 t/h  
**b)**  $2,372 \cdot 10^7$  litros  
**c)** 54,22 toneladas

- 2.11.** En el análisis de un silicato se ha encontrado que una muestra de 0,432 g contiene 0,380 g de  $\text{SiO}_2$ . ¿Qué tanto por ciento de Si contiene el silicato?

RESPUESTA: El silicato contiene un 41,2 % de silicio

### SELECCIÓN DE FÓRMULAS

- 2.12.** 25,00 g de la sal  $\text{CoCl}_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$  contienen 11,35 g de agua. Determinar la fórmula empírica de dicha sal.

RESPUESTA:  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

- 2.13.** 31,0 gramos de un compuesto orgánico que contiene sólo carbono, hidrógeno y oxígeno se queman en atmósfera de oxígeno dando 44,0 mg de dióxido de carbono y 27 mg de agua. Calcular la fórmula empírica del citado compuesto

RESPUESTA:  $\text{CH}_3\text{O}$

- 2.14.** Por combustión completa de 0,2036 g de un compuesto orgánico, que contiene solamente carbono, hidrógeno y oxígeno, se obtuvieron 0,3895 g de dióxido de carbono y 0,2390 g de agua. Calcular la fórmula empírica del compuesto.

RESPUESTA:  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$

- 2.15.** Al analizar 1,483 g de cromato de potasio con el tratamiento adecuado se obtienen 0,581 g de óxido de cromo(III). Una nueva muestra de 1,609 g del mismo se transforma en 2,296 g de perclorato de potasio. Hallar la fórmula empírica del cromato de potasio.

RESPUESTA:  $\text{K}_2\text{CrO}_4$

- 2.16.** Por combustión de 0,185 gramos de un compuesto orgánico se obtuvieron 0,440 g de dióxido de carbono y 0,225 g de agua. La densidad de vapor del compuesto es 37. ¿Cuál es la fórmula molecular del compuesto?

RESPUESTA:  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$

- 2.17.** Una muestra de 0,607 g de una sal de plata de un ácido tribásico se descompuso completamente y dio 0,370 gramos de plata. Calcular el peso molecular de la sal de plata y el del ácido.

RESPUESTA: 531,21

- 2.18.** Un ácido orgánico tiene la siguiente composición centesimal: C = 26,7 %; H = 2,2 % y O = 71,7 %. El ácido es dibásico y su sal de plata contiene 71,1 % de plata. ¿Cuál es la fórmula molecular probable del ácido?

RESPUESTA:  $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$

- 2.19.** Una muestra de 0,573 g de nitrato de mercurio(II) hidratado se somete a calentamiento a fin de eliminar el agua. Una vez enfriado el residuo se pesa resultando ser de 0,558 g. Determinar la fórmula del hidrato.

RESPUESTA:  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$

- 2.20.** Por combustión completa de cierta masa de un compuesto orgánico, que contiene solamente carbono e hidrógeno se obtuvieron 0,9482 g de dióxido de carbono y 0,1939 g de agua. Calcular la fórmula empírica del compuesto.

Datos:  $M(C) = 12,0$ ;  $M(O) = 16,0$ ;  $M(H) = 1,00$

RESPUESTA: **La fórmula empírica es (CH)**

## ECUACIONES

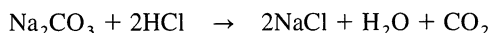
- 2.21.** El clorato de potasio se obtiene por la acción del cloro sobre una disolución de hidróxido de potasio caliente, según la ecuación:



Calcular la cantidad de clorato de potasio que se puede obtener a partir de 180,0 gramos de hidróxido de potasio.

RESPUESTA: **65,6 g**

- 2.22.** Hallar la masa de carbonato de sodio que debe reaccionar con un exceso de ácido clorhídrico para producir 120 litros de dióxido de carbono a 25 °C y 770 mmHg, sabiendo que la ecuación del proceso es:



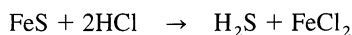
RESPUESTA: **528 g**

- 2.23.** Se quieren preparar 5,00 kg de tetrafósforo,  $\text{P}_4$ , haciendo reaccionar: fosfato tricálcico, dióxido de silicio y carbón. Se pide: **a)** ajustar dicha ecuación; **b)** calcular las cantidades necesarias de cada uno de los reaccionantes.

RESPUESTA: **a) 4,84 kg de carbono**

**b) 14,5 kg de dióxido de silicio y 25,0 kg de fosfato tricálcico**

- 2.24.** Hallar la pureza de una muestra de FeS sabiendo que al tratar 1,22 g de la misma con ácido clorhídrico diluido se desprenden 250 cc de  $\text{H}_2\text{S}$  medidos a 12 °C y 750 mmHg, según la ecuación:



RESPUESTA: **76,3 % de pureza**

- 2.25.** En la combustión del butano se produce dióxido de carbono. Si se desean preparar 1.000 kg de nieve carbónica por hora y suponemos que sólo el 60 % del dióxido gaseoso se puede convertir en nieve carbónica. ¿Cuántos kg de butano se deben quemar por hora?

RESPUESTA: **549 kg**

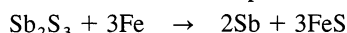
- 2.26.** Una aleación metálica está constituida por cobre y cinc. En el análisis de la misma 0,832 gramos de muestra dan 0,673 gramos de sulfocianuro de cobre (I) y 0,480 gramos de pirofosfato de cinc. Calcular en porcentaje el contenido de cobre y cinc de dicha aleación.

RESPUESTA: **42,3 % de cobre y 24,8 % de cinc**

- 2.27.** A fin de determinar el contenido en azufre de uno de sus minerales, se tratan 0,209 gramos del mismo con ácido nítrico concentrado. El ácido sulfúrico formado se precipita con cloruro de bario obteniéndose 0,375 gramos de sulfato de bario. ¿Qué tanto por ciento de azufre contiene el mineral?

RESPUESTA: **24,6 %**

- 2.28.** El antimonio metálico se obtiene calentando estibina,  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , en forma de polvo con chatarra de hierro; el antimonio líquido se obtiene extrayéndolo del fondo del recipiente de reacción, de acuerdo con la ecuación



Si se calientan 800 g de estibina con 200 g de limaduras de hierro y se obtienen 150 g de antimonio metálico. Determinar: **a)** el reactivo limitante; **b)** el porcentaje de conversión del hierro; **c)** el porcentaje de conversión de la estibina

RESPUESTA: **a) el hierro**  
**b) 51,5 %**  
**c) 26,1 %**

- 2.29.** Se disuelve en agua una cantidad de sulfato de sodio anhidro y se añade a la disolución formada otra de cloruro de bario en exceso. Si han precipitado 8,00 gramos de sulfato de bario. ¿Qué cantidad de sulfato de sodio fue inicialmente disuelta?

RESPUESTA: **4,87 gramos**

- 2.30.** En condiciones controladas el nitrato de mercurio (II) se descompone al calentarlo dando mercurio, dióxido de nitrógeno y oxígeno. Si al calentar 54,82 g de nitrato de mercurio (II) impuro se obtienen 3,50 litros de oxígeno medidos a 1,15 atm y 28 °C. ¿Cuál es la pureza del nitrato?

RESPUESTA: **96,5 %**

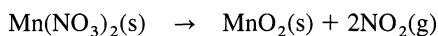
- 2.31.** El clorato de potasio se descompone al calentarlo dando cloruro de potasio y oxígeno. Al calentar 50,00 g de clorato de potasio, éste se descompone en parte, obteniéndose 37,50 g de sólidos. ¿Qué porcentaje de clorato de potasio inicial ha reaccionado?

RESPUESTA: **63,5 %**

- 2.32.** Un mineral está formado por carbonato de calcio, cloruro de potasio, agua e impurezas inertes. Una muestra de 1,028 gramos se deseca con lo que hay una pérdida de peso de 0,240 gramos. Se añade agua destilada al residuo sólido y a continuación 0,1092 moles de ácido clorhídrico con lo que todo el carbonato aún sólido se disuelve; se añade finalmente nitrato de plata en exceso con lo que se obtiene una precipitado de 1,8943 gramos de cloruro de plata. Se desea saber la composición del mineral.

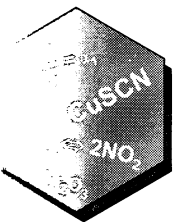
RESPUESTA: **23,54 % de  $\text{H}_2\text{O}$ ; 53,11 % de  $\text{CaCO}_3$  y 16,66 % de  $\text{KCl}$**

- 2.33.** El nitrato de manganeso (II) se descompone por el calor de acuerdo con la ecuación de reacción:



Si se calientan 10,000 gramos de nitrato y al cabo de cierto tiempo se obtiene un residuo sólido de 6,506 g. ¿Cuál es el porcentaje de nitrato que se ha descompuesto?

RESPUESTA: **El 67,96 %**



## GASES

### GAS IDEAL

#### LEY DE BOYLE

«Dada una masa de gas, la presión es inversamente proporcional al volumen que la misma ocupa, siempre que la temperatura permanezca constante.»

$$P = \frac{K}{V} \quad \text{o} \quad PV = K \text{ (constante)}$$

#### LEY DE CHARLES Y GAY LUSSAC

«A presión constante, el volumen ocupado por una masa dada de gas, varía en forma directamente proporcional con la temperatura.»

$$V = V_0 \left( 1 + \frac{t}{273} \right)$$

donde  $V_0$  es el volumen que ocupa el gas a cero grados centígrados.

#### ESCALAS DE TEMPERATURA

La escala absoluta de temperaturas se inicia en el cero absoluto ( $t = -273,15^\circ\text{C}$ ); su relación con la temperatura en grados centígrados es la que sigue:

$$T = 273,15 + t^\circ\text{C}$$

La relación entre la temperatura centígrada y la Fahrenheit es la que sigue:

$$T^\circ\text{C} = \frac{5}{9} (t^\circ\text{F} - 32)$$

#### ECUACIÓN DE ESTADO DE UN GAS IDEAL

«Para una masa gaseosa dada existe una relación entre su presión,  $P$ , su volumen,  $V$ , y su temperatura absoluta, dada por la expresión:

$$P \frac{V}{T} = K$$

Siendo  $K$  una constante que depende de la masa del gas considerado.» De ella se deduce fácilmente que:

$$\frac{PV}{T} = \frac{P'V'}{T'}$$

que es la **Ley Combinada de los Gases (LCG)**.

Si la masa considerada es un mol, la constante se representa por  $R$  y sus valores de acuerdo con las unidades son:

$$R = 0,082 \text{ atm l/mol K}$$

$$1,98 \text{ cal /mol K}$$

$$8,314 \text{ J /mol K}$$

Si el número de moles es « $n$ » la ecuación de estado toma la forma:

$$PV = nRT$$

conocida como la **Ecuación de los Gases Ideales (EGI)**.

## UNIDADES DE PRESIÓN

**Pascal (Pa).** Es la unidad del Sistema Internacional (SI) de unidades y se define como la presión que ejerce un newton sobre un metro cuadrado de superficie, es decir

$$1 \text{ Pa} = \frac{1 \text{ N}}{1 \text{ m}^2}$$

**Atmósfera (atm).** Es la presión ejercida por una columna de mercurio de 760 mm de altura, a 0 °C y a nivel del mar.

$$1 \text{ atm} = 1,01325 \cdot 10^5 \text{ Pa} \cong 101,3 \text{ kPa}$$

**Torr (Torr) o milímetro de mercurio (mmHg).** Es la presión ejercida por una columna de mercurio de 1 mm de altura, a 0 °C y a nivel del mar.

$$1 \text{ atm} = 760 \text{ mmHg} = 760 \text{ Torr}$$

Otras unidades de presión. También se usan el *bar (bar)*, la *baria (baria)* y el *kilopondio por centímetro cuadrado (kp/cm<sup>2</sup>)*. Sus equivalencias son las siguientes:

$$1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$$

$$1 \text{ baria} = 1 \text{ din/cm}^2$$

$$1 \text{ kp/cm}^2 = 9,8 \cdot 10^4 \text{ Pa}$$

## 3.2. MEZCLAS GASEOSAS

### MEZCLA DE GASES IDEALES

Para expresar la composición de cada componente en una mezcla de gases ideales se puede usar la fracción molar. La *fracción molar* de un gas en una mezcla es su tanto por uno molar. Si representamos dicha fracción por  $\chi$  entonces para el componente « $a$ », con  $n_a$  moles,

$$\chi_a = \frac{n_a}{n} \quad n = \text{moles totales}$$

Por la propia definición se debe cumplir:  $\sum \chi_i = 1$ .

Otras dos formas de expresar la composición de una mezcla gaseosa son las presiones parciales o los volúmenes parciales. La *presión parcial* de un componente en una mezcla es la que ejercería si estuviese sólo ocupando el volumen de la mezcla y a su misma temperatura. El *volumen parcial* de un gas en una mezcla es el que ocuparía si estuviese sólo a la presión y temperatura de la mezcla.

## LEYES DE DALTON Y AMAGAT

**Ley de Dalton:** «En una mezcla de gases la suma de las presiones parciales es igual a la presión total».

$$p_a + p_b + \dots = P \quad (1)$$

de donde se deduce que

$$p_a = \chi_a P \quad (2)$$

es decir: «La presión parcial de un gas en una mezcla de gases es igual al producto de su fracción molar por la presión total».

**Ley de Amagat:** «En una mezcla de gases la suma de los volúmenes parciales es igual al volumen total».

$$V_a + V_b + \dots = V \quad (3)$$

De ella se deduce que:

$$V_a = \chi_a V \quad (4)$$

y de forma análoga: «El volumen parcial es igual a la fracción molar por el volumen total». De (2) y (4) se deduce que: «La fracción molar es equivalente al tanto por uno en volumen».

## PESO MOLECULAR MEDIO

Al tratar la Estequiometría hemos hablado del concepto general de peso molecular medio. En relación con una mezcla de gases: «El peso molecular medio se define como la masa existente por mol de mezcla»

$$M' = \frac{\sum m_i}{\sum n_i}$$

en el caso de dos componentes «a» y «b»

$$\begin{aligned} M' &= \frac{m_a + m_b}{n} = \frac{n_a M_a + n_b M_b}{n} = \\ &= \chi_a M_a + \chi_b M_b \end{aligned}$$

y en general:

$$M' = \sum \chi_i M_i$$

## 3. GASES Y REACCIONES QUÍMICAS

Las ecuaciones de reacción ajustadas establecen una relación en moles entre reaccionantes y productos. Dichas ecuaciones nos permiten el cálculo de la masa de las especies que intervienen así como el volumen de gases y vapores.

En la resolución de problemas se debe tener en cuenta que: «un mol de cualquier especie química gaseosa ocupa 22,4 litros en condiciones normales (c.n.)». Estas condiciones normales son 760 mmHg y 0°C. Por ello todos los volúmenes se deben reducir a dichas condiciones normales.

## 4. GASES. HUMIDIFICACIÓN

Cuando un gas o una mezcla gaseosa se pone en contacto con la superficie de un líquido, parte del vapor del líquido pasará a la fase gaseosa y este proceso puede continuar hasta que la presión parcial del vapor sea igual a la presión de vapor a la temperatura del experimento.

La concentración máxima de vapor en el equilibrio es fija a cada temperatura y en tales condiciones se dice que *el gas está saturado*. En el caso de que la presión de vapor sea inferior a la del líquido a esa temperatura se dice que el gas o mezcla gaseosa están *parcialmente saturados*.

La saturación relativa (humedad relativa en el caso del agua) es la relación entre la presión parcial del vapor y la presión de vapor del líquido a esa temperatura, es decir

$$S_r = \frac{100}{P_s}$$

En los laboratorios químicos es frecuente recoger gases sobre un líquido (agua o mercurio, generalmente). En estos casos se debe tener en cuenta que la presión total es la suma de la presión del gas o mezcla gaseosa y la presión de vapor correspondiente al líquido.

Los problemas de saturación se tratan como mezclas gaseosas. En particular en los de humidificación del aire, se debe tener en cuenta que la masa de aire seco no sufre variación a lo largo de cualquier transformación en que se produzca un aumento de vapor procedente del líquido por vaporización, o una disminución de vapor por condensación.

### 3.5. DISOCIACIÓN TÉRMICA

En algunas ocasiones los gases al ser calentados se desvían del cumplimiento de las leyes que hemos enunciado. Ello se debe a que presentan disociación parcial o total, y en consecuencia en su tratamiento es necesario introducir el concepto de *grado de disociación térmica*. En este caso se les considera como una mezcla de gases. *El grado de disociación «α» es la fracción de moléculas iniciales que se disocia a una temperatura.*

### 3.6. ANÁLISIS DE GASES

En muchas industrias químicas (las de fabricación de gases o las metálicas con producción de gases de tostación, entre otras) es esencial establecer la composición cuantitativa de una mezcla de gases. Hay dos procedimientos generales de hacerlo: el de absorción y el de combustión.

**Método de absorción.** Se trata un volumen conocido de mezcla gaseosa con uno o varios agentes de absorción y se mide la disminución de volumen correspondiente. A continuación se presentan los absorbentes más usados y los gases respectivamente absorbidos:

Gas	Absorbente
Dióxido de carbono, $\text{CO}_2$	Lejía de potasa, agua de barita
Etileno, $\text{C}_2\text{H}_4$ , acetileno, $\text{C}_2\text{H}_2$	Ácido sulfúrico fumante
Benceno, $\text{C}_6\text{H}_6$ , o hidrocarburos no saturados	Ácido sulfúrico fumante; agua de bromo
Oxígeno	Disolución alcalina de pirogalol
Monóxido de carbono, $\text{CO}$	Disolución amoniacal de cloruro de cobre (I)
Hidrógeno, $\text{H}_2$	Disolución coloidal de paladio

Después de eliminadas las fracciones absorbibles queda un residuo gaseoso de metano,  $\text{CH}_4$ , hidrógeno,  $\text{H}_2$  y nitrógeno,  $\text{N}_2$ . Los dos primeros pueden ser determinados por combustión. El nitrógeno no puede determinarse directamente *nunca*.

**Método de combustión.** Un determinado volumen de mezcla gaseosa se hace arder en un aparato adecuado (el eudiómetro) con oxígeno o aire. Después de frío y a temperatura ambiente se mide la disminución de volumen. A continuación se determina el dióxido de carbono formado y en ocasiones el oxígeno por absorción.

- En los problemas se supondrá que todos los gases son medidos en las mismas condiciones de presión, temperatura y humedad.
- Se deja enfriar al objeto de que condensen los productos líquidos que puedan haberse originado en la combustión y de que la temperatura final sea igual que la inicial, tras lo cual se lee el volumen resultante.
- Se procurará que la presión y temperatura inicial y final sean idénticas.



## GASES REALES

La ecuación de los gases ideales (EGI) sólo se cumple a presiones bajas y temperaturas altas. La ecuación que mejor se adapta al comportamiento observado en los gases reales es la ecuación de Van der Waals, que para un mol tiene la forma

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT$$

donde « $a$ » y « $b$ » son dos coeficientes cuyos valores dependen de cada gas y que deben ser determinados de forma experimental. Para « $n$ » moles la ecuación toma la forma

$$\left(P + \frac{an^2}{V^2}\right)(V - n_b) = nRT$$

Por otro lado si las temperaturas son suficientemente bajas y las presiones suficientemente altas todos los gases condensan pasando a líquidos. Existe para cada gas una temperatura, la *temperatura crítica*  $T_c$ , a la que corresponden una *presión y volumen críticos*,  $P_c$  y  $V_c$  por encima de la cual el gas no se puede licuar por el sólo efecto de la presión. Usando las magnitudes críticas la ecuación de Van der Waals conduce a las relaciones

$$a = 3P_c V_c \quad b = \frac{V_c}{3} \quad \text{y} \quad P_c V_c = \frac{3}{8} RT$$

que nos permiten calcular los parámetros  $a$  y  $b$  en función de dichas magnitudes críticas.

Las diferencias de comportamiento entre los diferentes gases tienen causa en su situación con respecto al punto crítico; en consecuencia se pueden definir unas nuevas magnitudes, las magnitudes reducidas, en la forma

$$P_r = \frac{P}{P_c} \quad V_r = \frac{V}{V_c} \quad \text{y} \quad T_r = \frac{T}{T_c}$$

haciendo uso de estas magnitudes reducidas se obtiene para la ecuación de Van der Waals y para un mol de cualquier gas

$$\left(P_r + \frac{3}{V_r^2}\right)\left(V_r - \frac{1}{3}\right) = \frac{8}{3} RT$$

ecuación que dice: «*Cantidades equimoleculares de dos gases cualesquiera a la misma presión reducida y el mismo volumen reducido deben poseer la misma temperatura reducida*». Se dice que los dos gases se encuentran en **estados correspondientes**.

## PROBLEMAS RESUELTOS

## IDEAL

- 3.1.** Un tanque de acero contiene dióxido de carbono a 25 °C y presión de 10,0 atm. Calcular la presión del gas en el interior del tanque si el mismo se calienta a 80 °C.

### Resolución

*Base de cálculo:* una masa gaseosa sin variación de volumen.

*Estrategia:* aplicamos la **LCG** en las dos condiciones

$$\frac{PV}{T} = \frac{P'V'}{T'} \quad \text{en este caso} \quad \frac{P}{T} = \frac{P'}{T'}$$

y

$$P' = P \frac{T'}{T} = 10,0 \text{ atm} \cdot \frac{353 \text{ K}}{298 \text{ K}} = 11,9 \text{ atm}$$

RESPUESTA:

La presión será de 11,9 atm

- 3.2.** Cierta cantidad de dióxido de azufre ocupa un volumen de 100,0 litros a 20 °C y 860 mmHg. Calcular su volumen en c.n.

Datos: En condiciones normales:  $P_0 = 760 \text{ mmHg}$ ;  $T_0 = 273 \text{ K}$

**Resolución**

*Base de cálculo:* una masa fija de dióxido de azufre sufre una transformación de presión y temperatura.

*Estrategia:* aplicando la **LCG** en las dos condiciones

$$\frac{PV}{T} = \frac{P_0 V_0}{T_0}$$

De donde

$$V_0 = V \frac{T_0 P}{T P_0} = 100,0 \text{ l} \cdot \frac{273 \text{ K}}{293 \text{ K}} \cdot \frac{860 \text{ mmHg}}{760 \text{ mmHg}} = 105,5 \text{ l}$$

RESPUESTA:

El volumen en c.n. es de 105,5 l

- 3.3.** Un recipiente está abierto al aire a la temperatura de 24 °C. Si queremos que quede en su interior una cuarta parte de la masa inicial de aire, ¿hasta qué temperatura deberá calentarse?

**Resolución**

*Base de cálculo:* un volumen dado de aire cambia de temperatura.

*Estrategia:* la masa final es la cuarta parte de la inicial.  $m' = 1/4 m$ . Como el volumen del recipiente y la presión exterior no cambian, aplicamos la **EGI** al gas contenido en el recipiente en las dos condiciones y las relacionamos.

Condiciones iniciales:

$$PV = nRT$$

Condiciones finales:

$$P'V' = n'RT'$$

Dividiendo ambas expresiones nos queda

$$\frac{n'}{n} = \frac{T}{T'}$$

o bien

$$\frac{m'}{m} = \frac{T}{T'}$$

de donde

$$\frac{m}{4m} = \frac{T}{T'} \quad \text{y} \quad T' = 4T = 4 \cdot 297 \text{ K} = 1.188 \text{ K}$$

RESPUESTA:

Deberá calentarse hasta 1.188 K

- 3.4.** Un tanque de almacenamiento contiene un gas a  $5^{\circ}\text{C}$  y  $5\text{ kp/cm}^2$ . Establecer la temperatura límite a que puede calentarse el gas para que la válvula de seguridad salte si está regulada a  $10,0\text{ kp/cm}^2$ .

### Resolución

*Base de cálculo:* la masa existente dentro del tanque.

*Estrategia:* el volumen del tanque no cambia. La válvula saltará cuando la presión llegue a  $10,0\text{ atm}$ . Aplicamos la **LCG**

$$\frac{PV}{T} = \frac{P'V}{T'}$$

y

$$T' = T \frac{P'}{P} = 278\text{ K} \cdot \frac{10,0\text{ kp/cm}^2}{5,0\text{ kp/cm}^2} = 556\text{ K}$$

RESPUESTA:

La válvula saltará cuando la temperatura llegue a  $556\text{ K}$

- 3.5.** Cierta masa de gas ocupa un recipiente de  $20,0$  litros a una presión desconocida. Se llena con una parte del mismo otro recipiente de  $4,0$  litros a la presión de  $1,0\text{ atm}$ . Si la presión del recipiente es ahora  $2,0\text{ atm}$ , ¿cuál era la presión inicial?

### Resolución

*Base de cálculo:* de una masa gaseosa se extrae una parte.

*Estrategia:* en un volumen dado de gas la presión es proporcional al número de moles y en consecuencia a la masa. Aplicamos la **EGI** a todas las situaciones.

Para el primer recipiente (de volumen  $V$ ):

Condiciones iniciales:  $PV = nRT$  (1)

Condiciones finales:  $P'V = n'RT$  (2)

Para el segundo recipiente (de volumen  $V'$ ):

Gas extraído:  $P''V' = n''RT$  (3)

Dividiendo (2) entre (1)

$$\frac{P'}{P} = \frac{n'}{n} \quad (4)$$

Dividiendo (3) entre (1)

$$\frac{P''V'}{PV} = \frac{n''}{n} = \frac{n - n'}{n} = 1 - \frac{n'}{n}$$

y de acuerdo con (4)

$$\frac{P''V'}{PV} = 1 - \frac{P'}{P} = \frac{P - P'}{P}$$

De donde

$$\frac{P''V'}{V} = P - P' \quad \frac{1 \cdot 4,0}{20,0} = P - 2 \quad \text{y} \quad P = 2,2\text{ atm}$$

RESPUESTA:

La presión inicial era de  $2,2\text{ atm}$

- 3.6.** El oxígeno se suele expender en cilindros de 15,0 litros que contienen unos 400,0 g. Si dichos cilindros soportan una temperatura máxima de 50 °C, calcular la presión para la que deben estar proyectados.  
 Datos:  $M(O) = 16,0$

### Resolución

*Estrategia:* por aplicación directa de la ecuación de los gases ideales

$$P = \frac{mRT}{MV} = \frac{400,0 \text{ g} \cdot 0,082 \text{ atm l/mol K} \cdot (273 + 50) \text{ K}}{32,0 \text{ g/mol} \cdot 15 \text{ l}} = 22,1 \text{ atm}$$

RESPUESTA:

Los cilindros se deben proyectar para soportar presiones de hasta 22,1 atm

- 3.7.** Cierta gas tiene una densidad de 1,429 g/l en c.n. Calcular su densidad a 30 °C y 750 mmHg.

### Resolución

*Estrategia:* se aplica la **EGI** a las dos condiciones.

De la **EGI** se deduce:

$$PM = \rho RT \quad (\text{siendo } \rho \text{ la densidad en g/l})$$

En condiciones normales:

$$P_0 M = \rho_0 R T_0$$

En las otras condiciones:

$$PM = \rho RT$$

Dividiendo miembro a miembro y despejando  $\rho$  nos queda:

$$\rho = \rho_0 \frac{T_0}{T} \frac{P}{P_0} = 1,429 \text{ g/l} \cdot \frac{273 \text{ K}}{303 \text{ K}} \cdot \frac{750 \text{ mmHg}}{760 \text{ mmHg}} = 1,270 \text{ g/l}$$

RESPUESTA:

La nueva densidad es de 1,270 g/l

- 3.8.** Se aumenta, a presión constante, la temperatura de un gas desde 30 °C hasta 82 °C. ¿En cuánto habrá aumentado su volumen?

### Resolución

*Base de cálculo:* una masa dada de gas a presión constante.

*Estrategia:* aplicación directa de la Ley de Charles.

Ley de Charles

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{T_1}{T_2} \quad \text{o} \quad \frac{V_2}{V_1} = \frac{T_2}{T_1}$$

Es decir

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{355 \text{ K}}{303 \text{ K}} = 1,17$$

de donde

$$V_2 = 1,17V_1 \quad \text{y} \quad \Delta V = (V_2 - V_1) = 1,17V_1 - V_1 = 0,17V_1$$

y

$$\frac{\Delta V}{V_1} = 0,17 \text{ o un } 17\%$$

RESPUESTA:

El volumen ha aumentado en un 17 %

**MEZCLA DE GASES**

- 3.9.** En un recipiente de 25,0 litros a 30 °C se colocan 25,0 g de nitrógeno, 10,0 g de helio y 4,6 g de oxígeno. Calcular las presiones parciales y la presión total.  
 Datos:  $M(\text{N}) = 14,0$ ;  $M(\text{He}) = 4,0$ ;  $M(\text{O}) = 16,0$

**Resolución**

*Base de cálculo:* la masa de la mezcla gaseosa.

*Estrategia:* cada gas actúa de forma independiente así que aplicamos la **EGI** a cada gas

$$PV = nRT \quad \text{de donde} \quad P = \frac{nRT}{V}$$

Para el nitrógeno:

$$P_{\text{Nitrog}} = \frac{(25,0/28,0) \cdot (0,082 \text{ atm l/mol K}) \cdot 303 \text{ K}}{25,0 \text{ l}} = 0,888 \text{ atm}$$

Para el helio:

$$P_{\text{He}} = \frac{(10,0/4,0) \cdot (0,082 \text{ atm l/mol K}) \cdot 303 \text{ K}}{25,0 \text{ l}} = 2,49 \text{ atm}$$

Para el oxígeno:

$$P_{\text{Oxig}} = \frac{(4,6/32,0) \cdot (0,082 \text{ atm l/mol K}) \cdot 303 \text{ K}}{25,0 \text{ l}} = 0,143 \text{ atm}$$

La presión total es la suma de las parciales:

$$P = (0,888 + 2,49 + 0,143) \text{ atm} = 3,52 \text{ atm}$$

RESPUESTA:

 0,888 atm para el nitrógeno, 2,46 atm para el helio y 0,143 atm para el oxígeno;  
 la presión total es de 3,52 atm

- 3.10.** En el interior de un recipiente de 5,0 litros lleno de nitrógeno a la temperatura de 25 °C y presión de 2,4 atm se rompe una cápsula que contiene 5,0 g de helio. Calcular la presión total y las presiones parciales de ambos gases.

Datos:  $M(\text{He}) = 4,0$

**Resolución**

*Base de cálculo:* la masa de la mezcla.

*Estrategia:* cada gas actúa de forma independiente; así que aplicando la **EGI** a cada uno en la forma que hemos visto en el Problema 3.9, obtendremos:

Presión parcial del helio:

$$P_{\text{He}} = \frac{(5,0/4,0) \cdot (0,082 \text{ atm l/mol K}) \cdot 298 \text{ K}}{4,0 \text{ l}} = 6,11 \text{ atm}$$

Presión del hidrógeno:

$$P_{\text{Nitrog}} = 2,4 \text{ atm}$$

Presión total:  $P = (2,4 + 6,11) \text{ atm} = 8,51 \text{ atm}$

RESPUESTA:

La presión total es 8,51 atm; la parcial del helio 6,11 atm;  
la del nitrógeno no cambia

- 3.11.** Un recipiente de 5,50 litros contiene una masa gaseosa de 4,8 g de una mezcla de nitrógeno y oxígeno con un 15 % en volumen del último. Calcular la presión parcial de cada gas si la temperatura es de 32 °C.  
Datos:  $M(\text{O}) = 16,0$ ;  $M(\text{N}) = 14,0$

### Resolución

*Base de cálculo:* la masa de la mezcla.

*Estrategia:* la masa total se comporta como un solo gas con un peso molecular igual al medio. Calcularemos éste con lo que podremos calcular la presión total y con ella las parciales aplicando la ley de Dalton.

Cálculo del peso molecular medio:

$$M' = 28,0 \cdot 0,85 + 32,0 \cdot 0,15 = 28,6$$

Con ello la presión total será  $\left(P = \frac{nRT}{V}\right)$

$$P = \frac{(4,8/28,6) \text{ mol} \cdot (0,082 \text{ atm l/mol K}) \cdot 305 \text{ K}}{5,50 \text{ l}} = 0,76 \text{ atm}$$

Y las presiones parciales

para el nitrógeno:  $P_{\text{Nitróg}} = 0,76 \text{ atm} \cdot 0,85 = 0,646 \text{ atm}$

para el oxígeno:  $P_{\text{Oxí}} = 0,76 \text{ atm} \cdot 0,15 = 0,114 \text{ atm}$

RESPUESTA:

La presión total es 0,76 atm; la del nitrógeno 0,646 atm, la del oxígeno 0,114 atm

- 3.12.** Un gas tiene la siguiente composición en volumen: 80 % de  $\text{CH}_4$ , 10 % de  $\text{C}_2\text{H}_4$ , y 10 % de  $\text{C}_2\text{H}_6$ . Calcular: **a)** el peso molecular medio de la mezcla; **b)** el tanto por ciento en peso.  
Datos:  $M(\text{CH}_4) = 16,0$ ;  $M(\text{C}_2\text{H}_4) = 28,0$ ;  $M(\text{C}_2\text{H}_6) = 30,0$

### Resolución

**a)** *Estrategia:* aplicación directa de la fórmula para el cálculo del peso molecular medio, teniendo en cuenta que la fracción molar coincide con el tanto por uno en volumen

$$M' = 16,0 \cdot 0,80 + 28,0 \cdot 0,10 + 30,0 \cdot 0,10 = 18,6$$

**b)** *Base de cálculo:* 1 mol de mezcla

masa de  $\text{CH}_4$   $(0,80 \cdot 16,0) \text{ g} = 12,8 \text{ g}$

masa de  $\text{C}_2\text{H}_4$   $(0,10 \cdot 28,0) \text{ g} = 2,80 \text{ g}$

masa de  $\text{C}_2\text{H}_6$   $(0,10 \cdot 30,0) \text{ g} = 3,00 \text{ g}$

masa total: 18,6 g

% de  $\text{CH}_4$ :  $(12,8/18,6) \cdot 100 = 68,8$

% de  $\text{C}_2\text{H}_4$ :  $(2,80/18,6) \cdot 100 = 15,1$

% de  $\text{C}_2\text{H}_6$ :  $(3,00/18,6) \cdot 100 = 16,1$

RESPUESTA:

**a)** 18,6      **b)** 68,8 % de CH<sub>4</sub>, 15,1 % de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> y 16,1 % de C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>

**3.13.** Por electrolisis de una disolución de salmuera se obtiene en el cátodo una mezcla de gases con la siguiente composición en peso: cloro 67,0 %, bromo 28,0 % y oxígeno 5,0 %. Calcular: **a)** la composición de dicha mezcla gaseosa en volumen; **b)** la densidad de la mezcla a 25 °C y 740 mmHg.

Datos:  $M(\text{Cl}) = 35,5$ ;  $M(\text{Br}) = 79,9$ ;  $M(\text{O}) = 16,0$

### Resolución

**a)** Base de cálculo: 100,0 g de mezcla gaseosa.

*Estrategia:* la fracción molar coincide con el tanto por uno en volumen.

En 100,0 g de mezcla hay:

$$67,0 \text{ g de Cl}_2 \quad \text{y} \quad 67,0/71,0 = 0,944 \text{ moles}$$

$$28,0 \text{ g de Br}_2 \quad \text{y} \quad 28,0/159,8 = 0,175 \text{ moles}$$

$$5,0 \text{ g de O}_2 \quad \text{y} \quad 5,0/32,0 = 0,156 \text{ moles}$$

y las fracciones molares:

$$\chi(\text{Cl}_2) = 0,944/1,275 = 0,74$$

$$\chi(\text{Br}_2) = 0,175/1,275 = 0,137$$

$$\chi(\text{O}_2) = 0,156/1,275 = 0,122$$

así que la mezcla contendrá en volumen:

$$74,0 \% \text{ de Cl}_2; 13,7 \% \text{ de Br}_2 \text{ y } 12,2 \% \text{ de O}_2$$

**b)** Cálculo del peso molecular medio y la densidad:

*Estrategia:* del tanto por uno se calcula a su vez el peso molecular medio de la mezcla y con él su densidad aplicando la **EGI**

$$M' = 0,74 \cdot 71,0 + 0,137 \cdot 159,8 + 0,122 \cdot 32,0 = 78,33$$

y ahora  $PM' = \rho RT$

$$\rho = \frac{PM'}{RT} = \frac{(740/760 \text{ atm}) \cdot 78,33 \text{ g/mol}}{(0,082 \text{ atm l/mol K}) \cdot 298 \text{ K}} = 3,11 \text{ g/l}$$

RESPUESTA:

El porcentaje en volumen es: 74,0 % de Cl<sub>2</sub>; 13,7 % de Br<sub>2</sub> y 12,2 % de O<sub>2</sub>  
La densidad de 3,11 g/l

**3.14.** Un gas de combustión tiene la siguiente composición en volumen:

Nitrógeno	79,2 %
Oxígeno	7,2 %
Dióxido de carbono	13,6 %

El gas se pasa a un evaporador que se encuentra a la temperatura de 200 °C y presión de 743 mmHg en el cual toma agua y sale a la temperatura de 85 °C y presión de 740 mmHg, con la nueva composición en volumen:

Nitrógeno	48,3 %
Oxígeno	4,4 %
Dióxido de carbono	8,3 %
Agua	39,0 %

Calcular: **a)** el volumen de gas que sale del evaporador por cada 100,0 litros de gas que entra; **b)** el peso de agua evaporada por cada 100,0 litros de gas que entra.

### Resolución

*Base de cálculo:* en el evaporador entra 1 mol de gas.

*Estrategia:* el porcentaje en volumen coincide con el porcentaje expresado en moles. En el interior del evaporador no hay reacción química luego no hay variación en el número de moles.

**a)** Hay que calcular el volumen que ocupa 1 mol de gas al entrar al evaporador ( $V_i$ ) y al salir del mismo ( $V_f$ ).

El mol que entra ocupa en volumen dado por la EGI:  $PV = nRT$

$$V_i = \frac{nRT}{P} = \frac{1 \text{ mol} \cdot (0,082 \text{ atm l/mol K}) \cdot 293 \text{ K}}{(743/760 \text{ atm})} = 39,7 \text{ litros}$$

En 1 mol de gas de salida del evaporador hay 0,61(0,483 + 0,044 + 0,083) moles de gas de entrada. Luego un mol de gas de entrada saldrá en 1/0,61 moles = 1,64 moles de gas de salida. Estos moles ocupan un volumen de:

$$V_f = \frac{1,64 \text{ mol} \cdot (0,082 \text{ atm l/mol K}) \cdot 358 \text{ K}}{(740/760 \text{ atm})} = 49,3 \text{ litros}$$

así que

$$\frac{49,3 \text{ l}}{39,7 \text{ l}} \cdot 100,0 \text{ l} = 124,2 \text{ litros por cada 100,0 litros que entran}$$

**b)** De los 1,64 moles de gas que salen 0,64(1,64 - 1) son de agua, por tanto

$$m = (0,64 \cdot 18) \text{ g} = 11,5 \text{ g}$$

y

$$\frac{11,5 \text{ g}}{39,7 \text{ l}} \cdot 100,0 \text{ l} = 29 \text{ g por cada 100 l que entran}$$

RESPUESTA:

- a)** salen 124,2 litros por cada 100 que entran  
**b)** salen 29 g por cada 100 litros que entran

### 3.15.

En la fabricación de ácido clorhídrico se obtiene un gas que contiene 25 % de HCl y 75 % de aire, en volumen. Este gas se pasa a través de un sistema de absorción en el cual se separa el 98 % de HCl. El gas entra en el sistema a 88 °C y 743 mmHg y sale a 48 °C y 738 mmHg. Calcular: **a)** el volumen de gas que sale por cada 100 litros que entran en el aparato de absorción; **b)** el tanto por ciento en volumen de los gases que salen del aparato de absorción.

### Resolución

*Base de cálculo:* 100 litros de gas que entran en el aparato de absorción.



**a) Estrategia:** del volumen que entra en el sistema una cantidad queda en el mismo y el resto sale.

De los 100 litros de gas, entran: 25 litros de HCl  
75 litros de aire

quedan en el sistema:  $(25 \cdot 0,98) \text{ l} = 24,5 \text{ litros}$

salen del sistema: 75 litros de aire  
0,5 litros de HCl

o sea un total de 75,5 litros, que medidos en las condiciones finales nos darán

$$\frac{P_i V_i}{T_i} = \frac{P_f V_f}{T_f} \quad \text{en este caso} \quad V_f = 75,5 \text{ l} \cdot \frac{321 \text{ K} \cdot 743 \text{ mmHg}}{361 \text{ K} \cdot 738 \text{ mmHg}} = 67,6 \text{ litros}$$

Es decir que salen 67,6 litros por cada 100 litros que entran.

**b) Estrategia:** el porcentaje es el mismo independientemente de la presión y temperatura. Con ello la composición de los gases que salen será

$$\text{HCl: } \frac{0,5}{75,5} \cdot 100 = 0,66 \%$$

$$\text{aire: } \frac{75,0}{75,5} \cdot 100 = 99,34 \%$$

RESPUESTA:

- a)** salen 67,6 litros por cada 100 que entran  
**b)** 0,66 % de HCl y 99,34 % de aire

### 3.16.

La densidad relativa de una mezcla de nitrógeno y monóxido de nitrógeno, NO, con respecto al helio es 7,425. Calcular las presiones parciales de ambos componentes en dicha mezcla, si la presión total es de  $5,0 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ .

Datos:  $M(\text{O}) = 16,0$ ;  $M(\text{N}) = 14,0$ ;  $M(\text{He}) = 4,00$

#### Resolución

*Estrategia:* la densidad relativa nos da la relación entre los pesos moleculares. Con ella se calcula el peso molecular medio y con este las fracciones molares.

Peso molecular medio:  $dr = \frac{M'}{M} = 7,425$

siendo  $M$  el peso molecular del elemento de referencia.

Así que

$$M' = 7,425 \cdot 4,0 = 29,7$$

además

$$M' = \chi_{\text{Nitróg}} M_{\text{Nitróg}} + \chi_{\text{NO}} M_{\text{NO}}$$

y teniendo en cuenta que

$$\chi_{\text{Nitróg}} + \chi_{\text{NO}} = 1$$

De las dos relaciones se obtiene

$$\chi_{\text{Nitróg}} = 0,15 \quad \text{y} \quad \chi_{\text{NO}} = 0,85$$

con ellas:

$$P_{\text{Nitróg}} = 5,0 \cdot 10^5 \text{ Pa} \cdot 0,15 = 0,75 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

$$P_{\text{NO}} = 5,0 \cdot 10^5 \text{ Pa} \cdot 0,85 = 4,25 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

RESPUESTA:

Las presiones parciales son  $0,75 \cdot 10^5 \text{ Pa}$  para el nitrógeno y  $4,25 \cdot 10^5 \text{ Pa}$  para el NO

## REACCIONES QUÍMICAS

- 3.17.** ¿Qué volumen de oxígeno medido en c.n. se obtendrá en la descomposición de 25,0 g de agua?  
 Datos:  $M(\text{H}_2\text{O}) = 18,0$

**Resolución**

*Base de cálculo:* 25 g de agua.

*Estrategia:* la estequiometría de la ecuación de reacción.



Estequiometría ( $\text{H}_2\text{O}:\text{O}_2$ ) = (1 : 1/2)

1 mol de agua produce 1/2 mol de oxígeno

Moles de agua: 
$$\frac{25,0}{18,0} = 1,39$$

Moles de oxígeno producidos: 
$$\frac{1,39}{2} = 0,695$$

Volumen de oxígeno en c.n.:  $(0,695 \cdot 22,4) \text{ l} = 15,6 \text{ litros}$

RESPUESTA:

Se obtendrá un volumen de 15,6 litros

- 3.18.** Calcular el volumen de dióxido de carbono en c.n. que se obtendrá por la acción del ácido clorhídrico sobre 50,0 g de carbonato de sodio y la misma cantidad de bicarbonato de sodio.  
 Datos:  $M(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 106,0$ ;  $M(\text{NaHCO}_3) = 84,0$

**Resolución**

*Base de cálculo:* **a)** 50,0 g de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ; **b)** 50,0 g de  $\text{NaHCO}_3$ .

*Estrategia:* las estequiometrías de las dos ecuaciones de reacción.

**a) Carbonato de sodio**

Estequiometría ( $\text{Na}_2\text{CO}_3:\text{CO}_2$ ) = (1 : 1)

1 mol de carbonato de sodio produce 1 mol de  $\text{CO}_2$

Moles de carbonato: 
$$\frac{50,0}{106,0} = 0,472$$

Volumen de  $\text{CO}_2$  en c.n.:  $0,472 \cdot 22,4 \text{ l} = 10,58 \text{ litros}$

**b) Bicarbonato de sodio**

Estequiometría ( $\text{NaHCO}_3:\text{CO}_2$ ) = (1 : 1)

1 mol de bicarbonato produce 1 mol de  $\text{CO}_2$

Moles de  $\text{NaHCO}_3$ : 
$$\frac{50,0}{84,0} = 0,595$$

Volumen de  $\text{CO}_2$  en c.n.:  $0,595 \cdot 22,4 \text{ l} = 13,3 \text{ litros}$

RESPUESTA:

Se obtendrán 10,58 litros en el caso de carbonato y 13,3 litros en el caso del bicarbonato.

- 3.19.** Calcular el volumen de oxígeno en c.n. necesario para la combustión de: **a)** 10,0 litros de etano ( $\text{C}_2\text{H}_6$ ); **b)** 10,0 litros de acetileno ( $\text{C}_2\text{H}_2$ ).

### Resolución

*Base de cálculo:* **a)** 10,0 litros de  $\text{C}_2\text{H}_6$ ; **b)** 10,0 litros de  $\text{C}_2\text{H}_2$ .

*Estrategia:* la estequiometría de cada una de las ecuaciones de reacción.



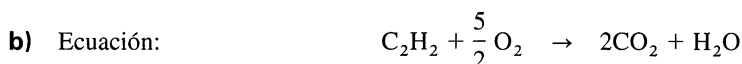
Estequiometría ( $\text{C}_2\text{H}_6:\text{O}_2$ ) = (1 : 7/2)

1 mol de etano consume 7/2 mol de oxígeno

Moles de etano: 
$$\frac{10,0}{22,4} = 0,446$$

Moles de oxígeno: 
$$0,446 \cdot \frac{7}{2} = 1,56$$

Volumen de oxígeno en c.n.: 
$$1,56 \cdot 22,4 \text{ l} = 34,9 \text{ litros}$$



Estequiometría ( $\text{C}_2\text{H}_2:\text{O}_2$ ) = (1 : 5/2)

1 mol de acetileno consume 5/2 mol de oxígeno

Moles de acetileno: 
$$\frac{10,0}{22,4} = 0,446$$

Moles de oxígeno: 
$$\frac{5}{2} \cdot 0,446 = 1,12$$

Volumen de oxígeno en c.n.: 
$$1,12 \cdot 22,4 \text{ l} = 25,1 \text{ litros}$$

RESPUESTA:

34,9 litros en el caso del etano y 25,1 litros en el caso del acetileno

- 3.20.** Calcular la cantidad de aire necesario para quemar 10,0 kg de carbón dando: **a)**  $\text{CO}$ ; **b)**  $\text{CO}_2$ .  
Datos:  $M(\text{C}) = 12,0$ ; el aire se supone que contiene 1/5 de oxígeno.

### Resolución

*Base de cálculo:* **a)** y **b)** 10,0 kg de carbón.

*Estrategia:* la ecuación de reacción.



Estequiometría ( $C:O_2$ ) = (1 : 1/2)

1 mol de carbono consume 1/2 mol de oxígeno

$$\text{Moles de carbono:} \quad \frac{10.000 \text{ g}}{12,0} = 833,33$$

$$\text{Moles de oxígeno necesarios:} \quad \frac{1}{2} \cdot 833,33 = 416,665$$

$$\text{Volumen de oxígeno en c.n.:} \quad 416,665 \cdot 22,4 \text{ l} = 9.333,5 \text{ litros}$$

$$\text{Volumen de aire:} \quad \frac{9.333,5 \text{ l}}{1/5} = 46.667 \text{ litros (46,667 m}^3\text{)}$$



Estequiometría ( $C:O_2$ ) = (1 : 1)

1 mol de carbono necesita 1 mol de oxígeno

$$\text{Moles de carbono:} \quad 833,33$$

$$\text{Moles de oxígeno necesarios:} \quad 833,33$$

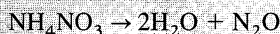
$$\text{Volumen de oxígeno en c.n.:} \quad 833,33 \cdot 22,4 \text{ l} = 18.667 \text{ litros}$$

$$\text{Volumen de aire en c.n.:} \quad 18.667 \text{ l} \cdot 5 = 93.335 \text{ litros (93,335 m}^3\text{)}$$

RESPUESTA:

Se necesitan 46,667 m<sup>3</sup> de aire en el caso **a**); 99,335 m<sup>3</sup> en el caso **b**)

- 3.21.** ¿Qué volumen gaseoso, medido a 20°C y 740 mmHg, se desprenderá por descomposición térmica de 100,0 g de nitrato de amonio según la ecuación siguiente?:



Datos:  $M(N) = 14,0$ ;  $M(O) = 16,0$ ;  $M(H) = 1,00$ ;  $M(NH_4NO_3) = 80,3$

### Resolución

*Base de cálculo:* 100,0 g de  $NH_4NO_3$ .

*Estrategia:* la estequiometría de la ecuación de reacción. Se debe tener en cuenta que en las condiciones de reacción el agua se encuentra en estado líquido.

Estequiometría ( $NH_4NO_3:N_2O$ ) = (1 : 1)

1 mol de nitrato de amonio produce 1 mol de  $N_2O$

$$\text{Moles de sal (NH}_4\text{NO}_3\text{):} \quad \frac{100,0 \text{ g}}{80,3} = 1,245$$

$$\text{Moles de N}_2\text{O producidos:} \quad 1,245$$

Volumen ocupado por estos moles (de acuerdo con la **EGI**):

$$V = \frac{nRT}{P} = \frac{1,245 \text{ mol} \cdot (0,082 \text{ atm l/mol K}) \cdot 293 \text{ K}}{(740/760) \text{ atm}} = 30,7 \text{ litros}$$

RESPUESTA:

El volumen desprendido será de 30,7 litros

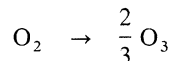
- 3.22.** Un reactor contiene oxígeno a una temperatura dada y 770 mmHg. Se hace pasar a través del mismo una radiación UV de 240 nm con lo que se produce ozono. Si después del paso de la radiación la presión resulta ser de 730 mmHg, ¿cuál es el tanto por ciento en volumen y en peso del ozono formado?

### Resolución

*Base de cálculo:* el reactor contiene inicialmente 1 mol de oxígeno.

*Estrategia:* en la reacción se produce la transformación de una parte del oxígeno en ozono.

La ecuación de reacción es:



Moles iniciales: 1 0

Moles que reaccionan:  $x$   $\frac{2}{3}x$

Moles finales:  $1 - x$   $\frac{2}{3}x$

Moles finales totales:  $1 - x + \frac{2}{3}x = 1 - \frac{x}{3}$

Aplicamos la **EGI** a las dos condiciones

Antes de la transformación:  $P_i V = n_i RT$

Después de la transformación:  $P_f V = n_f RT$

Dividiendo ambas miembro a miembro:

$$\frac{P_i}{P_f} = \frac{n_i}{n_f} \quad \text{o sea} \quad \frac{770}{730} = \frac{1}{1 - x/3}$$

de donde  $x = 0,16$ .

### Cálculo del porcentaje en volumen

Fracción molar de ozono:

$$\chi_{\text{Ozono}} = \frac{2/3 \cdot 0,16}{1 - 0,16/3} = 0,113$$

luego el porcentaje en volumen es 11,3.

### Cálculo del porcentaje en peso

Masa inicial:

1 mol de oxígeno, luego 32,0 gramos de oxígeno

Masa de ozono formada:  $\left(\frac{2}{3} \cdot 0,16 \cdot 48\right) \text{ g} = 5,12 \text{ g}$

Porcentaje de ozono:  $\frac{5,12}{32,0} \cdot 100 = 16,0 \%$

RESPUESTA:

El tanto por ciento en volumen de ozono es 11,3 %; el tanto por ciento en peso 16,0 %

- 3.23.** A la temperatura de  $110^{\circ}\text{C}$  el bicarbonato de sodio se descompone dando dióxido de carbono y agua. Se coloca en un reactor de 1 litro inicialmente vacío cierta cantidad de bicarbonato de sodio y se calienta a  $110^{\circ}\text{C}$ . Al cabo de un tiempo la presión es de 780 mmHg. ¿Qué cantidad de carbonato de sodio sólido se ha formado?

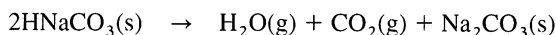
Datos:  $M(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 106,0$ .

### Resolución

*Base de cálculo:* una masa de bicarbonato de sodio.

*Estrategia:* la estequiometría de la ecuación de reacción y el estado físico de reaccionantes y productos nos permite calcular los moles de las especies químicas gaseosas, y de ellas los moles de sólidos.

La ecuación de reacción es



luego los moles de carbonato formado coinciden con los de  $\text{CO}_2$  o los de  $\text{H}_2\text{O}$ .

La presión gaseosa es debida a los moles de  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$  que además serán iguales.

Cálculo de los moles de  $\text{CO}_2$  por la **EGI**

$$PV = nRT \quad n = \frac{PV}{RT} = \frac{(390/760) \text{ atm} \cdot 1,0 \text{ l}}{(0,082 \text{ atm l/mol K}) \cdot 383} = 0,016$$

Estequiometría ( $\text{CO}_2 : \text{Na}_2\text{CO}_3$ ) = (1 : 1)

así que por cada mol de  $\text{CO}_2$  producido se obtiene 1 mol de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  sólido

Moles de  $\text{Na}_2\text{CO}_3 = 0,016$

Masa de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ :  $(0,016 \cdot 106,0)\text{g} = 1,70 \text{ g}$

RESPUESTA:

La masa de carbonato de sodio sólido será 1,70 g

- 3.24.** El carbonato de amonio se descompone al calentarlo dando amoníaco, dióxido de carbono y agua. Si se calientan 8,40 g de dicho compuesto a  $270^{\circ}\text{C}$  en un reactor de 25,0 litros, ¿cuál será la presión final, expresada en Pascales, del reactor suponiendo descomposición total?

Datos:  $M[(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3] = 96,0$

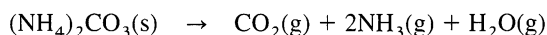
### Resolución

*Base de cálculo:* los 8,4 gramos de carbonato de amonio.

*Estrategia:* a la temperatura de la experiencia el agua está en forma de vapor. De la ecuación de reacción se deduce que se produce un cambio en el número de moles. De la estequiometría se deduce una relación entre los moles iniciales (conocidos) y los moles finales. Conociendo estos últimos la aplicación de la **EGI** nos dará la presión.

Moles iniciales: 
$$n = \left( \frac{8,4}{96,0} \right) = 0,088$$

La ecuación de reacción es:



moles «i»	$n$	0	0	0
moles en reacción «r»	$n$	$n$	$2n$	$n$
moles finales «f»	0	$n$	$2n$	$n$

en consecuencia el número total de moles finales será:  $4n$ .

Por aplicación de la **EGI**:  $PV = nRT$

$$P = \frac{nRT}{V} = \frac{4 \cdot 0,088 \cdot (0,082 \text{ atm l/mol K}) \cdot 543 \text{ K}}{25,0 \text{ l}} = 0,62 \text{ atm}$$

y teniendo en cuenta la relación:  $1 \text{ atm} = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$

$$\frac{1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}}{1 \text{ atm}} \cdot 0,62 \text{ atm} = 6,3 \cdot 10^4 \text{ Pa}$$

RESPUESTA:

La presión final del reactor será de  $6,3 \cdot 10^4 \text{ Pa}$

## GASES. SATURACIÓN

- 3.25.** Calcular la cantidad de agua que contiene un recinto de dimensiones  $4,0 \cdot 4,0 \cdot 5,0 \text{ m}$ , a la temperatura de  $24^\circ\text{C}$  si su humedad relativa es del 50%.

Datos:  $P_s(\text{H}_2\text{O})$  a  $24^\circ\text{C} = 22,39 \text{ mmHg}$

### Resolución

*Base de cálculo:* el volumen del recinto en las condiciones dadas.

*Estrategia:* por aplicación del la **EGI** al vapor de agua se obtienen los moles y de ellos la masa.

El volumen del recinto será:  $80 \text{ m}^3$  ó  $8,0 \cdot 10^4$  litros.

La presión de vapor del agua será:

$$P_r = P_s H_r = (22,39 \cdot 0,5) \text{ mmHg} = 11,20 \text{ mmHg}$$

aplicando al agua la **EGI**

$$\frac{11,20}{760} \cdot 8,0 \cdot 10^4 = n \cdot 0,082 \cdot 297$$

de donde

$$n = 48,5$$

y la masa de agua

$$m = (48,5 \cdot 18,0) \text{ g} = 873 \text{ g}$$

RESPUESTA:

La masa de agua que contiene el recinto es de 873 gramos

- 3.26.** En una bureta invertida se recoge hidrógeno sobre agua. El volumen medido a  $25^\circ\text{C}$  es de  $42,0 \text{ cc}$  y la presión barométrica de  $755 \text{ mmHg}$ . ¿Cuál sería el volumen de gas seco medido en c.n.?

Datos:  $P_s(\text{H}_2\text{O})$  a  $25^\circ\text{C} = 23,76 \text{ mmHg}$

### Resolución

*Estrategia:* aplicamos la **EGI** al gas seco; con ello obtenemos el número de moles y el volumen en c.n.

La presión medida es la del hidrógeno más la del agua (se supone saturación)

$$P_{\text{hidróg}} = P - P_{\text{agua}} = (755 - 23,76) \text{ mmHg} = 731,2 \text{ mmHg}$$

Cálculo de los moles de aire seco. Aplicando la **EGI**

$$\frac{731,2}{760} \cdot 42,0 \cdot 10^{-3} = n \cdot 0,082 \cdot 295$$

de donde

$$n = 1,65 \cdot 10^{-3}$$

y estos moles en condiciones normales ocuparían un volumen de:

$$(1,65 \cdot 10^{-3} \cdot 22,4) \text{ l} = 37,0 \cdot 10^{-3} \text{ litros}$$

RESPUESTA:

$$3,70 \cdot 10^{-2} \text{ litros}$$

- 3.27.** Un gas seco ocupa 250 cc en condiciones normales. Si dicha masa de gas se recogiese sobre agua a 20°C y a una presión de 730 mmHg, ¿qué volumen ocuparía?

Datos: La presión de vapor del agua a 20°C es 17,54 mmHg

### Resolución

*Base de cálculo:* una masa dada de gas seco.

*Estrategia:* la presión del gas seco es igual a la total medida menos la del agua. Conocida esta presión aplicamos la **LCG** a las dos condiciones.

La presión del gas seco en las condiciones finales sería:

$$P(g) = (730 - 17,54) \text{ mmHg} = 712,5 \text{ mmHg}$$

la **LCG** aplicada a las dos condiciones:

$$\frac{P_i V_i}{T_i} = \frac{P_f V_f}{T_f}$$

en nuestro caso:

$$V_f = V_i \frac{P_i T_f}{P_f T_i} = 250 \text{ cc} \cdot \frac{760 \text{ mmHg} \cdot 293 \text{ K}}{712,5 \text{ mmHg} \cdot 273 \text{ K}} = 285,5 \text{ cc}$$

RESPUESTA:

El volumen que ocupará es de 285,5 cc

- 3.28.** Un gas se recoge sobre agua en un tubo de vidrio. Se miden 400 cc a 25°C. El peso de la columna de agua dentro del tubo es equivalente a una presión de 15,0 mmHg. ¿Cuál será el volumen de gas seco medido en c.n. si la presión atmosférica es de 750 mmHg?

Datos:  $P(v)$  del agua a 25°C = 23,8 mmHg

### Resolución

*Base de cálculo:* una masa dada de gas.

*Estrategia:* calculamos la presión de la masa de gas seco y aplicamos a la misma la **LCG** en las dos condiciones.

La presión del aire seco ( $P_g$ ) es igual a la presión interior ( $P_i$ ) menos la presión de vapor del agua ( $P_v$ ):

$$P_g = P_i - P_v$$

a su vez la presión interior es igual a la atmosférica ( $P_a$ ) menos la de la columna de agua ( $P_c$ ):

$$P_i = P_a - P_c$$

de ellas se deduce que:

$$P_g = (750 - 23,8 - 15,0) \text{ mmHg} = 711,2 \text{ mmHg}$$

Ahora aplicamos la **LCG**

$$\frac{PV}{T} = \frac{P_0 V_0}{T_0}$$



y

$$V_0 = V \frac{PT_0}{P_0T} = 400 \text{ cc} \cdot \frac{711,2 \text{ mmHg} \cdot 273 \text{ K}}{760 \text{ mmHg} \cdot 298 \text{ K}} = 343 \text{ cc}$$

RESPUESTA:

El volumen de gas seco en c.n. será de 343 cc

- 3.29.** Una muestra de oxígeno saturada en un 80 % de vapor de agua ocupa 486 cc a 20 °C y 790 mmHg. Calcular la volumen que ocuparía el oxígeno seco a 25 °C y 800 mmHg.  
 Datos:  $P_s(\text{H}_2\text{O})$  a 25 °C es 23,76 mmHg

### Resolución

*Base de cálculo:* la masa de oxígeno.

*Estrategia:* calculamos la presión del oxígeno cuando está saturado al 80 % y aplicamos la **LCG** a la masa contenida.

Presión de vapor del agua:

$$P_v = (23,76 \cdot 0,8) \text{ mmHg} = 19,0 \text{ mmHg}$$

Presión del oxígeno:

$$P_{\text{oxig}} = (790 - 19,0) \text{ mmHg} = 771 \text{ mmHg}$$

aplicamos la **LCG** a la masa de oxígeno seco en las dos condiciones

$$\frac{P_i V_i}{T_i} = \frac{P_f V_f}{T_f} \quad \text{de donde} \quad V_f = V_i \frac{P_i T_f}{P_f T_i} = 486 \text{ cc} \cdot \frac{776 \text{ mmHg} \cdot 298 \text{ K}}{800 \text{ mmHg} \cdot 293 \text{ K}} = 479 \text{ cc}$$

RESPUESTA:

El volumen ocupado por el oxígeno seco sería de 479 cc

- 3.30.** Cierta masa de aire saturada de vapor de agua en un 80 % ocupa a 35 °C y presión de 720 mmHg un volumen de 75 litros. Se comprime dicha masa, a temperatura constante, hasta 850 mmHg quedando el aire saturado de humedad. Calcular el volumen final ocupado por el aire.  
 Datos:  $P(v)$  del agua a 35 °C = 42,18 mmHg

### Resolución

*Base:* la masa de aire seco.

*Estrategia:* como la temperatura no cambia se aplica la ley de Charles a la masa de aire seco en las dos condiciones.

Cálculo de las presiones:

Presión inicial:  $P_i = (720 - 42,18 \cdot 0,8) \text{ mmHg} = 686,3 \text{ mmHg}$

Presión final:  $P_f = (850 - 42,18) \text{ mmHg} = 807,8 \text{ mmHg}$

La ley de Gay Lussac:

$$P_i V_i = P_f V_f$$

y en nuestro caso:

$$V_f = V_i \frac{P_i}{P_f} = 751 \text{ l} \cdot \frac{686,3 \text{ mmHg}}{806,8 \text{ mmHg}} = 63,7 \text{ litros}$$

RESPUESTA:

El volumen final ocupado por el aire será de 63,7 litros

- 3.31.** A 30 °C y presión de 750 mmHg una masa de aire con una humedad del 75 % ocupa un volumen de 90 litros. Se comprime dicha masa hasta una presión cuatro veces superior, adquiriendo una temperatura de 40 °C y una humedad del 85 %. Calcular el volumen que ocupará dicha masa de aire en las nuevas condiciones.

Datos:  $P(v)$  del agua a 30 °C = 31,82 mmHg

$P(v)$  del agua a 40 °C = 53,32 mmHg

### Resolución

*Base de cálculo:* la masa de aire seco.

*Estrategia:* al variar las condiciones la masa de aire seco no varía. Aplicamos la **LCG** a dicha masa en las dos condiciones.

Cálculo de las presiones:

Presión inicial:  $P_i = (750 - 31,82 \cdot 0,75) \text{ mmHg} = 726,1 \text{ mmHg}$

Presión final:  $P_f = (4 \cdot 750 - 53,32 \cdot 0,85) \text{ mmHg} = 2.954 \text{ mmHg}$

Aplicando la **LCG**

$$\frac{P_i V_i}{T_i} = \frac{P_f V_f}{T_f}$$

de donde:

$$V_f = V_i \frac{P_i T_f}{P_f T_i} = 90 \text{ l} \cdot \frac{726,1 \text{ mmHg} \cdot 313 \text{ K}}{2.954,7 \text{ mmHg} \cdot 303 \text{ K}} = 22,8 \text{ litros}$$

RESPUESTA:

El volumen de la masa de aire será de 22,8 litros

- 3.32.** Una muestra de aire a 300 K y 1,25 atm está saturada de vapor de agua al 75 %. Determinar la presión que ejercerá el vapor de agua si, manteniendo la temperatura constante, la presión se eleva a 1,50 atm. Datos:  $P(v)$  del agua a 300 K = 26,74 mmHg. No se produce condensación del vapor de agua.

### Resolución

*Base de cálculo:* las masas de agua y de aire.

*Estrategia:* la masa de aire y la masa de agua no varían en la transformación. Al tratarse de un proceso a temperatura constante se aplica a las dos condiciones la Ley de Boyle y se relacionan ambas.

Si llamamos

$P_v$  y  $P'_v$  las presiones de vapor del agua inicial y final.

$P_a$  y  $P'_a$  las presiones del aire inicial y final.

$V_i$  y  $V_f$  los volúmenes del recipiente inicial y final.

$P$  y  $P'$  las presiones totales inicial y final.

tendremos:

Para el agua:  $P_v V_i = P'_v V_f$

Para el aire:  $P_a V_i = P'_a V_f$

dividiendo miembro a miembro ambas expresiones:

$$\frac{P_v}{P_a} = \frac{P'_v}{P'_a} \quad (1)$$

Cálculo de las presiones del aire:  $P_a$ ,  $P'_a$  y  $P_v$

$$P_a = P - P_v \quad \text{es decir} \quad P_a = (1,25 \cdot 760 - 26,74 \cdot 0,75) \text{ mmHg} = 929,9 \text{ mmHg}$$

$$P'_a = P' - P'_v \quad \text{es decir} \quad P'_a = (1,50 \cdot 760 \text{ mmHg} - P'_v) = (1.140 \text{ mmHg} - P'_v)$$

$$P_v = (26,74 \cdot 0,75) \text{ mmHg} = 20,06 \text{ mmHg}$$

y sustituyendo en (1)

$$P'_v = P_v \frac{P'_a}{P_a} = 20,06 \text{ mmHg} \cdot \frac{(1.140 \text{ mmHg} - P'_v)}{929,9 \text{ mmHg}}$$

de donde

$$P'_v = 24,07 \text{ mmHg}$$

RESPUESTA:

La nueva presión de vapor es de 24,07 mmHg

**3.33.** El éter etílico ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{—O—C}_2\text{H}_5$ ) a  $20^\circ\text{C}$  ejerce una presión de vapor de 442 mmHg. Calcular la composición de una muestra gaseosa de nitrógeno saturada totalmente con vapor de éter a  $20^\circ\text{C}$  y 745 mmHg, expresada en: **a)** tanto por ciento en volumen; **b)** tanto por ciento en peso.

Datos:  $M(\text{N}) = 14,00$ ;  $M(\text{C}_2\text{H}_5\text{—O—C}_2\text{H}_5) = 74,0$

### Resolución

**a)** Base de cálculo: 100 cc de mezcla gaseosa.

*Estrategia:* la presión dada es la suma de la del nitrógeno y el vapor de éter. Calculando las presiones del nitrógeno y del éter podemos aplicar la Ley de Boyle a ambos.

Presión del nitrógeno:  $P_{\text{Nitróg}} = (745 - 442) \text{ mmHg} = 303 \text{ mmHg}$

Para el nitrógeno:  $P_{\text{Nitróg}} V = P V_{\text{Nitróg}}$

(siendo  $P$  y  $V$  la presión y el volumen total, y  $V_{\text{Nitróg}}$  el volumen parcial del nitrógeno) con lo que

$$V_{\text{Nitróg}} = V \frac{P_{\text{Nitróg}}}{P} = 100 \text{ cc} \cdot \frac{303 \text{ mmHg}}{745 \text{ mmHg}} = 40,7 \text{ cc}$$

Para el éter:  $P_{\text{éter}} V = P V_{\text{éter}}$

y ahora

$$V_{\text{éter}} = V \frac{P_{\text{éter}}}{P} = 100 \text{ cc} \cdot \frac{442 \text{ mmHg}}{745 \text{ mmHg}} = 59,3 \text{ cc}$$

los anteriores volúmenes coinciden con los tantos por cientos dada la base de cálculo tomada.

**b)** Base de cálculo: 1 mol de mezcla.

*Estrategia:* recordemos que el tanto por uno en volumen coincide con la fracción molar en porcentaje.

Luego: en 1 mol de mezcla hay 0,407 moles de nitrógeno y 0,593 moles de éter y una masa de:

$$(0,407 \cdot 28) \text{ g} = 11,40 \text{ g de nitrógeno}$$

$$(0,593 \cdot 74) \text{ g} = 43,88 \text{ g de éter}$$

que hacen un total de 55,28 g de mezcla. Así pues

$$\% N_2 = \frac{11,40 \text{ g}}{55,28 \text{ g}} \cdot 100 = 20,6$$

$$\% \text{ éter} = \frac{43,88 \text{ g}}{55,28 \text{ g}} \cdot 100 = 79,4$$

RESPUESTA:

El tanto por ciento en volumen de éter es 59,3%; el tanto por ciento en peso es 79,4 %

- 3.34.** 28 metros cúbicos de aire húmedo a 740 mmHg y 30 °C contienen vapor de agua en tales proporciones que la presión de vapor del agua es de 22,0 mmHg. Se reduce la temperatura a 15 °C, sin variar la presión total, y parte del vapor de agua se separa por condensación. Después de enfriarlo se encuentra que la nueva presión de vapor para el agua es 12,7 mmHg. Calcular: **a)** el volumen que ocupa el gas después de enfriar; **b)** la masa de agua condensada.

**Resolución**

**a)** *Base de cálculo:* la masa de aire seco contenida en los 28 metros cúbicos.

*Estrategia:* se aplica la **LCG** a la masa de aire seco:

$$\frac{P_a V}{T} = \frac{P'_a V'}{T'}$$

Presión inicial del aire:  $P_a = (740 - 22) \text{ mmHg} = 718 \text{ mmHg}$

Presión final del aire:  $P'_a = (740 - 12,7) \text{ mmHg} = 727,3 \text{ mmHg}$

$$V' = V \frac{P_a T'}{P'_a T} = 28 \text{ m}^3 \cdot \frac{718 \text{ mmHg} \cdot 288 \text{ K}}{727,3 \text{ mmHg} \cdot 303 \text{ K}} = 26,3 \text{ m}^3$$

**b)** *Estrategia:* la masa de agua condensada es la diferencia entre la inicial y la final. Estas masas se obtienen por aplicación al vapor de agua de la **EGI**.

Masa inicial:

$$P_a V = n_i R T$$

$$n_i = \frac{P_a V}{R T} = \frac{(22/760) \text{ atm} \cdot 28 \cdot 10^3 \text{ l}}{0,082 \text{ atm l/mol K} \cdot 303 \text{ K}}$$

de donde

$$n_i = 32,60$$

y la masa:

$$m_i = (32,60 \cdot 18) \text{ g} = 586,8 \text{ g}$$

Masa final:

$$P'_a V' = n_f R T'$$

$$n_f = \frac{P'_a V'}{R T'} = \frac{(12,7/760) \text{ mmHg} \cdot 26,3 \cdot 10^3 \text{ l}}{0,082 \text{ atm l/mol K} \cdot 288 \text{ K}}$$

con lo que:

$$n_f = 18,59$$

$$m_f = 18,59 \cdot 18,0 = 334,6 \text{ g}$$

así que la masa condensada será:  $(586,8 - 334,6) \text{ g} = 252,2 \text{ g}$ .

RESPUESTA:

Después de enfriar el gas ocupa 26,3 m<sup>3</sup>; la masa de agua condensada es 252,2 g

- 3.35.** Una masa de aire está saturada en un 70 % de etanol, a 40 °C y 770 mmHg. Se comprime hasta un volumen de 50,0 litros aplicando una presión de 5,0 atm y temperatura de 30 °C. En estas condiciones la masa queda saturada totalmente de humedad. Calcular el volumen que ocupaba la masa de aire en las condiciones iniciales.

Datos:  $P(v)$  del etanol a 30 °C = 78,8 mmHg

$P(v)$  del etanol a 40 °C = 135,3 mmHg

**Resolución**

*Base de cálculo:* la masa de aire seco.

*Estrategia:* calculamos las presiones del gas seco en las dos situaciones y le aplicamos a la masa de aire seco la **LCG**.

Cálculo de la presión:

Inicial:  $P_i = (770 - 135,3 \cdot 0,7) \text{ mmHg} = 675,3 \text{ mmHg}$

Final:  $P_f = (760 \cdot 5,0 - 78,8) \text{ mmHg} = 3.721,2 \text{ mmHg}$

Aplicando la **LCG** a las condiciones inicial y final:

$$\frac{P_i V_i}{T_i} = \frac{P_f V_f}{T_f}$$

$$V_i = V_f \frac{T_i P_f}{T_f P_i} = 501 \cdot \frac{313 \text{ K} \cdot 3.721,2 \text{ mmHg}}{303 \text{ K} \cdot 675,3 \text{ mmHg}} = 283,8 \text{ litros}$$

RESPUESTA:

El volumen inicial era de 283,8 litros

**ASOCIACIÓN TÉRMICA**

- 3.36.** 2,0 litros de amoníaco, medidos a 27 °C y 1 atm de presión, se han calentado a 300 °C siendo la nueva presión de 5 atm y el grado de disociación del 80 %. ¿Cuál es el volumen final ocupado por la masa gaseosa?

**Resolución**

*Base de cálculo:* la masa gaseosa de amoníaco.

*Estrategia:* sean « $n$ » los moles iniciales. Al producirse la disociación de amoníaco hay un cambio en el número de moles. Sea « $x$ » el grado de disociación, es decir la cantidad en moles disociada por cada mol inicial. El grado de disociación se obtiene de la estequiometría de la ecuación de reacción. Aplicando la **EGI** a las dos situaciones y relacionándolas se obtiene  $x$ .



Disociación: 
$$n(1 - x) \quad \frac{1}{2} nx \quad \frac{3}{2} nx$$

Moles totales finales: 
$$n(1 + x)$$

Aplicamos la **EGI** a las dos condiciones

Condiciones iniciales « $i$ »: 
$$P_i V_i = n R T_i$$

Condiciones finales « $f$ »: 
$$P_f V_f = n(1 + x) R T_f$$

dividiendo miembro a miembro

$$\frac{P_f V_f}{P_i V_i} = \frac{n(1 + x)}{n} \frac{T_f}{T_i}$$

de donde

$$V_f = (1 + x) V_i \frac{T_f P_i}{T_i P_f} = 1,8 \cdot 2,0 \text{ l} \cdot \frac{573 \text{ K} \cdot 1 \text{ atm}}{300 \text{ K} \cdot 5 \text{ atm}} = 1,38 \text{ litros}$$

RESPUESTA:

El volumen final será de 1,38 litros

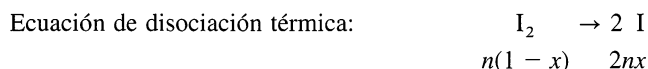
- 3.37.** Se sabe que a la temperatura de 1.000 °C el vapor de yodo molecular está disociado en un 20 %. En una experiencia se introducen 0,250 g de yodo molecular a 1.000 °C en un reactor de 200 cc. Se quiere saber la presión final del gas en el reactor.  
 Datos:  $M(I_2) = 253,8$

**Resolución**

*Base:* los 0,250 g de yodo molecular.

*Estrategia:* sean «n» los moles iniciales; la disociación en yodo atómico produce cambios en el número de moles relacionados con el grado de disociación, x. Aplicando la **EGI** se puede obtener la presión final.

Moles iniciales: 
$$n = \left( \frac{0,250}{253,8} \right)$$



Moles totales finales: 
$$n(1+x)$$

Aplicando la **EGI** después de la disociación

$$PV = n(1+x)RT$$

$$P = n(1+x) \frac{RT}{P} = \frac{0,250 \text{ g}}{253,8 \text{ g/mol}} \cdot (1,2) \cdot \frac{0,082 \text{ atm l/mol K} \cdot 1.273 \text{ K}}{0,200 \text{ l}} = 0,617 \text{ atm}$$

RESPUESTA:

La presión final sería de 0,617 atm

- 3.38.** Calcular el grado de disociación del bromo molecular a 1.570 °C sabiendo que su densidad con respecto al aire vale 3,68.  
 Datos: Peso molecular medio del aire en c.n. 29,0;  $M(Br_2) = 159,8$

**Resolución**

*Estrategia:* La relación entre las densidades relativas en dos condiciones ( $d^r$  a 1.570 y  $d^r_0$  en c.n.) es igual que la que hay entre los moles finales e iniciales. De la ecuación de disociación podemos deducir los moles finales en función de los iniciales y x. Así pues calculando  $d^r_0$  podemos deducir x.



Moles finales: 
$$n(1+x)$$

Relación de densidades: 
$$\frac{d^r_0}{d^r} = \frac{n(1+x)}{n} = 1+x$$

Cálculo de  $d^r_0$ : 
$$d^r_0 = \frac{M}{29} = \frac{159,8}{29,0} = 5,51$$

en las condiciones dadas 
$$d^r = 3,68$$

con ello

$$\frac{5,51}{3,68} = 1+x \quad \text{de donde} \quad x = 0,5$$

RESPUESTA:

El grado de disociación es del 50 %

## ANÁLISIS DE GASES

- 3.39.** Se inflaman en un eudiómetro 30,0 cc de una mezcla de hidrógeno y metano con 100,0 cc de oxígeno medidos a la misma temperatura. Después de la reacción y alcanzada la temperatura inicial queda un residuo gaseoso de 82,5 cc. Determinar la proporción en que estaban mezclados los dos gases.

**Resolución**

*Base de cálculo:* 30,0 cc de hidrógeno y metano.

*Estrategia general:* todas las medidas de volúmenes son realizadas en las mismas condiciones de presión y temperatura.

Las reacciones son completas.

El ajuste de las ecuaciones de reacción nos da los volúmenes que se forman y los que desaparecen.

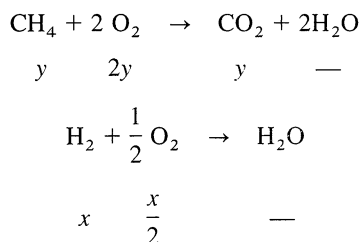
Aplicaremos la siguiente regla: Volumen final,  $V_F$ , es igual al volumen inicial,  $V_i$ , más el volumen formado,  $V_f$ , menos el volumen desaparecido,  $V_d$ . Es decir

$$V_F = V_i + V_f - V_d$$

Sean  $x$  e  $y$  los volúmenes inicialmente presentes de hidrógeno y metano respectivamente. Con ello

$$x + y = 30,0 \quad (1)$$

Las ecuaciones de reacción son:



aplicando  $V_F = V_i + V_f - V_d$  a este caso

$$82,5 = 130,0 + [y] - \left[ y + 2y + x + \frac{x}{2} \right] \quad (2)$$

de (1) y (2) se obtiene:  $x = 25,0$  cc e  $y = 5,0$  cc. Es decir un 83,3 % de hidrógeno y 16,7 % de metano.

RESPUESTA:

Un 83,3 % de hidrógeno y un 16,7 % de metano

- 3.40.** Se mezclan en un eudiómetro 100,0 cc de una mezcla de metano y acetileno con 220 cc de oxígeno. Después de combustión y condensación queda un residuo gaseoso de 0,275 g de dióxido de carbono, medido en c.n. Determinar la composición de la mezcla.

Datos:  $M(\text{CO}_2) = 44,0$

**Resolución**

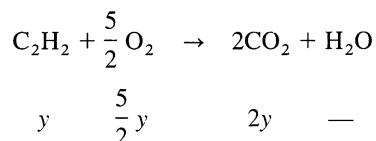
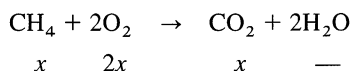
*Base de cálculo:* 100,0 cc de metano y acetileno.

*Estrategia:* la misma que en el **Problema 3.49**.

Sean  $x$  e  $y$  los volúmenes de metano y acetileno respectivamente: se verifica

$$x + y = 100 \quad (1)$$

Ecuaciones de reacción:



Volumen de dióxido de carbono:

$$V = \frac{0,275 \text{ g}}{44,0} \cdot 22,4 = 0,140 \text{ litros}$$

$$V_f = V_i + V_f - V_d$$

$$140 = 320 + [x + 2y] - \left[ 3x + \frac{7}{2}y \right] \quad (2)$$

de (1) y (2) se deduce que  $x = 60 \text{ cc}$ ,  $y = 40 \text{ cc}$ .

RESPUESTA:

60 cc de metano y 40 cc de acetileno

- 3.41.** 100,0 cc de una mezcla de oxígeno, monóxido de dinitrógeno y nitrógeno se mezclan con 150,0 cc de hidrógeno. Después de explosión se encuentran a la temperatura inicial 90,0 cc de gas. Entonces se agregan 50,0 cc de oxígeno y se hace estallar de nuevo la mezcla al final de lo cual el volumen es de 95 cc. Calcular la composición de la mezcla primitiva.

### Resolución

*Base de cálculo:* 100,0 cc de oxígeno, monóxido de dinitrógeno y nitrógeno.

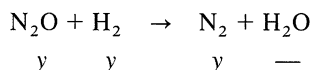
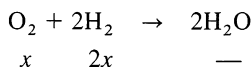
*Estrategia:*

1.<sup>a</sup> explosión. El oxígeno produce agua, el monóxido de dinitrógeno se reduce a nitrógeno y el nitrógeno existente no reacciona. En lo demás se sigue la estrategia general del **Problema 3.39**.

Sean  $x$ ,  $y$ ,  $z$  los volúmenes de oxígeno,  $\text{N}_2\text{O}$  y nitrógeno, respectivamente:

$$x + y + z = 100,0 \quad (1)$$

Las ecuaciones de reacción para los dos primeros son:



$$V_F = V_i + V_a - V_d$$

$$90,0 = 250,0 + [y] - [(x + y) + (2x + y)]$$

de donde:

$$3x + y = 160,0 \quad (2)$$

2.<sup>a</sup> explosión. El oxígeno se añade a fin de hacer reaccionar el hidrógeno restante. En este caso:

$$V_F = V_i + V_a - V_d$$

$$95,0 = 140,0 + [0] - \left[ 150,0 - (2x + y) + \frac{1}{2}(150,0 - 2x - y) \right]$$



de donde:

$$6x + 3y = 360 \quad (3)$$

de (1), (2) y (3) se deduce:  $x = 40,0$ ;  $y = 40,0$  y  $z = 20,0$ .

RESPUESTA:

40,0 % de oxígeno, 40,0 % de  $N_2O$  y 20,0 % de  $N_2$

- 3.42.** 100 cc de un gas formado por monóxido de carbono, metano y acetileno se mezclan con 400 cc de oxígeno. Después de la combustión y enfriamiento el gas restante ocupa un volumen de 375 cc que por lavado con lejía de potasa se reduce a 224 cc. ¿Cuál es la composición de la mezcla primitiva?

### Resolución

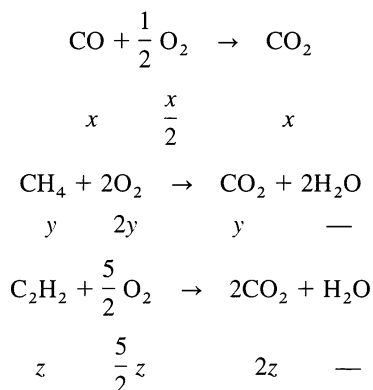
*Base de cálculo:* 100 cc de  $CO$ ,  $CH_4$  y  $C_2H_2$ .

*Estrategia:* en base a las ecuaciones de reacción podemos relacionar los volúmenes de gases iniciales con el oxígeno consumido y el dióxido de carbono generado.

Sean  $x$ ,  $y$ ,  $z$  los volúmenes originales de monóxido de carbono, metano y acetileno respectivamente. Con ello

$$x + y + z = 100 \quad (1)$$

Las ecuaciones de reacción son:



Como la última disminución de volumen es debida al  $CO_2$ :

$$x + y + 2z = 151 \quad (2)$$

además

$$V_i = 100 + 400 = 500$$

$$V_f = 151$$

$$V_d = \left(x + \frac{x}{2}\right) + (y + 2y) + \left(z + \frac{5}{2}z\right)$$

$$V_F = 375$$

$$375 = 500 + 151 - \left(\frac{3}{2}x + 3y + \frac{7}{2}z\right)$$

de donde

$$3x + 6y + 7z = 552 \quad (3)$$

De (1), (2) y (3) se deduce que:  $x = 33$  cc;  $y = 16$  cc;  $z = 51$  cc.

RESPUESTA:

33 cc de  $CO$ , 16 cc de  $CH_4$ , y 51 cc de  $C_2H_2$

- 3.43.** Un gas del alumbrado está formado por metano, etileno, monóxido de carbono, dióxido de carbono, hidrógeno, oxígeno y nitrógeno. En un primer análisis se obtienen los siguientes datos:

Volumen inicial para análisis .....	100,0 cc
Volumen después de tratamiento con lejía de potasa .....	99,5 cc
Volumen después de tratamiento con agua de bromo .....	95,5 cc
Volumen después de tratamiento con pirogalol .....	95,0 cc
Volumen después de tratamiento con cloruro de cobre (I) ..	89,0 cc

A continuación el gas resultante se mezcló con exceso de aire y se hizo estallar con lo que el volumen se redujo en 147,6 cc. Al lavar el anterior volumen con lejía de potasa el volumen se redujo en otros 40,4 cc. Calcular la composición del citado gas del alumbrado.

### Resolución

*Base de cálculo:* 100,0 cc de gas inicial.

#### Primer análisis

*Estrategia:* el primer análisis nos da por diferencias los volúmenes de  $\text{CO}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{O}_2$  y  $\text{CO}$ . Así

de dióxido de carbono se absorben  $(100,0 - 99,5) \text{ cc} = 0,5 \text{ cc}$ .

de etileno se absorben:  $(99,5 - 95,5) \text{ cc} = 4,0 \text{ cc}$

de oxígeno se absorben:  $(95,5 - 95,0) \text{ cc} = 0,5 \text{ cc}$

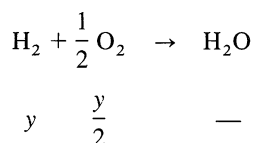
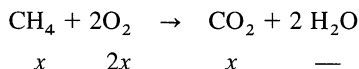
de monóxido de carbono se absorben:  $(95,0 - 89,0) \text{ cc} = 6,0 \text{ cc}$

que al estar contenidos en 100,0 cc iniciales son los tantos por ciento en volumen respectivos.

#### Segundo análisis

*Estrategia:* en el segundo análisis obtendremos los volúmenes de  $\text{CH}_4$  y  $\text{H}_2$  en base a las ecuaciones de reacción y a la reducción de volumen.

Sean « $x$ » e « $y$ » los volúmenes iniciales de metano e hidrógeno respectivamente. Al tratar con aire se producen reacciones cuyas ecuaciones son:



«La disminución de volumen es debida al volumen desaparecido,  $V_d$ , menos el formado,  $V_f$ »

$$V_d = (x + 2x) + \left(y + \frac{y}{2}\right) = 3x + \frac{3}{2}y$$

$$V_f = x$$

$$147,6 = 3x + \frac{3}{2}y - x = 2x + \frac{3}{2}y \quad (1)$$

«la disminución de volumen final es debida al dióxido de carbono formado»

$$\text{volumen de } \text{CO}_2 = x = 40,4 \text{ cc}$$

con ello la « $y$ » de la ecuación (1) toma el valor de 44,5 cc de hidrógeno. El resto es nitrógeno sin reaccionar: 4,12 cc.

RESPUESTA:

0,5 % de  $\text{CO}_2$ , 4,0 % de  $\text{C}_2\text{H}_4$ , 0,5 % de  $\text{O}_2$ , 6,0 % de  $\text{CO}$ , 40,4 % de  $\text{CO}_2$ ,  
44,4 % de  $\text{H}_2$  y 4,12 % de  $\text{N}_2$

## GASES REALES

- 3.44.** Calcular las presiones que se pueden predecir para 1 mol de amoníaco confinado en un recipiente de 10,0 litros a 400 K en los siguientes casos: **a)** como gas ideal; **b)** como gas real y comportamiento de Van der Waals.

Datos: Las constantes de la ecuación de Van der Waals para el amoníaco son:

$$a = 4,17 \text{ atm l}^2/\text{mol}^2$$

$$b = 0,032 \text{ l/mol}$$

**Resolución**

*Base de cálculo:* 1 mol de amoníaco.

*Estrategia:* aplicación directa de la **EGI** y la Ecuación de Van der Waals.

**a)** Gas ideal

$$PV = nRT$$

$$P = \frac{nRT}{V} = \frac{1 \text{ mol} \cdot 0,082 \text{ atm l/mol K} \cdot 400 \text{ K}}{10,0 \text{ l}} = 3,28 \text{ atm}$$

**b)** Gas real

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT$$

de donde

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2} = \frac{0,082 \text{ atm l/mol K} \cdot 400 \text{ K}}{(10,0 - 0,0372) \text{ l/mol}} - \frac{4,17 \text{ atm l}^2/\text{mol}^2}{(10,0 \text{ l/mol})^2} = 3,25 \text{ atm}$$

RESPUESTA:

<b>a)</b> 3,28 atm <b>b)</b> 3,25 atm
---------------------------------------

- 3.45.** Las constantes críticas del cloro son  $T_c = 417 \text{ K}$  y  $P_c = 76 \text{ atm}$ . Obtener los valores de las constantes  $a$  y  $b$  de la ecuación de Van der Waals haciendo uso de dichas constantes.

**Resolución**

*Estrategia:* es preciso calcular el volumen crítico y obtener  $a$  y  $b$  de sus relaciones con  $P_c$  y  $V_c$ :

Cálculo del volumen crítico:  $P_c V_c = \frac{3}{8} RT_c$

$$V_c = \frac{3RT_c}{8P_c} = \frac{3 \cdot 0,082 \text{ atm l/mol K} \cdot 417 \text{ K}}{8 \cdot 76,0 \text{ atm}} = 0,169 \text{ l/mol}$$

Por sustitución en las expresiones:

$$a = 3P_c V_c^2 \qquad b = \frac{V_c}{3}$$

$$a = 3 \cdot 76 \text{ atm} \cdot (0,169 \text{ l/mol})^2 = 6,52 \text{ atm l}^2/\text{mol}^2$$

$$b = \frac{0,169 \text{ l/mol}}{3} = 0,0563 \text{ l/mol}$$

RESPUESTA:

$a = 6,52 \text{ atm l}^2/\text{mol}^2;$ $b = 0,0563 \text{ l/mol}$
---

- 3.46.** Las constantes críticas del dióxido de carbono son  $T_c = 304,3 \text{ K}$  y  $P_c = 73,0 \text{ atm}$ . Calcular la presión que ejercerían 2,0 kg de dicho gas si están contenidos en un cilindro metálico de 25,0 litros de capacidad a 310 K, suponiendo comportamiento del tipo Van der Waals.

Nota: los valores de  $a$  y  $b$  se deben deducir de las constantes críticas.

Datos:  $M(\text{CO}_2) = 44,0$

### Resolución

*Base de cálculo:* la masa de propano.

*Estrategia:* calculamos « $a$ » y « $b$ » a partir de la ecuación de Van der Waals y posteriormente la presión usando la misma ecuación.

#### Cálculo de « $a$ » y « $b$ »

Es preciso conocer el volumen crítico,  $V_c$

$$V_c = \frac{3RT_c}{8P_c} = \frac{3 \cdot 0,082 \text{ atm l/mol K} \cdot 304,3 \text{ K}}{8 \cdot 73,0 \text{ atm}} = 0,128 \text{ l/mol}$$

Con este valor

$$b = \frac{V_c}{3} \quad b = \frac{0,128 \text{ l/mol}}{3} = 0,0426 \text{ l/mol}$$

y

$$a = 3P_c V_c^2 \quad a = 3 \cdot 73,0 \text{ atm} \cdot (0,128 \text{ l/mol})^2 = 3,59 \text{ atm l}^2/\text{mol}^2$$

#### Cálculo de la presión

Número de moles: 
$$n = 2,0 \cdot \frac{10^3}{44,0} = 45,45$$

de donde

$$P = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{n^2 a}{V^2}$$

$$P = \frac{45,45 \text{ mol} \cdot 0,082 \text{ atm l/mol K} \cdot 310 \text{ K}}{(25,0 \text{ l} - 45,45 \text{ mol} \cdot 0,0426 \text{ l/mol})} - \frac{(45,45 \text{ mol})^2 \cdot 3,59 \text{ atm l}^2/\text{mol}^2}{(25,0 \text{ l})^2} = 38,23 \text{ atm}$$

RESPUESTA:

La presión será de 38,23 atm

- 3.47.** Calcular el volumen ocupado por 1,000 moles de metano a 250 °C y 1,00 atm si dicho gas se comporta de acuerdo a la ecuación de Van der Waals.

Datos:  $a = 2,25$ ;  $b = 0,0428$

### Resolución

*Base de cálculo:* 1 mol de metano.

*Estrategia:* aplicación directa de la ecuación de Van der Waals

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT$$

$$\left(1,00 + \frac{2,25}{V^2}\right)(V - 0,0428) = 0,082 \cdot 523$$

que conduce a la ecuación de 3.<sup>er</sup> grado en  $V$ :

$$V^3 - 42,84V^2 + 2,25V - 0,0963 = 0$$

con la solución real  $V = 42,79$  litros.

RESPUESTA:

El volumen ocupado sería de 42,79 litros

## PROBLEMAS PROPUESTOS

### IDEAL

- 3.1.** Un gas seco ocupa 200 cc en condiciones normales. Si dicha masa de gas se recogiese sobre agua a 25 °C y una presión de 700 mmHg, ¿qué volumen ocuparía?

RESPUESTA: **245 cc**

- 3.2.** Un recipiente abierto al aire se encuentra a 25 °C. ¿Hasta qué temperatura se debería calentar para que saliese de su interior el 10 % de gas contenido inicialmente?

RESPUESTA: **331 K**

- 3.3.** Un gas a 650 mmHg de presión ocupa un recipiente de volumen desconocido. Se retiró cierta cantidad de gas, que se encontró ocupaba 1,52 cc a la presión de 1 atm. La presión del gas resultante en el recipiente fue de 600 mmHg. Si todas las medidas fueron realizadas a la misma temperatura, calcular el volumen del recipiente.

RESPUESTA: **23 cc**

- 3.4.** Diez gramos de acetileno llenan un recipiente de vidrio de 2,0 litros. El recipiente sólo puede soportar 15 atmósferas. ¿A qué temperatura se romperá dicho recipiente?

RESPUESTA: **951,2 K**

- 3.5.** ¿Cuántas veces hay que disminuir la presión de un gas para triplicar su volumen, manteniendo la temperatura constante?

RESPUESTA: **3 veces**

- 3.6.** Un gas ocupa un volumen de 20,0 litros. Si se duplica su presión y se triplica su temperatura, ¿cuál será el nuevo volumen?

RESPUESTA: **30,0 litros**

- 3.7.** Dos recipientes están unidos por una llave de paso. Uno de ellos está a 50 mmHg y el otro, de volumen 5,0 litros, se encuentra a 600 mmHg. Se abre la llave de paso y el sistema alcanza el equilibrio con una presión final de 100 mmHg. ¿Cuál es el volumen del primer recipiente si la temperatura de ambos no sufre modificación?

RESPUESTA: **50 litros**

- 3.8.** Calcular el porcentaje de nitrógeno que debe extraerse de un recipiente si se quiere llevar el gas residual a una temperatura absoluta doble y a una presión cinco veces menor, reduciendo el volumen del recipiente hasta la mitad del inicial.

RESPUESTA: **95 %**

- 3.9.** Un gas cuya masa es de 10,0 g llena un recipiente a una presión  $P$  y temperatura de 300 K. ¿Qué masa del mismo gas será necesaria para llenar otro recipiente de la misma capacidad a una presión tres veces mayor y a la temperatura de 350 K?

RESPUESTA: Será necesaria una masa de 25,7 g

## MEZCLA DE GASES

- 3.10.** Dos gramos de nitrógeno y 1 gramo de oxígeno se colocan en un recipiente de 1 litro a 300 K. Calcular, **a)** la presión parcial de cada gas; **b)** la presión total; **c)** la composición de la mezcla en tanto por ciento molar.

RESPUESTA: **a)** 1,757 atm para el nitrógeno y 0,769 para el oxígeno  
**b)** 2,526 atm  
**c)** 69,6 % de nitrógeno y 30,4 % de oxígeno

- 3.11.** Se agrega una mezcla de nitrógeno y vapor de agua a un recipiente que contiene un agente secante sólido. Inmediatamente después la presión en el recipiente es de 760 mmHg. Después de algunas horas, la presión alcanza un valor constante de 745 mmHg. Calcular: **a)** la composición de la mezcla original en moles por ciento; **b)** si el experimento se realiza a 20 °C y el agente secante aumenta su peso en 0,150 g, ¿cuál es el volumen del recipiente? (se puede despreciar el volumen ocupado por el agente secante).

RESPUESTA: **a)** 98 % de nitrógeno y 2 %  
**b)** 10,1 litros

- 3.12.** Un recipiente de 400 cc se llena con 0,450 g de una mezcla de metano y etano a 300 K, siendo la presión de 760 mmHg. Calcular la composición de dicha mezcla expresada en fracciones molares.

RESPUESTA:  $\chi(\text{CH}_4) = 0,16$ ;  $\chi(\text{C}_2\text{H}_6) = 0,84$

- 3.13.** Una mezcla de nitrógeno e hidrógeno tiene una masa de 2,4 g y contiene un 25 % en volumen de nitrógeno. Dicha masa está confinada en un recinto de 4,70 litros a 300 K. Calcular la presión parcial de cada gas en la mezcla.

RESPUESTA: 0,37 atm para el nitrógeno y 1,1 atm para el hidrógeno

- 3.14.** Se prepara una mezcla de tetróxido de dinitrógeno y metano con un 85 % de metano, introduciendo tetróxido de dinitrógeno en un recipiente hasta alcanzar la presión de 6,44 atm. Posteriormente se inyecta el metano necesario. Calcular la presión final de la mezcla si la temperatura se mantiene constante.

RESPUESTA: 42,9 atm

- 3.15.** Calcular la densidad del aire a 25 °C y  $1,039 \cdot 10^5$  Pa sabiendo que su composición en volumen es la siguiente: 21,0 % de oxígeno, 78,0 % de nitrógeno, 0,94 % de argón y 0,03 % de dióxido de carbono.

Datos:  $M(\text{O}) = 16,0$ ;  $M(\text{N}) = 14,0$ ;  $M(\text{Ar}) = 39,9$ ;  $M(\text{C}) = 12,0$

RESPUESTA: La densidad del aire en las condiciones indicadas es 1,23 g/l

## GASES Y REACCIONES

- 3.16.** A 400 K se introducen en un recipiente de 100 litros 340 g de sulfuro de hidrógeno y 160 g de oxígeno. Se produce la combustión con formación de dióxido de azufre y agua. Calcular las presiones inicial y final en el recipiente.

RESPUESTA:  $P_i = 4,92$  atm;  $P_f = 4,37$  atm

- 3.17.** El ozono se descompone totalmente a  $100^{\circ}\text{C}$  dando oxígeno. Si se cierra herméticamente ozono puro en una botella a 760 mmHg y  $20^{\circ}\text{C}$  y se calienta después a  $100^{\circ}\text{C}$ , ¿cuál será la presión final en el recipiente?

RESPUESTA: **1,91 atm**

- 3.18.** Se calienta a  $100^{\circ}\text{C}$  hidrógeno carbonato de sodio en un recipiente vacío de 500 cc de capacidad. Se desprenden dióxido de carbono y vapor de agua que ejercen una presión de 731 mmHg. ¿Qué cantidad de carbonato de sodio contiene el recipiente después de calentarlo?

RESPUESTA: **0,834 g**

- 3.19.** ¿Qué volumen de aire, medido en c.n., se necesitará para quemar completamente 100 gramos de gasolina, supuesto que la misma contiene partes iguales en peso de hexano,  $\text{C}_6\text{H}_{14}$ , y heptano,  $\text{C}_7\text{H}_{16}$ , y que el aire contiene un 20 % de oxígeno?

RESPUESTA: **1.233 litros**

## ATURACIÓN

- 3.20.** Cierta masa de aire, saturada en un 60 % de etanol a  $40^{\circ}\text{C}$  y 1 atm de presión, se comprime dentro de un recipiente de 100 litros hasta 10 atm a la temperatura de  $30^{\circ}\text{C}$ , quedando el aire saturado de etanol. Calcular el volumen que ocupaba el aire en las condiciones iniciales.

RESPUESTA:  **$1,14 \cdot 10^3$  litros**

- 3.21.** Cierta masa de aire saturado de humedad ocupa 4 litros a  $50^{\circ}\text{C}$  y 5 atm de presión. Dicha masa se expande sobre agua hasta ocupar un volumen de 20 litros, manteniendo la temperatura constante. Calcular: **a)** la presión total final de la masa gaseosa; **b)** la masa de agua que debe evaporarse a fin de mantener el aire saturado de humedad.

RESPUESTA: **a) 834 mmHg**  
**b) 1,32 gramos**

- 3.22.** 5 litros de aire a  $50^{\circ}\text{C}$  y 720 mmHg, saturado en un 75 % de vapor de agua, se comprimen a 800 mmHg a la temperatura de  $25^{\circ}\text{C}$ , quedando saturado. Calcular el volumen final obtenido.

RESPUESTA: **3,87 litros**

- 3.23.** Una muestra de aire contiene el 30 % de vapor de agua a  $30^{\circ}\text{C}$  y presión de 1,5 atm ocupando un cierto volumen. ¿Cuál será, a la nueva temperatura, la presión del vapor de agua si la presión se reduce a 380 mmHg, y el volumen se hace tres veces mayor?

RESPUESTA: **3,33 mmHg**

- 3.24.** 6,4 gramos de nitrato de amonio se descomponen en nitrógeno e hidrógeno que son recogidos sobre agua a  $27^{\circ}\text{C}$  y 726,7 mmHg. Calcular el volumen que ocupará el nitrógeno en las condiciones dadas.

RESPUESTA: **2,67 litros**

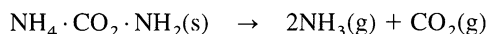
- 3.25.** Un gas se recoge sobre mercurio ocupando un volumen de 75 cc a  $25^{\circ}\text{C}$  estando el nivel del mercurio 20,0 cm por encima del nivel exterior del mismo. La presión atmosférica es de 740 mmHg. Determinar el volumen que ocuparán los gases en condiciones normales.

Datos: La presión de vapor del mercurio, en las condiciones dadas, se considera despreciable.

RESPUESTA: **50,2 cc**

**DISOCIACIÓN**

- 3.26.** El carbamato de amonio se descompone al calentarlo según la ecuación:



Calcular el grado de disociación si 5,00 gramos del compuesto vaporizado completamente ocupan un volumen de 7,66 litros a 740 mmHg y 200 °C.

RESPUESTA: **El 100 %**

- 3.27.** A 3.000 K y 10 atm de presión el 24,4 % del dióxido de carbono está disociado en monóxido de carbono y oxígeno. Calcular el peso molecular medio y las presiones de los componentes de la mezcla.

RESPUESTA: **39,2; 6,74 atm para el CO<sub>2</sub>, 2,17 atm para el CO y 1,08 atm para el oxígeno**

- 3.28.** El ozono se descompone totalmente a 100 °C dando oxígeno. Si se cierra herméticamente ozono puro en una botella a 760 mmHg y 20 °C y se calienta después a 100 °C, ¿cuál será la presión final en el recipiente?

RESPUESTA: **1,91 atm**

- 3.29.** En una botella de 10 litros se mezclan 10 gramos de hidrógeno con 64 gramos de oxígeno y después de cerrada se calienta a 300 °C. Calcular la presión total de la mezcla. Si se hace saltar una chispa para iniciar la reacción de formación de agua, calcular la presión final a la misma temperatura.

RESPUESTA:  **$P_i = 32,89 \text{ atm}$**

**$P_f = 23,49 \text{ atm}$**

- 3.30.** En un recipiente lleno de amoníaco a 760 mmHg se produce una descarga eléctrica con producción de nitrógeno e hidrógeno. ¿Cuál será el tanto por ciento en volumen de la mezcla final, si la presión del recipiente es de 900 mmHg?

RESPUESTA: **7,6 % de nitrógeno, 22,9 % de hidrógeno y 69,5 % de amoníaco**

- 3.31.** 2,0 litros de amoníaco, medidos a 27 °C y 1,0 atm se calientan a 300 °C siendo la nueva presión de 5,0 atmósferas y hallándose disociado en un 80 %. ¿Cuál es el volumen final ocupado por la mezcla gaseosa?

RESPUESTA: **El volumen final será de 1,38 litros**

**ANÁLISIS DE GASES**

- 3.32.** 50,0 cc de un gas formado por monóxido de carbono, metano y acetileno se mezclan con 140,0 cc de oxígeno. Después de la combustión y enfriamiento el gas restante ocupa un volumen de 116,0 cc que por lavado con lejía de potasa se reduce a 54,0 cc. ¿Cuál es la composición de la mezcla primitiva?

RESPUESTA: **26,7 % de CO, 49,3 % de CH<sub>4</sub> y 24,0 % de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>**

- 3.33.** Un gas de iluminación tiene la siguiente composición centesimal: 1,6 % de dióxido de carbono, 4,0 % de hidrocarburos no saturados, 0,5 % de oxígeno, 8,5 % de monóxido de carbono y el resto de gases inertes. Se toma una muestra de 100,0 cc y se trata sucesivamente con las siguientes disoluciones: de hidróxido de potasio, de ácido sulfúrico fumante, alcalina de pirogalol y de cloruro cuproso amoniacal. Encontrar los volúmenes residuales después de cada tratamiento.

RESPUESTA: **98,4 cc; 94,4 cc; 93,9 cc y 85,4 cc**



- 3.34.** Un gas de combustión contiene 3,8 % de oxígeno, 15,0 % de dióxido de carbono y el resto nitrógeno. Una muestra de 95,0 cc se somete a absorción múltiple. ¿Cuál será el volumen después de cada absorción en los siguientes absorbentes: **a)** KOH, **b)** pirogalol?

RESPUESTA: **a)** 80,7  
**b)** 77,1

- 3.35.** Calcular la composición centesimal de una mezcla de hidrógeno y nitrógeno, a partir de los siguientes datos tomados bajo idénticas condiciones: volumen de gas tomado 60,0 cc; volumen de oxígeno añadido 40,0 cc; volumen de oxígeno consumido en la combustión 10,0 cc. Deducir asimismo el volumen de gas que quedará después de combustión y enfriamiento.

RESPUESTA: **33,3 % de hidrógeno y 66,7 % de nitrógeno; 70,0 cc**

- 3.36.** A una mezcla de monóxido de carbono y acetileno se añaden 125 cc de oxígeno. Después de arder la mezcla, el volumen es, a temperatura ambiente inicial, de 130 cc. Al lavar con lejía de potasa, quedan 60 cc. ¿Cuál es la composición de la mezcla?

RESPUESTA: **30 cc de monóxido de carbono y 20 cc de acetileno**

### PROBLEMAS REALES

- 3.37.** Un mol de dióxido de carbono ocupa un volumen de 0,88 litros a 321 K. Determinar la presión a que está sometido en los siguientes supuestos: **a)** gas ideal, **b)** gas de Van der Waals. Las constantes de dicho gas son  $a = 3,952 \text{ atm l}^2/\text{mol}^2$ , y  $b = 0,0427 \text{ l/mol}$ .

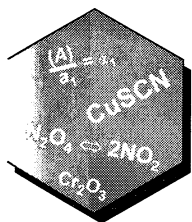
RESPUESTA: **a)** 29,9 atm  
**b)** 26,27 atm

- 3.38.** Las constantes críticas del etano son  $T_c = 305,2 \text{ K}$ ,  $P_c = 48,8 \text{ atm}$ . Determinar los valores de las constantes **a** y **b** de Van der Waals para dicho gas.

RESPUESTA: **a** = 5,40 atm l<sup>2</sup>/mol<sup>2</sup>  
**b** = 0,0641 l/mol

- 3.39.** Un cilindro de 200 litros contiene 25,2 kg de metano, CH<sub>4</sub>. Si su presión es de 5.000 kPa, ¿cuál será la temperatura usando la ecuación de Van der Waals? Las constantes del metano son  $a = 2,25 \text{ atm l}^2/\text{mol}^2$  y  $b = 0,0428 \text{ l/mol}$ .

RESPUESTA: **T = 201,5 K**



# DISOLUCIONES

## 1.1. DISOLUCIONES

Una disolución es una mezcla homogénea de moléculas, átomos o iones, de composición variable. La composición de una disolución, «la concentración», se puede expresar de muy diversas maneras; veremos a continuación algunas de las más frecuentes en Química. Usaremos en general el término componente (en vez de disolvente y soluto) al referirnos a cada una de las partes que intervienen en la formación de toda disolución binaria.

## 1.2. UNIDADES DE CONCENTRACIÓN

En lo que sigue nos referiremos a las disoluciones de sólidos en líquidos, líquidos en líquidos y sólidos o gases en gases

Clasificaremos las unidades de concentración en: unidades masa-masa(m/m), unidades masa-volumen (m/v) y unidades volumen-volumen (v/v).

## 1.3. UNIDADES MASA-MASA

**Tanto por ciento en masa (% m/m):** «Cantidad en masa de un componente en 100 partes en masa de disolución». Así una disolución acuosa al 5 % de NaCl contiene 5 g de sal en 100 g (no ml) de disolución. En la bibliografía es frecuente designar esta unidad como *tanto por ciento en peso*.

**Molalidad (m):** «Número de moles de un componente por cada 1.000 g de disolvente puro». Una disolución acuosa 1 molal de  $\text{KClO}_3$  contiene 1 mol de  $\text{KClO}_3$  por cada 1.000 g de agua (no de disolución). Esta unidad se usa en relación con las propiedades coligativas de las disoluciones y tiene la ventaja de que no depende de la temperatura al intervenir solo las masas de los componentes.

**Fracción molar ( $\chi$ ):** «Relación entre el número de moles de un componente y el número total de moles de disolución». Una disolución de naftaleno en benceno cuya  $\chi = 0,2$  en naftaleno tiene 0,2 moles de este compuesto por cada mol de disolución. Esta forma de expresión para la concentración se usa en relación con la presión de vapor de las disoluciones diluidas e ideales de sólidos en líquidos y en el estudio del equilibrio líquido-vapor de las disoluciones de líquidos. Su valor no depende de la temperatura.

#### 4.4. UNIDADES MASA-VOLUMEN

**Tanto por ciento masa-volumen, % (m/v):** «Cantidad en masa(g) de un componente en 100 partes en volumen (cc o ml) de disolución». Una disolución acuosa al 10 % (m/v) de alcohol etílico,  $C_2H_5OH$ , contiene 10 g de alcohol por cada 100 ml de disolución. El tanto por ciento (m/v) se usa frecuentemente en el caso de mezclas de gases o de líquidos.

**Partes por millón [ppm(m/v)], por millardo [ppmi(m/v)] y por billón [ppb(m/v)]:** «Cantidad en masa de un componente(g) en  $10^6$ ,  $10^9$  y  $10^{12}$  partes en volumen (cc o ml) de disolución». Estas unidades se usan para designar los componentes gaseosos o sólidos en muestras de aire o agua. Así si nos dicen que la concentración de ozono,  $O_3$ , en el aire es de 4 ppm ello quiere decir que hay 4 g de dicho componente por cada  $10^6$  cc de aire.

**Molaridad (M):** «Número de moles de un componente en 1.000 ml (1 l) de disolución». Una disolución acuosa 0,1 molar (0,1 M) de  $H_2SO_4$  contiene 9,808 g de  $H_2SO_4$  (0,1 moles) por cada litro de disolución.

**Normalidad (N):** «Número de equivalentes-gramo de un componente en 100 ml (1 l) de disolución». Una disolución 0,1 normal (0,1 N) de  $H_2SO_4$  contiene 4,904 g de  $H_2SO_4$  (0,1 equivalentes-gramo) por cada litro de disolución. Tanto la molaridad como la normalidad se usan en los problemas químicos en que se miden volúmenes de disoluciones.

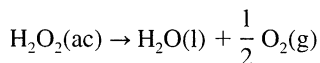
#### 4.5. UNIDADES VOLUMEN-VOLUMEN

**Tanto por ciento en volumen [% (v/v)]:** «Cantidad en volumen de un componente en 100 partes en volumen de disolución». Una disolución acuosa de propanol del 20 % (v/v) contiene 20 cc de propanol por 100 cc de disolución.

**Partes por millón [ppm(v/v)], partes por millardo [ppmi(v/v)] y partes por billón [ppb(v/v)]:** «Cantidad en volumen de un componente(cc o ml) en  $10^6$ ,  $10^9$  y  $10^{12}$  partes en volumen (cc o ml) de disolución». Así si nos dicen que la concentración de ozono,  $O_3$ , en el aire es de 4 ppm(v/v) ello quiere decir que hay 4 cc de dicho componente por cada  $10^6$  cc de aire. Estas unidades se usan también para designar las concentraciones de componentes gaseosos o sólidos en muestras de aire o agua.

#### 4.6. UNIDAD VOLUMENES DE OXÍGENO DESPRENDIDO

En el tratamiento de las disoluciones de peróxido de hidrógeno es frecuente utilizar «el número de litros de oxígeno (medido en c.n.) que se desprenderían a partir de 1 litro de dicho peróxido» de acuerdo con la ecuación



Así un peróxido del 10 volúmenes es aquel en que un litro del mismo es capaz de desprender 10 litros de oxígeno en c.n. Debemos añadir que 1 litro de una disolución 1 M de  $H_2O_2$  desprendería 1/2 mol de oxígeno, es decir 11,2 litros, y 1 litro de una disolución 2 M desprendería 1 mol de oxígeno, es decir 22,4 litros.

#### 4.7. DENSIDAD Y CONCENTRACIÓN

La densidad es la masa por unidad de volumen. La densidad relativa de un sólido o un líquido es la relación entre su densidad y la de una especie tomada como referencia, generalmente el agua a una temperatura dada; esta temperatura suele ser 4°C a la que la densidad del agua es muy aproximadamente 1,0000 g/ml.

La densidad de una disolución es una función de la concentración y la temperatura, por lo que si se fija ésta tanto para la especie que se trata como para el agua, la densidad relativa puede servir como una medida

de la concentración. En la industria química se han usado durante mucho tiempo las densidades relativas en términos de *grados* relacionados con las primeras por medio de definiciones matemáticas arbitrarias.

*Grados Beaumé.* Se emplean dos escalas, una para los líquidos menos densos que el agua,

$$^{\circ}\text{Bé} = \frac{140}{\rho_r(60/60)} - 130$$

y otra para los más densos que el agua

$$^{\circ}\text{Bé} = 145 - \frac{145}{\rho_r(60/60)}$$

siendo  $\rho_r$  la densidad relativa medida a 60 °Fahrenheit (15,56 °C) tanto para el líquido que se considera como para el agua.

*Grados API (Instituto Americano del Petróleo).* La escala de grados API usada en relación con los productos petrolíferos se define de la forma

$$^{\circ}\text{API} = \frac{141,5}{\rho_r(60/60)} - 131,5$$

Ambas escalas van cayendo en desuso a medida que se introduce el sistema internacional de unidades.

## 4.8. SOLUBILIDAD

Solubilidad de una especie química en un disolvente dado, a una temperatura, es la concentración de soluto en una disolución saturada del mismo.

La solubilidad de sólidos y líquidos aumenta generalmente con la temperatura. La solubilidad de gases en líquidos disminuye por contra al aumentar la temperatura.

## 4.9. DISOLUCIONES DE SÓLIDOS EN LÍQUIDOS. LEY DE RAULT

La presencia en una disolución (considerada ideal) de un soluto no-volátil modifica el valor de la presión de vapor del disolvente: «La presión de vapor de un disolvente en una disolución,  $P_1$ , es proporcional a su fracción molar,  $\chi_1$ »,

$$P_1 = \chi_1 P_1^0$$

siendo  $P_1^0$  la presión de vapor del disolvente puro, a la misma temperatura. Esta ley en función de la fracción molar de soluto toma la forma,

$$\frac{P_1^0 - P_1}{P_1^0} = \chi_2$$

«El descenso relativo de la presión de vapor es igual a la fracción molar de soluto,  $\chi_2$ .»

## 4.10. PROPIEDADES COLIGATIVAS

La variación de la presión de vapor de un disolvente al añadirle un soluto no volátil influye sobre las propiedades del mismo; entre estas propiedades se encuentran: el punto de fusión, el punto de ebullición y la presión osmótica.

**Aumento ebulloscópico:** Si en un disolvente se disuelve un soluto de concentración molar,  $m$ , el punto de ebullición del disolvente sufre un aumento en su valor que es proporcional a la concentración molar,  $m$ .

$$\Delta T_e = K_e m$$

siendo  $K_e$  la *constante ebulloscópica molar*, cuyo valor depende de la naturaleza del disolvente.

**Descenso crioscópico:** Si en un disolvente se disuelve un soluto de concentración molar,  $m$ , el punto de congelación del disolvente sufre un descenso dado por,

$$\Delta T_f = K_f m$$

siendo  $K_f$  la constante crioscópica molar del disolvente.

**Presión osmótica:** Para disoluciones diluidas, la presión osmótica es directamente proporcional a la concentración molar, con una expresión de la forma,

$$\Pi = CRT$$

siendo  $C$  la concentración molar citada,  $R$  la constante general de los gases, y  $T$  la temperatura absoluta.

#### 4.11. DISOLUCIONES DE LÍQUIDOS EN LÍQUIDOS

Para el caso de las disoluciones de líquidos en líquidos se dan tres tipos de comportamiento: miscibilidad total, miscibilidad parcial y total inmiscibilidad.

#### 4.12 EQUILIBRIO LÍQUIDO-VAPOR. DESTILACIÓN

Si formamos una disolución de dos líquidos totalmente miscibles, se puede aplicar a ambos la ley de Raoult,

$$\begin{aligned} P_1 &= \chi_1^L P_1^0 \\ P_2 &= \chi_2^L P_2^0 \end{aligned} \quad \text{con} \quad \chi_1^L + \chi_2^L = 1$$

siendo  $P_1^0$  y  $P_2^0$  las presiones de vapor de los componentes 1 y 2 puros, y  $\chi_1^L$  y  $\chi_2^L$  sus fracciones molares en la fase líquida.

Para la presión total se puede obtener la expresión:

$$P = P_1 + P_2 = P_2^0 + (P_1^0 - P_2^0)\chi_1^L \quad (\text{I})$$

en función de la fracción molar del componente 1.

Por otra parte al vapor producido se pueden aplicar las leyes de Dalton,

$$\begin{aligned} P_1 &= \chi_1^V P \\ P_2 &= \chi_2^V P \end{aligned} \quad \text{con} \quad \chi_1^V + \chi_2^V = 1$$

siendo  $\chi_1^V$  y  $\chi_2^V$  las fracciones molares de 1 y 2 en la fase vapor, y  $P$  la presión total de dicha fase. La relación entre las fracciones molares de líquido y vapor es de la forma:

$$\chi_1^V = \frac{P_1^0 \chi_1^L}{P} = \frac{P_1^0 \chi_1^L}{P_2^0 + (P_1^0 - P_2^0)\chi_1^L} \quad (\text{II})$$

o la

$$\chi_1^L = \frac{P_2^0 \chi_1^V}{P_1^0 + (P_2^0 - P_1^0)\chi_1^V} \quad (\text{III})$$

según que pongamos la fracción molar del vapor en función de la del líquido o viceversa. Por su parte la presión total en función de la fracción molar de la fase vapor es la siguiente:

$$P = \frac{P_1^0 P_2^0}{P_1^0 + (P_2^0 - P_1^0)\chi_1^V} \quad (\text{IV})$$

Es de hacer notar que la fracción molar de la fase vapor de un componente, por ejemplo, el 1,  $\chi_1^V$ , no es igual a la fracción molar del líquido que la produce,  $\chi_1^L$ . En general el vapor es más rico que el líquido en el componente más volátil (el de mayor presión de vapor).

**Destilación.** Consiste en la separación de los componentes de una mezcla líquida por vaporización parcial de la misma; aprovechando el hecho de que el vapor es más rico que el líquido en el componente más volátil se puede lograr la separación de ambos componentes al estado de especies puras.

En la destilación de *equilibrio* la mezcla líquida se lleva a una temperatura intermedia entre las de los componentes puros. La relación entre la fracción molar de equilibrio para el componente más volátil,  $\chi_{e1}^L$ , y las presiones de vapor es:

$$\chi_{e1}^L = \frac{P_e - P_2^0}{P_1^0 - P_2^0} \quad (\text{V})$$

La cantidad en moles de líquido, L, de vapor, V, y la composición en fracción molar para el componente más volátil es de la forma

$$\frac{L}{V} = \frac{\chi_{e1}^V - \chi_{i1}^L}{\chi_{i1}^L - \chi_{e1}^L} \quad (\text{VI})$$

con  $\chi_{i1}^L$  = composición inicial del líquido

$\chi_{e1}^L$  = composición de equilibrio del líquido

$\chi_{e1}^V$  = composición de equilibrio del vapor

En la destilación *diferencial*, que es la que se efectúa normalmente en los laboratorios, los vapores producidos se van condensando sucesivamente con lo que el líquido se empobrece en el componente más volátil.

#### 4.13. EXTRACCIÓN

Si a un sistema formado por dos líquidos totalmente inmiscibles se añade un soluto sólido y a continuación se mezclan y dejan en reposo un tiempo, los dos líquidos se separan de nuevo en dos capas con el soluto distribuido entre ambos disolventes.

La relación de concentraciones de soluto entre los dos líquidos es una constante, que es igual a la relación entre las solubilidades,

$$\frac{C_1}{C_2} = \frac{S_1}{S_2} = K$$

ley de la que se hace uso en los laboratorios para la extracción de distintas especies químicas.

#### 4.14. DISOLUCIONES DE GASES EN LÍQUIDOS

Las disoluciones de gases en líquidos obedecen la ley de Henry que dice lo siguiente:

«La masa (o concentración o volumen) de un gas que se disuelve en un volumen dado de un líquido, a una temperatura dada, es directamente proporcional a la presión parcial de dicho gas»

$$m = KP \quad (1)$$

$$c = K'P \quad (2)$$

$$V = K''P \quad (3)$$

##### Corolario:

«El volumen de un gas que se disuelve en un volumen dado de líquido, medido a la presión del experimento, es independiente de dicha presión».

La aparente contradicción no es tal, ya que al aumentar la presión sobre un gas aumenta la masa disuelta, con lo que el mismo volumen contendrá masas diferentes de gas. Así, si a la presión de 1 atm, 100 cc de un líquido disuelven 5 cc de un gas, a 2 atm disolverán una masa doble, pero contenida igualmente en 5 cc; resultado concordante con la ley de Henry y su corolario.

# PROBLEMAS RESUELTOS

## DISOLUCIONES

- 4.1. Si diluimos un litro de ácido clorhídrico del 37 %, densidad 1,19 g/ml, hasta obtener un ácido del 25 %, ¿qué cantidad de agua deberá añadirse?

### Resolución

*Base de cálculo:* la masa de ácido puro contenido en 1 litro del ácido inicial.

*Estrategia:* la masa de ácido puro se conserva al añadirle agua.

Masa de ácido puro existente:  $(1.000 \cdot 0,37 \cdot 1,19) \text{ g} = 440 \text{ g}$

con ello  $440 = (1.000 \cdot 1,19 + m)0,25$

de donde  $m = 570 \text{ g}$

RESPUESTA:

Hay que añadir 570 gramos de agua

- 4.2. Calcular la cantidad de agua que debe añadirse a 150 gramos de ácido nítrico del 63 %, densidad 1,39 g/ml, para obtener una disolución 0,400 N.  
 Datos:  $M(\text{HNO}_3) = 60,0$

### Resolución

*Base de cálculo:* la masa de ácido puro en los 150 g de  $\text{HNO}_3$  del 63 %.

*Estrategia:* la masa de ácido puro se conserva.

Masa de ácido puro:  $(150 \cdot 0,63) \text{ g} = 95 \text{ g}$

Equiv. de ácido (0,400 N):  $V \cdot 0,400$

Masa de ácido (0,400 N):  $(V \cdot 0,400 \cdot 63,0) \text{ g}$

$$95 = V \cdot 0,400 \cdot 63,0 \quad \text{de donde} \quad V = 3,75 \text{ l}$$

$$V_f (\text{final de ácido}) = V_i (\text{inicial de ácido}) + V_a (\text{de agua añadida})$$

$$3,75 \cdot 10^3 = \frac{150}{1,39} + V_a \quad \text{de donde} \quad V_a = 3,64 \text{ l}$$

RESPUESTA:

Se deben añadir 3,64 litros de agua

- 4.3. El resultado de los análisis de una muestra de aire nos da una concentración de ozono de 0,04 ppm, y para el dióxido de azufre de 0,08 ppm, ambos (v/v), medidos a 25 °C y 1 atm de presión. Calcular la concentración de dichos gases expresada en  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ .

### Resolución

*Base de cálculo:* 1 ml de gas en las condiciones dadas.

*Estrategia:* teniendo en cuenta que 1 ppm(v/v) es 1 ml/m<sup>3</sup> se calcula la masa de 1 ml mediante la EGI.

De

$$PV = \frac{m}{M} RT$$

Masa de 1 ml de gas:

$$m(g) = \frac{PVM}{RT} = \frac{1 \text{ atm} \cdot 10^{-3} \text{ l}}{0,082 \cdot 298 \text{ K}} \quad M = 0,0409 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$m(\mu\text{g}) = 40,9 \text{ M} \quad \text{es decir que} \quad 1 \text{ ppm} = 40,9 \text{ M } (\mu\text{g}/\text{m}^3)$$

$$\text{Para el O}_3: \quad 0,04 \text{ ppm} \cdot 40,9 \cdot 48 = 78,5 (\mu\text{g}/\text{m}^3)$$

$$\text{Para el SO}_2: \quad 0,08 \text{ ppm} \cdot 40,9 \cdot 64,0 = 209,4 (\mu\text{g}/\text{m}^3)$$

RESPUESTA:

78,5 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) para el ozono; 209,4 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) para el dióxido de carbono

**4.4.**

La obtención de vinos comprende una serie de reacciones complejas realizadas en su mayor parte por microorganismos. La concentración inicial en azúcares, de la disolución de partida «el mosto» es la que determina el contenido final en alcohol del vino. Si en la producción de un determinado vino partiéramos de un mosto con una densidad de 1,093 g/ml y con un 11,5 % en peso de azúcar, determínense:

- a) los kg de azúcar/kg de agua
- b) los g de azúcar/l de mosto

Datos: se debe considerar a efectos de cálculo que el mosto está formado exclusivamente por azúcar y agua.

**Resolución**

- a) *Base de cálculo:* 1 kg de mosto.

*Estrategia:* calculamos las masas de agua y azúcar en 1 kg de mosto.

$$\text{Masa de agua en 1 kg de mosto:} \quad 1 \text{ kg} \cdot 0,115 = 0,115 \text{ kg}$$

$$\text{Masa de azúcar en 1 kg de mosto:} \quad 1 \text{ kg} - 0,115 \text{ kg} = 0,885 \text{ kg}$$

$$\text{En consecuencia:} \quad 0,115 \text{ kg} / 0,885 \text{ kg} = 0,130 \text{ kg}$$

- b) *Base de cálculo:* 1 litro de mosto.

*Estrategia:* calculamos la masa de azúcar en 1 litro de mosto.

$$\text{Masa de azúcar en 1 litro de mosto:} \quad 1.000 \text{ ml} \cdot 1,093 \text{ g/ml} \cdot 0,115 = 125,7 \text{ g}$$

RESPUESTA:

a) 0,130 kg de azúcar/kg de agua      b) 125,7 g de azúcar/litro de disolución

**4.5.**

Un laboratorio dedicado al estudio de los efectos de los productos químicos en el cuerpo humano, ha establecido que no se puede sobrepasar la concentración de 10 ppm(v/v) de HCN en el aire durante 8 horas seguidas si se quieren evitar riesgos para la salud. Sabiendo que una dosis letal de HCN en el aire (según el índice Merck) es de 300 mg/kg de aire a temperatura ambiente, ¿a cuántos mg HCN/kg de aire equivalen las 10 ppm?, ¿qué fracción de dosis letal corresponde a las 10 ppm?

Datos:  $M(\text{aire}) = 29,0$ ;  $M(\text{HCN}) = 27,0$

**Resolución**

*Base de cálculo:* 1,00 kg de la mezcla aire/HCN(aire).

*Estrategia:* se trata simplemente de una transformación de unidades entre ppm(v/v) y mg/kg.



Primera cuestión. Método 1

$$1 \text{ ppm} = \frac{1 \text{ ml de gas}}{10^6 \text{ ml de aire}} \quad \text{o} \quad \frac{1 \text{ ml de gas}}{1 \text{ m}^3 \text{ de aire}}$$

Masa de 1 ml de gas:  $m(g) = \frac{M_g P 10^{-3}}{RT}$

Masa de  $10^6$  ml de aire ( $10^3$  l):  $m(g) = \frac{M_a P 10^3}{RT}$

luego

$$1 \text{ ppm(v/v)} = \frac{1 \text{ ml de gas}}{10^6 \text{ ml de aire}} \cdot \frac{(M_g P 10^{-3}/RT) \text{ g}}{1 \text{ ml de gas}} \cdot \frac{10^6 \text{ ml de aire}}{(M_a P 10^3/RT) \text{ g}} = \frac{M_g}{29,0 \cdot 10^6} \text{ (g/g)}$$

$$1 \text{ ppm(v/v)} = \frac{M_g \text{ g}}{29,0 \cdot 10^6 \text{ g}} \cdot \frac{10^3 \text{ mg}}{1 \text{ g}} \cdot \frac{10^3 \text{ g}}{1 \text{ kg}} = \frac{M_g}{29,0} \text{ (mg/kg)}$$

En el caso de HCN:  $1 \text{ ppm(v/v)} = \frac{27,0}{29,0} = 0,931$

Y para los 10 ppm serían: 9,31 mg/kg

**Método 2**

Recordando que el tanto por uno en volumen coincide con la fracción molar

$$1 \text{ ppm} = \frac{1 \text{ ml de gas}}{10^6 \text{ ml de aire}} = \frac{1 \text{ mmol de gas}}{10^6 \text{ mmol de aire}} = \frac{1 \text{ mol gas}}{10^6 \text{ mol aire}}$$

$$1 \text{ ppm} = \frac{1 \text{ mol de gas}}{10^6 \text{ mol de aire}} \cdot \frac{M_g}{1 \text{ mol de gas}} \cdot \frac{1 \text{ mol de aire}}{29,0} = \frac{M_g}{29,0 \cdot 10^6} \text{ (g/g)}$$

Segunda cuestión

$$\left( \frac{9,31}{300} \right) \cdot 100 = 3,10 \%$$

RESPUESTA:

**a)** 9,31 mg/kg    **b)** 3,1%

**4.6.**

Una empresa embotelladora de agua para consumo envía a su laboratorio una muestra de la misma con el fin de que se determine si el agua producida cumple con los estándares fijados por una organización internacional de Protección Ambiental en lo relativo a los niveles máximos permisibles de cadmio y níquel. Dichos niveles son 0,004 mg/l y 0,1 mg/l respectivamente.

El análisis efectuado indica que el agua tiene una concentración de 3 ppmi (partes por millardo) de cadmio y de 50 ppmi de níquel. ¿Es segura esta agua para su consumo?

Datos: 1 ppmi =  $10^{-3}$  mg/l [ppm(m/v)]

**Resolución**

*Base de cálculo:* los niveles de la organización, es decir 0,004 mg/l para el cadmio y 0,1 mg/l para el níquel.

*Estrategia:* convertimos los niveles base en ppmi.

Para cadmio:  $0,004 \text{ mg/l} \cdot \frac{1 \text{ ppmi}}{10^{-3} \text{ mg/l}} = 4 \text{ ppmi}$

Para níquel:  $0,1 \text{ mg/l} \cdot \frac{1 \text{ ppmi}}{10^{-3} \text{ mg/l}} = 100 \text{ ppmi}$

RESPUESTA:

Los niveles del agua para ambos elementos son inferiores a los tolerados; por tanto, se puede afirmar que, de acuerdo con los criterios de la organización, el agua es adecuada para consumo.

**4.7.**

El bromuro de hidrógeno se puede obtener industrialmente haciendo reaccionar bromuro de sodio con ácido fosfórico. Supóngase que para llevar a cabo la reacción necesitamos depositar en un reactor químico, 3.500 g de dicho ácido. Si el ácido fosfórico del que se dispone es del 27 % de riqueza y densidad 1,15 g/ml, ¿qué volumen del mismo deberíamos tomar?



$3.500 \text{ g ácido puro} \rightarrow 12.963 \text{ g}$   
 $27 \quad \quad \quad 0,27$

**Resolución**

*Base de cálculo:* 3.500 g de ácido puro.

*Estrategia:* la masa de ácido necesaria no sufre variación.

Masa de ácido del 27 %:  $3.500 \text{ g} / 0,27 = 12.963 \text{ g}$

Volumen de ácido del 27 % y densidad 1,15 g/ml:  $\frac{12.963 \text{ g}}{1,15 \text{ g/ml}} = 11.272 \text{ ml}$

RESPUESTA:

11,27 l

$12.963 \text{ g} (0,27 \cdot 1,15 \text{ g/ml})$

**4.8.**

Los nitratos empleados como abonos o que entran en la composición de los explosivos minerales se obtienen a partir de un ácido nítrico cuya composición no rebasa el 55 %. Si se parte de un ácido nítrico concentrado (68 % en peso, densidad 1,52 g/ml), ¿qué volumen debe medirse para obtener 100 litros del ácido del 55 %, densidad 1,43 g/ml?

**Resolución**

*Base de cálculo:* 100 litros de ácido del 55 % y  $\rho = 1,43$ .

*Estrategia:* la masa de ácido puro es la misma en ambos casos.

Masa de ácido puro en los 100 litros del ácido del 55 %:

$$\text{Masa} = 100 \text{ l} \cdot 1,43 \text{ kg/l} \cdot 0,55 = 78,65 \text{ kg}$$

Volumen de ácido del 68 %:

$$V = \frac{m}{\rho(\%)} = \frac{78,65 \text{ kg}}{1,52 \text{ kg/l} \cdot 0,68} = 76,1 \text{ l}$$

RESPUESTA:

76,1 litros

$100 \cdot 1,43 \text{ g} \rightarrow 38,45 \text{ g}$   
 $\rightarrow 100 \text{ g}$   
 $1,43 \times 100 \text{ g}$   
 $55 \rightarrow 100 \text{ g}$   
 $\rightarrow$

- 4.9.** Se debe preparar una disolución conteniendo un 8,5 % de KI que será utilizada para grabar oro en tarjetas de circuitos impresos. Dicha disolución se debe efectuar en base a una concentrada con un 15 % de KI y otra diluida con un 2,6 % de KI. ¿Cuál deberá ser la relación entre las masas de disolución concentrada a disolución diluida a fin de preparar la disolución deseada?

### Resolución

*Estrategia:* la masa total de KI será la suma de ambas contribuciones.

Sean  $M_c$  y  $M_d$  las masas de disolución concentrada y diluida respectivamente y sea  $R$  la relación  $M_c/M_d$  buscada

$$M_c 0,15 + M_d 0,026 = (M_c + M_d)0,085$$

dividiendo por  $M_d$  obtenemos

$$R0,15 + 0,026 = (R + 1)0,085$$

de donde  $R = 0,91$ .

RESPUESTA:

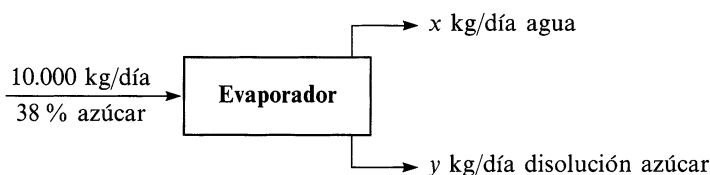
La relación pedida es 0,91

- 4.10.** Se está usando un evaporador para concentrar disoluciones de azúcar de caña. Se evaporan 10.000 kg/día de una disolución que contiene un 38 % de azúcar en peso, obteniéndose una disolución con un 74 % en peso. Calcúlese el peso de disolución obtenida y la cantidad de agua extraída.

### Resolución

*Base de cálculo:* los 10.000 kg que se someten a evaporación cada día.

*Estrategia:* la cantidad de azúcar se conserva en el proceso; la masa de agua extraída es la diferencia entre la inicial y la final del proceso.



Cantidad de azúcar puro:

A la entrada:  $10.000 \text{ kg} \cdot 0,38 = 3.800 \text{ kg}$

A la salida (sean  $x$  kg):  $x0,74$

$$3.800 = 0,74x \quad \text{de donde} \quad x = 5.135 \text{ kg}$$

Agua extraída:  $(10.000 - 5.135) \text{ kg} = 4.865 \text{ kg}$

RESPUESTA:

5.135 kg/día de disolución de azúcar; agua extraída 4.865 kg/día

- 4.11.** En un proceso industrial de concentración de un jugo de naranja, el zumo recién extraído y tamizado que contiene un 7,08 % en peso de sólidos, se introduce en un evaporador con el fin de extraer la suficiente cantidad de agua para que el contenido en sólidos aumente a un 58 % en peso. Calcúlese para una entrada de 7.000 kg/h la cantidad de agua evaporada y la masa por hora de jugo concentrado.

**Resolución**

*Base de cálculo:* los 7.000 kg/h de la entrada.

*Estrategia:* la masa de sólidos es la misma a la entrada que a la salida del evaporador; la masa de jugo concentrado es la diferencia entre la inicial y la final.

Masa de sólidos

Masa al entrar al evaporador:  $7.000 \text{ kg} \cdot 0,0708 = 495,6 \text{ kg}$

Masa al salir (sean  $x$  los kg):  $x \cdot 0,58$

Luego

$$495,6 = 0,58x \quad \text{de donde} \quad x = 854,5 \text{ kg}$$

Masa de jugo concentrado

$$(7.000 - 854,5) \text{ kg} = 6.146 \text{ kg}$$

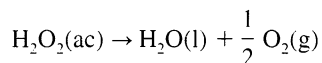
RESPUESTA:

854,5 kg/día; 6.146 kg/día

- 4.12.** Una disolución de peróxido de hidrógeno es de 25 volúmenes. Expresar su concentración en mol/l.  
 Datos:  $M(\text{H}_2\text{O}_2) = 34,0$

**Resolución**

*Estrategia:* usaremos la definición de volúmenes de oxígeno desprendidos.



Moles de oxígeno:  $\frac{25}{22,4} = 1,12$

Mmoles de  $\text{H}_2\text{O}_2$ :  $2 \cdot 1,12 = 2,24$

RESPUESTA:

2,24 mol/l

- 4.13.** Un aceite tiene una densidad relativa a 60°F de 0,790. Calcular su densidad en grados Beaumé y grados API.

**Resolución**

*Estrategia:* aplicamos a cada caso la fórmula correspondiente teniendo en cuenta que se trata de un líquido menos denso que el agua.

$$^{\circ}\text{Be} = \frac{140}{\rho_r(60/60)} - 130 = \frac{140}{0,790} - 130 = 47,2$$

$$^{\circ}\text{API} = \frac{141,5}{\rho_r(60/60)} - 131,5 = \frac{141,5}{0,790} - 131,5 = 47,6$$

RESPUESTA:

47,2 grados Beaumé y 47,6 grados API

- 4.14.** Se disuelven 50,0 gramos de  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  en 50,0 gramos de agua y la disolución obtenida tiene una densidad relativa de 1,213. Hallar los grados Beaumé de la disolución.

### Resolución

*Estrategia:* como se trata de una disolución más pesada que el agua se aplica la fórmula

$$^{\circ}\text{Be} = 145 - \frac{145}{\rho_r} = 145 - \frac{145}{1,213} = 25,46 \text{ Be}$$

RESPUESTA:

25,46 Be

- 4.15.** La fabricación del ácido sulfúrico es una de las más importantes aplicaciones de la industria química. Uno de los dos métodos empleados (ahora en desuso) es el denominado «de las cámaras de plomo» en el cual se obtiene un ácido con un 63,66 % en peso de ácido sulfúrico. Calcúlese la cantidad de agua que se debe evaporar, por kilogramo de mezcla inicial, para concentrar dicho ácido hasta alcanzar un 75 % de riqueza.

### Resolución

*Base de cálculo:* 100 g de ácido del 63,66 %.

*Estrategia:* la masa de ácido puro en la base de cálculo se conserva.

Masas iniciales en los 100 g de base

De ácido: 63,66 g

De agua: 36,34 g

Masas después de evaporar

De ácido: 63,66 g

De agua:  $x$

Estas masas finales deben cumplir:

$$\frac{63,66}{63,66 + x} = 0,75 \quad \text{de donde} \quad x = 21,21$$

Masa de agua eliminada:  $36,34 - 21,21 = 15,13$

RESPUESTA:

Se deben evaporar 151,3 g de agua

- 4.16.** Se precisa preparar una disolución de ácido sulfúrico al 40,0 % utilizando un ácido que contiene un 30 % y mezclado con un ácido comprado del 95,0 %. ¿Cuántos kilogramos de ácido concentrado será necesario adquirir por cada 1.000 kg de ácido diluido?

### Resolución

*Base de cálculo:* 1.000 kg de ácido del 30 %.

*Estrategia:* la masa de sulfúrico puro se conserva

$$1.000 \cdot 0,3 + M \cdot 0,95 = (1.000 + M) \cdot 0,40$$

de donde  $M = 181,8 \text{ kg}$ .

RESPUESTA:

181,8 kg de ácido del 95,0 %

- 4.17.** Una planta industrial necesita producir 7.800 kg de sulfato de calcio. Para ello dispone de suficiente cantidad de las dos materias primas necesarias: carbonato de calcio y ácido sulfúrico. El carbonato de calcio se encuentra en estado puro y el ácido sulfúrico en disolución de densidad 1,2 g/ml y 90 % de riqueza. Si se sabe que el rendimiento de la reacción es del 84 %, ¿qué volumen de disolución de ácido sulfúrico debe emplearse?

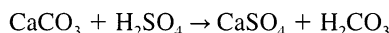
Datos:  $M(\text{CaSO}_4) = 136,0$ ;  $M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98,0$

### Resolución

*Base de cálculo:* 7.800 kg de  $\text{CaSO}_4$ .

*Estrategia:* de la ecuación de reacción deducimos la estequiometría entre reaccionantes y productos.

La ecuación de la reacción química es:



estequiometría: para obtener 1 mol de  $\text{CaSO}_4$  se precisa 1 mol de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (en el caso de un rendimiento del 100 %)

— kmol de  $\text{CaSO}_4 = 7.800/136,0 = 57,35$

— kmol de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  necesarios, teniendo en cuenta un rendimiento del 84 %:

$$57,35/0,84 = 68,27$$

— masa de ácido puro:  $68,27 \text{ kmol} \cdot 98,0 = 6,69 \cdot 10^3 \text{ kg}$

— masa de ácido del 90 %:  $6,69 \cdot 10^3/0,90 = 7,43 \cdot 10^3 \text{ kg}$

— volumen de disolución de ácido sulfúrico del 90 % que se necesita:

$$\frac{7,43 \cdot 10^3 \text{ kg}}{1,20 \text{ kg/l}} = 6,19 \cdot 10^3 \text{ l}$$

RESPUESTA:

Se deben emplear  $6,19 \cdot 10^3 \text{ l}$  de ácido sulfúrico del 90 %

- 4.18.** Durante un proceso industrial de producción de ácido clorhídrico 1M se ha cometido un error que da como resultado la producción de un ácido 0,937 M. Calcúlese el volumen de ácido clorhídrico, de 39 % de riqueza en peso y densidad 1,160 g/ml, que hay que añadir a 1.000 litros de aquella disolución para que resulte exactamente 1M. Suponer que los volúmenes son aditivos.

### Resolución

*Base de cálculo:* 1,00 litro de ácido 1 M.

*Estrategia:* calculamos los moles finales de ácido y los litros de disolución: su cociente debe ser 1.

Sea «V» el volumen en litros de disolución de ácido (39 %,  $\rho = 1,160 \text{ g/ml}$ ) a añadir a los 0,937.

Masa de disolución:  $V \cdot 1.160 \text{ g/l}$

Masa de ácido:  $V \cdot 1.160 \text{ g/l} \cdot \frac{39 \text{ g ácido}}{100 \text{ g disolu.}} = 452,4V \text{ g}$

Moles de ácido:  $\frac{452,4V}{36,5 \text{ g/mol}} = 12,4V \text{ mol}$

Volumen de disolución:  $1,00 + V$   
 $0,937 + V$

Finalmente se debe cumplir:  $\frac{0,937 + V}{1,00 + V} = 1 \Rightarrow V = 5,52 \cdot 10^{-3} \text{ l}$

luego a los 1.000 litros de disolución habrá que añadir: 5,52 litros.

RESPUESTA:

Es preciso añadir 5,52 litros

- 4.19.** Cierta empresa industrial compra 5.000 kg de cinc con el fin de usarlo para galvanizar una partida de hierro de que dispone con objeto de evitar su corrosión. Para determinar la riqueza del cinc comprado se tomaron 50,00 g del mismo y se trataron con ácido clorhídrico del 37 % en peso y densidad 1,180 g/ml, consumiéndose 126,0 ml de dicho ácido. Calcular el porcentaje de cinc en la muestra y la molaridad de la disolución de HCl.

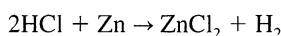
Datos:  $M(\text{HCl}) = 36,5$ ;  $M(\text{Zn}) = 65,4$

**Resolución**

*Base de cálculo:* la muestra de 50,00 g de cinc.

*Estrategia:* la estequiometría de la ecuación de reacción nos permite deducir de los moles de HCl gastados los moles (y en consecuencia la masa) de cinc presentes en los 50,00 g de muestra.

La ecuación de reacción que se produce es la siguiente:



Estequiometría (HCl : Zn) = (2 : 1); es decir que 1 mol de cinc necesita 2 moles de HCl para reacción completa.

$$\text{g de HCl del 37 \% gastados:} \quad 126,0 \text{ ml disolu.} \cdot 1,180 \frac{\text{g disolu.}}{\text{ml disolu.}} = 148,7 \text{ g}$$

$$\text{g de HCl puro gastados:} \quad 148,7 \text{ g disolu.} \cdot \frac{37 \text{ g HCl}}{100 \text{ g disolu.}} = 55,02 \text{ g}$$

$$\text{Moles de HCl:} \quad \frac{55,02}{36,5} = 1,51$$

$$\text{Moles de Zn:} \quad \frac{1,51}{2} = 0,755$$

$$\text{Masa de Zn:} \quad 0,755 \cdot 65,37 = 49,4$$

$$\text{Porcentaje de Zn:} \quad \frac{49,4}{50,00} \cdot 100 = 98,8 \%$$

$$\text{Molaridad de la disolución de HCl:} \quad \frac{1,51}{0,126} = 12,0$$

RESPUESTA:

El cinc comprado es del 98,8 %; la molaridad del ácido 12,0 M

- 4.20.** Con vistas a producir un fertilizante fosfatado se desean preparar 10,0 litros de ácido fosfórico 2,00 N. Si se dispone de un ácido fosfórico de densidad 1,53 g/ml y 80 % en peso, determínese el volumen de la disolución de ácido que debe tomarse.

Datos:  $M(\text{H}_3\text{PO}_4) = 98,0$

**Resolución**

*Base de cálculo:* 10,0 litros de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  2N.

*Estrategia:* La cantidad de ácido puro es la misma.

10 litros de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  2N

$$\text{neq de ácido puro:} \quad 10,0 \text{ l} \cdot 2,00\text{N} = 20,0$$

$$\text{Masa de ácido puro: } 20,0 \text{ eq} \cdot \left( \frac{98,0}{0,3} \right) \text{ g/eq} = 653 \text{ g}$$

H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> de 1,53 g/ml y 80 %

$$\text{Masa de disolución: } 653 \text{ g de ácido} \cdot \frac{100 \text{ g disolu.}}{80 \text{ g ácido}} = 816 \text{ g}$$

$$\text{Volumen de disolución: } V = \frac{816 \text{ g disolu.}}{1,53 \text{ g/ml}} = 533 \text{ ml}$$

RESPUESTA:

Deben tomarse 533 ml de disolución

#### 4.21.

A diferencia del agua, que reacciona violentamente con los metales alcalinos, el amoníaco líquido se combina con ellos formando disoluciones de intenso color azul. Supongamos que tenemos 1.707 g de una disolución de sodio en amoníaco líquido, siendo la fracción molar del metal 0,0937, ¿cuántos gramos de amoníaco deberíamos evaporar si necesitáramos que la fracción molar aumentase a 0,1325?

Datos:  $M(\text{NH}_3) = 17,0$ ;  $M(\text{Na}) = 23,0$

#### Resolución

*Base de cálculo:* 1.707 gramos de la disolución de sodio en amoníaco.

*Estrategia:* la masa de sodio disuelto se conserva; calculamos dicha masa con los datos iniciales, así como la masa de amoníaco que debe permanecer en disolución de acuerdo con la nueva fracción molar. La diferencia entre el amoníaco inicial y el que queda en disolución es la que debe evaporarse.

Antes de la evaporación

$X$  = gramos de Na

$Y$  = gramos de NH<sub>3</sub>

$$X + Y = 1.707 \quad (1)$$

La fracción molar de partida del sodio es:  $X(\text{Na}) = 0,0937$

Sustituyendo este valor en la expresión correspondiente a la fracción molar tenemos:

$$0,0937 = \frac{X/23,0}{X/23,0 + Y/17,0} \quad (2)$$

Resolviendo el sistema formado por (1) y (2) obtenemos:

$$X = 209 \text{ g de Na; } Y = 1,50 \cdot 10^3 \text{ g NH}_3$$

Después de la evaporación del amoníaco

$$\text{Moles de sodio: } \frac{209}{23,0} = 9,09$$

y la nueva fracción molar de sodio:

$$0,1325 = \frac{9,09}{9,09 + n(\text{NH}_3)}$$

$$\text{De donde: } n(\text{NH}_3) = 59,5$$

$$\text{Y la masa: } (59,5 \cdot 17,0) \text{ g} = 1,01 \cdot 10^3 \text{ g}$$

$$\text{Con lo que la masa evaporada será: } (1,50 \cdot 10^3 - 1,01 \cdot 10^3) \text{ g} = 490 \text{ g}$$

RESPUESTA:

La masa de amoníaco evaporada es de 490 gramos



- 4.22.** Cierta empresa compra 150 kg de sulfuro de cobre (II) para su posterior utilización en un proceso industrial. Con el fin de determinar la pureza del compuesto se hacen reaccionar 0,250 g del mismo con ácido nítrico diluido necesitándose 24,0 ml del mismo para disolverlo. Sabiendo que 15,0 ml del ácido empleado neutralizan 17,0 ml de NaOH 0,150 N, determínese la pureza del mineral.

Datos:  $M(\text{CuS}) = 95,5$

### Resolución

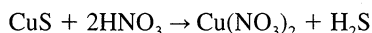
*Base de cálculo:* los 17,0 ml de NaOH 0,150 N.

*Estrategia:* calculamos la normalidad del  $\text{HNO}_3$  y con ella los meq de ácido necesarios para la reacción con el CuS; de la estequiometría de la ecuación de reacción deducimos los moles y la masa de CuS que ha reaccionado.

Normalidad del  $\text{HNO}_3$ :  $15,0 \text{ N} = 17,0 \cdot 0,150$  de donde  $N = 0,170$

meq de ácido:  $24,0 \text{ ml} \cdot 0,170 = 4,08 (4,08 \cdot 10^{-3} \text{ eq o moles})$

La ecuación de reacción es la siguiente:



Moles de CuS (por la estequiometría):  $\frac{1}{2} \cdot 4,08 \cdot 10^{-3}$

Masa de CuS:  $\left( \frac{1}{2} \cdot 4,08 \cdot 10^{-3} \cdot 95,5 \right) \text{ g} = 0,195 \text{ g}$

Por lo que el porcentaje de pureza del sulfuro de cobre (II) será:

$$\frac{0,195}{0,250} \cdot 100 = 78,0 \%$$

RESPUESTA:

El mineral tiene una pureza del 78,0 % en CuS

## PROPIEDADES COLIGATIVAS

- 4.23.** El etanol,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , es un alcohol que se ha venido produciendo desde tiempos remotos mediante la fermentación de azúcares, llegando a alcanzarse de esta manera un alcohol con una concentración máxima del 14,0 %. El etanol que se produce con fines comerciales debe tener una concentración más elevada, por lo que en las plantas industriales se destilan tales disoluciones acuosas. Calcúlese la concentración con la que llega a cierta planta de destilación una partida de etanol si una muestra acuosa del mismo hierve a 374,15 K.

$k_c = 0,52 \text{ K kg/mol}$ ;  $T_c^0 = 373,15 \text{ K}$ ;  $M(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 46,0$

### Resolución

*Base de cálculo:* 1,00 kg de agua.

*Estrategia:* mediante la ley de Raoult obtenemos la molalidad y de ella deducimos el porcentaje

$$\Delta T_c = K_c \cdot m$$

de donde

$$m = \frac{\Delta T_c}{K_c} = \frac{1,00}{0,52} = 1,9$$

o sea, disponemos de 1,9 moles de etanol por kg de agua.

Masa de etanol:  $(1,9 \cdot 46,0) \text{ g} = 87 \text{ g}$   
 Masa de agua:  $1.000 \text{ g}$   
 Masa de la disolución:  $(1.000 + 87) \text{ g} = 1.087 \text{ g}$

Concentración de la disolución (en porcentaje):

$$\frac{87}{1.088} \cdot 100 = 8,0 \%$$

RESPUESTA:

El tanto por ciento en peso de la partida de etanol es del 8,0 %

- 4.24.** La presión de vapor del éter dietílico a  $10^\circ\text{C}$  es 291,8 mmHg. Al disolver 4,16 g de ácido salicílico en 80,7 gramos de éter la presión disminuye 8,50 mmHg. Calcular el peso molecular del ácido salicílico.  
 Datos: fórmula del éter:  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ ;  $M(\text{C}) = 12,0$ ;  $M(\text{O}) = 16,0$ ;  $M(\text{H}) = 1,00$

### Resolución

*Estrategia:* calculamos la fracción molar por aplicación de la ley de Raoult y calculamos el peso molecular del compuesto.

$$\frac{\Delta P^0}{P} = \chi_s \quad \frac{8,5}{291,8} = 0,029$$

$$0,029 = \frac{4,16/M}{4,16/M + 80,7/74,0}$$

de donde  $M = 128,0$ .

RESPUESTA:

128,0 (el vapor real es 138,0)

- 4.25.** El fenol ( $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}$ ) disuelto en bromoformo está parcialmente asociado en forma de moléculas dímeras. Una disolución de 25,8 g de fenol en 100 g de bromoformo solidifica a 2,374 K por debajo del punto de fusión del bromoformo puro. ¿Qué proporción, en tanto por ciento en peso, de moléculas dímeras contiene la disolución dada?  
 Datos:  $M(\text{fenol}) = 94,0$

### Resolución

*Estrategia:* calculamos las molalidades teórica y experimental; su relación nos da los moles de fenol por mol de fenol disuelto y de ello y haciendo uso de la ecuación de asociación deducimos el grado de asociación.

$$\text{Molalidad teórica, } m(t): \quad m(t) = \frac{(25,8/94,0)}{100} \cdot 1.000 = 2,74$$

$$\text{Molalidad experimental, } m(e): \quad m(e) = \frac{\Delta T_c}{K_c} = 1,68$$

$$\text{Moles de soluto por mol disuelto:} \quad \left( \frac{1,68}{2,74} \right) = 0,613$$

Ecuación de asociación:

$$2F \rightarrow F_2$$

$$1 - x \quad \quad \frac{x}{2}$$

con lo que si hemos disuelto 1 mol tendremos finalmente

$$1 - x + \frac{x}{2} = 1 - \frac{x}{2} = 0,613$$

de donde  $x = 0,774$ .

RESPUESTA:

Está asociado un 77,4 %

- 4.26.** Calcular la concentración en g/l de una disolución de glucosa a 20 °C,  $C_6H_{12}O_6$ , que es isotónica con una de sacarosa,  $C_{12}H_{22}O_{11}$ , que contiene 8,36 g en 123 ml de disolución a 10 °C.  
 Datos:  $M(C) = 12,0$ ;  $M(O) = 16,0$ ;  $M(H) = 1,00$

### Resolución

*Estrategia:* si dos disoluciones son isotónicas es que tienen la misma presión osmótica.

Para la sacarosa:  $\Pi_s V_s = \left( \frac{8,36}{342,0} \right) 0,082(273 + 10)$

Para la glucosa:  $\Pi_G V_G = \left( \frac{m}{180,0} \right) 0,082(273 + 20)$

y

$$\frac{8,36 \cdot 0,082 \cdot 283}{342,0 \cdot 0,123} = \frac{m \cdot 0,082 \cdot 293}{V \cdot 180,0}$$

de donde

$$\frac{m}{V} = 34,6 \text{ g/l}$$

RESPUESTA:

34,6 g/l

- 4.27.** Un químico introduce 200,0 g de ácido acético en un recipiente con aire y observa que al cabo de cierto tiempo se han evaporado 2,5 g, lográndose de esta manera la saturación del aire con vapor de ácido acético. En un recipiente idéntico al anterior y a la misma temperatura se introducen otros 200,0 g de ácido acético, adicionándole esta vez 25,0 g de un soluto no volátil. Pasado un tiempo el químico observa que esta segunda vez se han evaporado 2,1 g de ácido. Con los anteriores datos ¿sería capaz de determinar el peso molecular del soluto disuelto?  
 Datos:  $M(H_2O) = 18,0$

### Resolución

*Base de cálculo:* 200,0 g de ácido acético.

*Estrategia:* de la **EGI** se deduce que las presiones son proporcionales a las masas; con ello y teniendo en cuenta la ley de Raoult se calcula la fracción molar de soluto y su peso molecular

De la **EGI**:  $P = \frac{RT}{M} m$  es decir que  $P = Km$

Para el acético solo:

$$P^0 = Km^0$$

Para el acético con soluto:

$$P = Km$$

Dividiendo ambas expresiones:

$$\frac{P}{P^0} = \frac{m}{m_0} = \chi_d \quad (\text{por la ley de Raoult})$$

Con ello:

$$\frac{2,1}{2,5} = 0,84 = \chi_d \Rightarrow \chi_s = 0,16$$

y ahora

$$0,16 = \frac{25,0/M}{25,0/M + 200,0/18,0} \quad \text{de donde} \quad M = 39,6$$

RESPUESTA:

El peso molecular del soluto disuelto es 39,6

- 4.28.** Una fábrica tiene dispuesto al aire libre un depósito conteniendo 500,0 litros de agua. Debido a que con la llegada del invierno la temperatura ambiente puede alcanzar los  $-10,0^\circ\text{C}$ , se ha pensado añadir etanol,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , al agua del depósito con el fin de impedir su congelación. Sabiendo que la densidad del etanol es  $0,789 \text{ g/ml}$ , ¿qué volumen del mismo deberíamos añadir?  
 $k_c = 1,86^\circ\text{C kg/mol}$ ;  $M(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 46,0$

### Resolución

*Base de cálculo:* 1 kg de agua.

*Estrategia:* habrá de añadirse etanol hasta que el descenso crioscópico sea al menos de  $10^\circ\text{C}$ ; se calcula la molalidad para estas condiciones y se deducen la masa y el volumen de etanol.

#### Molalidad necesaria

$$\text{De} \quad \Delta T_c = K_c \cdot m \quad m = \frac{\Delta T_c}{K} = 10,0^\circ\text{C}/1,86^\circ\text{C kg/mol} = 5,38 \text{ mol/kg}$$

#### Masa y volumen de etanol

$$\text{Masa de etanol por kg de agua:} \quad 5,38 \text{ mol/kg} \cdot 46,0 \text{ g/mol} \cdot 1,00 \text{ kg} = 247 \text{ g}$$

$$\text{Masa de etanol por 500,0 kg de agua:} \quad (247 \cdot 500,0) \text{ g} = 1,24 \cdot 10^5 \text{ g}$$

$$\text{Volumen de etanol:} \quad V = \frac{m}{\rho} = 1,24 \cdot 10^5 \text{ g}/0,789 \text{ (g/ml)} = 1,57 \cdot 10^5 \text{ ml}$$

RESPUESTA:

Será necesario añadir al depósito, al menos, 157 litros de etanol

- 4.29.** Con el fin de disminuir la temperatura de congelación del agua contenida en un depósito, se disuelve en el mismo y en una concentración del 3 % en peso, una sustancia de fórmula empírica  $(\text{C}_2\text{H}_6\text{O})_n$ , originándose un descenso de la presión de vapor, a  $20,0^\circ\text{C}$ , de  $0,209 \text{ mmHg}$ . Determínese la temperatura de congelación de dicha disolución.

$$k_c = 1,86^\circ\text{C kg/mol}; \text{ presión vapor agua a } 20,0^\circ\text{C}: 17,54 \text{ mm Hg}$$

### Resolución

*Base de cálculo:* 100,0 g de disolución.

*Estrategia:* de la ley de Raoult deducimos la fracción molar de soluto; de ella el peso molecular del soluto finalmente calculamos el descenso crioscópico.

Cálculo de la fracción molar de soluto

$$\chi_s = \frac{\Delta P}{P} = \frac{0,209}{17,54} = 1,19 \cdot 10^{-2}$$

Cálculo del peso molecular del soluto

$$1,19 \cdot 10^{-2} = \frac{3,0/M}{3,0/M + 97,0/18,0} \Rightarrow M = 46,0$$

Cálculo del descenso crioscópico

$$\Delta T_c = K_c m = 1,86^\circ\text{C kg/mol} \cdot \frac{3,0/46,0}{97,0 \cdot 10^{-3}} = 1,25$$

RESPUESTA:

La temperatura de congelación será de  $-1,25^\circ\text{C}$ **4.30.**

A efectos de probar la posible disociación de dos sales de mercurio (II) (nitrato y cloruro) se prepara una experiencia de crioscopia con los siguientes resultados: para el nitrato se disuelven 32,4 g de  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  por cada 1.000 g de agua, obteniéndose un punto de congelación de  $0,56^\circ\text{C}$ , y para el cloruro se disuelven 189,7 g de  $\text{HgCl}_2$  en la misma cantidad de agua alcanzándose un punto de congelación de  $1,30^\circ\text{C}$ . ¿Cuál de las dos sales está disociada?

Datos:  $K_c = 1,86^\circ\text{C kg/mol}$ ;  $M[\text{Hg}(\text{NO}_3)_2] = 324,6$ ;  $M[\text{HgCl}_2] = 271,0$

**Resolución**

*Base de cálculo:* 1.000 g de agua.

*Estrategia:* calculamos las molalidades teóricas y las comparamos con las experimentales; cuando la experimental sea diferente de la teórica es que se ha producido disociación (o asociación).

Molalidades teóricas

$$\text{Del } \text{Hg}(\text{NO}_3)_2: \frac{32,4/324,6}{1 \text{ kg}} = 0,1$$

$$\text{Del } \text{HgCl}_2: \frac{189,7/271,1}{1 \text{ kg}} = 0,7$$

Molalidades experimentales

$$\text{Del } \text{Hg}(\text{NO}_3)_2: m = \frac{\Delta T_c}{K_c} = \frac{0,56}{1,86} = 0,3$$

$$\text{Del } \text{HgCl}_2: m = \frac{\Delta T_c}{K_c} = \frac{1,30}{1,86} = 0,7$$

La molalidad teórica y la experimental del  $\text{HgCl}_2$  son idénticas; las del  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  cambian, luego ha sufrido disociación. Como la experimental es tres veces la teórica ello significa que esta última sal está totalmente disociada.

RESPUESTA:

Se disocia el  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  (al 100 %)

- 4.31.** Se está usando un evaporador de doble efecto para evaporar una disolución de sacarosa que contiene 10 % de sólidos en peso, hasta lograr una concentración del 40 %. Determinar cuántos grados centígrados se habrá elevado la temperatura de ebullición de la disolución como consecuencia de este aumento de concentración.

Datos:  $K_e = 0,52^\circ\text{C kg/mol}$ ;  $M(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}) = 342,0$

### Resolución

*Base de cálculo:* 100 g de disolución.

*Estrategia:* calculamos el aumento ebulloscópico en los dos casos.

disolución al 10 %

$$\Delta T_e = K_e m = 0,52^\circ\text{C kg/mol} \cdot \frac{10 \text{ g}/342,0}{90 \cdot 10^{-3} \text{ kg}} = 0,17^\circ\text{C}$$

disolución al 40 %

$$\Delta T_e = K_e m = 0,52^\circ\text{C kg/mol} \cdot \frac{40 \text{ g}/342,0}{60 \cdot 10^{-3} \text{ kg}} = 1,01^\circ\text{C}$$

En consecuencia:  $\text{EPE}(10\% - 40\%) = 1,01 - 0,17 = 0,84^\circ\text{C}$

RESPUESTA:

Se producirá un aumento de  $0,84^\circ\text{C}$

- 4.32.** Se necesitan preparar 2,5 litros de cierto fertilizante fosfatado. Para lograrlo se añaden 500 ml de ácido fosfórico de un 55 % de riqueza y densidad 1,15 g/ml al agua necesaria. Suponiendo que el grado de disociación final del ácido sea del 11 %, ¿cuál será la temperatura de ebullición de la disolución acuosa del fertilizante?

Datos: supónganse los volúmenes aditivos;  $K_e = 0,52^\circ\text{C kg/mol}$

### Resolución

*Base de cálculo:* 100 ml de disolución de ácido del 55 %.

*Estrategia:* calculamos las masas de ácido y de agua que hay en la base de cálculo; a continuación en los 500 ml y los moles teóricos de ácido; con los moles teóricos y la ecuación de disociación del ácido obtenemos los moles experimentales y con ello la elevación del punto de ebullición.

Masas en 100 ml de la base

De disolución:  $100 \text{ ml disolu.} \cdot 1,15 \frac{\text{g disolu.}}{\text{ml disolu.}} = 115 \text{ g}$

De ácido:  $115 \text{ g disolu.} \cdot \frac{55 \text{ g H}_3\text{PO}_4}{100 \text{ g disolu.}} = 63,3 \text{ g de H}_3\text{PO}_4$

De agua:  $(115 - 63,3) \text{ g} = 51,7$

Masas en 500 ml

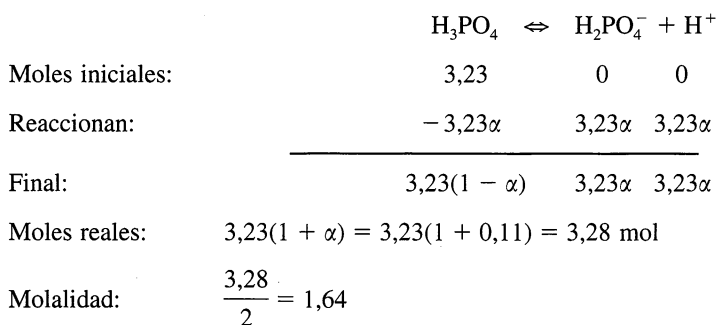
De ácido:  $63,3 \text{ g} \cdot 5 = 316,5 \text{ g}$

De agua:

Moles de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (teóricos)

$$\frac{316,5}{98,0} = 3,23$$

Ecuación de disociación del ácido fosfórico:



Elevación del punto de ebullición:

$$\Delta T_e = K_e m = 0,52 \cdot (1,64) = 0,85^\circ\text{C}$$

RESPUESTA:

La disolución fertilizante hervirá a los  $100,85^\circ\text{C}$

#### 4.33.

Cierta empresa encarga a uno de sus técnicos información sobre qué sal debe emplearse, de las dos de que disponen: cloruro de calcio y fosfato de sodio, para hacer disminuir al máximo posible la temperatura de congelación de una partida de envases conteniendo 750 g de agua cada uno. Si el técnico sabe que el grado de disociación de ambas sales es 0,043 y disuelve en sendos recipientes 0,06 moles de cada una de ellas (una sal en cada recipiente), ¿cuál será la temperatura más baja que podrá conseguir y con qué sal?

Datos:  $K_c = 1,86^\circ\text{C kg/mol}$

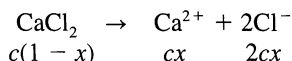
#### Resolución

Base de cálculo: 750 g de agua.

Estrategia: a igualdad de masa la sal adecuada será la que produzca mayor número de partículas en disolución. Así que calculamos el número total final de moles producidos por cada una y haciendo uso de la fórmula correspondiente calculamos las temperaturas de congelación.

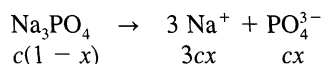
Las ecuaciones de disociación correspondientes a las dos sales son:

—  $\text{CaCl}_2$



N.º total de moles:  $c(1 + x) = 0,06(1 + 2 \cdot 0,043) = 0,146$

—  $\text{Na}_3\text{PO}_4$



N.º total de moles:  $c(1 + 3x) = 0,06(1 + 3 \cdot 0,043) = 0,189$

Molalidad real de las sales

Del  $\text{CaCl}_2$ :  $0,146 \text{ mol}/0,750 \text{ kg} = 0,195$

Del  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ :  $0,189 \text{ mol}/0,750 \text{ kg} = 0,252$

Descenso de los puntos de congelación

Para el  $\text{CaCl}_2$ :  $\Delta T_c = K_c m = 1,86^\circ\text{C kg/mol} \cdot 0,195 \text{ mol/kg} = 0,36^\circ\text{C}$

Para el  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ :  $\Delta T_c = K_c m = 1,86^\circ\text{C kg/mol} \cdot 0,252\text{mol/kg} = 0,47^\circ\text{C}$

RESPUESTA:

El informe será que se debe emplear fosfato de sodio

- 4.34.** Un ingeniero químico está investigando el comportamiento del ácido fórmico,  $\text{HCOOH}$ , en diferentes disolventes con vistas a la implantación de un proceso industrial. Cuando disuelve 4,60 g de dicho ácido en 1 kg de benceno encuentra un descenso crioscópico de  $0,26^\circ\text{C}$ . Al disolver la misma cantidad de ácido en 1 kg de agua, el descenso observado es de  $0,19^\circ\text{C}$ . ¿Qué debería asumir para explicar estos resultados?

Constantes crioscópicas:  $K_c(\text{benceno}) = 5,12^\circ\text{C kg/mol}$ ;  $K_c(\text{agua}) = 1,86^\circ\text{C kg/mol}$ ;  $M(\text{ácido fórmico}) = 46,0$

### Resolución

*Base de cálculo:* 4,6 g de ácido fórmico disueltos en 1 kg de benceno y en 1 kg de agua, respectivamente.

Benceno:

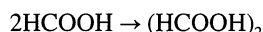
*Estrategia:* calculamos las molalidades teórica y experimental; su relación nos da el número de moles resultantes por cada mol disuelto.

Molalidad teórica:  $m_t = \frac{4,60/46,0}{1} = 0,10$

Molalidad experimental:  $m_e = \frac{0,26}{5,12} = 0,051$

Moles de soluto por mol disuelto:  $\frac{0,051}{0,100} = 0,51$

Este resultado indica que existe asociación del ácido fórmico en benceno. Si únicamente pudieran formarse dímeros, el número de moles asociados (y en consecuencia moléculas) por cada mol disuelto sería:



$$1 - x \qquad \frac{x}{2}$$

Moles totales:  $1 - x + \frac{x}{2} = 0,51$  de donde  $x = 0,98$ .

Estarían asociadas al 98%.

Agua:

*Estrategia:* la misma que anteriormente.

Molalidad teórica:  $m_t = 0,100$

Molalidad experimental:  $m_e = \frac{0,19}{0,186} = 0,102 \cong 0,100$

En consecuencia en el agua no existe prácticamente asociación.

RESPUESTA:

Los datos obtenidos pueden explicarse aduciendo que el ácido fórmico está asociado en benceno y es monomérico en agua



- 4.35.** Una empresa farmacéutica envía cierta cantidad de un producto nuevo recientemente sintetizado al laboratorio con el fin de que se determine su peso molecular. Para hacerlo, el químico prepara una disolución disolviendo 0,923 g del compuesto en agua y llevando el volumen hasta 25 ml. A continuación mide la presión osmótica de la disolución resultante y encuentra que es de 79,2 mmHg a 37°C. Con estos datos determinó el peso molecular del compuesto. ¿Sabría usted hacer lo mismo?

### Resolución

*Base de cálculo:* los 0,923 g de compuesto.

*Estrategia:* por aplicación directa de la fórmula para la presión osmótica de

$$\Pi = CRT = \frac{m/M}{V} RT = \frac{mRT}{MV}$$

deducimos

$$M = \frac{0,923 \text{ g} \cdot (0,082 \text{ atm l/mol K}) \cdot 310 \text{ K}}{(79,2/760 \text{ atm}) \cdot 0,025 \text{ l}} = 9.004$$

RESPUESTA:

El peso molecular del nuevo compuesto es 9.004

**Nota.** La medida de la presión osmótica es un método mejor que la determinación del descenso del punto de congelación de una disolución a fin de determinar el peso molecular de un compuesto desconocido, puesto que puede ser medida fácilmente aún en disoluciones muy diluidas, mientras que en este tipo de disoluciones la medida del descenso crioscópico es extremadamente difícil.

## EQUILIBRIOS LÍQUIDO-VAPOR

- 4.36.** Si a 300 K las presiones de vapor de benceno y tolueno son 103,01 mmHg y 32,06 mmHg, respectivamente, calcular:
- la presión de vapor de una disolución de ambos componentes cuya fracción molar en tolueno es 0,40;
  - la fracción molar de tolueno en el vapor.

### Resolución

**a)** *Estrategia:* aplicamos directamente la fórmula para el cálculo de la presión total en función de la fracción molar del componente mas volátil (el 1)

$$P = P_2^0 + (P_1^0 - P_2^0)\chi_1^L$$

en este caso el componente más volátil es el benceno y  $\chi_1^L = 0,60$ .

Sustituyendo valores en la fórmula anterior

$$P = (32,06 \text{ mmHg}) + (103,01 - 32,06) \cdot 0,6 \text{ mmHg} = 74,6 \text{ mmHg}$$

**b)** *Estrategia:* aplicamos la fórmula que relaciona para el componente mas volátil la fracción molar en fase vapor con la fracción molar en fase líquida

$$\chi_1^V = \frac{P_1^0 \chi_1^L}{P} = \frac{103,01 \cdot 0,60}{74,6} = 0,828$$

RESPUESTA:

**a)** 74,6 mmHg      **b)** 0,172

- 4.37.** Se quiere destilar una mezcla líquida de etanol y agua con el fin de concentrar el alcohol. Si se calienta la mezcla a  $70^\circ\text{C}$  y a esta temperatura la concentración de etanol en agua es del 30 %, calcúlense las fracciones molares y la composición, en tanto por ciento en peso, del vapor en equilibrio. Si condensásemos ésta mezcla, ¿cuál sería la presión de vapor de la misma a  $70^\circ\text{C}$ ?

Datos: Presiones de vapor a  $70^\circ\text{C}$ : agua = 233,7 mmHg;  
etanol = 542 mmHg;  $M(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 46,0$ ;  $M(\text{H}_2\text{O}) = 18,0$

### Resolución

#### a) Caso de la destilación

*Base de cálculo:* 100,0 gramos de la disolución de etanol en agua con un 30 % del primero.

*Estrategia:* aplicamos las leyes de Dalton y de Raoult para el cálculo de una fracción molar en fase vapor conociendo la fracción molar de la fase líquida. De ella deducimos el porcentaje en peso.

Designemos al etanol con el subíndice 1 y al agua con el subíndice 2, y con los superíndices  $L$  y  $V$  los estados líquido y vapor respectivamente.

Cálculo de las fracciones molares en estado líquido

$$\chi_1^L = \frac{30/46,0}{(30/46,0) + (70/18,0)} = 0,14$$

$$\chi_2^L = 0,86$$

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

Aplicando la ley de Dalton de las presiones parciales al vapor:

$$P_1 = P_T \chi_1^V \Rightarrow \chi_1^V = \frac{P_1}{P_T} = \frac{P_1^0 \chi_1^L}{P_T} = \frac{542 \text{ mmHg} \cdot 0,14}{P_T} \quad (1)$$

$$P_2 = P_T \chi_2^V \Rightarrow \chi_2^V = \frac{P_2}{P_T} = \frac{P_2^0 \chi_2^L}{P_T} = \frac{233,7 \text{ mmHg} \cdot 0,86}{P_T} \quad (2)$$

de (1) y (2):

$$P_1 = 75,88 \text{ mmHg}; \quad P_2 = 200,98 \text{ mmHg}; \quad P_T = 276,86 \text{ mmHg}$$

$$\chi_1^V = 0,27; \quad \chi_2^V = 0,73$$

Cálculo de la composición

*Base de cálculo:* 1 mol de mezcla en estado de vapor

$$\chi_1^V = \frac{n_1}{1} = \frac{m_1/M_1}{1} \quad \text{de donde} \quad m_1 = \chi_1^V M_1 = 0,27 \cdot 46,0 = 12,4 \text{ g}$$

$$m_2 = 0,73 \cdot 18,0 = 13,1 \text{ g}$$

Y la masa total: 25,4 g

$$\text{Con ello \% etanol} = \frac{12,4}{25,4} \cdot 100 = 49,0 \text{ y \% agua} = 51,0$$

#### b) Caso de condensación

*Estrategia:* la fracción molar de la fase líquida condensada coincide con la que tenía el vapor que se condensó; así que aplicamos la ley de Raoult.

$$\chi_1^L = 0,27 \quad \text{y} \quad \chi_2^L = 0,73 \Rightarrow P = (542 \cdot 0,27 + 233,7 \cdot 0,73) \text{ mmHg} = 316,9 \text{ mmHg}$$

RESPUESTA:

Las fracciones molares del vapor son:  $\chi_1^V = 0,27$  y  $\chi_2^V = 0,73$ ; la presión de vapor de la mezcla una vez condensada sería 316,9 mmHg

- 4.38.** Una disolución hexano-heptano cuya fracción molar en hexano es 0,75, se somete a destilación cerrada a 70 °C y a presión de 650 mmHg. Determinar:

- a) la composición del líquido y la del vapor en el equilibrio;  
b) el porcentaje en moles de la carga inicial que pasan al destilado;

Datos: las presiones de vapor para hexano y heptano a 70 °C son respectivamente 780 y 348 mmHg

### Resolución

*Base de cálculo:* 100 moles de carga inicial líquida.

a) *Estrategia:* aplicamos la fórmula (V) que nos da la relación entre la fracción molar, en fase líquida, del componente más volátil y la presión de equilibrio ( $P_e$ ); una vez conocida la anterior fracción molar calculamos la de la fase vapor aplicando la ley de Dalton

$$\chi_1^L = \frac{P_e - P_2^0}{P_1^0 - P_2^0} = \frac{650 - 302}{780 - 302} = 0,728$$

$$\chi_1^V = \frac{P_1^0 \chi_1^L}{P} = \frac{780 \cdot 0,728}{650} = 0,874$$

b) *Estrategia:* aplicamos un balance de masa total y al componente más volátil, siendo  $L$  los moles de líquido,  $V$  los de vapor y  $T$  los totales

$$L + V = T$$

$$L\chi_{i1}^L + V\chi_{i1}^V = T\chi_{i1}^L$$

siendo  $\chi_{i1}^L$  la fracción inicial del componente 1 en la carga inicial. Se deduce la fórmula (VI)

$$\frac{L}{V} = \frac{\chi_1^V - \chi_{i1}^L}{\chi_{i1}^L - \chi_1^L} = \frac{0,874 - 0,75}{0,75 - 0,728} = 5,64$$

de donde  $L = 5,64V$ .

Como  $L + V = 100$  se deduce que  $V = 15,06$ .

RESPUESTA:

El 15,06 %

- 4.39.** Se desea recuperar el benceno a partir de una disolución de benceno-tolueno con el propósito de utilizarlo posteriormente como materia prima en la fabricación de colorantes y disolventes. Para ello se envía la disolución a una torre de destilación diferencial (simple), en la que la carga líquida se hierve lentamente y los vapores se extraen con la misma rapidez que se forman, enviándolos a un condensador donde se recolecta el vapor condensado. Suponiendo que la disolución hierva a 95 °C, calcular la composición inicial del vapor, en equilibrio con la disolución, que se extrae para su posterior condensación. ¿Cuál sería la fracción molar del benceno en una disolución a 95 °C si su fracción molar en el vapor es 0,55?

Datos: Presiones de vapor: Benceno 1.168 mmHg; tolueno: 475 mmHg

### Resolución

#### 1.ª cuestión

*Estrategia:* designamos por 1 y 2 a benceno y tolueno respectivamente; calculamos las fracciones molares en fase líquida usando la ley de Raoult y teniendo en cuenta que el líquido hierve cuando su presión de vapor iguala la atmosférica (760 mmHg); partiendo de las fracciones halladas calculamos las correspondientes en fase vapor usando la ley de Dalton.

$$P_1 = P_1^0 \chi_1^L = 1.168 \chi_1^L$$

$$P_2 = P_2^0 \chi_2^L = 475 \chi_2^L$$

sumando ambas expresiones y teniendo en cuenta lo dicho en la estrategia

$$P_1 + P_2 = 760 = 1.168\chi_1^L + 475\chi_2^L$$

y además que

$$\chi_1^L + \chi_2^L = 1$$

llegamos a:

$$\chi_1^L = 0,411; \quad \chi_2^L = 0,589; \quad P_1 = 480,2; \quad P_2 = 279,8$$

y las fracciones molares correspondientes al vapor en equilibrio:

$$\chi_1^V = \frac{480,2}{760} = 0,63 \quad \chi_2^V = \frac{279,8}{760} = 0,37$$

por tanto el vapor inicial contiene un 63 % de benceno.

## 2.ª cuestión

*Estrategia:* aplicamos la ecuación de relación entre las fracciones molares en fase líquida y en gaseosa

$$\chi_1^V = \frac{P_1^0 \chi_1^L}{P_1^0 \chi_1^L + P_2^0 \chi_2^L} = \frac{1.168 \chi_1^L}{1.168 \chi_1^L + 475 \chi_2^L} = 0,55$$

y además como

$$\chi_1^L + \chi_2^L = 1$$

se deduce que  $\chi_1^L = 0,33$ .

RESPUESTA:

Las fracciones molares de benceno y tolueno son 0,63 y 0,37; las fracciones molares de la disolución son 0,33 y 0,67 para benceno y tolueno respectivamente

## 4.40.

Una disolución está formada por 2 moles de tolueno y 3 moles de benceno. Si a 300 K se reduce la presión sobre dicha disolución, calcular:

- a qué presión se formarán las primeras señales de vapor;
- la composición de la primera muestra de vapor formado;
- si se reduce aún más la presión de vapor ¿a qué presión desaparecerá la última señal de líquido?
- la composición de la última gota del líquido anterior;
- la presión, la composición del líquido y la composición del vapor cuando se ha vaporizado 1 mol de mezcla.

Datos:  $P^0(\text{benceno}) = 103,01 \text{ mmHg}$ ;  $P^0(\text{tolueno}) = 32,06 \text{ mmHg}$

## Resolución

**a)** *Estrategia:* calculamos las fracciones molares y aplicamos la fórmula (I) que nos da la presión total de la disolución en función de la fracción molar del componente más volátil (el 1)

$$\chi_1^L = \frac{3}{5} = 0,60$$

$$P = P_2^0 + (P_1^0 - P_2^0)\chi_1^L = (32,06 \text{ mmHg}) + (103,01 - 32,06) \cdot 0,60 \text{ mmHg} = 74,63 \text{ mmHg}$$

**b)** *Estrategia:* aplicamos la relación (II) entre las fracciones molares líquida y vapor

$$\chi_1^V = \frac{P_1^0 \chi_1^L}{P} = \frac{103,01 \cdot 0,60}{74,63} = 0,828$$

c) *Estrategia:* cuando todo el líquido se haya convertido en gas ocurrirá que

$$\chi_1^V = \chi_1^L = 0,60$$

la presión total la calculamos por aplicación de la fórmula (IV) que relaciona la fracción molar de la fase vapor con dicha presión

$$P = \frac{P_1^0 P_2^0}{P_1^0 + (P_2^0 - P_1^0) \chi_1^V} = \frac{103,01 \cdot 32,06}{103,01 + (32,06 - 103,01) \cdot 0,6} = 54,64 \text{ mmHg}$$

d) *Estrategia:* la composición de la última señal de líquido se calcula aplicando la fórmula (III)

$$\chi_1^L = \frac{P_2^0 \chi_1^V}{P_1^0 + (P_2^0 - P_1^0) \chi_1^V} = \frac{(32,06 \cdot 0,6) \text{ mmHg}}{103,01 \text{ mmHg} + 0,6 \cdot (32,06 - 103,01) \text{ mmHg}} = 0,318$$

e) *Estrategia:* aplicamos un balance de masa al componente mas volátil y a continuación aplicamos la fórmula (II) encontrándonos con una ecuación de segundo grado

$$L\chi_1^L + V\chi_1^V = T\chi_{i1}$$

$$4\chi_1^L + \chi_1^V = 5 \cdot \left(\frac{3}{5}\right) = 3$$

de donde

$$\chi_1^V = 3 - 4\chi_1^L \quad (1)$$

y la fórmula(II)

$$\chi_1^V = \frac{P_2^0 \chi_1^L}{P_2^0 + (P_1^0 - P_2^0) \chi_1^L} \quad (2)$$

de (1) y (2) deducimos que

$$\chi_1^L = 0,551 \quad \text{y} \quad \chi_1^V = 0,796$$

con lo que

$$\begin{aligned} P &= P_2^0 + (P_1^0 - P_2^0) \chi_1^L = 32,06 \text{ mmHg} + (70,95 \text{ mmHg}) \cdot 0,551 = \\ &= 71,15 \text{ mmHg} \end{aligned}$$

RESPUESTA:

a) 74,63 mmHg   b) 0,828   c) 54,64 mmHg   d) 0,318   e) 71,15 mmHg, 0,551 y 0,796

## EXTRACCIÓN

4.41.

Al tratar 1 litro de disolución de yodo en agua, conteniendo 0,2637 g de yodo, con 25,0 ml de disulfuro de carbono, pasan al disolvente 0,2405 g. Hallar el coeficiente de distribución del yodo entre el disulfuro de carbono y el agua.

### Resolución

*Estrategia:* el coeficiente de distribución es el cociente entre la concentración de yodo en el agua y en el disulfuro de carbono; así que se trata de calcular estas concentraciones.

En la disolución acuosa quedan:  $(0,2637 - 0,2405) \text{ g} = 0,0232 \text{ g}$  de yodo

$C_1$  = concentración de yodo en el agua (g/l) =  $0,0232/1$

$C_2$  = concentración de yodo en el  $\text{CS}_2$  (g/l) =  $0,2405/0,0250$

$$K = \frac{C_2}{C_1} = \frac{0,2405}{0,0250} \cdot \frac{1}{0,0232} = 415$$

RESPUESTA:

415

- 4.42.** Por necesidades industriales se desea extraer el ácido benzoico que se encuentra en una disolución de queroseno. Para conseguirlo se envía a una pequeña unidad de extracción 100 ml de la disolución conteniendo 5,00 g de ácido, en ella se mezcla con 25 ml de agua que actúa como disolvente, saliendo la disolución de queroseno con solo 0,1 g de ácido benzoico. ¿Cuál es el coeficiente de distribución del ácido entre el agua y el queroseno?

### Resolución

*Base de cálculo:* 100 ml de disolución de queroseno con 5,00 g de ácido benzoico.

*Estrategia:* calculamos la concentración de ácido en cada fase; su cociente es el coeficiente buscado.

Inicialmente la disolución de queroseno contenía 5,00 g de ácido. Como después del proceso contiene 0,10 g la diferencia ha pasado al agua:

$$(5,00 - 0,10) \text{ g} = 4,90 \text{ g}$$

por lo que las concentraciones de cada una de las disoluciones serán:

Concentración de ácido en el agua:  $C_1 = \frac{4,90 \text{ g}}{0,025 \text{ l}} = 196 \text{ g/l}$

Concentración de ácido en el queroseno:  $C_2 = \frac{0,1 \text{ g}}{0,1 \text{ l}} = 1 \text{ g/l}$

El coeficiente de reparto entre el agua y el queroseno será:

$$K = \frac{C_1}{C_2} = \frac{196}{1} = 196$$

RESPUESTA:

El coeficiente de distribución agua/queroseno es 196

- 4.43.** La piridina es un disolvente ampliamente utilizado en la industria farmacéutica. Después de usada es eliminada del proceso formando parte de una disolución acuosa de la cual es económicamente rentable recuperarla. Para ello se envía a una planta de extracción en la que la disolución acuosa se pone en contacto con un disolvente clorado inmiscible en agua y fácil de separar —en una etapa posterior— por destilación de la piridina. Calcúlese qué cantidad de piridina pasará al disolvente si se ponen en contacto una disolución acuosa conteniendo 0,350 g de piridina en 1.500 ml de agua con 30 ml de dicho disolvente.

Datos: coeficiente de distribución de la piridina entre el disolvente clorado y el agua 380

### Resolución

*Base de cálculo:* 1.500 ml de agua conteniendo 0,350 g de piridina.

*Estrategia:* calculamos la concentración de piridina en cada fase; su cociente es constante.

Designando con «x» los gramos de piridina que pasan al disolvente, en el agua quedarán  $0,350 - x$ . Las concentraciones de piridina serán entonces:

Concentración en el disolvente:  $C_1 = \frac{x}{30}$

Concentración en el agua:  $C_1 = \frac{0,350 - x}{1.500}$

Dividiendo entre sí estas dos expresiones:

$$\frac{x/30}{(0,350 - x)/1.500} = 380 \quad \text{de donde} \quad x = 0,309$$

RESPUESTA:

Han pasado al disolvente clorado 0,309 gramos de agua

#### 4.44.

Con el fin de recuperar de la disolución acuosa producida como residuo en la manufactura del acetato de celulosa el ácido acético empleado como disolvente, se envía la misma a una planta de extracción a contracorriente de 2 etapas, en donde la mezcla ácido acético-agua se pone en contacto con metilisobutilcetona (MIBC) que es el compuesto usado como disolvente en el proceso de extracción líquido-líquido. Si la disolución acuosa residual contiene 600 g de ácido acético en 5.000 ml de agua y el volumen de disolvente empleado en cada una de las etapas es de 50 ml, ¿qué cantidad de ácido quedará al final disuelto en agua? Supóngase que el coeficiente de reparto del ácido entre la metilisobutilcetona (MIBC) y el agua es 450.

#### Resolución

Base de cálculo: 5.000 ml de agua conteniendo 600 g de ácido acético.

##### 1.ª etapa

*Estrategia:* calculamos la concentración de ácido en cada fase; su cociente es constante.

Supongamos que en la primera etapa se extraen  $x$  g de ácido acético; en el agua quedarán  $(600 - x)$  g y las respectivas concentraciones serán:

Concentración de ácido en la MIBC:  $C_1 = \frac{x}{50}$

Concentración de ácido en el agua:  $C_2 = \frac{(600 - x)}{5.000}$

y dividiendo entre sí estas dos expresiones:

$$\frac{x/50}{(600 - x)/5.000} = 450 \quad \text{con lo que} \quad x = 491 \text{ g}$$

se han extraído 491 g de ácido acético en la primera etapa, quedando:

$$(600 - 491) \text{ g} = 109 \text{ g en el agua}$$

##### 2.ª extracción

*Estrategia:* la misma de la primera extracción.

En esta segunda extracción, la cantidad de ácido que pasa a la MIBC es  $x'$  g, quedando en disolución:  $(109 - x')$  g, y operando de igual manera que anteriormente:

Concentración de ácido en la MIBC:  $C'_1 = \frac{x'}{50}$

Concentración de ácido en el agua:  $C'_2 = \frac{(109 - x')}{5.000}$

De donde dividiendo:

$$\frac{x'/50}{(109 - x')/5.000} = 450 \Rightarrow x' = 90 \text{ g}$$

la extracción de 90 g deja en disolución  $(109 - 90) \text{ g} = 19 \text{ g}$  de ácido acético.

RESPUESTA:

Al final de la segunda extracción quedan en disolución 19 g de ácido acético

## DISOLUCIONES DE GASES EN LÍQUIDOS

- 4.45.** Se desea preparar una disolución acuosa de dióxido de carbono de concentración 0,040 M insuflando un chorro de dicho gas a través de agua, mantenida a 288 K, y contenida en un recipiente cerrado. ¿A qué presión deberá quedar el gas sobre la disolución? Se sabe que un litro de dióxido de carbono gaseoso a 188 K y 1,0 atm se disuelve en 1,0 litro de agua a la misma temperatura cuando la presión del dióxido de carbono es 1,0 atm.

### Resolución

*Estrategia:* de los datos obtenemos la concentración (mol/l). A continuación aplicamos la ley de Henry que nos permite calcular  $K$  y con ella la nueva concentración.

Concentración de dióxido (mol/l):  $EGI \quad P = CRT$

$$C = \frac{P}{RT} = \frac{1,0 \text{ atm}}{0,082 \cdot 288 \text{ K}} = 0,0423 \text{ mol/l}$$

Ley de Henry:

$$C = KP$$

$$K = \frac{C}{P} = \frac{0,0423 \text{ mol/l}}{1,0 \text{ atm}} = 0,0423 \text{ mol/l atm}$$

Y ahora:

$$P = \frac{C}{K} = \frac{0,040 \text{ mol/l}}{0,0423 \text{ mol/l atm}}$$

De donde:

$$P = 0,946 \text{ atm (719 mmHg)}$$

RESPUESTA:

0,946 atm (719 mmHg)

- 4.46.** Se desea preparar una disolución acuosa de nitrógeno de concentración 200 mg/l a 273 K. ¿A qué presión se deberá mantener el nitrógeno gaseoso sobre la disolución?

Datos: 1 litro de agua, a 0°C y 760 mmHg, disuelve 29,0 mg de nitrógeno

### Resolución

*Estrategia:* aplicación directa de la ley de Henry en su forma:  $C = KP$ .

De los datos obtenemos:  $K$

$$K = \frac{C}{P} = \frac{29 \text{ mg/l}}{1 \text{ atm}} = 29 \text{ mg/l atm}$$

y ahora  $C = KP$

$$P = \frac{C}{K} = \frac{200 \text{ mg/l}}{29 \text{ mg/l atm}} = 6,9 \text{ atm}$$

RESPUESTA:

6,9 atm



- 4.47.** Sabiendo que la solubilidad del oxígeno a 25 °C y 760 mmHg es 0,0408 g/l, calcular la masa de oxígeno que podría disolverse en 10 litros de agua a la misma temperatura y presión de 2 atm.

### Resolución

*Estrategia:* se calcula la constante de la ley de Henry y a continuación la nueva concentración.

Cálculo de  $K$ :

$$K = \frac{C}{P} = \frac{0,0408}{760} \text{ g/l mmHg}$$

con ella

$$C = KP = \frac{0,0408}{760} \text{ g/l mmHg} \cdot 2.760 \text{ mmHg} = 0,0816 \text{ g/l}$$

y en los 10 litros:  $m = 0,0816 \text{ g/l} \cdot 10 \text{ l} = 0,816 \text{ g}$ .

RESPUESTA:

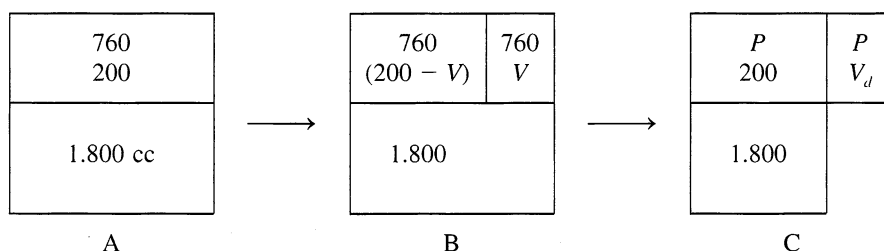
La masa de oxígeno que se podría disolver sería de 0,816 gramos

- 4.48.** En un recipiente cerrado de 2.000 cc se introducen 1.800 cc de agua y 200 cc de sulfuro de hidrógeno a 25 °C y 760 mmHg de presión parcial. Se agita el recipiente. Calcular la presión final ejercida por el sulfuro de hidrógeno sobre la superficie líquida.

Datos: el coeficiente de absorción del sulfuro de hidrógeno en agua a 25 °C es 2,282.  $\text{cc}_G/\text{cc}_L$  (centímetros cúbicos de gas por centímetro cúbico de líquido).

### Resolución

*Estrategia:* utilizaremos el esquema adjunto



En A se representa la situación inicial: todo el gas ( $\text{H}_2\text{S}$ ) ocupa el volumen 200 cc a 760 mmHg.

En B aparece la situación intermedia (idealizada): una parte del gas se ha disuelto en el líquido ocupando el volumen  $V$ ; el resto del gas permanecerá sin disolver ocupando  $(200 - V)$  cc; medidos ambos a 760 mmHg.

En C se representa la situación final: el gas sin disolver ocupa todo el volumen de 200 cc a la presión  $P$ ; el volumen que sobresale,  $V_d$ , es el disuelto, también a la presión  $P$ .

Volumen que se disuelve a 298 K por unidad de volumen de líquido, a 760 mmHg (coeficiente de solubilidad)

$$C_s = 2,282 \text{ cc}_G/\text{cc}_L \cdot \frac{298 \text{ K}}{273 \text{ K}} = 2,49 \text{ cc}_G/\text{cc}_L$$

Volumen de gas disuelto en los 1.800 cc<sub>L</sub>, a 760 mmHg:

$$1.800 \text{ cc}_L \cdot 2,49 \text{ cc}_G/\text{cc}_L = 4.482 \text{ cc}_G$$

de acuerdo con el corolario de la ley de Henry a la presión  $P$  también se disolverán 4.482 cc<sub>G</sub>, es decir que  $V_d = 4.482 \text{ cc}_G$ .

Aplicando sucesivamente la ley de Boyle:

A la masa disuelta:

$$PV_d = 760 \text{ V} \quad \text{es decir:} \quad P \cdot 4.482 = 760 \text{ V} \quad (\text{a})$$

A la masa gaseosa restante:

$$P \cdot 200 = 760 (200 - V) \quad (\text{b})$$

eliminando entre (a) y (b)  $V$  se obtiene para  $P$  el valor de 32,46 mmHg.

RESPUESTA:

La presión final del  $\text{H}_2\text{S}$  será de 32,46 mmHg

- 4.49.** Calcular el volumen de dióxido de carbono, medido en c.n., que podría disolverse en 500 cc de agua puestos en contacto con dicho gas a una presión de 450 mmHg y temperatura de 273 K.  
 Datos: el coeficiente de absorción del dióxido de carbono a 0°C es 0,713 cc<sub>G</sub>/cc<sub>L</sub>

### Resolución

*Estrategia:* como las condiciones de presión y temperatura de medida del gas (coeficiente de absorción) y de la experiencia (salvo la presión) son normales podemos trabajar directamente con los coeficientes de absorción aplicándole la ley de Henry.

Cálculo de la constante  $K$ : 
$$K = \frac{V}{P} = \frac{0,713 \text{ cc}_G/\text{cc}_L}{760 \text{ mmHg}}$$

y ahora

$$V_G = KP = \frac{0,713 \text{ cc}_G/\text{cc}_L}{760 \text{ mmHg}} \cdot 450 \text{ mmHg} = 0,422 \text{ cc}_G/\text{cc}_L$$

volumen disuelto en el volumen líquido total:  $0,422 \text{ cc}_G/\text{cc}_L \cdot 500 \text{ cc}_G$ .

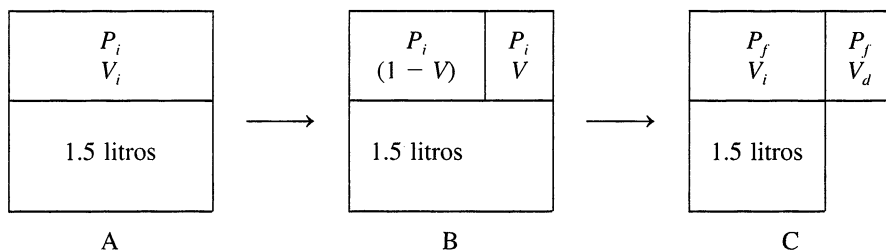
RESPUESTA:

Se disolverán 211 cc de dióxido de carbono

- 4.50.** Un recipiente cerrado de 2,5 litros de capacidad contiene 1,5 litros de agua y 1,0 litros de aire en c.n.. La composición volumétrica del aire es 20 % de oxígeno y 80 % de nitrógeno. Calcular las presiones parciales de nitrógeno y oxígeno sabiendo que 1,0 litro de agua disuelve en c.n. 0,049 litros de oxígeno y 0,0235 litros de nitrógeno.

### Resolución

*Estrategia:* cada gas se disuelve en un líquido de forma independiente y en proporción a su presión parcial. Se puede usar el esquema para cada gas



siendo:  $V_i$  el volumen inicial;  $V$  el volumen disuelto en las condiciones iniciales;  $V_d$  el volumen disuelto en las condiciones finales;  $P_i$  la presión inicial y  $P_f$  la presión final.

Caso del oxígeno

Volumen disuelto en el volumen total de líquido a la presión parcial de  $P_i = 0,2$  atm:

$$0,049 \text{ l}_G/\text{l}_L \cdot 1,5 \text{ l}_L = 0,0735 \text{ l}_G$$

de acuerdo con el corolario de la ley de Henry a la presión  $P_f = P_0$  también se disolverán  $0,0735 \text{ l}_G$ , es decir, que  $V_d = 0,0735 \text{ l}_G$ .

Aplicando sucesivamente la ley de Boyle:

A la masa disuelta:

$$P_f V_d = 0,2 V_0 \quad \text{es decir:} \quad P_0 0,0735 = 0,2 V_0 \quad (\text{a})$$

A la masa gaseosa restante:

$$P_0 1 = 0,2(1 - V_0) \quad (\text{b})$$

eliminando entre (a) y (b)  $V_0$  se obtiene para  $P_0$  el valor de 141,4 mmHg.

Caso del nitrógeno

Volumen disuelto en el volumen total de líquido a la presión parcial de  $P_i = 0,8$  atm:

$$0,0235 \text{ l}_G/\text{l}_L \cdot 1,5 \text{ l}_L = 0,0353 \text{ l}_G$$

de acuerdo con el corolario de la ley de Henry a la presión  $P_f = P_N$  también se disolverán  $0,0353 \text{ l}_G$ , es decir, que  $V_d = 0,0353 \text{ l}_G$ .

Aplicando sucesivamente la ley de Boyle:

A la masa disuelta:

$$P_f V_d = 0,8 V_0 \quad \text{es decir:} \quad P_0 0,0353 = 0,8 V_0 \quad (\text{a})$$

A la masa gaseosa restante:

$$P_N 1 = 0,8(1 - V_N) \quad (\text{b})$$

eliminando entre (a) y (b)  $V_N$  se obtiene para  $P_N$  el valor de 587,5 mmHg.

RESPUESTA:

Las presiones parciales finales de oxígeno y nitrógeno serán 141,4 y 587,5 mmHg, respectivamente

## PROBLEMAS PROPUESTOS

### DISOLUCIONES

- 4.1.** ¿Qué masa de ácido sulfúrico del 90 % será preciso tomar para obtener 200 gramos de ácido del 20 %?

RESPUESTA: **44,4 g de ácido**

- 4.2.** Una disolución de ácido clorhídrico tiene a 110 °C y 760 mmHg de presión un punto de ebullición constante; en las condiciones citadas la mezcla de ácido clorhídrico y agua contiene 20,2 % de HCl. Calcular el número de moles de HCl en relación al de moles de agua.

RESPUESTA: **hay 1 mol de HCl por cada 8 moles de agua**

- 4.3.** ¿Qué volumen de ácido clorhídrico del 38 %, densidad 1,19 g/ml, ha de medirse para obtener 2,5 litros de ácido clorhídrico 0,10 N?

RESPUESTA: **20 mililitros del primer ácido**

- 4.4.** La Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos fija normas para el dióxido de azufre en el aire de  $0,365 \text{ mg/m}^3$  como promedio durante un período de 24 horas. Si el promedio correspondiente a un determinado día ha sido de  $1,3 \text{ ppm}$  ¿se habrá excedido la norma?

RESPUESTA:  $1,3 \text{ ppm(m/v)} = 1.300 \text{ mg/m}^3 > 0,365 \text{ mg/m}^3$ . Ha sido excedida

- 4.5.** Una empresa farmacéutica pide a cierta planta de tratamiento y envasado de reactivos químicos que le preparen 100 botellas de 1 litro de ácido sulfúrico  $0,10 \text{ M}$ . Si el ácido de que se dispone es del  $96 \%$ , al que corresponde una densidad de  $1,858 \text{ g/ml}$ , calcular:

- a) el peso de ácido del  $96 \%$  necesario para preparar cada una de las botellas;  
b) el volumen de ácido al  $96 \%$  utilizado por litro de disolución.

RESPUESTA: a) **10,21 g**  
b) **5,5 ml**

- 4.6.** Debido al riesgo que los nitratos pueden suponer para nuestra salud, especialmente en los niños, las empresas embotelladoras de agua realizan controles periódicos con el fin de evitar que el contenido en nitratos del agua no exceda las  $10 \text{ ppm(m/v)}$ . ¿Será apta para consumo un agua que contenga una concentración de  $0,009 \text{ g/l}$  de nitrato?

RESPUESTA: **Sí, pues esta cantidad equivale a  $9 \text{ ppm(m/v)}$**

- 4.7.** Con el propósito de preparar una disolución de ácido sulfúrico al  $55 \%$ , se mezcló en una planta semiindustrial un ácido diluido de desecho que contiene un  $28 \%$  en peso de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  con un ácido del  $96 \%$  en peso. ¿Cuántos kg del ácido concentrado será necesario añadir por cada  $100 \text{ kg}$  de ácido diluido?

RESPUESTA: **65,9 kg**

- 4.8.** Una planta de producción de laca —recubrimiento a base de nitrocelulosa muy usado para el pintado de maquinaria y juguetes— debe entregar  $1.000 \text{ kg}$  de una disolución de nitrocelulosa al  $8 \%$ . Si tienen en existencia una disolución al  $5,5 \%$ , ¿cuánta nitrocelulosa seca deben disolver en disolución para surtir el pedido?

RESPUESTA: **26,5 kg**

- 4.9.** Cierta empresa industrial dedicada a la producción de jabones y detergentes líquidos desea preparar  $10.000 \text{ g}$  de una disolución de lejía de sosa al  $60 \%$ . Para ello parte de un hidróxido de sodio sólido del  $97 \%$  pero se comete un error y se añade un exceso de agua por lo que la lejía resulta ser del  $54 \%$ . ¿Cuánto  $\text{NaOH}$  sólido debería añadirse a esta disolución para obtener la concentración deseada?

RESPUESTA: **1.622 g**

- 4.10.** El plomo tetraetilo,  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ , se añade a las gasolinas a razón aproximadamente de un  $0,1 \%$  con objeto de disminuir la detonación y aumentar el índice de octano: a) ¿cuántos gramos de plomo tetraetilo deberían añadirse a  $1.000 \text{ litros}$  de gasolina si se necesitara formar una disolución que contuviera  $10 \text{ mg/ml}$  de iones plomo?; b) ¿cuál sería la molaridad de la disolución con respecto al plomo tetraetilo?

RESPUESTA: a) **15.600 g**  
b) **0,048 M**

- 4.11.** En cierta planta de manufactura de productos electrónicos se debe preparar una disolución acuosa que contenga  $50 \text{ litros}$  de disolución de  $\text{KI}$  al  $8,9 \%$  en peso, densidad  $1,2 \text{ g/ml}$ , y que servirá para grabar oro en tarjetas de circuitos impresos. La disolución deseada tiene que crearse combinando una disolución concentrada ( $12 \%$  de  $\text{KI}$ ) de densidad  $1,25 \text{ g/ml}$  con una diluida ( $2,5 \%$  de  $\text{KI}$ ) de densidad  $1,17 \text{ g/ml}$ . ¿Qué volúmenes de cada una de estas disoluciones se deben tomar?

RESPUESTA: **32 l de la disolución concentrada y 18 l de la diluida**

- 4.12.** La densidad del benceno a  $60^\circ\text{F}$  es  $0,879 \text{ g/cc}$ . ¿Cuál es la densidad relativa de dicho líquido a  $60^\circ\text{F}/60^\circ\text{F}$ , sabiendo que la densidad del agua a dicha temperatura es  $0,999 \text{ g/cc}$ ?

RESPUESTA: **0,880**

- 4.13.** Un líquido tiene una densidad relativa a 25 °C de 0,90. ¿Cuál es su densidad a dicha temperatura expresada en kg/m<sup>3</sup> sabiendo que la del agua es 0,998 g/cc?

RESPUESTA: **898 kg/m<sup>3</sup>**

- 4.14.** Un disolución de agua oxigenada es de 20 volúmenes. Calcular su concentración molar.

RESPUESTA: **1,786 M**

- 4.15.** En una planta química semiindustrial se recibe el encargo de preparar 7,00 litros de una disolución que sea 2,00 N en HCl y 6,00 N en NaCl. Dicha planta dispone, para tal fin, en su zona de almacenamiento, de dos disoluciones, una de ácido clorhídrico de densidad 1,13 g/ml y 40 % de riqueza y otra de NaOH de 1,42 g/ml de densidad y 37,2 % de riqueza. ¿Qué volúmenes se deben tomar de cada una de las disoluciones?

RESPUESTA: **Se deben tomar 4,52 · 10<sup>3</sup> ml de HCl y 3,18 · 10<sup>3</sup> ml de NaOH**

- 4.16.** El sulfato de calcio dihidratado CaSO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O (yeso) es un fertilizante ampliamente utilizado por ser una sal neutra que aporta a los suelos calcio y azufre sin acidificarlos. Industrialmente se puede producir por reacción entre el ácido sulfúrico y el carbonato de calcio. Si le dicen que para que esta reacción química tenga lugar de una manera eficaz necesita usar un ácido de concentración 11,0 M, y el ácido de que usted dispone en la planta industrial tiene una densidad de 1,80 g/ml y es 12,0 molal ¿podrá utilizarlo?

Datos:  $M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98,0$

RESPUESTA: **El ácido disponible no se puede utilizar**

## PROPIEDADES COLIGATIVAS

- 4.17.** Al disolver 0,835 g de fósforo blanco en 64,4 g de sulfuro de carbono (disulfuro de carbono) el punto de ebullición de este último se eleva en 0,243 °C. Determinar el número de átomos que posee la molécula de fósforo blanco.

Datos: constante ebulloscópica del CS<sub>2</sub> 2,34 K kg/mol;  $M(\text{P}) = 30,7$

RESPUESTA:  **$P_4$**

- 4.18.** Una disolución acuosa de un soluto no volátil y no disociado congela a 272,35 K. Calcular la molalidad y el punto de ebullición si la constante crioscópica del agua es 1,86 K kg/mol y la constante ebulloscópica 0,512 K kg/mol.

RESPUESTA: **0,44 molal; 373,38 K**

- 4.19.** Al disolver 0,240 g de un compuesto orgánico de peso molecular 120 en 24,0 gramos de alcanfor, el descenso crioscópico observado es de 2,50 K. Calcular el tanto por ciento de moléculas asociadas suponiendo que únicamente pueden formarse dímeros.

RESPUESTA: **a! 50 %**

- 4.20.** ¿A qué temperatura hervirá una disolución acuosa de ácido fosfórico 2,00 M si su grado de disociación es del 9 %. La constante ebulloscópica del agua vale 0,512 K kg/mol, y la densidad de la disolución 1,062 g/cc?

RESPUESTA: **101,29 °C**

- 4.21.** La presión osmótica de una disolución conteniendo 68,4 g de sacarosa, C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O<sub>11</sub>, por litro es 4,81 atm a 21,8 °C. Calcúlese el valor numérico de la constante  $R$  de los gases.

RESPUESTA: **0,0816 atm l/mol K**

- 4.22.** Un laboratorio universitario dedicado a la investigación recibe el encargo de identificar un hidrocarburo no volátil, que se sabe contiene un 6,24 % de hidrógeno. Para realizar tal identificación se disuelven 6,79 g del hidrocarburo en 150 g de benceno,  $C_6H_6$ , y se mide la presión de vapor de la disolución resultando ser de 72 mm de Hg. Sabiendo que la presión de vapor del disolvente puro es de 74 mm de Hg, determínese la fórmula del hidrocarburo no volátil.

RESPUESTA:  $C_{10}H_8$

- 4.23.** Una compañía farmacéutica comercializa cierta proteína en recipientes de 100 ml. Cuál será el peso molecular de la misma si cada recipiente contiene 2,3 g de proteína y la presión osmótica de esta disolución es de 12,37 mm de Hg.

RESPUESTA: **34.467 a 25 °C**

- 4.24.** En un laboratorio y con fines industriales se intenta determinar el grado de ionización del nitrato de cobre (II) a la temperatura de 20 °C, para lo cual se disuelven 0,61 g de esta sal en 100 ml de agua, encontrándose que esta disolución es isotónica con una de glucosa ( $C_6H_{12}O_6$ ) formada disolviendo, a 20 °C, 1,5 g de glucosa en 100 ml de agua. ¿Cuál será este grado de ionización?

RESPUESTA: **78 %**

- 4.25.** El etanol,  $C_2H_5OH$ , es un líquido soluble en agua que congela a  $-114,1$  °C, razón por la cual es útil su uso como anticongelante en los radiadores de los automóviles. Supóngase que disponemos de un coche cuyo radiador tiene 3,00 litros de agua y añadimos al mismo 150 g de etanol del 95 %. ¿Congelará el agua del radiador si la temperatura exterior alcanza  $-3$  °C?

Datos:  $K_c = 1,86$  °C kg/mol;  $M(C_2H_5OH) = 46,0$

RESPUESTA: **El agua del radiador congelará a  $-1,92$  °C**

## EQUILIBRIO · LÍQUIDO-VAPOR

- 4.26.** Una mezcla de heptano y octano de composición 0,60 en fracción molar de heptano, se somete a destilación cerrada a temperatura constante de 105 °C y presión constante de 700 mmHg. Determinar:

- las composiciones del líquido y del vapor en equilibrio;
- el porcentaje de moles que quedan en la caldera y los que pasan al estado de vapor.

Datos: las presiones de vapor a 105 °C son 915 mmHg para el heptano y 417 mmHg para el octano.

RESPUESTA: a) **0,568 y 0,742**

b) **81,62 % y 18,38 %**

- 4.27.** Una mezcla de benceno y tolueno presenta a 30 °C unas presiones de vapor de 118,2 para el benceno y 36,7 mmHg para el tolueno. Se tiene una disolución con un 40% en peso de benceno. Calcular:

- las presiones parciales;
- la composición en tanto por ciento en peso del vapor en equilibrio.

RESPUESTA: a)  **$P_B = 52,01$  mmHg;  $P_T = 20,55$  mmHg**

b) **31,7 de benceno y 68,3 de tolueno**

- 4.28.** 10 kg de una mezcla de benceno y tolueno con un 20 % de benceno están contenidos en un cilindro provisto de un émbolo con libertad de desplazamiento. Se calienta la mezcla a 104,6 °C y se deja que se alcance las condiciones de equilibrio entre el líquido y el vapor. Determinar el volumen ocupado por el vapor si la presión permanece constante a 760 mmHg. Se sabe que las composiciones de líquido y vapor en el equilibrio son:  $\chi_{CB}^L = 0,140$ ,  $\chi_{CB}^V = 0,280$ .

RESPUESTA: **2.188 litros**

- 4.29.** Una disolución de benceno en tolueno es enviada a una torre de destilación con el fin de separar ambos componentes. Cuando el sistema alcanza el equilibrio a  $120^{\circ}\text{C}$  y  $1,68\text{ atm}$  de presión se encuentra que las fracciones molares del benceno en el vapor y en la disolución son respectivamente  $0,363$  y  $0,262$ . ¿Cuáles serían las fracciones molares del benceno en la disolución y en el vapor si manteniendo la temperatura constante se incrementase la presión total del sistema a  $2,22\text{ atm}$ ?

RESPUESTA: **0,875 y 0,918**

- 4.30.** Cuando se mezclan metanol y etanol la disolución se puede considerar ideal. A  $20^{\circ}\text{C}$  la presión de vapor del etanol es  $44,5\text{ mmHg}$  y la del metanol  $88,7\text{ mmHg}$ . Se han mezclado  $40,0\text{ g}$  de metanol y  $60,0\text{ g}$  de etanol. Calcular las fracciones molares de ambos en el vapor en equilibrio con el líquido

RESPUESTA: **0,343 para etanol y 0,657 para metanol.**

### EXTRACCIÓN, DISOLUCIÓN DE GASES EN LÍQUIDOS

- 4.31.** Una disolución de bromo en agua que contiene  $25,0\text{ g}$  de bromo por litro, se trata con tetracloruro de carbono. Calcular la cantidad de bromo que queda en un litro de disolución acuosa si se agregan  $100\text{ ml}$  de tetracloruro de carbono:

- a) en una sola extracción;
- b) en dos extracciones de  $50\text{ ml}$  cada una.

El coeficiente de distribución del bromo entre el tetracloruro de carbono y el agua es  $22,7$ .

RESPUESTA: a) **7,6 g**  
b) **5,5 g**

- 4.32.** Un litro de disolución de bromo en agua conteniendo  $20,0\text{ g}$  de bromo se trata con disulfuro de carbono. Calcular la cantidad que pasa a este disolvente;

- a) con  $50,0\text{ ml}$  de disulfuro de carbono añadido de una vez;
- b) en dos operaciones de  $25,0\text{ ml}$  cada una.

El coeficiente de distribución del bromo entre el disulfuro de carbono y el agua a  $25^{\circ}\text{C}$  es  $76,4$ .

RESPUESTA: a) **15,8 g**  
b) **17,6 g**

- 4.33.** El nitrógeno tiene una solubilidad en agua a  $273,2\text{ K}$  de  $2,33\text{ cc}$  en cada  $100\text{ ml}$  de agua, si su presión parcial es de  $1\text{ atm}$ , calcular su solubilidad en  $\text{g/l}$ , si su presión parcial se triplica.

RESPUESTA: **0,0873**

- 4.34.** ¿Cuántos gramos de dióxido de carbono se disolverán en  $1.000\text{ ml}$  de agua, a  $30^{\circ}\text{C}$  y  $390\text{ mmHg}$ ?, sabiendo que a la misma temperatura y presión normal se disuelven en el mismo volumen de agua  $1,257\text{ g}$ .

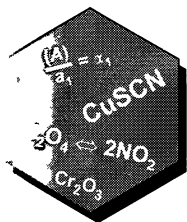
RESPUESTA: **0,645 g**

- 4.35.** En un recipiente de  $1\text{ litro}$  se introducen  $800\text{ cc}$  de agua y  $200\text{ cc}$  de dióxido de carbono cuya presión parcial es de  $753\text{ mmHg}$ . La temperatura es de  $15^{\circ}\text{C}$ . Después de agitar el contenido, el agua se satura de gas carbónico. Hallar la presión parcial de este gas en el recipiente. El coeficiente de absorción del dióxido de carbono a esta temperatura es  $1,019$ .

RESPUESTA: **142,1 mmHg**

- 4.36.** En una vasija de  $1\text{ litro}$  que contiene  $950\text{ cc}$  de agua se introduce a  $20^{\circ}\text{C}$  un volumen de oxígeno que medido a  $20^{\circ}\text{C}$  y  $1\text{ atm}$  ocupó  $50\text{ cc}$ . Después se cierra la vasija y se agita bien. Calcular la presión del oxígeno gaseoso residual en la vasija, sabiendo que  $100\text{ cc}$  de agua a  $20^{\circ}\text{C}$  situados frente a oxígeno a la presión de  $1\text{ atm}$  disuelven  $3,4\text{ cc}$  de gas.

RESPUESTA: **461,7 mmHg**



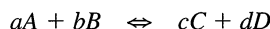
# EQUILIBRIO QUÍMICO

Existen pocas reacciones conocidas que se desarrollen en su totalidad de forma que los reaccionantes se transformen íntegramente en productos. En el caso más frecuente los productos muestran una tendencia a reaccionar entre sí para dar nuevos reaccionantes, por lo que las reacciones no se completan (reacciones incompletas).

## 5.1. CONSTANTE DE EQUILIBRIO

En las reacciones incompletas, cuando se llega al equilibrio, las concentraciones de reaccionantes y productos permanecen inalteradas con el tiempo, a menos que se modifiquen las condiciones.

Para la reacción general representada por:



demuestra la experiencia que existe una relación constante entre las concentraciones de los reaccionantes y las de los productos denominada ley de Acción de Masas (LAM), que representamos en la forma:

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

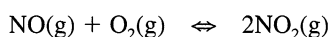
es decir, con los productos en el numerador y los reaccionantes en el denominador, y siendo  $a$ ,  $b$ ,  $c$  y  $d$ , los coeficientes estequiométricos.

## 5.2. CONSIDERACIONES SOBRE LAS ECUACIONES Y LAS CONSTANTES

En lo que sigue supondremos que hablamos de una ecuación de reacción escrita de una manera, lo que señalaremos por: «como está escrita».

### a) Reacción a la derecha (directa) y a la izquierda (contraria)

El valor de la constante para una ecuación de reacción «a la derecha» es inverso del de la constante para la ecuación «a la izquierda». Así, si es  $K_c$  la constante de la ecuación:





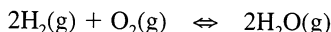
la constante para la ecuación:



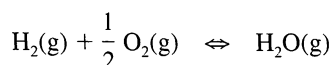
es  $K'_c = \frac{1}{K_c}$ .

### b) Los coeficientes de la ecuación de reacción

El valor de la constante depende de los coeficientes que se usen. Así, la reacción de formación del vapor de agua se puede escribir en la forma:



y la constante tiene el valor  $K_1$ . Si la escribimos en la forma:



la nueva constante  $K_2$  es diferente, si bien relacionada con la anterior en la forma

$$K_2 = \sqrt{K_1}$$

En cada caso habrá que deducir de las ecuaciones de reacción la relación entre las distintas constantes

### c) Ecuación en función de las presiones parciales

En el caso de que las especies intervinientes en la reacción fuesen gases, además de la expresión general,  $K_c$ , se suele usar otra en función de las presiones parciales,  $K_p$ :

$$K_p = \frac{(P_C)^c (P_D)^d}{(P_A)^a (P_B)^b}$$

la relación entre ambas constantes se establece fácilmente pues:

$$P_i V = n_i RT$$

y con ello

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n} \quad \text{con} \quad \Delta n = [(c + d) - (a + b)]$$

en el caso de que  $\Delta n = 0$   $K_p = K_c$ .

### d) Reacciones heterogéneas

Para las reacciones que se desarrollan en más de una fase, por ejemplo, la descomposición del  $\text{CaCO}_3$  que representamos:



la aplicación de la LAM daría

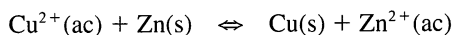
$$K'_c = \frac{[\text{CaO}][\text{CO}_2]}{[\text{CaCO}_3]}$$

por conveniencia las concentraciones de los sólidos:  $[\text{CaO}]$  y  $[\text{CaCO}_3]$  no figuran en la expresión al ser constantes, con lo que

$$K_c = K'_c \frac{[\text{CaCO}_3]}{[\text{CaO}]} = [\text{CO}_2]$$

así que en general los sólidos no aparecen en la expresión de la constante.

En el caso de reacciones en disolución líquida, como la siguiente:



la constante sería

$$K_c = \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]}$$

en la que tampoco aparecen las especies sólidas.

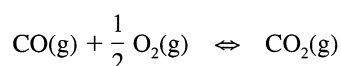
### 5.3. FACTORES QUE AFECTAN AL EQUILIBRIO. PRINCIPIO DE LE CHATELIER

Una vez establecido el equilibrio en un sistema químico, dicho equilibrio puede alterarse por introducción de alguna modificación desde el exterior. Para comprender el sentido de las modificaciones que se pueden producir es de gran utilidad el principio de Le Chatelier: **«Si sobre un sistema en equilibrio se ejerce alguna modificación exterior que tienda a perturbarlo, el sistema se opone a dicha perturbación».**

Los factores que pueden perturbar el equilibrio son: la concentración, la presión, el volumen, y la temperatura. Los tres primeros no modifican el valor de la constante sino que producen un reajuste de concentraciones. La temperatura además de lo anterior modifica el valor de la constante.

#### a) La concentración

En general si se aumenta la concentración de un reaccionante el sistema evoluciona haciendo que dicho reaccionante disminuya, es decir, aumentando las concentraciones de los productos. Sea la ecuación de reacción:



Si estando el sistema en equilibrio se aumenta la concentración de oxígeno ello provoca que el cociente de concentraciones  $Q_c$  sea inferior a  $K_c$ ,

$$Q_c = \frac{[\text{CO}_2]}{[\text{CO}][\text{O}_2]^{1/2}} < K_c$$

la igualdad se recupera haciendo que disminuya el denominador y aumentando el numerador al mismo tiempo, es decir, que el CO reacciona con el  $\text{O}_2$  produciendo  $\text{CO}_2$ .

#### b) La presión

Un aumento de la presión sobre un sistema en equilibrio provoca que el mismo se desplace en el sentido del miembro de la ecuación cuya suma de moles gaseosos sea menor. En la ecuación de reacción:  $\text{N}_2\text{(g)} + 3\text{H}_2\text{(g)} \rightleftharpoons 2\text{NH}_3\text{(g)}$  un aumento de la presión hace que la reacción se desplace de izquierda (4 moles) a derecha (2 moles).

#### c) El volumen

Un aumento del volumen de un sistema en equilibrio hace que el mismo se desplace en el sentido del miembro de la ecuación cuya suma de moles sea mayor. Así, en la ecuación de reacción:  $2\text{NO}_2\text{(g)} \rightleftharpoons 2\text{NO(g)} + \text{O}_2\text{(g)}$  un aumento del volumen hace que la reacción se desplace de derecha (2 moles) a izquierda (3 moles).

#### d) La temperatura

La temperatura modifica el valor la constante de equilibrio. Ello significa que si se modifica la temperatura de un sistema en equilibrio se alcanza un *nuevo* equilibrio.

Si se aumenta la temperatura de un sistema químico en equilibrio, dicho sistema evoluciona en el sentido de absorber calor. Si consideramos la ecuación de reacción:  $\text{N}_2\text{(g)} + \text{O}_2\text{(g)} \rightleftharpoons 2\text{NO(g)}$  cuya entalpía de reacción es  $\Delta H = +181,8 \text{ kJ}$  (es decir, que tal como está escrita es endotérmica), la reacción se desplazará «a la derecha» con producción de nuevo NO. Este aumento de la concentración de NO hace que el valor de la constante aumente.

La variación de la constante de equilibrio con la temperatura viene establecida por la ecuación de Van't Hoff,

$$\log \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H^\circ}{2,303 \cdot 8,31} \left( \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right)$$

estando expresada  $\Delta H^\circ$  en julios.

# PROBLEMAS RESUELTOS

## EQUILIBRIO QUÍMICO. GENERALIDADES

### ECUACIONES Y CONSTANTES

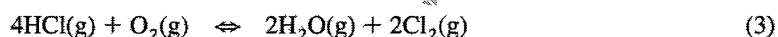
5.1. A 1.000 °C la constante de disociación del vapor de agua,  $K_c$ , representada por la ecuación:



tiene el valor de  $9,3 \cdot 10^{-12}$ , y la del cloruro de hidrógeno:



tiene el valor de  $10^{-7}$ . Calcular, a la misma temperatura, la constante de equilibrio del proceso Deacon:



### Resolución

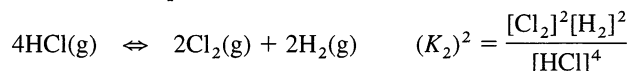
*Estrategia:* se combinan adecuadamente las ecuaciones conocidas hasta encontrar la desconocida. Si una ecuación se multiplica por un factor la correspondiente constante se eleva a dicho factor. Al sumar dos ecuaciones se multiplican sus constantes; al restarlas se dividen.

Las expresiones de las constantes para la primera y segunda ecuación son:

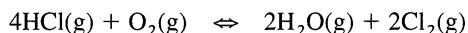
$$2\text{H}_2\text{O(g)} \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{(g)} + \text{O}_2\text{(g)} \quad K_1 = \frac{[\text{H}_2]^2[\text{O}_2]}{[\text{H}_2\text{O}]^2}$$

$$2\text{HCl(g)} \rightleftharpoons \text{Cl}_2\text{(g)} + \text{H}_2\text{(g)} \quad K_2 = \frac{[\text{Cl}_2][\text{H}_2]}{[\text{HCl}]^2}$$

si multiplicamos ésta última ecuación por 2



si ahora sumamos esta ecuación con la (1) cambiada de sentido obtenemos la (3)



y su constante es el producto de las constantes correspondientes, en este caso  $(K_2)^2(1/K_1)$

$$\frac{(K_2)^2}{K_1} = \frac{[\text{Cl}_2]^2[\text{H}_2]^2}{[\text{HCl}]^4[\text{O}_2]} = \frac{(10^{-7})^2}{9,3 \cdot 10^{-12}} = 1,1 \cdot 10^{-3}$$

RESPUESTA:

La constante del proceso Deacon es  $1,1 \cdot 10^{-3}$

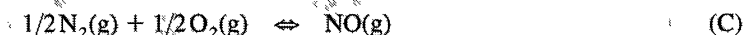
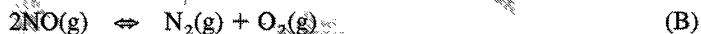
5.2. Para la ecuación de reacción:



realizada a 2.200 K, la concentración de cada una de las especies es:

$$[\text{N}_2] = 2,40 \cdot 10^{-2} \text{M}; [\text{O}_2] = 6,31 \cdot 10^{-2} \text{M}; [\text{NO}] = 1,15 \cdot 10^{-3} \text{M}$$

Calcular  $K_c$  para el equilibrio señalado. Calcular también las constantes para los equilibrios:



**Resolución**

*Estrategia:* para el cálculo de la  $K_c$  de (A) se sustituye en la expresión de la constante el valor de cada concentración. Para el caso de (B) y (C) se procede de acuerdo con las reglas señaladas en Problema 5.1.

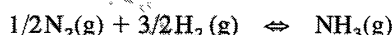
$$K_c(A) = \frac{(1,15 \cdot 10^{-3})^2}{(2,40 \cdot 10^{-2})(6,31 \cdot 10^{-2})} = 8,74 \cdot 10^{-4}$$

$$K_c(B) = 1/K_c(A) = 1/8,74 \cdot 10^{-4} = 1,14 \cdot 10^3$$

$$K_c(C) = \sqrt{K_c(A)} = \sqrt{8,74 \cdot 10^{-4}} = 2,96 \cdot 10^{-2}$$

RESPUESTA:

$$K_c(A) = 8,74 \cdot 10^{-4}; K_c(B) = 1,14 \cdot 10^3; K_c(C) = 2,96 \cdot 10^{-2}$$

**5.3.** En el proceso de obtención del amoníaco, presentado por la ecuación

el valor de  $K_p$  es  $0,0266 \text{ atm}^{-1}$  a  $327^\circ\text{C}$  y  $0,00659 \text{ atm}^{-1}$  a  $427^\circ\text{C}$ . Calcular el valor de  $K_c$  a ambas temperaturas.

**Resolución**

*Estrategia.* se aplica la relación entre  $K_c$  y  $K_p$ . Recordemos que  $\Delta n$  es la diferencia entre el número total de moles indicados para los productos y el número total de moles de los reaccionantes, en la ecuación que se considera.

La relación entre  $K_p$  y  $K_c$  es:

$$K_p = K_c(RT)^{\Delta n}$$

en este caso, y de acuerdo con la ecuación:

$$\Delta n = 1 - 1/2 - 3/2 = -1$$

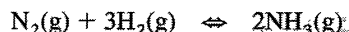
así que:

$$\text{a } 327^\circ\text{C} \quad K_c = K_p RT = 0,0266 \cdot 0,082 \cdot 600,1 = 1,31$$

$$\text{a } 427^\circ\text{C} \quad K_c = K_p RT = 0,00659 \cdot 0,082 \cdot 700,1 = 0,378$$

RESPUESTA:

$$K_c = 1,31 \text{ a } 327^\circ\text{C} \text{ y } K_c = 0,378 \text{ a } 427^\circ\text{C}$$

**5.4.** La constante  $K_p$  para la reacción de síntesis a  $673 \text{ K}$  representada por

tiene el valor de  $1,64 \cdot 10^{-4}$  cuando las presiones son expresadas en atmósferas. Calcular el valor de dicha constante cuando las presiones se expresan en mmHg. Calcular asimismo la  $K_c$ .

**Resolución**

*Estrategia:* el valor de  $K_p$  depende de las unidades. Conocido el valor en una unidad, el valor en la otra unidad se obtiene mediante la relación que liga ambas unidades.

Designemos por  $P$  y  $p$  las presiones expresadas en atm y en mmHg respectivamente. La relación entre ambos es:  $p = P760$ . Con ello

$$K_p(\text{atm}) = \frac{(P_{NH_3})^2}{(P_{N_2})(P_{H_2})^3} = \frac{(p_{NH_3}/760)^2}{(p_{N_2}/760)(p_{H_2})^3} = K_p(\text{mmHg})(760)^2$$

de donde  $K_p(\text{mmHg}) = K_p(\text{atm})/(760)^2 = 1,64 \cdot 10^{-4}/(760)^2 = 2,84 \cdot 10^{-10}$

$$K_p = K_c(RT)^{\Delta n} \quad \text{con} \quad \Delta n = 2 - (3 + 1) = -2$$

$$2,84 \cdot 10^{-10} = K_c(0,082 \cdot 673)^{-2}$$

de donde  $K_c = 8,65 \cdot 10^{-7}$ .

RESPUESTA:

$$K_p = 2,84 \cdot 10^{-10}; K_c = 8,65 \cdot 10^{-7}$$

- 5.5.** Para la reacción:  $\text{SnO}_2(\text{s}) + 2\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{Sn}(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  a  $750^\circ\text{C}$  la presión total del sistema vale 32,0 mmHg, siendo la presión parcial del agua 23,7 mmHg. Calcular la constante  $K_p$  para dicha ecuación de reacción.

### Resolución

*Estrategia:* al tratarse de una reacción heterogénea los productos sólidos no aparecen en la expresión de la constante. Por otra parte, la presión total es la suma de las presiones de los productos gaseosos.

La expresión de la constante es  $K_p = \frac{(P_{\text{H}_2\text{O}})^2}{(P_{\text{H}_2})^2}$

$$P = P_{\text{H}_2\text{O}} + P_{\text{H}_2} \quad P_{\text{H}_2} = (32,0 - 23,7) \text{ mmHg} = 8,3 \text{ mmHg}$$

de donde

$$K_p = \frac{(23,7 \text{ mmHg})^2}{(8,3 \text{ mmHg})^2} = 8,15$$

RESPUESTA:

$$K_p = 8,15$$

- 5.6.** El carbamato de amonio,  $\text{NH}_4\text{CO}_2\text{NH}_2$ , se descompone según la ecuación:  $\text{NH}_4\text{CO}_2\text{NH}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{NH}_3(\text{g})$ . En un recipiente de 5,00 litros se introducen 25,0 g de carbamato y se calientan a 308 K hasta que se alcance el equilibrio. Sabiendo que  $K_p = 1,18 \cdot 10^{-3}$  (en atm) a dicha temperatura. Calcular; **a)** la presión total de los gases; **b)** la masa de carbamato que queda en el recipiente.

Datos:  $M(\text{carbamato}) = 78,0$

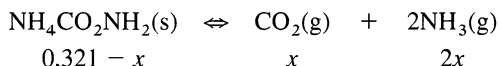
### Resolución

**a)** *Base de cálculo:* los 25,0 g iniciales de carbamato, tanto para a) como para b).

*Estrategia:* se trata de un equilibrio heterogéneo en el que sólo intervienen los gases en  $K_p$ . De acuerdo con los datos del equilibrio y las relaciones entre los gases que intervienen deducimos con facilidad la presión total.

Moles iniciales de carbamato:  $\frac{25,0}{78,0} = 0,321$

Ecuación de descomposición



y además

$$P_{\text{NH}_3} = 2P_{\text{CO}_2}$$

con ello

$$K_p = P_{\text{CO}_2}(P_{\text{NH}_3})^2 = P_{\text{CO}_2}(2P_{\text{CO}_2})^2 = 4(P_{\text{CO}_2})^3 = 1,18 \cdot 10^{-3} \quad \text{de donde} \quad P_{\text{CO}_2} = 0,0666$$

y la  $P_T = P_{\text{CO}_2} + 2P_{\text{CO}_2} = 3P_{\text{CO}_2} = 0,200$ .

**b)** *Estrategia:* aplicamos la EGI para obtener los moles de  $\text{CO}_2$ ,  $x$ , que coinciden con los de hierro sólido formados

$$\text{Moles de } \text{CO}_2: \quad 0,0666 \cdot 5 = n_{0,082 \cdot 308} \quad n = 0,0132$$

$$\text{Moles finales de sólido:} \quad 0,321 - 0,0132 = 0,308$$

$$\text{Masa de sólido:} \quad 0,308 \cdot 78,0 = 24,02 \text{ g}$$

RESPUESTA:

**a)** 0,200 atm      **b)** 24,02 g de carbamato sólido

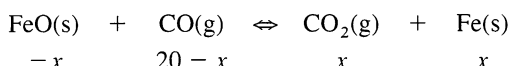
- 5.7.** El hierro se puede obtener en el alto horno haciendo uso de la reacción representada por:  $\text{FeO(s)} + \text{CO(g)} \rightleftharpoons \text{CO}_2\text{(g)} + \text{Fe(s)}$ , a la temperatura de 1.100 K. A dicha temperatura  $K_p = 0,400$ . Si a través de FeO sólido, presente en cantidad suficiente, se pasan 5.000 moles de un gas conteniendo 20 % de CO y 80 % de  $\text{N}_2$ , ¿qué cantidad de hierro metálico se podría obtener?

### Resolución

*Base de cálculo:* 100 moles de gas.

*Estrategia:* se trata de un equilibrio heterogéneo en el que no hay variación en el número de moles con lo que  $K_c = K_p$ . De la relación del equilibrio se deducen los moles de  $\text{CO}_2$ ,  $x$ , formados que coincide con los de hierro sólido obtenido.

Situación final del equilibrio:



$$K_c = \frac{x/V}{(20 - x)/V} = \frac{x}{20 - x} = 0,400$$

de donde:

$$x = 5,71$$

moles de hierro:

$$x = 5,71$$

si pasaran 5.000 moles serían

$$5,71 \cdot 50 = 286 \text{ moles de Fe}$$

$$\text{masa de Fe: } 286 \cdot 55,8 = 15.959 \text{ g} \quad \text{o sea} \quad 16,0 \text{ kg.}$$

RESPUESTA:

16,0 kg

## FACTORES QUE AFECTAN AL EQUILIBRIO

### LA CONCENTRACIÓN

- 5.8.** El equilibrio:  $2\text{SO}_3\text{(g)} \rightleftharpoons 2\text{SO}_2\text{(g)} + \text{O}_2\text{(g)}$  tiene a 700 °C una constante  $K_c = 4,8 \cdot 10^{-3}$ . Si en un reactor introducimos a 700 °C los tres componentes de forma que sus concentraciones sean:  $[\text{SO}_3] = 0,60$ ,  $[\text{SO}_2] = 0,15$ ,  $[\text{O}_2] = 0,025$ , ¿qué ocurrirá?

### Resolución

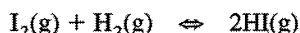
*Estrategia:* se trata de aplicar el principio de Le Chatelier; calcularemos el coeficiente  $Q_c$  y lo compararemos con  $K$ . Si  $Q_c < K_c$  la reacción se produce «a la derecha»; si  $Q_c > K_c$  la reacción se produce «a la izquierda». en ambos casos al final  $Q_c = K_c$ .

Cálculo de  $Q_c$ 

$$Q_c = \frac{[\text{SO}_2]^2[\text{O}_2]}{[\text{SO}_3]^2} = \frac{(0,15)^2 \cdot (0,025)}{(0,060)^2} = 1,6 \cdot 10^{-3}$$

RESPUESTA:

Como  $Q_c < K_c$  se producirá la reacción «a la derecha» hasta que ambas sean iguales

**5.9.** A 425 °C la  $K_c$  del equilibrio:

vale 54,8. Calcular las concentraciones de equilibrio de todas las especies si en un recipiente de 10,0 l se introducen 12,69 g de  $\text{I}_2$ , 1,01 g de  $\text{H}_2$  y 25,58 g de HI y se calientan a 425 °C.

Datos:  $M(\text{I}) = 126,9$ ;  $M(\text{H}) = 1,00$

**Resolución**

*Estrategia:* se calcula el coeficiente  $Q_c$  y se aplican las reglas señaladas en el Problema 5.6.

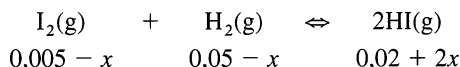
Calculamos las concentraciones iniciales

$$[\text{HI}] = \frac{25,58/127,91}{10} = 0,02; \quad [\text{I}_2] = \frac{12,69/253,8}{10} = 0,005; \quad [\text{H}_2] = \frac{1,01/2,02}{10} = 0,05$$

El cociente de concentraciones

$$Q_c = \frac{(0,02)^2}{0,005 \cdot 0,05} = 1,6$$

este cociente es inferior a  $K_c$ , luego el equilibrio se tiene que desplazar a la derecha hasta que ambos  $Q_c$  y  $K_c$  sean iguales.



y

$$54,8 = \frac{(0,02 + 2x)^2}{(0,005 - x)(0,05 - x)}$$

de donde

$$50,8x^2 - 3,094x + 0,0133 = 0, \quad \text{y} \quad x = 0,0046 \text{ y } 0,0562$$

siendo 0,0046 la solución válida.

$$[\text{HI}] = 0,02 + 2 \cdot 0,0046 = 2,93 \cdot 10^{-2}$$

$$[\text{I}_2] = 0,005 - 0,0046 = 3,5 \cdot 10^{-4}$$

$$[\text{H}_2] = 0,05 - 0,0046 = 4,53 \cdot 10^{-2}$$

RESPUESTA:

$2,93 \cdot 10^{-2} \text{ M}$  de HI;  $3,5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$  de  $\text{I}_2$ ;  $4,53 \cdot 10^{-2} \text{ M}$  de  $\text{H}_2$

**5.10.** El alcohol etílico y el ácido acético reaccionan de acuerdo con la ecuación:

si se mezclan 1 mol de etanol y 1 mol de ácido acético se alcanza el equilibrio cuando se han formado 2/3 de mol de acetato de etilo ( $\text{CH}_3\text{—COO—C}_2\text{H}_5$ ) y 2/3 de mol de agua. Calcular: **a)** la constante de equilibrio para la anterior ecuación de reacción, **b)** la composición del equilibrio si se mezclan 1,00 mol de éster y 1,00 mol de agua.

**Resolución**

**a)** La constante de equilibrio

*Estrategia.* se calcula  $K_c$  sustituyendo en su expresión los valores del equilibrio. Representaremos en lo sucesivo la anterior ecuación en la forma más simplificada

	EtOH	+	HAc	$\rightleftharpoons$	AcEt	+	H <sub>2</sub> O
inicialmente <i>i</i>	1		1		0		0
reaccionan <i>r</i>	2/3		2/3		2/3		2/3
equilibrio <i>e</i>	1 - 2/3		1 - 2/3		2/3		2/3

la constante de equilibrio es:

$$K_c = \frac{[\text{AcEt}][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{EtOH}][\text{HAc}]} = \frac{(2/3)/V \cdot (2/3)/V}{(1/3)/V \cdot (1/3)/V} = 4$$

siendo  $V$  el volumen del sistema.

**b)** La composición del equilibrio al mezclar 1,00 mol de éster y 1,00 mol de agua

*Estrategia:* al mezclarse éster y agua, la reacción se desplaza «a la izquierda» a fin de producir etanol y acético (imprescindibles para que haya equilibrio)

	EtOH	+	HAc	$\rightleftharpoons$	AcEt	+	H <sub>2</sub> O
<i>i</i>	0		0		1		1
<i>r</i>	<i>x</i>		<i>x</i>		<i>x</i>		<i>x</i>
<i>e</i>	<i>x</i>		<i>x</i>		1 - <i>x</i>		1 - <i>x</i>

la reacción se desplaza «a la izquierda» de forma estequiométrica para que se alcance el equilibrio.

Sustituyendo en la expresión de la constante

$$K_c = \frac{[\text{AcEt}][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{EtOH}][\text{HAc}]} = \frac{(1-x)/V(1-x)/V}{x/Vx/V} = 4$$

que conduce a la ecuación:

$$3x^2 + 2x - 1 = 0$$

siendo  $x = 1/3$  la raíz adecuada con ella la composición del equilibrio será:

de EtOH y HAc	1/3 mol
de AcEt y H <sub>2</sub> O	2/3 mol

RESPUESTA:

**a)**  $K_c = 4,00$     **b)** 1/3 mol de etanol y ácido, y 2/3 mol de éster y agua

- 5.11.** Utilizando el valor de la constante del equilibrio obtenida en el problema anterior (Problema 5.10) calcular las composiciones del nuevo equilibrio cuando se parte de: **a)** 2 moles de etanol y 1 mol de ácido, **b)** 2 moles de éster, 10 moles de etanol y 1 mol de agua.

**Resolución**

**a)** 2 moles de etanol y 1 mol de ácido

*Estrategia.* la reacción se desplaza en el sentido de producir las especies que no están presentes. En este caso se desplazará «a la derecha».

	EtOH	+	HAc	$\rightleftharpoons$	AcEt	+	H <sub>2</sub> O
<i>i</i>	2		1		0		0
<i>r</i>	<i>x</i>		<i>x</i>		<i>x</i>		<i>x</i>
<i>e</i>	2 - <i>x</i>		1 - <i>x</i>		<i>x</i>		<i>x</i>



sustituyendo en la expresión de la constante

$$K_c = \frac{(x)/V(x)/V}{(2-x)/V(1-x)/V} = 4$$

que conduce a la ecuación:

$$3x^2 - 12x + 8 = 0$$

cuya raíz adecuada es  $x = 0,85$ , con lo que la composición del equilibrio es:

Moles de EtOH:  $2 - 0,85 = 1,15$

Moles de HAc:  $1 - 0,85 = 0,15$

Moles de AcET y H<sub>2</sub>O: 0,85

**b)** 2 moles de éster, 10 moles de etanol y 1 mol de agua.

*Estrategia:* la reacción se desplaza para producir la especie no presente (en este caso ácido acético).

	EtOH	+	HAc	⇌	AcEt	+	H <sub>2</sub> O
<i>i</i>	10		0		2		1
<i>r</i>	$x$		$x$		$x$		$x$
<i>e</i>	$10 + x$		$x$		$2 - x$		$1 - x$

la reacción se desplaza «a la izquierda» para que exista equilibrio.

Sustituyendo en la expresión de la constante

$$K_c = \frac{(2-x)/V(1-x)/V}{(10+x)/V(x)/V} = 4$$

que conduce a la ecuación:

$$3x^2 + 43x - 2 = 0$$

con la raíz apropiada  $x = 0,05$  y la composición del equilibrio:

Moles de EtOH:  $10 + 0,05 = 10,05$

Moles de HAc: 0,05

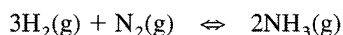
Moles de AcET:  $2 - 0,05 = 1,95$

Moles de agua:  $1 - 0,05 = 0,95$

RESPUESTA:

- a)** 1,15 mol de etanol, 0,15 mol de acético y 0,85 mol de éster y agua  
**b)** 10,05 mol de etanol, 0,05 mol de acético, 1,95 mol de éster y 0,95 mol de agua

**5.12.** Se introduce en un recipiente de 10,0 l una mezcla de 4,00 moles de nitrógeno y 12,00 moles de hidrógeno, elevándose la temperatura del mismo hasta 1.000 K y estableciéndose el equilibrio:



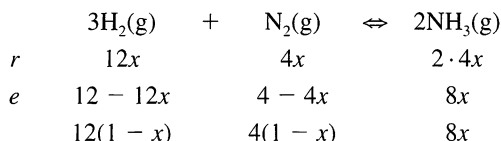
En estas condiciones se determina que la reacción se ha producido en un 11,5 %. Calcular las concentraciones de las distintas especies en el equilibrio.

### Resolución

*Estrategia:* el dato suministrado indica que de cada mol inicialmente presente, tanto de hidrógeno como de nitrógeno, reaccionan 0,115 moles; así pues planteando el equilibrio se calculan con facilidad las concentraciones finales.

Las concentraciones iniciales de reaccionantes (12:4) están en proporción estequiométrica.

Sea  $x$  el tanto por uno que reacciona,



en nuestro caso  $x = 0,115$ , por tanto

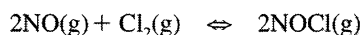
$$[\text{NH}_3] = \frac{(8 \cdot 0,115)}{10} = 0,092; \quad [\text{N}_2] = \frac{4 \cdot (1 - 0,115)}{10} = 0,354$$

$$[\text{H}_2] = \frac{12 \cdot (1 - 0,115)}{10} = 1,062$$

RESPUESTA:

0,092M para el amoníaco, 0,354M para el nitrógeno, y 1,062M para el hidrógeno

### 5.13. La constante del equilibrio $K_c$ entre gases:



vale a 350 °C 85,7. Si en un recipiente de 1,00 l se introducen 1,00 moles de NOCl, 1,00 moles de NO y 0,5 moles de  $\text{Cl}_2$  y se eleva la temperatura hasta 350 °C, ¿cuál será la concentración de cada especie en el equilibrio?

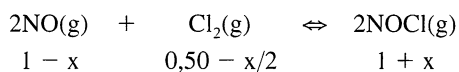
#### Resolución

*Estrategia* calculamos  $Q_c$  y lo comparamos con  $K_c$

El cociente inicial de concentraciones vale

$$Q_c = \frac{(1,00/1,00)^2}{(1,00/1,00)^2 \cdot (0,50/1,00)} = 2$$

como  $Q_c$  es inferior a  $K_c$  (85,7) la reacción se desplaza a la derecha



$$85,7 = \frac{(1 + x)^2}{(1 - x)^2(0,50 - x/2)}$$

de donde resulta la ecuación:

$$x^3 - 2,976x^2 + 3,046x - 0,976 = 0$$

cuya raíz real es  $x = 0,607$ , de donde

$$[\text{NO}] = 1 - 0,607 = 0,393$$

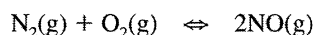
$$[\text{Cl}_2] = 0,50 - 0,303 = 0,197$$

$$[\text{NOCl}] = 1 + 0,607 = 1,607$$

RESPUESTA:

0,393M para NO, 0,197M para el cloro, y 1,607M para el NOCl

- 5.14.** En un matraz de 10,0 l se introduce una mezcla de 1,84 moles de nitrógeno y 1,02 moles de oxígeno. Se calienta la mezcla hasta 2.200 K, estableciéndose el equilibrio:



En estas condiciones reacciona el 1,09 % del nitrógeno existente. Calcular la constante  $K_c$  de equilibrio.

### Resolución

*Estrategia:* por los datos del enunciado conocemos la cantidad de nitrógeno que reacciona, y por la estequiometría deducimos la cantidad de oxígeno necesaria, así como la de NO formada.

	$\text{N}_2(\text{g})$	+	$\text{O}_2(\text{g})$	$\rightleftharpoons$	$2\text{NO}(\text{g})$
<i>i</i>	1,84		1,02		—
<i>r</i>	$x$		$x$		$2x$
<i>e</i>	$1,84 - x$		$1,02 - x$		$2x$

el 1,09 % de 1,84 son 0,020 moles. Así que  $x = 0,020$ , con lo que las concentraciones del equilibrio son:

$$[\text{NO}] = 0,04/10,0$$

$$[\text{N}_2] = 1,82/10,0$$

$$[\text{O}_2] = 1,00/10,0$$

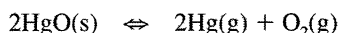
y

$$K_c = \frac{(0,04/2)^2}{(1,82/10,0)(1,00/10,0)} = 8,79 \cdot 10^{-4}$$

RESPUESTA:

$K_c = 8,79 \cdot 10^{-4}$

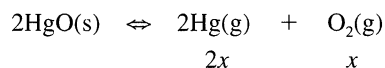
- 5.15.** A 420 °C la constante  $K_c$  para la ecuación de reacción:



vale  $1,07 \cdot 10^{-7}$ . En un recipiente de 1,0 litros se introduce HgO sólido en exceso y se calienta a 420 °C. Calcular las concentraciones de Hg(g) y de O<sub>2</sub>(g) en el equilibrio.

### Resolución

*Estrategia:* en el equilibrio habrá unas cantidades de Hg y O<sub>2</sub> gaseosos de forma que la del primero sea doble que la del segundo. Sea  $x$  esta cantidad



la constante tiene por expresión:  $K_p = [\text{Hg}]^2 [\text{O}_2]$

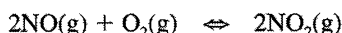
$$1,07 \cdot 10^{-7} = (2x)^2 x = 4x^3 \quad \text{de donde} \quad x = 3,0 \cdot 10^{-3}$$

con ello  $[\text{Hg}(\text{g})] = 6,0 \cdot 10^{-3}$  y  $[\text{O}_2(\text{g})] = 3,0 \cdot 10^{-3}$

RESPUESTA:

$6,0 \cdot 10^{-3} \text{ y } 3,0 \cdot 10^{-3}$

**5.16.** La constante  $K_c$  de la reacción:



a  $327^\circ\text{C}$  vale  $6,41 \cdot 10^5$ . A  $327^\circ\text{C}$  y  $10,0 \text{ atm}$  se introduce en un reactor una mezcla de la siguiente composición volumétrica: 80,00 % de  $\text{NO}_2$ , 4,00 % de  $\text{O}_2$  y 16,00 % de  $\text{NO}$ . Calcular: **a)** la constante  $K_p$ ; **b)** la presión parcial de cada gas en el equilibrio.

### Resolución

**a)** Estrategia: la constante  $K_p$  se deduce utilizando la relación  $K_p = K_c(RT)^{\Delta n}$

$$K_p = 6,41 \cdot 10^5 (0,082 \cdot 600)^{-1} = 1,30 \cdot 10^4$$

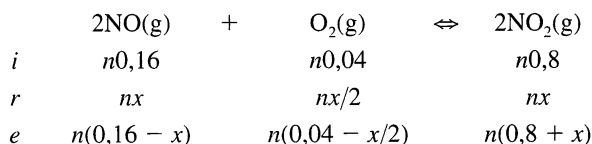
**b)** Base de cálculo: 1 mol de mezcla.

Estrategia: comparamos  $Q_p$  con  $K_p$  para conocer el sentido de la reacción. Planteando las concentraciones del equilibrio podemos calcular las presiones parciales y de ellas  $K_p$

Cálculo de  $Q_p$

$$Q_p = \frac{P^2 0,8^2}{(P^2 0,16)(P 0,04)} = \frac{0,64}{10,0 \cdot 6,4 \cdot 10^{-3}} = 10$$

como  $Q_p < K_p$  la reacción se desplaza a la derecha, con el siguiente equilibrio



y las presiones parciales (la presión total no cambia)

$$P_{\text{NO}} = 10 \frac{n(0,16 - x)}{n(1 + x/2)}; \quad P_{\text{NO}_2} = 10 \frac{n(0,8 + x)}{n(1 + x/2)}; \quad P_{\text{O}_2} = 10 \frac{n(0,04 - x/2)}{n(1 + x/2)}$$

y

$$K_p = \frac{1}{P} \frac{(0,8 + x)^2 (1 - x/2)}{(0,16 - x)^2 (0,04 - x/2)} = 1,30 \cdot 10^4$$

de donde resulta la ecuación:

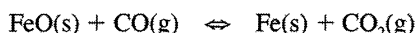
$$650x^3 - 260x^2 + 33,3x - 1,33 = 0$$

cuya solución real es  $x = 0,079$  con ello:  $P_{\text{NO}} = 0,84$ ;  $P_{\text{NO}_2} = 9,15$ ;  $P_{\text{O}_2} = 5,2 \cdot 10^{-3}$

RESPUESTA:

**a)**  $1,30 \cdot 10^4 (\text{atm})$     **b)**  $P_{\text{NO}} = 0,84$ ;  $P_{\text{NO}_2} = 9,15$ ;  $P_{\text{O}_2} = 5,2 \cdot 10^{-3}$

**5.17.** La constante  $K_p$  a  $1.000^\circ\text{C}$  para el equilibrio:

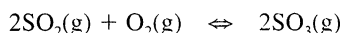


es igual a 0,403. A través de óxido de hierro (II) calentado a  $1.000^\circ\text{C}$  se hace pasar lentamente una mezcla gaseosa que contiene en volumen un 20 % de  $\text{CO}$  y un 80 % de  $\text{N}_2$ . Calcular: **a)** la composición de la mezcla gaseosa saliente; **b)** el volumen de aquella mezcla en condiciones normales que se necesita para reducir 10,0 gramos de  $\text{FeO}$ .

Datos:  $M(\text{FeO}) = 71,8$ ;  $M(\text{CO}) = 28,0$ ;  $M(\text{CO}_2) = 44,0$



*Estrategia:* hay que tener en cuenta que la fracción molar coincide con el tanto por uno en volumen.



volúmenes en el equilibrio:

$$\text{de SO}_2: (10 - 10 \cdot 0,9) \text{ l} = 1 \text{ l}$$

$$\text{de O}_2: (90 - 5 \cdot 0,9) \text{ l} = 85,5 \text{ l}$$

$$\text{de SO}_3: (10 \cdot 0,9) \text{ l} = 9 \text{ l}$$

volumen total: 90,5 litros, las presiones parciales son:

$$P_{\text{SO}_3} = 1 \cdot \frac{9}{95,5} \quad P_{\text{SO}_2} = 1 \cdot \frac{1}{95,5} \quad P_{\text{O}_2} = 1 \cdot \frac{88,5}{95,5}$$

de donde:

$$K_p = \frac{(P_{\text{SO}_3})^2}{(P_{\text{O}_2})(P_{\text{SO}_2})}$$

y sustituyendo valores obtenemos  $K_p = 90,5$

RESPUESTA:

$K_p = 90,5 \text{ (en atm)}$

- 5.19.** Para el equilibrio  $\text{H}_2(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{CO}(\text{g})$  la constante  $K_c = 4,40$  a 2.000 K. Calcular las concentraciones en el equilibrio cuando se introducen simultáneamente en un reactor de 4,68 litros: **a)** 1 mol de hidrógeno, 1 mol de dióxido de carbono y 2 moles de agua a dicha temperatura; **b)** cuando se introducen en el dicho reactor 1 mol de hidrógeno, 1 mol de monóxido de carbono y 2 moles de agua.

### Resolución

**a)** *Estrategia:* al faltar uno de los componentes del equilibrio el sistema evoluciona necesariamente para producirlo; en este caso la reacción se desplaza «a la derecha»

Calcularemos las concentraciones iniciales en mol/l

$$[\text{H}_2] = 1/4,68 = 0,214$$

$$[\text{CO}_2] = 1/4,68 = 0,214$$

$$[\text{H}_2\text{O}] = 2/4,68 = 0,428$$

La ecuación de reacción es:

	$\text{H}_2(\text{g})$	+	$\text{CO}_2(\text{g})$	$\rightleftharpoons$	$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	+	$\text{CO}(\text{g})$
<i>i</i>	0,214		0,214		0,428		0
<i>r</i>	$x$		$x$		$x$		$x$
<i>e</i>	$0,214 - x$		$0,214 - x$		$0,428 + x$		$x$

y sustituyendo en la expresión de la constante:

$$K_c = \frac{[\text{H}_2\text{O}][\text{CO}]}{[\text{H}_2][\text{CO}_2]} \quad 4,40 = \frac{(0,428 + x)x}{(0,214 - x)^2}$$

que conduce a la ecuación de 2.º grado:  $3,40x^2 - 2,31x + 0,202 = 0$ , con la solución apropiada  $x = 0,103$

$$[\text{H}_2]_e = 0,214 - 0,103 = 0,111$$

$$[\text{CO}_2]_e = 0,214 - 0,103 = 0,111$$

$$[\text{H}_2\text{O}]_e = 0,428 + 0,103 = 0,531$$

$$[\text{CO}]_e = 0,103$$

**b)** *Estrategia:* al faltar uno de los componentes del equilibrio el sistema evoluciona necesariamente para producirlo; en este caso al faltar dióxido de carbono la reacción se desplaza «a la izquierda».

Calcularemos las concentraciones iniciales en mol/l

$$[\text{H}_2] = 1/4,68 = 0,214$$

$$[\text{CO}] = 1/4,68 = 0,214$$

$$[\text{H}_2\text{O}] = 2/4,68 = 0,428$$

La ecuación de reacción es:

	$\text{H}_2(\text{g})$	+	$\text{CO}_2(\text{g})$	$\rightleftharpoons$	$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	+	$\text{CO}(\text{g})$
<i>i</i>	0,214		0		0,428		0,214
<i>r</i>	$x$		$x$		$x$		$x$
<i>e</i>	$0,214 + x$		$x$		$0,428 - x$		$0,214 - x$

y sustituyendo en la expresión de la constante:

$$K = \frac{[\text{H}_2\text{O}][\text{CO}]}{[\text{H}_2][\text{CO}_2]} \quad 4,40 = \frac{(0,428 - x)(0,214 - x)}{(0,214 + x)x}$$

que conduce a la ecuación de 2.º grado:  $3,40x^2 + 1,58x - 0,092 = 0$ , con la solución apropiada  $x = 0,052$

$$[\text{H}_2]_e = 0,214 + 0,052 = 0,266$$

$$[\text{CO}_2]_e = 0,052$$

$$[\text{H}_2\text{O}]_e = 0,428 - 0,052 = 0,480$$

$$[\text{CO}]_e = 0,214 - 0,052 = 0,162$$

RESPUESTA:

- a)**  $[\text{H}_2]_e = 0,111$ ,  $[\text{CO}_2]_e = 0,111$ ,  $[\text{H}_2\text{O}]_e = 0,531$ ,  $[\text{CO}]_e = 0,103$   
**b)**  $[\text{H}_2]_e = 0,266$ ,  $[\text{CO}_2]_e = 0,052$ ,  $[\text{H}_2\text{O}]_e = 0,480$ ,  $[\text{CO}]_e = 0,162$

- 5.20.** A 425 °C la  $K_c$  para el equilibrio:  $\text{I}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{HI}(\text{g})$  vale 54,8. Calcular las concentraciones del equilibrio si en un reactor de 20,00 litros de capacidad se introducen 15,00 moles de yodo, 2,00 moles de hidrógeno y 25,00 moles de yoduro de hidrógeno.

### Resolución

*Estrategia:* calculamos  $Q_c$  y lo comparamos con  $K_c$ . En consecuencia del resultado anterior establecemos la relación de equilibrio y usando  $K_c$  calculamos la parte que ha reaccionado y se ha formado.

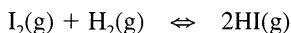
Calculamos las concentraciones iniciales en moles/l

$$[\text{I}_2] = 15,00/20,00 = 0,75$$

$$[\text{H}_2] = 2,00/20,00 = 0,100$$

$$[\text{HI}] = 25,00/20,00 = 1,25$$

La ecuación de reacción es



Cálculo de  $Q_c$

$$Q_c = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{I}_2][\text{H}_2]} = \frac{(1,25)^2}{(0,750) \cdot (0,100)} = 20,8 < K_c$$

en consecuencia la reacción debe desplazarse «a la derecha» (para aumentar el valor de  $Q$ )

	$I_2(g)$	+	$H_2(g)$	$\rightleftharpoons$	$2HI(g)$
<i>i</i>	0,750		0,100		1,25
<i>r</i>	$x$		$x$		$2x$
<i>e</i>	$0,750 - x$		$0,100 - x$		$1,25 + 2x$

y sustituyendo en la expresión de la constante:

$$K_c = \frac{[HI]^2}{[I_2][H_2]} \quad 54,8 = \frac{(1,25 + 2x)^2}{(0,750 - x)(0,100 - x)}$$

que conduce a la ecuación de 2.º grado:  $53,8x^2 - 51,6x + 2,55 = 0$ , con la solución apropiada  $x = 0,052$

$$[HI]_e = 1,25 + 2 \cdot 0,052 = 1,35$$

$$[I_2]_e = 0,750 - 0,052 = 0,690$$

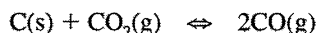
$$[H_2]_e = 0,100 - 0,052 = 0,048$$

RESPUESTA:

$$[HI]_e = 1,35, [I_2]_e = 0,690, [H_2]_e = 0,048$$

## INFLUENCIA DE LA PRESIÓN Y EL VOLUMEN

**5.21.** Sea el equilibrio establecido a  $817^\circ\text{C}$ :



la mezcla de gases en equilibrio contiene un 80,0 % en volumen de CO bajo una presión de 3,125 atm. Utilizando estos datos calcular: **a)** la constante  $K_p$ ; **b)** la composición de la mezcla gaseosa bajo una presión de 10,0 atm.

### Resolución

**a)** *Estrategia:* se trata de una reacción heterogénea. Recordando que el tanto por uno en volumen coincide con la fracción molar para los gases calculamos  $K_p$ .

La mezcla contendrá un 20,0 % en volumen de  $CO_2$ , luego

$$K_p = \frac{(P_{CO})^2}{P_{Dióx}} = \frac{(3,125) \cdot (0,64)}{0,2} = 10$$

**b)** *Estrategia:* al modificarse la presión la constante no varía; por tanto llamando  $x$  a la presión del CO e  $y$  a la del  $CO_2$

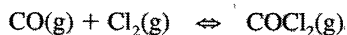
$$10 = \frac{x^2}{y} \quad \text{y además} \quad x + y = 10$$

con ello:  $x = 6,18$  e  $y = 3,82$

RESPUESTA:

$$\mathbf{a)} \quad K_p = 10 \quad \mathbf{b)} \quad 61,8 \% \text{ de CO y } 38,2 \% \text{ de } CO_2$$

**5.22.** Dado el equilibrio:



las concentraciones son:  $[CO] = 2,00$ ;  $[Cl_2] = 2,00$ ;  $[COCl_2] = 20,0$ . Calcular la composición del equilibrio: **a)** cuando se añade 1 mol/l de  $Cl_2$ ; **b)** cuando el volumen se hace doble; **c)** cuando el volumen se reduce a la mitad.



**Resolución**

**a)** *Estrategia:* con los valores suministrados calculamos la  $K_c$  y usando los datos del equilibrio calculamos la fracción de cada especie que se ha formado.

$$\text{CO(g)} + \text{Cl}_2\text{(g)} \rightleftharpoons \text{COCl}_2\text{(g)}$$

$$K_c = \frac{[\text{COCl}_2]}{[\text{CO}][\text{Cl}_2]} = \frac{20,0}{(2,00) \cdot (2,00)} = 5,00$$

al añadir un reaccionante el equilibrio se rompe y la reacción se desplaza «a la derecha».

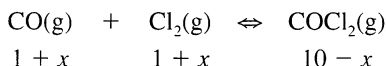
	$\text{CO(g)}$	+	$\text{Cl}_2\text{(g)}$	$\rightleftharpoons$	$\text{COCl}_2\text{(g)}$
<i>i</i>	2,00		3,00		20,0
<i>r</i>	$x$		$x$		$x$
<i>e</i>	$2,00 - x$		$3,00 - x$		$20,0 + x$

$$5,00 = \frac{(20,0 + x)}{(2 - x)(3 - x)}$$

de donde resulta  $5x^2 - 26x + 10 = 0$  con la solución válida  $x = 0,42$

$$[\text{CO}] = 2,00 - 0,42 = 1,58; \quad [\text{Cl}_2] = 3,00 - 0,42 = 2,58; \quad [\text{COCl}_2] = 20,42$$

**b)** *Estrategia:* al aumentar el volumen el sistema evoluciona hacia donde el número de moles es superior (a la izquierda). Las concentraciones se reducen inicialmente a la mitad y a continuación evolucionan hasta llegar al equilibrio

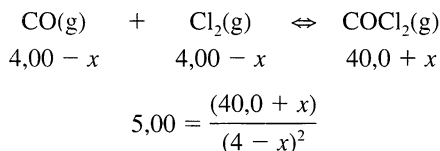


con el resultado de  $5x^2 + 11x - 5 = 0$  con la solución válida  $x = 0,39$ , así que las concentraciones son:

$$[\text{Cl}_2] = [\text{CO}] = 1 + x = 1,39$$

$$[\text{COCl}_2] = 10,0 - 0,39 = 9,61$$

**c)** *Estrategia:* si el volumen disminuye a la mitad las concentraciones se hacen dobles y el equilibrio se desplaza a la derecha



con el resultado de  $5x^2 - 41x + 40 = 0$  y solución válida  $x = 1,13$ , con ello las concentraciones son:

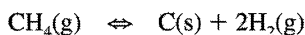
$$[\text{Cl}_2] = [\text{CO}] = 4,00 - 1,13 = 2,87$$

$$[\text{COCl}_2] = 40,0 + 1,13 = 41,13$$

RESPUESTA:

- a)**  $[\text{CO}] = 2,00 - 0,42 = 1,58$ ,  $[\text{Cl}_2] = 3,00 - 0,42 = 2,58$ ,  $[\text{COCl}_2] = 20,42$   
**b)**  $[\text{Cl}_2] = [\text{CO}] = 1,39$ ,  $[\text{COCl}_2] = 9,61$   
**c)**  $[\text{Cl}_2] = [\text{CO}] = 2,87$ ,  $[\text{COCl}_2] = 41,13$

**5.23.** Un matraz se llena con metano,  $\text{CH}_4$ , a  $0^\circ\text{C}$  y 1 atm de presión. Al calentar a  $1.000^\circ\text{C}$  la presión resulta ser de 4,66 atm pero se incrementa hasta 6,34 debido a la reacción

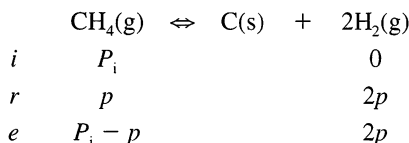


Calcular las constantes  $K_c$  y  $K_p$

**Resolución**

*Estrategia:* se trata de un equilibrio heterogéneo. El incremento de presión es debido a una transformación de metano en hidrógeno con producción de 2 moles del último por cada mol del primero descompuesto. La presión final es la suma de las presiones parciales de metano e hidrógeno. Sean: presión inicial,  $P_i$ ; presión final,  $P_f$ ; presión en que disminuye el  $\text{CH}_4$ ,  $p$ .

La representación de las presiones sería:



$$P_F = 6,34 = P_i - p + 2p = P_i + p = 4,66 + p \quad \text{de donde} \quad p = 1,68$$

$$P_{\text{Met}} = P_i = P_F - p = (6,34 - 1,68) \text{ atm} = 2,98 \text{ atm}$$

$$P_{\text{Hidróg}} = 2p = 2 \cdot 1,68 = 3,36$$

$$K_p = (3,36 \text{ atm})^2 / (2,98 \text{ atm}) = 3,79$$

$$K_c = K_p / RT = 3,79 / (0,082 \cdot 1273) = 3,36 \cdot 10^{-2}$$

RESPUESTA:

$$K_p = 3,79 \text{ (en atm)}, K_c = 3,36 \cdot 10^{-2}$$

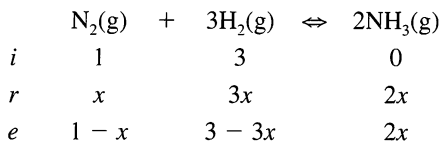
- 5.24.** A la temperatura de  $400^\circ\text{C}$  y presión total de 10,0 atm una mezcla en proporciones estequiométricas de nitrógeno e hidrógeno llega al equilibrio cuando contiene un 4,0 % en volumen de amoníaco. Calcular: **a)**  $K_p$  para la ecuación de reacción:  $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g})$ ; **b)** el porcentaje en volumen de amoníaco en la mezcla en equilibrio a la misma temperatura y presión total de 30 atm.

**Resolución**

**a)** *Base de cálculo:* supongamos que la mezcla inicial contiene 1 mol de  $\text{N}_2$  y 3 de  $\text{H}_2$ .

*Estrategia:* conocemos la presión final de  $\text{NH}_3$ ; además la suma de las tres presiones parciales es igual a 10,0 atm, y si además tenemos en cuenta la relación que existe entre las presiones parciales de hidrógeno y nitrógeno, podemos calcular las dos presiones parciales restantes y con ello el valor de  $K_p$ . Llamemos:  $P_{\text{N}_2}$ ,  $P_{\text{H}_2}$ , y  $P_{\text{NH}_3}$  las presiones parciales de nitrógeno, hidrógeno y amoníaco respectivamente.

Las presiones finales serán



$$P_{\text{NH}_3} = (10 \cdot 0,04) \text{ atm} = 0,4 \text{ atm}$$

sabiendo que:  $P_{\text{N}_2} + P_{\text{H}_2} + P_{\text{NH}_3} = 10$  y además (por la estequiometría):  $P_{\text{H}_2} = 3P_{\text{N}_2}$  nos queda

$$P_{\text{N}_2} + 3P_{\text{N}_2} + 0,4 = 10 \quad \text{de donde} \quad P_{\text{N}_2} = 2,40 \text{ atm}$$

con ello  $P_{\text{H}_2} = 3P_{\text{N}_2} = 7,2 \text{ atm}$  y ahora

$$K_p = \frac{(P_{\text{NH}_3})^2}{(P_{\text{N}_2})(P_{\text{H}_2})^3} = \frac{0,4^2}{(2,4) \cdot (7,2)^3} = 1,79 \cdot 10^{-4}$$

**b)** *Estrategia:* al cambiar la presión a 30,0 atm se mantiene el valor de  $K_p$  así como la relación  $P_{\text{H}_2} = 3P_{\text{N}_2}$ . Además  $P_{\text{NH}_3} = 30,0 - 4P'_{\text{N}_2}$ ; con ello

$$1,79 \cdot 10^{-4} = \frac{(30,0 - 4P'_{\text{N}_2})^2}{(P_{\text{N}_2})(3P_{\text{N}_2})^3}$$

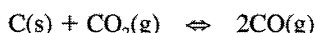
que conduce a 6,95  $(P'_{N_2})^2 + 400(P'_{N_2}) - 3.000 = 0$  con la solución válida:  $P'_{N_2} = 6,71$  con ella  $P'_{NH_3} = 3,16$  y finalmente la fracción molar de amoníaco,  $\chi$ , será

$$\chi = \frac{3,16}{30,0} = 0,105$$

RESPUESTA:

$$\text{a) } K_p = 1,79 \cdot 10^{-9} \quad \text{b) el } 10,5 \%$$

**5.25.** A una temperatura dada y presión de 6,135 atm la reacción:



se encuentra en equilibrio conteniendo un 30 % de dióxido de carbono. Calcular: **a)** la constante  $K_p$  de dicho equilibrio; **b)** la composición de la mezcla gaseosa bajo una presión de 12,0 atm.

### Resolución

**a)** *Estrategia:* se trata de un equilibrio heterogéneo por lo que las especies sólidas no aparecen en la ecuación de la constante de equilibrio. Conociendo las fracciones molares calculamos  $K_p$ ; como la fracción molar del  $CO_2$  es 0,30, la del CO será 0,70, así pues

$$K_p = \frac{P^2[\chi_{CO}]^2}{P\chi_{CO_2}} = \frac{(6,135) \cdot (0,70)^2}{0,30} = 10,0$$

**b)** La composición de la mezcla bajo 12,0 atm

*Estrategia:* la constante no cambia de valor por lo que su valor nos sirve para calcular la nueva fracción molar de cada componente gaseoso. Si llamamos  $\chi'$  a la nueva fracción molar de CO

$$K_p = \frac{P^2[\chi'_{CO}]^2}{P\chi'_{CO_2}} = \frac{12,0 \cdot [\chi'_{CO}]^2}{1 - \chi'_{CO}} = 10,0$$

de donde  $\chi'_{CO} = 0,59$ .

RESPUESTA:

$$\text{a) } K_p = 10,0 \text{ (en atm)} \quad \text{b) } 41 \% \text{ en volumen de } CO_2$$

**5.26.** El equilibrio:  $2NOBr(g) \rightleftharpoons 2NO(g) + Br_2(g)$  a  $350^\circ C$  tiene una constante  $K_p$  de valor 0,491. Si se introducen en un recipiente de 10,0 l a dicha temperatura, una mezcla de gases cuyas presiones parciales son:

$$P_{NOBr} = 2,00 \text{ atm } P_{NO} = 1,50 \text{ atm; } P_{Br_2} = 2,50 \text{ atm}$$

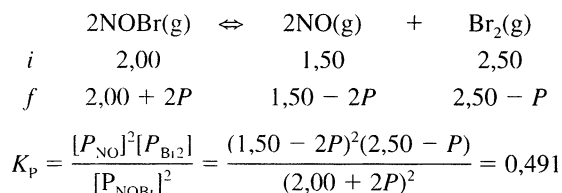
Calcular: **a)** las presiones parciales de cada gas en el equilibrio; **b)** las presiones parciales de cada gas si se comprime la mezcla anterior hasta un volumen de 5,00 l manteniéndose la temperatura constante.

### Resolución

**a)** *Estrategia:* para saber la marcha del sistema es preciso calcular  $Q_p$  y compararla con  $K_p$ . De acuerdo con dicha marcha se establecen las presiones en el equilibrio y se calculan utilizando  $K_p$

$$Q_p = \frac{(1,50)^2(2,50)}{(2,0)^2} = 1,40 > K_p$$

En consecuencia el sistema evolucionará «a la izquierda», reduciéndose las presiones de las especies de la derecha y aumentándose las de la izquierda hasta llegar al equilibrio. Llamemos  $P$  al aumento de la presión que experimentará el NOBr

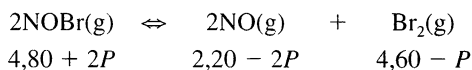


que conduce a la ecuación:  $4P^3 - 14,04P^2 + 21,18P - 3,67 = 0$  y la solución válida es:  $P = 0,20$  con la cual:

$$P_{\text{NOBr}} = (2,00 + 2 \cdot 0,20) \text{ atm} = 2,40 \text{ atm}; \quad P_{\text{NO}} = (1,50 - 2 \cdot 0,20) \text{ atm} = 1,10 \text{ atm};$$

$$P_{\text{Br}_2} = (2,50 - 0,20) \text{ atm} = 2,30 \text{ atm}$$

**b)** *Estrategia:* al comprimirse la mezcla hasta 5,00 litros la presión de cada especie interviniente en el equilibrio se hace inicialmente doble, así que inmediatamente se produce una reordenación consistente en nuestro caso en un desplazamiento de la reacción hacia el miembro de la misma donde el número de moléculas sea menor (la izquierda), con ello



y como el valor de  $K_p$  no cambia

$$0,491 = \frac{(2,2 - 2P)^2 (4,60 - P)}{(4,80 + 2P)^2}$$

que conduce a la ecuación:  $4P^3 - 25,24P^2 + 54,75P - 10,95 = 0$  y solución válida  $P = 0,22$  con ella

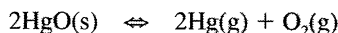
$$P_{\text{NOBr}} = (4,80 + 2 \cdot 0,22) \text{ atm} = 5,24 \text{ atm}; \quad P_{\text{NO}} = (2,2 - 0,44) \text{ atm} = 1,76 \text{ atm};$$

$$P_{\text{Br}_2} = (4,60 - 0,22) \text{ atm} = 4,38 \text{ atm}$$

RESPUESTA:

- a)** 2,40, 1,10 y 2,30 (en atm) para NOBr, NO y Br<sub>2</sub>  
**b)**  $P_{\text{NOBr}} = 5,24 \text{ atm}$ ,  $P_{\text{NO}} = 1,76 \text{ atm}$ ,  $P_{\text{Br}_2} = 4,38 \text{ atm}$

**5.27.** La presión de disociación del óxido de mercurio (II) representada por la ecuación:

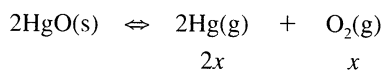


vale 387 mmHg a 420°C. Calcular: **a)** la constante  $K_p$  de equilibrio; **b)** la presión parcial del Hg a esta temperatura en un recipiente cerrado en el que existe una presión inicial de oxígeno de 0,800 atm; **c)** la cantidad de HgO que se disociará en las condiciones del apartado anterior si el reactor tuviese un volumen de 15,0 litros.

Datos:  $M(\text{HgO}) = 216,6$

### Resolución

**a)** *Estrategia.* se trata de un equilibrio heterogéneo con intervención de una especie sólida, el HgO, cuya concentración no aparecerá en la constante de equilibrio



$$K_p = [P_{\text{Hg}}]^2 [P_{\text{O}_2}]$$

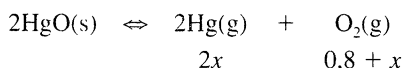
$$P_{\text{O}_2} + P_{\text{Hg}} = P = (387/760) \text{ atm} = 0,51 \text{ atm}$$

$$P_{\text{O}_2} + 2P_{\text{O}_2} = 0,51 \quad \text{de donde} \quad P_{\text{O}_2} = (0,51/3) \quad \text{y} \quad P_{\text{Hg}} = [2 \cdot (0,51/3)]$$

y

$$K_p = [2 \cdot (0,51/3)]^2 \cdot (0,51/3) = 0,0196 \text{ (en atm)}$$

**b)** *Estrategia:* hay que suponer que al inicio sólo existen oxígeno,  $O_2$ , y óxido de mercurio (II),  $HgO$ : luego tiene que producirse  $Hg$  desplazándose la reacción a la derecha, es decir



con ello  $K = (2x)^2(0,8 + x) = 3,2x^2 + 4x^3 = 0,0196$  que conduce a la ecuación  $4x^3 + 3,2x^2 - 0,0196 = 0$ ; de donde  $x = 0,075$  con lo que

$$P_{Hg} = 2x = (2 \cdot 0,075 \cdot 760) \text{ mmHg} = 114,0 \text{ mmHg}$$

**c)** *Estrategia:* calculando los moles de mercurio en fase gaseosa mediante la EGI conoceremos los moles de  $HgO$  que se han descompuesto (son iguales)

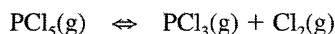
$$(114/760) \cdot 15,0 = n_{0,082} \cdot (273 + 420) \quad n = \text{moles de Hg}$$

moles de  $HgO$  descompuestos = 0,0396 masa de óxido:  $(0,0396 \cdot 216,6) \text{ g} = 8,58 \text{ g}$

RESPUESTA:

**a)**  $1,97 \cdot 10^{-2}$  (en atm)    **b)** 114 mmHg    **c)** 8,58 g

**5.28.** En un recipiente de 5,00 litros y a la temperatura de  $250^\circ\text{C}$  se encuentran en equilibrio 0,0961 moles de  $PCl_5$ , 0,100 moles de  $PCl_3$  y 0,200 moles de  $Cl_2$ . Calcular: **a)** la constante  $K_c$  para la ecuación en equilibrio:



**b)** las presiones parciales de cada gas; **c)** las concentraciones de cada especie en el equilibrio si el volumen del recipiente se reduce a la mitad; **d)** la presión total del recipiente en estas nuevas condiciones.

### Resolución

**a)** *Estrategia:* se trata de un equilibrio homogéneo en el que conocemos los datos del equilibrio; por tanto el cálculo de la constante es inmediato; calculamos las concentraciones y aplicamos la constante

$$[PCl_5] = (0,0961/5) = 0,0192$$

$$[PCl_3] = (0,10/5) = 0,02$$

$$[Cl_2] = (0,20/5) = 0,04$$

con estos valores

$$K_c = \frac{[PCl_3][Cl_2]}{[PCl_5]} = \frac{(0,02)(0,04)}{(0,0192)} = 4,16 \cdot 10^{-2}$$

**b)** *Estrategia:* por aplicación de la EGI

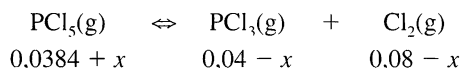
$$P_{PCl_5} = 0,0961 \cdot 0,082 \cdot 523 \quad P_{PCl_5} = 0,82 \text{ atm}$$

$$P_{PCl_3} = 0,10 \cdot 0,082 \cdot 523 \quad P_{PCl_3} = 0,86 \text{ atm}$$

$$P_{Cl_2} = 0,20 \cdot 0,082 \cdot 523 \quad P_{Cl_2} = 1,72 \text{ atm}$$

**c)** *Estrategia:* si el volumen se hace la mitad, la concentración en el principio se hace doble; a continuación la reacción se desplazará hacia la izquierda con producción de más pentacloruro; por otra parte la constante no cambia.

$$[\text{PCl}_5] = 2 \cdot 0,0192 \quad [\text{PCl}_3] = 2 \cdot 0,02 \quad [\text{Cl}_2] = 2 \cdot 0,04$$



y usando la constante, siendo  $x$  la variación de concentración que experimentan tanto reaccionantes como productos

$$4,16 \cdot 10^{-2} = \frac{(0,04 - x)(0,08 - x)}{(0,038 + x)}$$

se obtiene la ecuación:

$$x^2 - 0,162x + 0,0016 = 0$$

cuya solución válida es:

$$x = 0,0106$$

con ella las nuevas concentraciones son:

$$[\text{PCl}_5] = 0,049; \quad [\text{PCl}_3] = 0,0294 \quad \text{y} \quad [\text{Cl}_2] = 0,0694$$

**d)** *Estrategia.* será la suma de las presiones parciales, cada una de las cuales calculamos utilizando la expresión:  $P = cRT$

$$P_{\text{PCl}_5} = 2,1 \text{ atm} \quad P_{\text{PCl}_3} = 1,26 \text{ atm} \quad P_{\text{Cl}_2} = 2,97 \text{ atm}$$

y la total  $P = 6,33 \text{ atm}$

RESPUESTA:

**a)**  $K_c = 4,16 \cdot 10^{-2}$ ; **b)**  $P_{\text{PCl}_5} = 0,82$ ,  $P_{\text{PCl}_3} = 0,86$ ,  $P_{\text{Cl}_2} = 1,72$  (en atm);  
**c)**  $[\text{PCl}_5] = 0,049$ ,  $[\text{PCl}_3] = 0,0294$  y  $[\text{Cl}_2] = 0,0694$ ; **d)**  $P = 6,33 \text{ atm}$

- 5.29.** La constante  $K_c$  para el equilibrio:  $2\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$  a 2.000 K vale  $5,31 \cdot 10^{-10}$ . Si llenamos un reactor de 15,0 litros a 2.000 K con vapor de agua a 1,4 atm de presión, ¿qué porcentaje de vapor de agua se descompondrá en  $\text{H}_2$  y  $\text{O}_2$ ?

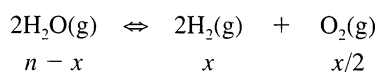
### Resolución

*Estrategia.* los moles iniciales  $n$  se pueden calcular aplicando la EGI; y de la relación de moles en el equilibrio,  $K_c$  y  $V$  se pueden calcular  $x$  los moles de hidrógeno que se forman.

Calculamos el número inicial de moles

$$1 \cdot 15,0 = n \cdot 0,082 \cdot 2.000 \quad n = 0,128$$

y siendo el equilibrio



aplicamos la constante

$$K = \frac{(x/V)^2(x/2V)}{[(n-x)/V]^2} = \frac{x^3}{(2 \cdot 15,0)(n-x)^2} = 5,31 \cdot 10^{-10}$$

*Simplificación.* teniendo en cuenta el valor de  $K$  podemos suponer que  $x \ll n$  con ello  $(n-x) \cong n$  con ello la expresión de la constante quedaría

$$5,31 \cdot 10^{-10} \cdot 2 \cdot 15,0 = \frac{x^3}{n^2} = \frac{x^3}{(0,128)^2}$$

de donde  $x^3 = 2,61 \cdot 10^{-10}$  y  $x = 6,39 \cdot 10^{-4}$  con ello

$$\%V = \frac{6,39 \cdot 10^{-4}}{0,128} \cdot 100 = 0,50$$

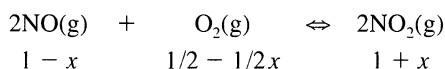
RESPUESTA:

El 0,50 %

- 5.30.** La constante de equilibrio  $K_c$  para la ecuación  $2\text{NO(g)} + \text{O}_2\text{(g)} \rightleftharpoons 2\text{NO}_2\text{(g)}$  vale  $6,45 \cdot 10^5$  a 500 K. ¿Cuál será la composición del equilibrio si se introducen en un reactor de 1,00 litros a 500 K 1,00 mol de NO, 0,50 mol de  $\text{O}_2$  y 1,00 mol de  $\text{NO}_2$ ?

### Resolución

*Estrategia:* se trata de un equilibrio homogéneo. El cociente  $Q_c$  es mucho menor que  $K_c$  por lo que el equilibrio se desplazará a la derecha, y como la constante es elevada el desplazamiento será muy importante



lo dicho para la  $K$  nos permite hacer la *simplificación* siguiente: llamemos  $1 - x = a$  (muy pequeño, ya que  $x$  será grande), con ello

$$[\text{NO}] = 1 - x = a$$

$$[\text{O}_2] = 1/2 - 1/2x = 1/2(1 - x) = 1/2a$$

$$[\text{NO}_2] = 1 + x = 2 - a$$

con ello

$$K_c = \frac{[(2 - a)/V]^2}{(a/V)^2(1/2a/V)}$$

nueva *simplificación*: como  $a$  es muy pequeño la despreciamos frente a 2, y como  $V = 1$

$$K_c = \frac{(2)^2}{(a)^2(1/2a)} = \frac{8}{a^3} = 6,45 \cdot 10^5 \quad \text{de donde} \quad a = 0,023$$

así que  $x = 0,977$

$$[\text{NO}] = 1 - 0,977 = 0,023$$

$$[\text{O}_2] = 0,50 - 1/2 \cdot 0,977 = 0,011$$

$$[\text{NO}_2] = 1,0 + 2 \cdot 0,977 = 1,977$$

RESPUESTA:

$[\text{NO}] = 0,023$ ,  $[\text{O}_2] = 0,011$ ,  $[\text{NO}_2] = 1,977$

- 5.31.** La constante para la ecuación  $2\text{SO}_2\text{(g)} + \text{O}_2\text{(g)} \rightleftharpoons 2\text{SO}_3\text{(g)}$  es  $K_p = 3,18$  (en atm) a 1.000 K. En un recipiente de 20,0 l existe una mezcla de los tres gases en equilibrio siendo sus presiones parciales:  $P_{\text{O}_2} = 1,00$  atm,  $P_{\text{SO}_2} = 1,62$  atm y  $P_{\text{SO}_3} = 2,88$  atm. Si comprimimos el recipiente hasta un volumen de 15,0 l manteniendo la temperatura constante, ¿cuáles serán las nuevas presiones parciales de las especies cuando de nuevo se alcance el equilibrio?

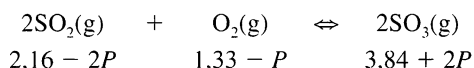
### Resolución

*Estrategia:* la ley de Boyle nos permite calcular las presiones parciales en el equilibrio inicial; la compresión del recipiente hace que se produzca una reordenación del equilibrio de forma que  $K_p$  permanezca constante.

Presiones parciales:

$$\begin{array}{lll} \text{para el oxígeno} & 1,00 \cdot 20,0 = P_{\text{O}_2} & 15,0 \quad P_{\text{O}_2} = 1,33 \text{ atm} \\ \text{para el SO}_2 & 1,72 \cdot 20,0 = P_{\text{SO}_2} & 15,0 \quad P_{\text{SO}_2} = 2,16 \text{ atm} \\ \text{para el SO}_3 & 2,88 \cdot 20,0 = P_{\text{SO}_3} & 15,0 \quad P_{\text{SO}_3} = 3,84 \text{ atm} \end{array}$$

al comprimir el recipiente la reacción se desplaza en el sentido del menor número de moles (en este caso a la derecha) con lo que el equilibrio será



y sustituyendo en  $K_p$

$$K_p = \frac{(3,84 + 2P)^2}{(2,16 - 2P)^2(1,33 - P)} = 3,18$$

que conduce a la ecuación:

$$12,72P^3 - 40,4P^2 + 66,75P - 5,00 = 0$$

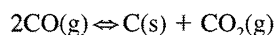
con la solución válida:  $P = 0,079$  con ella

$$\begin{array}{l} P_{\text{O}_2} = (1,3 - 0,099) \text{ atm} = 1,65 \text{ atm} \\ P_{\text{SO}_2} = (2,16 - 2 \cdot 0,079) \text{ atm} = 2,00 \text{ atm} \\ P_{\text{SO}_3} = (3,84 + 0,158) \text{ atm} = 4,00 \text{ atm} \end{array}$$

RESPUESTA:

$$P_{\text{O}_2} = 1,65, P_{\text{SO}_2} = 2,00, P_{\text{SO}_3} = 4,00 \text{ (en atm)}$$

**5.32.** A cierta temperatura y 1 atm de presión total el equilibrio:



contiene un 80 % de CO. Calcular a dicha temperatura y presión de 4 atmósferas la nueva composición del equilibrio.

### Resolución

*Estrategia:* se trata de un equilibrio heterogéneo; con los porcentajes de las especies gaseosas calculamos  $K_p$ .

Teniendo en cuenta que el porcentaje en volumen coincide con la fracción molar,

$$z_{\text{CO}} = 0,8 \quad z_{\text{CO}_2} = 0,2$$

y con ello

$$P_{\text{CO}} = 1 \cdot 0,8 = 0,8 \quad P_{\text{CO}_2} = 1 \cdot 0,2 = 0,2$$

$$K_p = \frac{P_{\text{CO}_2}}{[P_{\text{CO}}]^2} = \frac{0,2}{(0,8)^2} = 0,31$$

al cambiar la presión la constante no varía; si hacemos  $z'_{\text{CO}_2} = x$  siendo  $P$  la nueva presión total

$$K_p = \frac{P_{\text{CO}_2}}{[P_{\text{CO}}]^2} = \frac{P(z'_{\text{CO}_2})}{[P(z'_{\text{CO}})]^2} = \frac{z'_{\text{CO}_2}}{P(z'_{\text{CO}})^2} = \frac{x}{4(1-x)^2} = 0,31$$

que conduce a la ecuación:  $0,24x^2 - 2,48x + 1,24 = 0$ . cuya solución válida es:

$$x = z'_{\text{CO}_2} = 0,53$$



y en consecuencia  $z_{\text{CO}} = 0,47$ , es decir, se produce un desplazamiento de la reacción hacia la derecha al aumentar la fracción molar del  $\text{CO}_2$ .

RESPUESTA:

$z_{\text{CO}} = 0,47$ , es decir que la reacción se desplaza a la derecha, como era de esperar

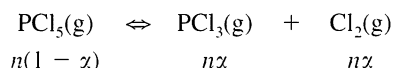
## DISOCIACIÓN

- 5.33.** A  $250^\circ\text{C}$  una masa de pentacloruro de fósforo se descompone de acuerdo con la ecuación:  $\text{PCl}_5(\text{g}) \rightleftharpoons \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$ , siendo la presión final de 2,5 atm. Si la constante  $K_p = 1,80$  (en atm). Calcular: **a)** el grado de disociación; **b)** la presión a la cual el  $\text{PCl}_5$  se disociará en un 40,0 %.

### Resolución

**a)** *Estrategia:* sustituyendo en la expresión de  $K_p$  se obtiene el grado de disociación.

En función de los moles iniciales y el grado de disociación, la ecuación queda



siendo el número final de moles:  $n(1 + \alpha)$  y las expresiones para las presiones parciales serán

$$P_{\text{Cl}_2} = P \frac{n\alpha}{n(1 + \alpha)} = 2,5 \frac{\alpha}{(1 + \alpha)} = P_{\text{PCl}_3}$$

$$P_{\text{PCl}_5} = 2,5 \frac{(1 - \alpha)}{(1 + \alpha)}$$

con lo que

$$K_p = \frac{(2,5)^2 [\alpha/(1 + \alpha)]^2}{(2,5)[(1 - \alpha)/(1 + \alpha)]} = 1,80$$

que conduce a la ecuación:  $4,3\alpha^2 = 1,80$  con  $\alpha = 0,65$

**b)** *Estrategia:* la constante  $K_p$  no cambia al variar la presión así que

$$1,80 = \frac{(P')^2 [\alpha'/(1 + \alpha')]^2}{(P')[(1 - \alpha')/(1 + \alpha')]} = \frac{P'(0,4)^2}{1 - (0,4)^2}$$

de donde se deduce un valor para  $P' = 9,45$  atm

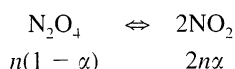
RESPUESTA:

**a)**  $\alpha = 0,65$       **b)**  $P' = 9,45$  atm

- 5.34.** En un recipiente de 5,00 litros se introducen 0,284 mol de  $\text{N}_2\text{O}_4$  a  $50^\circ\text{C}$ . Al llegar al equilibrio la presión es de 2,00 atm. Calcular: **a)** el grado de disociación a esa temperatura; **b)** el grado de disociación si el volumen del reactor se redujera a la mitad.

### Resolución

**a)** *Estrategia:* aplicamos la EGI para obtener el grado de disociación teniendo en cuenta el equilibrio de disociación



$$PV = n(1 + \alpha)RT$$

y sustituyendo valores

$$2,00 \cdot 5,00 = 0,284(1 + \alpha)0,082 \cdot 323$$

de donde  $\alpha = 0,329$

**b)** *Estrategia.* si el volumen se reduce a la mitad la constante no cambia, así que calculamos  $K_c$  y con ella el nuevo grado de disociación,

Las expresiones para las concentraciones son

$$[\text{N}_2\text{O}_4] = n(1 - \alpha)/V$$

$$[\text{NO}_2] = 2n\alpha/V$$

$$K_c = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]} = \frac{(2n\alpha/V)^2}{n(1 - \alpha)/V} = \frac{4n\alpha^2}{V(1 - \alpha)} = \frac{4 \cdot 0,284(0,329)^2}{5,00(1 - 0,329)} = 0,0366$$

y con dicho valor

$$0,0366 = \frac{4n\alpha'^2}{V(1 - \alpha')} \quad \text{sustituyendo} \quad 0,036 = \frac{4 \cdot 0,568\alpha'^2}{5,00(1 - \alpha')}$$

de donde  $\alpha' = 0,246$

RESPUESTA:

<b>a)</b> 0,329 <b>b)</b> 0,246
---------------------------------

**5.35.** A 2.000 °C y 1 atm de presión el dióxido de carbono está disociado en la proporción de 1,8 % de acuerdo con la ecuación de reacción:



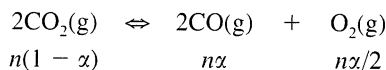
Calcular las constantes  $K_c$  y  $K_p$  para dicha ecuación de reacción.

### Resolución

*Base de cálculo:* supongamos que en el reactor hay  $n$  moles.

*Estrategia:* conociendo el grado de disociación y las relaciones del equilibrio podemos calcular  $K_p$ , y a partir de ella  $K_c$ .

La ecuación en función del grado de disociación será



número total de moles:  $n_t = n - n\alpha + n\alpha + n\alpha/2 = n(1 + \alpha/2)$  y las presiones parciales, con las simplificaciones  $1 + \alpha \cong 1$  y  $1 + \alpha/2 \cong 1$  a la vista del valor 0,018 de  $\alpha$

$$P_{\text{CO}_2} = P \frac{n(1 - \alpha)}{n(1 + \alpha/2)} \cong P = 1; \quad P_{\text{CO}} = P \frac{n\alpha}{n(1 + \alpha/2)} \cong P \frac{0,018}{1} = 0,018$$

$$P_{\text{O}_2} = P \frac{n\alpha/2}{n(1 + \alpha/2)} = 0,009$$

con lo que

$$K_p = \frac{(0,018)^2 \cdot (0,009)}{1^2} = 2,9 \cdot 10^{-6} \text{ (en atm)}$$

y

$$K_c = \frac{K_p}{(RT)} = \frac{2,9 \cdot 10^{-6}}{(0,082 \text{ atm l/mol K})(2.273 \text{ K})} = 1,56 \cdot 10^{-8}$$

RESPUESTA:

$$K_p = 2,9 \cdot 10^{-6} \text{ (en atm)}; K_c = 1,56 \cdot 10^{-8}$$

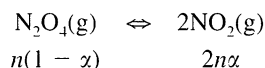
- 5.36.** A 60 °C y 1 atm de presión el tetróxido de dinitrógeno está disociado un 53,0 %. Calcular: **a)** el porcentaje de disociación a la misma temperatura y 2.000 mmHg; **b)** la presión a la cual el tetróxido estaría disociado en un 67,0 % a la misma temperatura.

**Resolución**

**a)** *Base de cálculo* sean  $n$  los moles iniciales.

*Estrategia.* del grado de disociación y las relaciones del equilibrio obtenemos  $K_p$ , y con ella el nuevo grado a la presión de 2.000 mmHg.

La ecuación de disociación sería



el número total de moles será:  $n_t = n(1 + \alpha)$  así que la constante  $K_p$  será:

$$K_p = \frac{(P_{\text{NO}_2})^2}{P_{\text{N}_2\text{O}_4}} = \frac{P^2 \{(2n\alpha/n(1 + \alpha))\}^2}{P \{n(1 - \alpha)/n(1 + \alpha)\}} = \frac{(2 \cdot 0,53)^2}{1 - 0,53^2} = 1,56$$

y para una presión de  $2.000/760 = 2,63$  atm

$$1,56 = \frac{2,63(4\alpha')^2}{1 - \alpha'^2} \quad \text{que conduce a} \quad \alpha' = 0,36$$

**b)** *Estrategia:* la misma que en **a)** sólo que ahora conocemos  $\alpha'$  y debemos calcular  $P'$

$$1,56 = \frac{P'(4\alpha')^2}{1 - \alpha'^2} = \frac{P'4 \cdot 0,67^2}{1 - 0,67^2}$$

de donde  $P' = 0,48$

RESPUESTA:

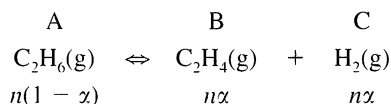
$$\text{a) } 0,36 \quad \text{b) } 0,48$$

- 5.37.** A 627 °C la  $K_p$  para la descomposición del etano en etileno e hidrógeno, según la ecuación  $\text{C}_2\text{H}_6(\text{g}) \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_4(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$  es 0,051 atm. Calcular la fracción de etano descompuesto al hacerlo pasar a dicha temperatura y presión de 0,75 atm sobre un catalizador de deshidrogenación.

**Resolución**

*Base de cálculo.*  $n$  moles iniciales de etano.

*Estrategia:* la cantidad de etano desaparecida, medida en moles, produce la misma cantidad de etileno e hidrógeno. Designemos las tres especies con los símbolos A, B y C. Expresando  $K_p$  en función de  $P_A$  y  $P_B$  y teniendo en cuenta que  $P_A + 2P_B = 0,75$  se deduce el valor de  $P_B$  y, consecuentemente, el grado de disociación (fracción descompuesta) del etano.



$$K_p = \frac{P_B P_C}{P_A} = \frac{P_B^2}{P_A} = 0,051$$

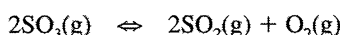
además:  $P_A + 2P_B = 0,75$  con lo que  $P_B^2/0,051 + 2P_B = 0,75$  de donde  $P_B = 0,15$  atm y el grado de disociación

$$P_B = P \frac{n\alpha}{n(1-\alpha)} \quad 0,15 = 0,75 \frac{\alpha}{1-\alpha} \quad \text{de donde } \alpha = 0,25$$

RESPUESTA:

La fracción de etano transformada es del 25 %

**5.38.** A 720 °C la constante para el equilibrio:

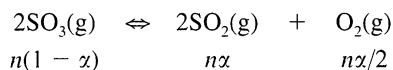


tiene el valor de 0,29 atm. En un recipiente de 5 litros se introduce una masa de trióxido de azufre y se calienta hasta 720 °C. Si la razón entre el número de moles de  $\text{SO}_3$  y  $\text{O}_2$  es 0,90, calcular: **a)** la presión total; **b)** la concentración molar de cada componente; **c)** la presión parcial de cada gas.

### Resolución

*Base de cálculo:*  $n$  moles iniciales de trióxido de azufre.

**a)** *Estrategia.* establecemos la ecuación de disociación; de la relación en moles deducimos el grado de disociación y haciendo uso de la constante calculamos la presión total



*deducción de  $\alpha$*

$$\frac{\text{moles de SO}_3}{\text{moles de O}_2} = \frac{n(1-\alpha)}{n\alpha/2} = 0,90$$

de donde  $\alpha = 0,69$  y las presiones parciales en función de la presión total

$$P_{\text{SO}_3} = P \frac{(1-\alpha)}{(1+\alpha/2)} = 0,24 P; \quad P_{\text{SO}_2} = P \frac{\alpha}{(1+\alpha/2)} = 0,51 P; \quad P_{\text{O}_2} = 0,26 P$$

con ellas

$$K_p = \frac{P^2(0,51)^2 P(0,26)}{P^2(0,24)^2} = 0,29$$

de donde  $P = 0,25$  atm

**b)** *Estrategia:* usando la EGI deducimos el número inicial de moles y con ellos las concentraciones y las presiones parciales.

El número inicial de moles

$$0,25 \cdot 5 = n(1 + 0,69/2) \cdot 0,082 \cdot 993$$

de donde  $n = 0,011$  y

$$[\text{SO}_3] = n(1-\alpha)/V = 0,011 \cdot (1-0,69)/5 = 6,82 \cdot 10^{-4}$$

$$[\text{SO}_2] = n\alpha/V = 0,011 \cdot 0,69/5 = 1,52 \cdot 10^{-3}$$

$$[\text{O}_2] = n\alpha/2V = 0,011 \cdot 0,69/2 \cdot 5 = 7,59 \cdot 10^{-4}$$

c) *Estrategia:* conocemos las fracciones molares y la presión total, por tanto es inmediato

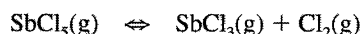
$$P_{\text{SO}_3} = (0,25 \cdot 0,24) \text{ atm} = 0,060 \text{ atm}; \quad P_{\text{SO}_2} = (0,25 \cdot 0,51) \text{ atm} = 0,128 \text{ atm};$$

$$P_{\text{O}_2} = (0,25 \cdot 0,26) \text{ atm} = 0,065 \text{ atm}$$

RESPUESTA:

**a)** 0,25 atm    **b)**  $[\text{SO}_3] = 6,82 \cdot 10^{-4}$ ,  $[\text{SO}_2] = 1,52 \cdot 10^{-3}$ ,  $[\text{O}_2] = 7,59 \cdot 10^{-4}$   
**c)**  $P_{\text{SO}_3} = 0,060$ ,  $P_{\text{SO}_2} = 0,128$ ,  $P_{\text{O}_2} = 0,065$  (en atm)

**5.39.** Se introducen en un recipiente 2 moles de pentacloruro de antimonio y se calientan a 450 K. Al cabo de un cierto tiempo en que la presión es de 1 atm se encuentra que dicho producto está disociado al 36 % de acuerdo con la ecuación



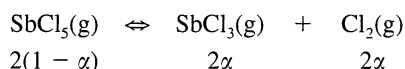
Calcular: **a)** las constantes  $K_p$  y  $K_c$ ; **b)** si el volumen se reduce a la mitad, ¿cuál será la concentración de cada una de las especies en el equilibrio?

### Resolución

*Base de cálculo:* 2 moles iniciales de  $\text{SbCl}_5$  (para ambos apartados).

**a)** *Estrategia:* del equilibrio de disociación deducimos los valores de las presiones parciales y con ellos calculamos  $K_c$  y  $K_p$ .

El equilibrio de disociación será



siendo el número total final de moles:  $n_T = 2(1 + \alpha)$  las presiones parciales de cada gas

$$P_{\text{Cl}_2} = P_{\text{SbCl}_3} = P \frac{2\alpha}{2(1 + \alpha)} = \frac{2 \cdot 0,36}{2(1 + 0,36)} = 0,265$$

$$P_{\text{SbCl}_5} = \frac{2(1 - \alpha)}{2(1 + \alpha)} = \frac{0,64}{1,36} = 0,471$$

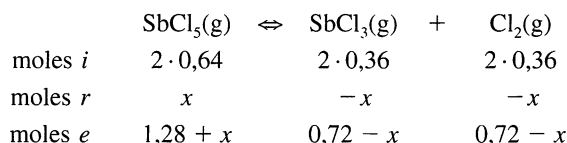
y

$$K_p = \frac{(0,265)^2}{0,471} = 0,149 \text{ (en atm)}$$

y de ella deducimos  $K_c$

$$K_p = K_c(RT)^1 \quad 0,140 = K_c(0,082 \cdot 450) \quad K_c = 4,04 \cdot 10^{-3}$$

**b)** El volumen se reduce a la mitad, luego el equilibrio se desplaza en el sentido del miembro de la ecuación con menor número de moles, en este caso retrogradándose la disociación del  $\text{SbCl}_5$



y teniendo en cuenta que  $K_c$  no cambia la aplicamos a la nueva situación. Para ello es necesario conocer el volumen inicial del recipiente

$$1V = (2 \cdot 1,36) \cdot 0,082 \cdot 450$$

$$V = 100,4$$

y ahora las concentraciones finales serán:

$$[\text{SbCl}_3] = [\text{Cl}_2] = [0,72 - x]/V$$

$$[\text{SbCl}_5] = [(1,28 + x)/V]$$

$$K_c = \frac{[0,72 - x]/50,2]^2}{[(1,28 + x)/50,2]} = 4,04 \cdot 10^{-3}$$

que conduce a  $x^2 - 1,64x + 0,26 = 0$  que conduce a la solución válida  $x = 0,18$  y las concentraciones finales serán

$$[\text{SbCl}_3] = [\text{Cl}_2] = [0,72 - x]/V = (0,72 - 0,18)/50,2 = 0,011$$

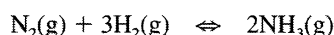
$$[\text{SbCl}_5] = [(1,28 + x)/V] = (1,28 + 0,18)/50,2 = 0,029$$

RESPUESTA:

<b>a)</b> $[\text{SbCl}_3] = [\text{Cl}_2] = 0,011$ <b>b)</b> $[\text{SbCl}_5] = 0,029$
---

## EFFECTO DE LA TEMPERATURA

**5.40.** La síntesis de amoníaco representada por la ecuación



tiene a 450 °C y presión de 300 atm una  $K_p$  de valor  $7,82 \cdot 10^{-5}$  (en atm). Calcular el valor de  $K_p$  a 600 °C sabiendo que la entalpía de reacción es  $-92,22$  kJ y no varía entre dichas temperaturas.

Datos:  $R = 8,31$  J/mol K;  $2,303 \log B = \ln B$

### Resolución

*Estrategia:* aplicamos directamente la ecuación de Van't Hoff

$$\log \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H^\circ}{2,303 \cdot 8,31} \cdot \frac{(T_2 - T_1)}{T_1 T_2}$$

sustituyendo valores nos queda

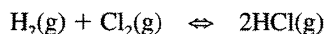
$$\log \frac{K_p}{7,82 \cdot 10^{-5}} = \frac{-92,22 \cdot 10^3}{2,303 \cdot 8,31} \cdot \frac{(873 - 723)}{873 \cdot 723} = -1,145$$

de donde se deduce:  $K_p(873 \text{ K}) = 5,60 \cdot 10^{-6}$

RESPUESTA:

$5,60 \cdot 10^{-6} \text{ (en atm)}$
---------------------------------------

**5.41.** La constante de equilibrio  $K_p$  para la ecuación de reacción:



tiene a 300 K el valor de  $3,17 \cdot 10^{16}$ , y a 600 K el de  $2,51 \cdot 10^8$ . Calcular la entalpía de dicha transformación.

### Resolución

*Estrategia:* la variación de  $K$  a dos temperaturas viene regida por la ecuación de Van't Hoff y en ella aparece el calor de reacción que se puede deducir.

Aplicamos directamente la ecuación de Van't Hoff

$$\log \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H^\circ}{2,303 \cdot 8,31} \cdot \frac{1(T_2 - T_1)}{T_1 T_2}$$

sustituyendo valores nos queda

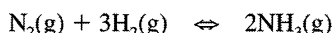
$$\log \frac{2,51 \cdot 10^8}{3,17 \cdot 10^{16}} = \frac{\Delta H^\circ}{2,303 \cdot 8,31} \cdot \frac{(600 - 300)}{T_1 T_2}$$

de donde se deduce:  $\Delta H^\circ = -9,29 \cdot 10^4 \text{ J/mol}$

RESPUESTA:

$(-9,29 \cdot 10^4 \text{ J/mol})$

**5.42.** La constante de equilibrio para la ecuación de reacción:



a 25 °C tiene el valor de  $K_p = 10^{5,79}$ . Calcular las constantes correspondientes a 200 y 400 °C, sabiendo que la entalpía de reacción vale  $-92,22 \text{ kJ}$  y no varía en el intervalo de temperaturas considerado.

### Resolución

*Estrategia:* aplicamos la ecuación de Van't Hoff a dos temperaturas

$$\log \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H^\circ}{2,303 \cdot 8,31} \cdot \frac{(T_2 - T_1)}{T_1 T_2}$$

a 200 °C (473,1 K)

$$\log K_2 = 5,79 - 4,82 \cdot 10^3 \left\{ \frac{175}{298,1 \cdot 473,1} \right\} = -0,190$$

con lo que  $K_2 = 0,646$

a 400 °C (673,1 K)

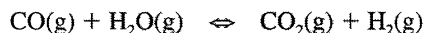
$$\log K_3 = 5,79 - 4,82 \cdot 10^3 \left\{ \frac{375}{298,1 \cdot 673,1} \right\} = -3,22$$

con lo que  $K_3 = 6,03 \cdot 10^{-4}$

RESPUESTA:

$K_p(200^\circ\text{C}) = 0,646$ ;  $K_p(400^\circ\text{C}) = 0,000603$ . Se observa como, en este caso y por tratarse de una reacción exotérmica, al elevarse la temperatura disminuye la formación de amoníaco.

**5.43.** La constante  $K_p$  correspondiente a la ecuación de reacción



tiene el valor de 10,0 a 690 K, siendo su entalpía de reacción de  $\Delta H = -42,68 \text{ kJ/mol}$ . Determinar la presión de cada uno de los gases al llegar al equilibrio si en un reactor de 10,0 litros se introducen 2 moles de CO y 3 moles de  $\text{H}_2\text{O}$  a 550 K. (La entalpía de reacción se supone invariable en el intervalo de temperaturas considerado.)

### Resolución

*Estrategia:* calculamos la constante de equilibrio mediante la ecuación de Van't Hoff y a continuación, a la vista de los datos del equilibrio, calculamos la presión total y de ella las presiones parciales.

Aplicamos directamente la ecuación de Van't Hoff

$$\log \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H^\circ}{2,303 \cdot 8,31} \cdot \frac{(T_2 - T_1)}{T_1 T_2}$$

sustituyendo valores nos queda

$$\log \frac{10,0}{K_{550}} = \frac{-42,68 \cdot 10^{-3}}{2,303 \cdot 8,31} \cdot \frac{(690 - 550)}{550 \cdot 690} = -0,821$$

de donde  $K_{550} = 66,2$

	CO(g)	+	H <sub>2</sub> O(g)	⇌	CO <sub>2</sub> (g)	+	H <sub>2</sub> (g)
<i>i</i>	2		3		—		—
<i>r</i>	-x		-x		x		x
<i>e</i>	2 - x		3 - x		x		x

el número total de moles: 5

$$66,2 = \frac{(x/V)(x/V)}{[(2-x)/V][(3-x)/V]} = \frac{x^2}{(2-x)(3-x)}$$

que conduce a la ecuación:  $65,2x^2 - 331x + 397,2 = 0$  con la solución  $x = 1,95$  la presión total se calcula por aplicación de la ley EGI

$$P_{10} = 5 \cdot 0,082 \cdot 550$$

de donde  $P = 22,6$  y

$$P_{\text{CO}_2} = P_{\text{H}_2} = P \frac{x}{5} = 22,6 \frac{1,95}{5} = 8,81$$

$$P_{\text{CO}} = 22,6 \frac{2 - 1,95}{5} = 0,226$$

$$P_{\text{H}_2\text{O}} = 22,6 \frac{3 - 1,95}{5} = 4,750$$

RESPUESTA:

$$P_{\text{CO}_2} = P_{\text{H}_2} = 8,81, P_{\text{CO}} = 0,226, P_{\text{H}_2\text{O}} = 4,750 \text{ (en atm)}$$

- 5.44.** La presión de disociación del  $\text{CaCO}_3$  a 1.073 K es 138 mmHg. Calcular la temperatura a la que la presión de disociación tendrá el valor de 320 mmHg, sabiendo que la entalpía de reacción vale 202,3 kJ.

### Resolución

*Estrategia:* en el caso de este equilibrio heterogéneo  $\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$  los valores de las constantes coinciden con los de las presiones de disociación (presión del  $\text{CO}_2$  ya que las otras dos especies son sólidas) por lo que aplicaremos la ecuación de Van't Hoff

$$\log \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta H^\circ}{2,303 \cdot 8,31} \cdot \frac{(T_2 - T_1)}{T_1 T_2}; \quad \log \frac{320}{137} = \frac{202,3 \cdot 10^3}{2,303 \cdot 8,31} \cdot \frac{(T_2 - 1.073)}{1.073 T_2}$$

de donde se deduce  $T_2 = 1.114 \text{ K (841 }^\circ\text{C)}$

RESPUESTA:

$$1.114 \text{ K (841 }^\circ\text{C)}$$



# PROBLEMAS PROPUESTOS

## EQUILIBRIOS Y CONSTANTES

- 5.1.** La constante de equilibrio para la ecuación de reacción  $\text{C(s)} + \text{O}_2\text{(g)} \rightleftharpoons \text{CO}_2\text{(g)}$  tiene el valor A, y la de  $2\text{CO}_2\text{(g)} \rightleftharpoons 2\text{CO(g)} + \text{O}_2\text{(g)}$  el valor B. Calcular la constante de equilibrio para la ecuación de reacción  $\text{C(s)} + 1/2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CO(g)}$ , en función de A y B.

RESPUESTA:  **$AB^{1/2}$**

- 5.2.** Para el equilibrio  $2\text{HgO(s)} \rightleftharpoons 2\text{Hg(g)} + \text{O}_2\text{(g)}$  a  $400^\circ\text{C}$  su  $K_p$  tiene el valor de 0,0196 (en atm). Si se calienta HgO a dicha temperatura en un recipiente cerrado, ¿cuál será la presión total del recipiente?

RESPUESTA: **0,51 atm**

## CONCENTRACIÓN

- 5.3.** ¿Cuántos moles de hidrógeno deben añadirse a 1 mol de amoníaco para que su disociación en nitrógeno e hidrógeno a determinada temperatura pase del 80 % al 60 %?

RESPUESTA: **1,19 moles de hidrógeno.**

- 5.4.** Al calentar el aire a 2.675 K se unen el oxígeno y el nitrógeno para dar monóxido de nitrógeno según la ecuación de reacción:  $\text{N}_2\text{(g)} + \text{O}_2\text{(g)} \rightleftharpoons 2\text{NO(g)}$ . Si a dicha temperatura se forma un 2,2 % en volumen de NO, calcular la constante de la ecuación anterior.

RESPUESTA:  **$K_c = 3,25 \cdot 10^{-3}$**

- 5.5.** La constante de equilibrio para la formación de acetato de metilo,  $\text{CH}_3\text{—COO—CH}_3$ , es igual a 6,5. Hallar la cantidad de acetato de metilo que podrá formarse al reaccionar 100 g de ácido acético con 100 g de alcohol metílico.

RESPUESTA: **1,47 moles de éster**

- 5.6.** Un recipiente de 1,00 litros se llena con una mezcla en volúmenes iguales de oxígeno y dióxido de nitrógeno a  $20^\circ\text{C}$  y 750 mmHg. Se calienta a  $420^\circ\text{C}$  y una vez alcanzado el equilibrio se encuentran 0,026 moles de oxígeno. Calcular la constante de equilibrio para el proceso:  $\text{NO(g)} + 1/2\text{O}_2\text{(g)} \rightleftharpoons \text{NO}_2\text{(g)}$  y la presión total de la mezcla.

RESPUESTA:  **$K = 5,36$ ;  $P = 2,36$  atm**

- 5.7.** Al introducir en un reactor, a una temperatura dada, 1 mol de hidrógeno y 3 moles de yodo se produce un cierto número de moles de HI(g). Si se introducen 2 moles más de hidrógeno la cantidad de HI formada es el doble. Determinése: **a)** la constante de equilibrio de la ecuación  $\text{I}_2\text{(g)} + \text{H}_2\text{(g)} \rightleftharpoons 2\text{HI(g)}$  a dicha temperatura; **b)** la composición de cada equilibrio.

RESPUESTA:  **$K = 4,0$ ;**

**a)  $[\text{H}_2] = 1/4$ ,  $[\text{I}_2] = 9/4$ ,  $[\text{HI}] = 3/2$**

**b)  $[\text{H}_2] = 3/2$ ,  $[\text{I}_2] = 3/2$ ,  $[\text{HI}] = 3$**

- 5.8.** Un recipiente de 1,00 litros se llena con una mezcla en volúmenes iguales de oxígeno y dióxido de nitrógeno a  $20^\circ\text{C}$  y 750 mmHg. Se calienta a  $420^\circ\text{C}$  y una vez alcanzado el equilibrio se encuentran 0,026 moles de oxígeno. Calcular la constante  $K_c$  para la ecuación de reacción:  $\text{NO(g)} + 1/2\text{O}_2\text{(g)} \rightleftharpoons \text{NO}_2\text{(g)}$  y la presión total de la mezcla.

RESPUESTA:  **$K_c = 5,36$ ;  $P = 2,64$  atm**

- 5.9.** Al introducir en una vasija a temperatura constante un mol de hidrógeno y tres moles de yodo se produce cierto número de moles de yoduro de hidrógeno. Si se introducen dos moles más de hidrógeno la cantidad de yoduro de hidrógeno formada es el doble. Determínese la constante  $K_c$  de equilibrio para la ecuación de reacción:  $I_2(g) + H_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$  a dicha temperatura y la composición del equilibrio. Si la vasija tiene un litro de capacidad y la temperatura es de 25 °C, ¿qué presión existirá al final?
- RESPUESTA:  $K_c = 4$ ;  $[H_2] = 0,25$ ;  $[I_2] = 2,25$ ;  $[HI] = 1,5$ ;  $[H_2] = 1,5$ ;  $[I_2] = 1,5$ ;  $[HI] = 3,0$ ;  
 $P = 146,6 \text{ atm}$
- 5.10.** Se ha encontrado que cuando la reacción entre el dióxido de nitrógeno y el agua representada por:  $3NO_2(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons 2HNO_3(g) + NO(g)$  llega al equilibrio a 300 °C contiene en moles: 0,6 de  $NO_2$ , 0,4 de  $H_2O$ , 0,6 de  $HNO_3$  y 0,8 de  $NO$ . Calcular cuántos moles de  $NO$  deben añadirse a la mezcla en equilibrio para que la cantidad final de  $NO_2$  sea de 0,9 moles, estando el sistema encerrado en un recipiente de 1 litro.
- RESPUESTA: **6,86 mol**
- 5.11.** La constante  $K_c$  para la ecuación de reacción:  $CO(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons COCl_2(g)$  a una temperatura dada es 13. Calcular las concentraciones al llegar al equilibrio de cada especie interviniente si en un reactor de 6,5 litros se introducen 1 mol de  $CO$  y 1 mol de  $Cl_2$ . Calcular asimismo el rendimiento (medido como la relación entre el número de moles de  $COCl_2$  formados y el número inicial de moles de  $Cl_2$ ) máximo que se puede esperar del proceso.
- RESPUESTA:  $[CO] = [Cl_2] = 0,0769$ ,  $[COCl_2] = 0,0769$ ;  $R = 50 \%$
- 5.12.** En un reactor de 2,00 litros inicialmente vacío se introducen 0,5 mol de hidrógeno carbonato de sodio calentándose hasta una temperatura de 120 °C hasta que se alcanza el equilibrio. Determinar: **a)** los moles finales de  $CO_2$ ; **b)** los moles de  $NaHCO_3$  que quedan en estado sólido en el reactor. Se sabe que la  $K_p$  para el proceso representado por:  $2NaHCO_3(s) \rightleftharpoons 2Na_2CO_3(s) + CO_2(g) + H_2O(g)$  es 1,28.
- RESPUESTA: **a) 0,0702**  
**b) 0,36**
- 5.13.** A 400 °C la constante  $K_c$  del equilibrio  $2HI(g) \rightleftharpoons H_2(g) + I_2(g)$  vale  $1,69 \cdot 10^{-2}$ . ¿Qué cantidades de hidrógeno y yodo habrán de mezclarse para que al final de la reacción el 50 % del yodo quede presente?
- RESPUESTA: **Debemos poner 1 mol de yodo por cada 0,53 moles de hidrógeno**

## INFLUENCIA DE PRESIÓN Y VOLUMEN

- 5.14.** A 257 °C y 1 atm de presión el  $PCl_5$  está disociado en un 80 % según la ecuación:  $PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$ . Calcular la constante  $K_p$  de la anterior ecuación de reacción y la densidad de la mezcla en g/l, a dicha temperatura.
- RESPUESTA: **1,76; 2,66 g/l**
- 5.15.** Se calientan exactamente 1 mol de hidrógeno y 1 mol de yodo en un reactor de 30,0 litros hasta 448 °C, siendo el valor de  $K_c$  a dicha temperatura 50. Se pide: **a)** ¿cuántos moles de yodo molecular quedan sin reaccionar al establecerse el equilibrio?; **b)** ¿cuál es la presión del reactor?; **c)** ¿cuál es la presión parcial del yodo y del HI en la mezcla en equilibrio? Los datos se refieren a la ecuación:  $I_2(g) + H_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$ .
- RESPUESTA: **a) 0,22**  
**b) 3,94 atm**  
**c) 0,433 atm para el  $I_2$  y 3,07 atm para el HI**
- 5.16.** La constante  $K_p$  para la ecuación de reacción:  $CO(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO_2(g) + H_2(g)$  a 530 °C es igual a 5. Calcular la masa de cada componente en el equilibrio cuando se calienta a dicha temperatura una mezcla constituida inicialmente por: 1 mol de  $CO$ , 1 mol de  $H_2O$ , y 2 moles de  $CO_2$ , a una presión total de 3 atm.
- RESPUESTA: **14 g de  $CO$ , 8,00 g de  $H_2O$ , 110 g de  $CO_2$ , 1 g de hidrógeno**

- 5.17.** En el proceso de obtención del amoníaco, representado por la ecuación  $1/2\text{N}_2(\text{g}) + 3/2\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{NH}_3(\text{g})$  el valor de  $K_p$  es  $0,0266 \text{ atm}^{-1}$  a  $327^\circ\text{C}$  y  $0,00869 \text{ atm}^{-1}$  a  $427^\circ\text{C}$ . Calcular el vapor de  $K_c$  a ambas temperaturas.

RESPUESTA: **1,31 y 0,378**

- 5.18.** Nitrógeno e hidrógeno reaccionan para formar amoníaco a la temperatura de  $723,2 \text{ K}$  en un recipiente de  $2,5$  litros. En el equilibrio la presión parcial del nitrógeno es  $2,44 \text{ atm}$  y la del hidrógeno  $7,35 \text{ atm}$ . Calcular las constantes  $K_p$  y  $K_c$  para la ecuación:  $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g})$  si la presión de la mezcla de gases en el equilibrio es de  $10 \text{ atm}$ .

RESPUESTA:  **$K_p = 4,44 \cdot 10^{-5}$ ;  $K_c = 0,16$**

- 5.19.** Una mezcla de nitrógeno e hidrógeno en la relación molar  $1:3$  se calienta a  $400^\circ\text{C}$  y se comprime a  $50 \text{ atm}$ . En la mezcla gaseosa en equilibrio hay un  $20\%$  en volumen de amoníaco. Calcular la constante  $K_p$  para la ecuación:  $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g})$ .

RESPUESTA:  **$3,7 \cdot 10^{-4}$**

- 5.20.** La constante de equilibrio para la ecuación de reacción:  $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$  vale  $0,1$  a  $690 \text{ K}$ . ¿Cuál es la presión de equilibrio de cada reaccionante y producto en una mezcla de  $0,5 \text{ mol}$  de  $\text{CO}_2$  y  $0,5 \text{ mol}$  de  $\text{H}_2$  en un reactor de  $5,0$  litros a  $690 \text{ K}$ ?

RESPUESTA:  **$P_{\text{CO}_2} = P_{\text{H}_2} = 4,29 \text{ atm}$ ;  $P_{\text{CO}} = P_{\text{H}_2\text{O}} = 1,36 \text{ atm}$**

- 5.21.** Dado el equilibrio  $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g})$ , se observa que a  $1.000 \text{ K}$  y  $20,0 \text{ atm}$  la mezcla en equilibrio contiene un  $1,1\%$  en volumen de amoníaco. Calcular la constante  $K_p$  si se parte de una mezcla de nitrógeno e hidrógeno en proporciones estequiométricas.

RESPUESTA:  **$K_p = 2,99 \cdot 10^{-6}$**

- 5.22.** Sea el equilibrio:  $\text{H}_2(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{CO}(\text{g})$  cuya constante vale  $4,4$  a  $2.000 \text{ K}$ . A esta temperatura se introduce una muestra de los cuatro gases a las presiones parciales de  $1,00 \text{ atm}$  para el  $\text{H}_2$ ,  $1,00 \text{ atm}$  para el  $\text{CO}_2$ ,  $2,00 \text{ atm}$  para el  $\text{H}_2\text{O}$  y  $2,00 \text{ atm}$  para el  $\text{CO}$ . Calcular la presión parcial de cada gas en el equilibrio.

RESPUESTA:  **$0,97 \text{ atm}$  para el hidrógeno y dióxido de carbono; y  $2,03 \text{ atm}$  para vapor de agua y monóxido de carbono**

- 5.23.** La reducción del óxido de hierro (II),  $\text{FeO}$ , a  $1.000^\circ\text{C}$  se realiza según la ecuación  $\text{FeO}(\text{s}) + \text{CO}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$  estableciéndose un equilibrio entre las especies presentes. A esta temperatura se determina que la presión del  $\text{CO}$  es  $114 \text{ mmHg}$ , siendo la presión total  $160 \text{ mmHg}$ . En estas condiciones, calcular la constante de equilibrio.

RESPUESTA:  **$K_p = 0,403$**

- 5.24.** Se encuentra que para la ecuación de reacción:  $\text{CO}(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{COCl}_2(\text{g})$  se alcanza el equilibrio cuando las concentraciones de reaccionantes y productos son:  $[\text{CO}] = 2,00$ ,  $[\text{Cl}_2] = 2,00$ ,  $[\text{COCl}_2] = 20,0$ . Calcular la nueva composición del equilibrio cuando al sistema inicial: **a)** se añade  $1 \text{ mol/l}$  de  $\text{Cl}_2$ ; **b)** su volumen se hace doble del inicial; **c)** su volumen se hace la mitad del inicial.

RESPUESTA: **a)  $[\text{CO}] = 1,58$ ,  $[\text{Cl}_2] = 2,58$ ,  $[\text{COCl}_2] = 20,42$**

**b)  $[\text{CO}] = [\text{Cl}_2] = 1,39$ ,  $[\text{COCl}_2] = 9,61$**

**c)  $[\text{CO}] = [\text{Cl}_2] = 2,87$ ,  $[\text{COCl}_2] = 41,13$**

- 5.25.** En un recipiente se introduce a  $182^\circ\text{C}$  pentacloruro de antimonio,  $\text{SbCl}_5$ , el cual se descompone en tricloruro de antimonio,  $\text{SbCl}_3$ , y cloro,  $\text{Cl}_2$ . Al cabo de cierto tiempo la mezcla llega al equilibrio siendo la presión total de  $7,46 \text{ atm}$  y el porcentaje en volumen de cloro del  $10,0\%$ . Calcular: **a)** las presiones parciales de

cada gas en el equilibrio; **b)** el valor de  $K_p$  y  $K_c$ ; **c)** el porcentaje en volumen de cloro si la mezcla se expande hasta 2,00 atm, manteniéndose la temperatura constante.

RESPUESTA: **a)**  $P_{\text{Cl}_2} = P_{\text{SbCl}_3} = 0,746$ ,  $P_{\text{SbCl}_5} = 5,97$  (en atm)

**b)**  $K_p = 0,093$  (en atm),  $K_c = 2,5 \cdot 10^{-3}$

**c)** 17,4 %

## DISOCIACIÓN

- 5.26.** A 27 °C y 1,5 atm la  $K_p$  para la ecuación de reacción:  $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})$  vale 0,17. Determinar: **a)** la composición de la mezcla en volumen; **b)** el porcentaje de disociación a presión de 1 atm y la misma temperatura; **c)** el grado de disociación en una muestra de 80,0 g del reaccionante introducido en un recipiente de 25,0 litros a la misma temperatura.

RESPUESTA: **a)** 28 % de  $\text{NO}_2$

**b)** 0,20

**c)** 0,20

- 5.27.** A 35 °C la  $K_p$  para la ecuación de disociación:  $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})$  es 0,32 atm. Calcular las presiones a las cuales el  $\text{N}_2\text{O}_4$  está disociado a dicha temperatura, en un 25 % y en un 50 %.

RESPUESTA: 1,2 atm; 0,24 atm

- 5.28.** Calcular la constante  $K_p$  para el equilibrio de disociación:  $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})$  sabiendo que a una presión total de 2 atm el  $\text{N}_2\text{O}_4$  está disociado en un 35 %.

RESPUESTA: 1,12

- 5.29.** Calcular el grado de disociación del pentacloruro de fósforo,  $\text{PCl}_5$ , a 727 °C y 0,1 atm de presión, sabiendo que el volumen que ocupan 20,85 g del mismo es de 85,034 litros.

RESPUESTA: 3,7 %

- 5.30.** La disociación del dióxido de nitrógeno en monóxido de nitrógeno y oxígeno tiene lugar en un reactor a 327 °C. Las concentraciones molares de los tres gases en equilibrio, en mol/l, son: 0,0146 para el dióxido de nitrógeno, 0,00382 para el monóxido de nitrógeno y 0,00191 para el oxígeno. Hallar las constantes  $K_p$  y  $K_c$  para la ecuación:  $2\text{NO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$  a 327 °C.

RESPUESTA:  $K_c = 1,31 \cdot 10^{-4}$ ;  $K_p = 6,43 \cdot 10^{-3}$

- 5.31.** A presión de 1,0 atm y 40 °C el  $\text{N}_2\text{O}_4$  contiene un 60 % en volumen de  $\text{NO}_2$ . Calcular el porcentaje de disociación del  $\text{N}_2\text{O}_4$  y la  $K_p$  para la ecuación  $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$ . Deducir el porcentaje de disociación a la misma temperatura pero bajo una presión de 5,0 atm.

RESPUESTA: 42,8 %; 20,8 %

- 5.32.** Al calentar una muestra de 1,601 g de  $\text{SO}_3$  en un recipiente de 2,00 l a 1.100 K se disocia de acuerdo con la ecuación:  $2\text{SO}_3(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$ . La presión total en el equilibrio es 948 mmHg. Calcular: **a)** el grado de disociación del  $\text{SO}_3$  en las condiciones dadas; **b)** el valor de  $K_c$  y  $K_p$ . Datos:  $M(\text{SO}_3) = 80,0$ .

RESPUESTA: **a)** 0,76

**b)**  $K_p = 3,45$ ;  $K_c = 3,82 \cdot 10^{-2}$

- 5.33.** A una presión total de 742,5 mmHg y 494 °C el dióxido de nitrógeno está disociado un 56,5 %. Calcular las constantes  $K_c$  y  $K_p$  (en atm) para la ecuación de reacción:  $2\text{NO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$ .

RESPUESTA:  $K_c = 0,00577$ ;  $K_p = 0,363$

## TEMPERATURA

- 5.34.** La variación de entalpía a 900 °C para la reacción de deshidrogenación catalítica del etano es 34 kcal/mol y la constante  $K_p$  para el proceso,  $\text{C}_2\text{H}_6(\text{g}) \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_4(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$  a la misma temperatura vale 0,0502 atm. Calcular: **a)** el porcentaje de hidrógeno presente en el equilibrio al pasar etano puro por un catalizador adecuado a 900 °C y 1 atm de presión; **b)** el valor de  $K_p$  a 1.000 °C.

RESPUESTA: **a)** 21,9%  
**b)**  $K_p = 0,398$

- 5.35.** A 673 K la constante  $K_p$  para la ecuación de reacción:  $\text{I}_2(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{ICl}(\text{g})$  tiene el valor de  $4,6 \cdot 10^2$ . Calcular cuánto vale dicha constante a la temperatura de 350 K, sabiendo que la variación de entalpía estándar de reacción,  $\Delta H^\circ$ , vale -26,9 kJ.

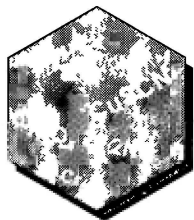
RESPUESTA: **3,88 · 10<sup>4</sup>**

- 5.36.** La constante  $K_p$  para el proceso representado por la ecuación:  $\text{H}_2(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{HCl}(\text{g})$  vale 1.08 a 298 K y  $1,60 \cdot 10^{-5}$  a 350 K. Calcular la entalpía de reacción.

RESPUESTA: **185 kJ**

- 5.37.** La reacción representada por  $\text{BeSO}_4(\text{s}) \rightleftharpoons \text{BeO}(\text{s}) + \text{SO}_3(\text{g})$  tiene a 400 K una  $K_p = 3,87 \cdot 10^{-16}$  y a 600 K  $K_p = 1,67 \cdot 10^{-8}$ . Estimar la entalpía de reacción.

RESPUESTA: **175 kJ**

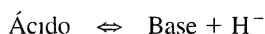


# ÁCIDO BASE

## 6.1. ÁCIDOS Y BASES

Según la teoría de Brønsted-Lowry un ácido es una especie química que cede protones, y una base una especie química que acepta protones.

Pero cuando un ácido cede un protón queda convertido en una especie que puede captar protones, es decir, una base. Esta relación se puede representar en la forma:



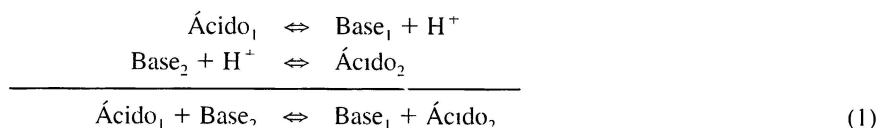
definiendo un *par ácido base*.

Así, son ejemplos de ácidos el clorhídrico, HCl, y el ión amonio,  $\text{NH}_4^+$



## 6.2. REACCIONES ÁCIDO-BASE

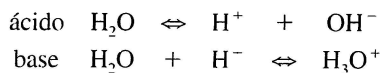
Los protones no pueden existir prácticamente al estado libre. Así, para que un ácido pueda ceder protones se precisa la presencia de una base que los acepte. Si el Ácido<sub>1</sub> reacciona con la Base<sub>2</sub>, se tendrá la reacción entre los dos sistemas ácido-base



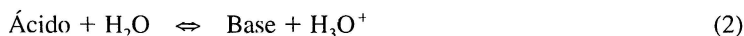
que, en general, llegarán finalmente al equilibrio en base a un intercambio de protones.

## 6.3. FUERZA DE LOS ÁCIDOS Y LAS BASES EN DISOLUCIÓN ACUOSA. pH

El distinto desplazamiento de la reacción (1) nos da la fuerza del Ácido<sub>1</sub> con relación a la Base<sub>2</sub>. Si tomamos como base el agua y tenemos en cuenta que ... misma puede desempeñar ambos papeles



la reacción de un ácido en agua sería



y la de una base



la constante de (2) es

$$K'_a = \frac{[\text{Base}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{Ácido}][\text{H}_2\text{O}]}$$

y teniendo en cuenta que  $[\text{H}_2\text{O}]$  es prácticamente constante

$$K_a = \frac{[\text{Base}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{Ácido}]} \quad (4)$$

que es la constante ácida  $K_a$ .

De (3) se obtiene la constante básica  $K_b$

$$K_b = \frac{[\text{Ácido}][\text{OH}^-]}{[\text{Base}]} \quad (5)$$

$K_a$  y  $K_b$  no son independientes sino que están relacionadas en la forma

$$K_a K_b = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = K_w = 10^{-14}$$

En relación con el cálculo de la acidez o basicidad de una disolución acuosa se utiliza el concepto de pH que es: «El logaritmo decimal con signo negativo de la concentración de iones  $\text{H}_3\text{O}^+$ ». Asimismo para la concentración de hidroxilos se usa el pOH

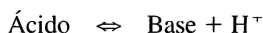
$$\begin{aligned} \text{pH} &= -\log [\text{H}_3\text{O}^+] \\ \text{pOH} &= -\log [\text{OH}^-] \end{aligned}$$

entre ambas existe la relación:  $\text{pH} + \text{pOH} = 14$ , deducida de que  $[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$

También se usa en relación con las constantes la notación:  $\text{p}K_a = -\log K_a$  y  $\text{p}K_b = -\log K_b$

## NOTACIÓN SIMPLIFICADA

En adelante y para facilitar la escritura usaremos  $[\text{H}^+]$  por  $[\text{H}_3\text{O}^+]$ . Con esta simplificación la ecuación (2) la escribiremos en la forma



y la de su constante (4)

$$K_a = \frac{[\text{Base}][\text{H}^+]}{[\text{Ácido}]} \quad (6)$$

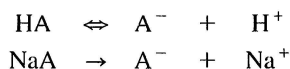
## 6.4. EXTENSIÓN DE LAS REACCIONES ÁCIDO-BASE

Si se ponen en contacto dos pares ácido-base se llega finalmente a una situación de equilibrio representado por (1). La nueva constante está relacionada con las constantes de los dos pares de forma que  $K = K_{a1}/K_{a2}$  y ella permite el cálculo de las concentraciones de las especies en dicha situación de equilibrio.

## 6.5. CÁLCULOS DEL pH DE UNA DISOLUCIÓN

### FÓRMULA GENERAL PARA UN SISTEMA ÁCIDO-BASE

Sea un ácido, HA, puesto en disolución junto con su sal sódica, NaA. Sea  $C_a$  la concentración del ácido puesto y  $C_b$  la concentración de su base conjugada,  $\text{A}^-$ .



En la disolución existen el ácido, HA, su base conjugada,  $A^-$ , protones,  $H^+$ , e iones oxidrilo,  $OH^-$ . Entre ellos se verifican las relaciones

- 1.<sup>a</sup>  $[Na^+] = C_b$
- 2.<sup>a</sup> Balance de cargas:  $[Na^+] + [H^+] = [A^-] + [OH^-]$
- 3.<sup>a</sup> Balance de concentraciones:  $[A^-] + [HA] = C_a + C_b$
- 4.<sup>a</sup>  $K_a = \frac{[A^-][H^+]}{[HA]}$

si despejamos  $[H^+]$  en 4.<sup>a</sup>

$$[H^+] = K_a \frac{[HA]}{[A^-]}$$

despejamos  $[A^-]$  en 2.<sup>a</sup>

$$[A^-] = C_b + [H^+] - [OH^-] \quad (7)$$

despejamos  $[HA]$  en 3.<sup>a</sup>

$$[HA] = C_a + C_b - [A^-] \quad (8)$$

de (7) y (8) obtenemos

$$[HA] = C_a - [H^+] + [OH^-] \quad (9)$$

y sustituyendo en 4.<sup>a</sup>

$$[H^+] = K_a \frac{C_a - [H^+] + [OH^-]}{C_b + [H^+] - [OH^-]} \quad (10)$$

*fórmula de aplicación general a cualquier especie ácida o básica.*

## FÓRMULA PARA UN PAR ÁCIDO-BASE

Sea calcular el pH de una disolución formada por un ácido débil,  $C_a$ , y su sal,  $C_b$ , siendo ambas concentraciones elevadas (aproximadamente 0,1 M o mayores).

Despreciando las concentraciones de  $[H^+]$  y  $[OH^-]$  frente a  $C_a$  y  $C_b$  obtenemos

$$[H^+] = K_a \frac{C_a}{C_b} \quad \text{y} \quad \text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{C_b}{C_a} \quad (11)$$

*que se aplica a las disoluciones reguladoras.*

## FÓRMULA PARA DOS PARES ÁCIDO-BASE

Al mezclarse dos sistemas ácido-base ( $\text{Ácido}_1 - \text{Base}_1$  y  $\text{Ácido}_2 - \text{Base}_2$ ) se produce la reacción (1)



hasta que se llega al equilibrio.

Aplicamos la fórmula anterior (11) a cada uno de los pares ácido-base

$$\text{pH}_1 = \text{p}K_{a1} + \log \frac{C_{b1}}{C_{a1}}$$

$$\text{pH}_2 = \text{p}K_{a2} + \log \frac{C_{b2}}{C_{a2}}$$

el pH de dicho equilibrio será único por tanto:  $\text{pH} = \text{pH}_1 = \text{pH}_2$  y

$$2 \text{pH} = \text{p}K_1 + \text{p}K_2 + \log \frac{C_{b1}C_{b2}}{C_{a1}C_{a2}}$$



de donde

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{pK}_1 + \frac{1}{2} \text{pK}_2 + \frac{1}{2} \log \frac{C_{b1} C_{b2}}{C_{a1} C_{a2}} \quad (12)$$

En el punto de equivalencia de la valoración de ácido por la base se verifica

$$[C_{a1}] = [C_{b2}] \quad \text{y consecuentemente} \quad [C_{b1}] = [C_{a2}]$$

con lo que (12) se transforma en

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{pK}_{a1} + \frac{1}{2} \text{pK}_{a2} \quad (13)$$

## 6. CASOS PARTICULARES DE CÁLCULO DEL pH

### ÁCIDO FUERTE (COMPLETAMENTE DISOCIADO)

Utilizando la expresión (9) y teniendo en cuenta que  $[\text{OH}^-]$  es despreciable frente a  $[\text{H}^+]$  y a  $C_a$ , y que  $[\text{HA}]$  es nula, nos queda:  $0 = C_a - [\text{H}^+]$ . De ella se deduce que

$$[\text{H}^+] = C_a \quad \text{y} \quad \text{pH} = -\log C_a \quad (14)$$

Si el ácido es dibásico, por ejemplo, el  $\text{H}_2\text{SO}_4$  considerado como tal,

$$[\text{H}^+] = 2C_a \quad \text{y} \quad \text{pH} = -\log 2C_a$$

### ÁCIDO DÉBIL (PARCIALMENTE DISOCIADO)

De la expresión general (10) teniendo en cuenta que  $C_b$  es nula y que asimismo  $[\text{OH}^-]$  es despreciable frente a  $[\text{H}^+]$ ,

$$[\text{H}^+] = K_a \frac{[\text{Ácido}]}{[\text{Base}]} = K_a \frac{C_a - [\text{H}^+]}{[\text{H}^+]} \quad (15)$$

y para disoluciones medianamente concentradas  $C_a \gg [\text{H}^+]$ , con lo que

$$[\text{H}^+]^2 = K_a C_a \quad \text{y de ella} \quad \text{pH} = \frac{1}{2} \text{pK}_a - \frac{1}{2} \log C_a \quad (16)$$

si la anterior suposición no se puede hacer, el pH se debe calcular usando

$$[\text{H}^+]^2 = K_a (C_a - [\text{H}^+]) \quad (17)$$

En los ácidos débiles polipróticos, por ejemplo,  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , el cálculo del pH se puede realizar teniendo en cuenta sólo la primera ionización.

### ÁCIDOS MUY DÉBILES

Si la concentración de protones suministrada por el ácido es del orden de la que existe en el agua es preciso aplicar la relación (10) completa, sustituyendo  $[\text{OH}^-] = K_w/[\text{H}^+]$ .

### BASE FUERTE (TOTALMENTE IONIZADA)

Utilizando la expresión (7) y teniendo en cuenta que en este caso  $[\text{H}^+]$  es despreciable frente a  $[\text{OH}^-]$  y a  $C_b$ , y que  $[\text{A}^-]$  es nula, nos queda:  $0 = C_b - [\text{OH}^-]$ . De ella se deduce que

$$[\text{OH}^-] = C_b \quad \text{y como} \quad [\text{H}^+] = K_w/[\text{OH}^-] \quad (18)$$

$$\text{pH} = 14 + \log C_b$$

Para las bases polibásicas, por ejemplo  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , se debe tener en cuenta que  $[\text{OH}^-] = 2C_b$

### BASE DÉBIL (PARCIALMENTE IONIZADA)

De la expresión general (10) teniendo en cuenta que  $C_a$  es nula y que asimismo  $[H^+]$ , es despreciable frente a  $[OH^-]$

$$[H^+] = K_a \frac{[OH^-]}{C_b - [OH^-]}$$

y operando

$$[H^+]^2 = K_a \frac{K_w}{C_b - [OH^-]} = \frac{K_a K_w}{C_b - K_w/[H^+]} \quad (19)$$

y para disoluciones medianamente concentradas  $C_b \gg [OH^-]$ , con lo que

$$[H^+]^2 = K_a K_w / C_b$$

y de ella

$$pH = 7,00 + \frac{1}{2} pK_a + \frac{1}{2} \log C_b \quad (20)$$

### BASES MUY DÉBILES

Si la concentración de protones suministrada por el ácido es del orden de la que existe en el agua es preciso aplicar la relación (10) completa, sustituyendo  $[OH^-] = K_w/[H^+]$ .

### SALES SOLUBLES

Para las sales solubles en disolución acuosa podemos considerar los siguientes casos:

#### A. Sales neutras

1. Sales de ácido fuerte y base fuerte, casos de NaCl, KCl, KNO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Tanto el catión como el anión que quedan en disolución tienen propiedades neutras; en consecuencia las disoluciones resultantes también son neutras (pH = 7,00).
2. Sales de ácido fuerte y base débil, NH<sub>4</sub>Cl, NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>. Al disociarse producen, en este caso, el catión amonio (ácido) y el anión correspondiente, cloruro o nitrato (especies neutras); en consecuencia la disolución resultante será ácida aplicándose la relación (16).
3. Sales de ácido débil y base fuerte, NaAc, NaCN, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Al disociarse se forman, en este caso, el catión sodio (neutro) y los aniones acetato, Ac<sup>-</sup>, cianuro, CN<sup>-</sup>, carbonato, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, y fosfato, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> (especies básicas), por lo que la disolución resultará básica y se aplicará para el cálculo del pH la relación (20).
4. Sales de ácido débil y base débil, NH<sub>4</sub>Ac, NH<sub>4</sub>CN, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Al disociarse se producen un catión ácido y un anión básico. La disolución resultante es la de dos sistemas ácido base, y en consecuencia el pH resultante vendrá dado por (13).

## 6.7. CONCEPTO DE HIDRÓLISIS

En los casos de sales de los tipos 2, 3 y 4 es de uso frecuente el concepto de hidrólisis. De acuerdo con el mismo, el carácter ácido o básico de las disoluciones resultantes de disolver en agua dichas sales, se debe a la reacción de las especies en disolución con el agua conduciendo a que la misma resulte ácida o básica según los casos.

- a) Sales de ácido fuerte y base débil, NH<sub>4</sub>Cl, NH<sub>4</sub>Ac, NH<sub>4</sub>CN. Los iones NH<sub>4</sub><sup>+</sup> reaccionan con el agua liberando iones H<sup>+</sup> por lo que resulta una disolución ácida:



y su constante:

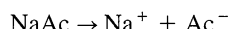
$$K_h = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}][\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+]} = \frac{K_w}{K_b}$$

siendo  $K_b$  la constante del hidróxido de amonio,  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Conociendo la constante se puede calcular la concentración de protones y el pH aplicando la relación

$$\text{pH} = 7 - \frac{1}{2} \text{p}K_b - \frac{1}{2} \log C$$

que es la (16) teniendo en cuenta que  $K_a = K_w/K_b$ .

- b)** Sales de ácido débil y base fuerte,  $\text{NaAc}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ . En el caso de que sean monobásicas, caso del  $\text{NaAc}$ , los iones  $\text{Ac}^-$  reaccionan con el agua liberando iones  $\text{OH}^-$ ; de aquí que las disoluciones de dichas sales resulten básicas:



y su constante:

$$K_h = \frac{[\text{HAc}][\text{OH}^-]}{[\text{Ac}^-]} = \frac{K_w}{K_a}$$

siendo  $K_a$  la constante del ácido acético,  $\text{HAc}$ . Haciendo uso de esta constante se calcula la concentración de oxidrilos y de ella el pH por medio de la relación

$$\text{pH} = 7 - \frac{1}{2} \text{p}K_b - \frac{1}{2} \log C$$

que es la (13) teniendo en cuenta que  $K_a = K_w/K_b$ .

Para los casos de sales de ácidos di y tribásicos el pH se calcula teniendo en cuenta sólo la primera ecuación de hidrólisis.

- c)** Sales de ácido débil y base débil,  $\text{NH}_4\text{Ac}$ ,  $\text{NH}_4\text{CN}$ . En el caso de, por ejemplo, el  $\text{NH}_4\text{Ac}$ , tanto los iones amonio como los iones acetato reaccionan con el agua. El pH de la disolución dependerá de la fuerza de las respectivas constantes de hidrólisis:



y la reacción global será



y su constante

$$K_h = \frac{[\text{HAc}][\text{NH}_4\text{OH}]}{[\text{Ac}^-][\text{NH}_4^+]} = \frac{K_w}{K_a K_b}$$

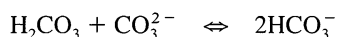
de la que se deduce la relación

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{p}K_a - \frac{1}{2} \text{p}K_b$$

con lo que se ve que el pH es, en este caso, independiente de la concentración de sal,  $C$ .

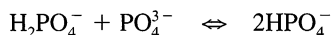
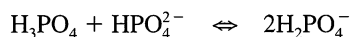
### B. Sales ácidas

1. Sales de un ácido dibásico,  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{NaHS}$ . El pH se obtiene teniendo en cuenta que las mismas tienen la composición del punto de equivalencia en la neutralización del ácido dibásico con la base dibásica correspondiente. Así para el  $\text{NaHCO}_3$



por ello el pH será el correspondiente a dicho punto de equivalencia, o sea de acuerdo con (13)  $\text{pH} = 1/2(\text{p}K_1 + \text{p}K_2)$ .

2. Sales de un ácido tribásico,  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ . El pH se obtiene de la misma forma que anteriormente teniendo en cuenta que las reacciones son



así que el pH será en el primer caso  $\text{pH} = 1/2(\text{p}K_1 + \text{p}K_2)$  y en el segundo  $\text{pH} = 1/2(\text{p}K_2 + \text{p}K_3)$ .

### C. Mezcla de sales o de ácidos y sales

Hemos visto que el sistema formado por un ácido débil y su sal forma una disolución reguladora ( $\text{HAc}/\text{NaAc}$ ). Lo mismo ocurre si se trata de ácidos débiles dibásicos y sus sales correspondientes ( $\text{H}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ). Por ello para el cálculo del pH se aplica (11), siendo  $K_a$  la constante ácida que corresponda.

También son disoluciones reguladoras las formadas por una especie ácida y la especie básica conjugada, como sería el caso de las sales ( $\text{NaH}_2\text{PO}_4/\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4/\text{PO}_4^{3-}$ ) y el pH se calcula asimismo mediante (11), y son válidas las mismas consideraciones del párrafo anterior sobre las constantes ácidas.

Finalmente la mezcla de, por ejemplo,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  y la sal  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  o  $\text{H}_2\text{CO}_3$  y su sal  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  es el mismo caso de dos sistemas ácido base a los que se aplica la relación (12).

## 6.8. INDICADORES ÁCIDO-BASE

Los indicadores ácido-base son especies químicas que cambian de color en un pequeño intervalo de pH; su utilidad en las valoraciones ácido-base consiste en indicar el punto final de las mismas.

Se trata de ácidos o bases débiles; el cambio de color se debe a la pérdida o ganancia de un protón. En el caso de un indicador tipo ácido,  $\text{HIn}$ , el equilibrio es:



y su constante:

$$K(\text{In}) = \frac{[\text{H}^+][\text{In}^-]}{[\text{HIn}]}$$

la relación entre las dos formas del indicador es:

$$\frac{[\text{HIn}]}{[\text{In}^-]} = \frac{[\text{H}^+]}{K(\text{In})}$$

El color de la disolución depende de la relación  $[\text{HIn}]/[\text{In}^-]$ ; si la relación es  $> 10$  predomina el color  $\text{HIn}$ , y en el caso de que sea  $> 1/10$  predomina el color de la forma  $\text{In}^-$ . En general el intervalo de viraje de los indicadores ácido-base es de unas dos unidades de pH.

## 6.9. NEUTRALIZACIÓN. VALORACIONES ÁCIDO-BASE

Cuando a una disolución de un ácido (o de una base) se añade disolución de una base (o de un ácido) de forma que ambas cantidades sean equivalentes se dice que hemos neutralizado la disolución del ácido (o de la base).

En química se usa con frecuencia una técnica, denominada valoración ácido-base, para conocer la concentración de un ácido (o de una base) basada en la neutralización. Si deseamos valorar un ácido precisamos de una base de concentración conocida. Si lo que deseamos es valorar una base necesitamos un ácido de concentración conocida.

La operación termina cuando un indicador (una o dos gotas del cual han sido añadidas previamente) cambia de color, a consecuencia de una variación brusca de pH. El *punto de equivalencia* es el de la neutralización total. El *punto final* es aquel en que observamos el viraje de color del indicador.

## DEFINICIÓN DE TÉRMINOS

En relación con las valoraciones se usan los términos siguientes:

**Peso equivalente (eq) y peso miliequivalente (meq):** Peso equivalente de un ácido o de una base es la masa del mismo que, para una reacción dada, reacciona o suministra 1 mol de iones hidrógeno,  $H^+$ , en dicha reacción. El peso miliequivalente es la milésima parte (1/1.000) del peso equivalente.

**Número de equivalentes (neq) o número de miliequivalentes (nmeq):** El *número de equivalentes* de un ácido o una base son los equivalentes contenidos en una masa o volumen dados:

$$\text{Para una masa, } m: \quad neq = \frac{m(g)}{eq}$$

$$\text{Para un volumen, } V: \quad neq = V(l)N \quad \text{siendo } N \text{ la normalidad}$$

El *número de miliequivalentes* son los miliequivalentes de un ácido o una base contenidos en una masa o volumen dados:

$$\text{Para una masa, } m: \quad nmeq = \frac{m(g)}{meq}$$

$$\text{Para un volumen, } V: \quad nmeq = V(ml)N$$

En toda valoración al llegar al punto de equivalencia se cumple:

$$neq(\text{ácido}) = neq(\text{base})$$

$$V_a(l)N_a = V_b(l)N_b$$

o bien,

$$nmeq(\text{ácido}) = nmeq(\text{base})$$

$$V_a(ml)N_a = V_b(ml)N_b$$

**Valoración de ácidos y bases fuertes ( $HCl$ ,  $H_2SO_4$ ;  $NaOH$ ,  $Ba(OH)_2$ ).** Para establecer el peso equivalente de los ácidos se divide el peso formular por el número de hidrógenos activos: es decir, que serán ( $HCl$ ) para el clorhídrico, y ( $H_2SO_4/2$ ) para el sulfúrico.

Para las bases se divide el peso formular por el número de oxidrilos activos, es decir, que los pesos equivalentes serán: ( $NaOH$ ) para el hidróxido de sodio, y [ $Ba(OH)_2/2$ ] para el hidróxido de bario.

**Valoración de ácidos polibásicos débiles (caso del  $H_2CO_3$ ).** Para establecer el peso equivalente del ácido es preciso tener en cuenta cuantos protones,  $H^+$ , activos se neutralizan en la reacción correspondiente. Si interviene sólo uno el eq será el peso formular ( $H_2CO_3$ ). Si intervienen los dos protones el eq será la mitad del peso formular ( $H_2CO_3/2$ ).

**Valoración de especies polibásicas débiles (caso del  $Na_2CO_3$ ).** Para establecer el peso equivalente de la base es preciso tener en cuenta cuántos protones del ácido son consumidos en la reacción correspondiente. Si se consume uno el peso equivalente será el peso formular,  $Na_2CO_3$ , si se consumen dos protones será la mitad del peso formular,  $Na_2CO_3/2$ .

**Valoración de mezclas alcalinas (conteniendo  $NaOH$ ,  $Na_2CO_3$  y  $NaHCO_3$ ).** Se debe tener en cuenta lo siguiente:

- 1.º Sólo pueden existir simultáneamente dos especies.
- 2.º Por el uso de dos indicadores se sabe la especie o especies que se neutralizan en primer lugar ( $NaOH$  o  $Na_2CO_3$ ) y cuál en segundo lugar ( $NaHCO_3$ ).

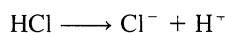
# PROBLEMAS RESUELTOS

## ÁCIDOS Y BASES FUERTES

**6.1.** Calcular el pH de una disolución de ácido clorhídrico 0,02 M.

### Resolución

*Estrategia:* al tratarse de un ácido fuerte con un sólo hidrógeno protonizable se ioniza totalmente. Se aplica (14)



$$[\text{H}^+] = 0.02$$

y

$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+] = -\log 0,02 = 1,69$$

RESPUESTA:

El pH = 1,7

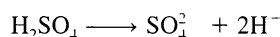
**6.2.** Calcular el pH de una disolución de ácido sulfúrico 0,01 M considerándolo como

- a)** un ácido dibásico fuerte;
- b)** un ácido moderadamente fuerte en la segunda protonización.

Datos:  $K_2 = 1,2 \cdot 10^{-2}$

### Resolución

**a)** *Estrategia:* el ácido deja en libertad los dos protones



en consecuencia  $[\text{H}^+] = 2 \cdot C_a$  y de aquí

$$[\text{H}^+] = 2 \cdot 0,01 = 0,02 \quad \text{y} \quad \text{pH} = -\log [\text{H}^+] = -\log 0,02 = 1,69$$

**b)** *Estrategia:* la concentración de protones de la primera ionización es 0,01; a ella hay que añadir la que se obtiene de la segunda ionización teniendo en cuenta que el ácido es débil. Aplicaremos en este caso un balance de masas y uno de cargas



$$\text{HSO}_4^- \rightleftharpoons \text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+ \quad K = \frac{[\text{H}^+][\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{HSO}_4^-]} \quad (1)$$

Balance de masas (BM):

$$[\text{H}_2\text{SO}_4] = C = [\text{HSO}_4^-] + [\text{SO}_4^{2-}] \quad (2)$$

Balance de cargas (BC):

$$[\text{H}^+] = [\text{HSO}_4^-] + 2[\text{SO}_4^{2-}] + [\text{OH}^-] \quad (3)$$

despreciando  $[\text{OH}^-]$  frente a  $[\text{H}^+]$  ya que  $[\text{OH}^-] \ll [\text{H}^+]$ .

De (2):  $[\text{HSO}_4^-] = C - [\text{SO}_4^{2-}]$

De (3):  $[\text{H}^+] = C - [\text{SO}_4^{2-}] + 2[\text{SO}_4^{2-}] = C + [\text{SO}_4^{2-}]$

y sustituyendo en (1)

$$1,2 \cdot 10^{-2} = \frac{(C + [\text{SO}_4^{2-}])(\text{SO}_4^{2-})}{(C - [\text{SO}_4^{2-}])} = \frac{(C + x)x}{(C - x)}$$

que conduce a  $x^2 + 2,2 \cdot 10^{-2}x + 1,2 \cdot 10^{-4} = 0$  con  $x = 0,0045$ .

Con ello  $[\text{H}^+] = 0,01 + 0,0045 = 0,0165$  y  $\text{pH} = 1,84$

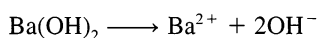
RESPUESTA:

<b>a)</b> 1,70 <b>b)</b> 1,84
-------------------------------

**6.3.** Calcular el pH de una disolución de hidróxido de bario,  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ , 0,3 M.

**Resolución**

*Estrategia:* al tratarse de una base fuerte está totalmente disociada



con lo que  $[\text{OH}^-] = 2 \cdot 0,3$

y  $\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = -\log 2 \cdot 0,3 = 0,22$

$\text{pH} = 14 - 0,22 = 13,8$

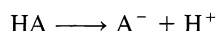
RESPUESTA:

El pH = 13,8
--------------

**6.4.** Calcular el pH de un ácido fuerte monobásico a la concentración  $10^{-7}$  M.

**Resolución**

*Estrategia:* utilizaremos la misma que en el problema anterior



$$[\text{H}^+] = C_a$$

de donde  $[\text{H}^+] = 10^{-7}$  y  $\text{pH} = -\log 10^{-7} = 7$

*Comentario:* el pH de un ácido fuerte no puede ser 7. Lo que sucede es que el método de cálculo desprecia los protones del agua; así que teniéndolos en cuenta

$$\text{BC: } [\text{H}^+] = [\text{A}^-] + [\text{OH}^-]$$

además siempre se cumple:  $[\text{H}][\text{OH}^-] = 10^{-14}$

Despejando el valor de  $[\text{OH}^-]$  en la primera ecuación, y sustituyéndolo en la segunda

$$[\text{H}^+]( [\text{H}^+] - [\text{A}^-] ) = 10^{-14} \quad [\text{H}^+]( [\text{H}^+] - 10^{-7} ) = 10^{-14}$$

haciendo  $[\text{H}^+] = x$  resulta  $x^2 - 10^{-7} - 10^{-14} = 0$

de donde  $x = [\text{H}^+] = 1,62 \cdot 10^{-7}$  y  $\text{pH} = 6,79$

RESPUESTA:

pH = 6,79
-----------

## ÁCIDOS Y BASES DÉBILES

**6.5.** Calcular el pH de una disolución de ácido acético 0,100 M.

Datos:  $K_a = 1,80 \cdot 10^{-5}$  ( $pK_a = 4,74$ )

### Resolución

*Estrategia:* el ácido débil está sólo parcialmente disociado, en consecuencia aplicamos (17)



$$[\text{H}^+]^2 = K_a(C_a - [\text{H}^+]) \quad \text{o} \quad x^2 = 1,80 \cdot 10^{-5}(0,1 - x) \quad \text{con} \quad x = [\text{H}^+]$$

suponiendo que  $x \ll 0,100$  se aplicaría (16) de donde

$$\text{pH} = \frac{1}{2} 4,74 - \frac{1}{2} \log 0,100 = 2,87$$

Si resolvemos la ecuación de segundo grado obtenemos:

$$x = 1,33 \cdot 10^{-3} \quad \text{y} \quad \text{pH} = 2,88$$

en consecuencia la suposición es adecuada.

Método clásico (sin necesidad de recordar las fórmulas):

	$\text{HAc}$	$\rightleftharpoons$	$\text{Ac}^-$	$+$	$\text{H}^+$
<i>i</i>	0,1	—	—	—	—
<i>r</i>	$x$		$x$		$x$
<i>e</i>	$0,1 - x$		$x$		$x$

y la expresión de la constante sería:

$$K_a = \frac{xx}{(0,1 - x)} = \frac{x^2}{0,1 - x}$$

realizaremos la suposición de que  $x \ll 0,100$ .

Con ella  $x = 1,34 \cdot 10^{-3}$  y el  $\text{pH} = 2,87$

Si resolvemos la ecuación de segundo grado obtenemos:

$$x = 1,33 \cdot 10^{-3} \quad \text{y} \quad \text{pH} = 2,88$$

en consecuencia la suposición es adecuada.

RESPUESTA:

$\text{pH} = 2,9$

**6.6.** Calcular el grado de disociación del ácido acético a las concentraciones 0,010 M, 0,0010 M y 0,00010 M.

Datos:  $K_a = 1,80 \cdot 10^{-5}$

### Resolución

*Estrategia:* el grado de disociación  $\alpha$  es el número de moles de compuesto que sufren disociación por cada mol disuelto; establecemos la relación entre la concentración, el grado de disociación  $\alpha$  y la constante de equilibrio a partir de la ecuación de disociación *en concentraciones*.

	$\text{HAc}$	$\rightleftharpoons$	$\text{Ac}^-$	$+$	$\text{H}^+$
<i>i</i>	$c$	—	—	—	—
<i>r</i> por 1 mol	$\alpha$		$\alpha$		$\alpha$
<i>e</i>	$c(1 - \alpha)$		$c\alpha$		$c\alpha$



siendo  $\alpha$  el grado de disociación. La constante del equilibrio es

$$K_a = \frac{[\text{Ac}^-][\text{H}^+]}{[\text{HAc}]} = \frac{c\alpha c\alpha}{c(1-\alpha)}$$

a) Despreciando el grado de disociación  $\alpha$  frente a 1

$$K_a \cong c\alpha^2 \quad \text{y} \quad \alpha^2 = \frac{K_a}{c}$$

ácido  $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ M}$      $\alpha^2 = 1,8 \cdot 10^{-3}$     de donde     $\alpha = 0,042$     es decir     $\alpha = 4,2 \%$

ácido  $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ M}$      $\alpha^2 = 1,8 \cdot 10^{-2}$     de donde     $\alpha = 0,13$     es decir     $\alpha = 13 \%$

ácido  $1,0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$      $\alpha^2 = 1,8 \cdot 10^{-1}$     de donde     $\alpha = 0,42$     es decir     $\alpha = 42 \%$

b) Sin despreciar  $\alpha$  frente a 1

$$c\alpha^2 + K\alpha - K = 0$$

ácido  $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ M}$      $\alpha^2 + 1,8 \cdot 10^{-3}\alpha - 1,8 \cdot 10^{-3} = 0$     de donde     $\alpha = 4,2 \%$

ácido  $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ M}$      $\alpha^2 + 1,8 \cdot 10^{-2}\alpha - 1,8 \cdot 10^{-2} = 0$     de donde     $\alpha = 13 \%$

ácido  $1,0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$      $\alpha^2 + 1,8 \cdot 10^{-1}\alpha - 1,8 \cdot 10^{-1} = 0$     de donde     $\alpha = 34 \%$

*Consecuencias:* al disminuir la concentración del ácido se incrementa el grado de disociación. Cuando la concentración se hace muy pequeña no se puede despreciar el grado de disociación frente a la unidad, pues al ser grande los errores serían importantes.

RESPUESTA:

4,2 %, 13 % y 34 % respectivamente

**6.7.** Calcular el pH y la concentración de una disolución de amoníaco en agua si el grado de disociación es del 1 %.

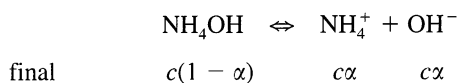
Datos:  $K_b = 1,80 \cdot 10^{-5}$

### Resolución

*Estrategia:* Las ecuaciones son

Disolución de amoníaco:  $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{NH}_4\text{OH}$

Disociación del hidróxido de amonio formado:



la expresión de  $K_b$  es:

$$K_b = \frac{c\alpha c\alpha}{c(1-\alpha)} \cong c\alpha^2 \quad (\text{despreciando } \alpha \text{ frente a } 1)$$

con ello

$$c = \frac{K_b}{\alpha^2} = \frac{1,80 \cdot 10^{-5}}{(0,01)^2} = 0,18$$

y la concentración de hidróxilos:

$$[\text{OH}^-] = c\alpha = 1,8 \cdot 10^{-3} \quad \text{de donde} \quad \text{pOH} = 2,7 \quad \text{y} \quad \text{pH} = 11,3$$

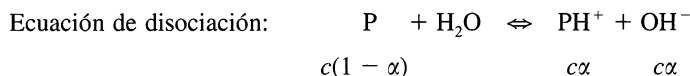
RESPUESTA:

pH = 11,3; c = 0,18 M

- 6.8.** Una disolución de piridina presenta un pH de 8,4. Calcular su concentración y el grado de disociación.  
 Datos:  $K_b = 1,50 \cdot 10^{-9}$

### Resolución

*Estrategia:* es obvio que la piridina es una base débil; designando su fórmula,  $C_6H_5N$ , (P) y estableciendo la ecuación de reacción de la misma con el agua, determinámos en primer lugar  $\alpha$  y a continuación  $c$ .



$$pH = 8,4 \quad \text{luego} \quad pOH = 5,6 \quad \text{y} \quad [OH^-] = 10^{-5,6}$$

$$\text{Por la disociación:} \quad [OH^-] = 10^{-5,6} = c\alpha$$

$$\text{Por la expresión de la constante:} \quad K_b = c\alpha^2$$

$$1,50 \cdot 10^{-9} = 10^{-5,6}\alpha \quad \text{de donde} \quad \alpha = 5,97 \cdot 10^{-4}$$

$$\text{y ahora: } 10^{-5,6} = c\alpha \quad \text{de donde} \quad c = \frac{10^{-5,6}}{5,97 \cdot 10^{-4}} = 4,2 \cdot 10^{-3}$$

RESPUESTA:

$$\alpha = 5,97 \cdot 10^{-4} \quad \text{y} \quad c = 4,2 \cdot 10^{-3}$$

## ÁCIDOS POLIBÁSICOS DÉBILES

- 6.9.** Calcular las concentraciones de  $[H^+]$ ,  $[HCO_3^-]$  y  $[CO_3^{2-}]$  en una disolución 0,010 M de ácido carbónico.  
 Datos:  $K_1 = 4,2 \cdot 10^{-7}$  y  $K_2 = 4,8 \cdot 10^{-11}$

### Resolución

*Estrategia:* se trata de un ácido débil; la concentración de  $[H^+]$  se calcula de la primera ionización; y la concentración de iones  $[CO_3^{2-}]$  es igual a la  $K_2$  ya que  $[H^+] \cong [HCO_3^-]$



la relación (17)  $[H^+]^2 = K_a(C_a - [H^+])$  si ponemos  $[H^+] = x$  conduce a

$$x^2 = 4,3 \cdot 10^{-7}(0,01 - x) \quad \text{y de ella:} \quad x^2 + 4,3 \cdot 10^{-7} - 4,3 \cdot 10^{-9} = 0$$

ecuación de la cual se obtiene  $x = 6,5 \cdot 10^{-5}$  así que  $[H^+] = [HCO_3^-] = 6,5 \cdot 10^{-5}$  y  $[CO_3^{2-}] = K_2 = 4,8 \cdot 10^{-11}$

RESPUESTA:

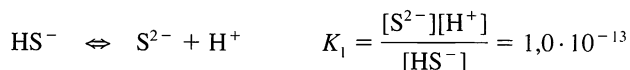
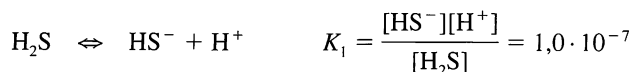
$$[H^+] = [HCO_3^-] = 6,5 \cdot 10^{-5} \quad \text{y} \quad [CO_3^{2-}] = 4,8 \cdot 10^{-11}$$

- 6.10.** Calcular la concentración de iones sulfuro en una disolución que es 0,025 M en  $H_2S$  y 0,010 M en HCl.  
 Datos: las constantes para el ácido sulfhídrico son  $K_1 = 1,0 \cdot 10^{-7}$  y  $K_2 = 1,0 \cdot 10^{-13}$

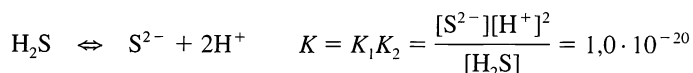
### Resolución

*Estrategia:* se trata de la mezcla de un ácido débil y uno fuerte; la concentración de  $[H^+]$  es la que suministra el clorhídrico, la de  $H_2S$  permanece invariable. Calculamos la constante del proceso total para el  $H_2S$  y aplicamos lo dicho.

Las ecuaciones de ionización y constantes son:



y para la ecuación suma



sustituyendo

$$K = \frac{[\text{S}^{2-}](10^{-2})^2}{2,5 \cdot 10^{-2}} = 1,0 \cdot 10^{-20}$$

de donde  $[\text{S}^{2-}] = 2,5 \cdot 10^{-18}$

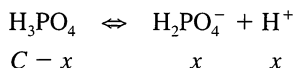
RESPUESTA:

La concentración de sulfuro es  $2,5 \cdot 10^{-18} \text{ M}$

**6.11.** Calcular el pH de una disolución de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  0,020 M, sabiendo que  $K_1 = 7,5 \cdot 10^{-3}$  y  $K_2 = 6,2 \cdot 10^{-8}$

### Resolución

*Estrategia:* se trata un ácido tribásico débil. Como hay una gran diferencia entre los valores de sus dos primeras constantes, utilizaremos sólo la primera para el cálculo de la concentración de protones.



así que:

$$K_1 = \frac{x^2}{C - x} = \frac{x^2}{0,020 - x}$$

de donde  $x = [\text{H}^+] = 0,0091$  y  $\text{pH} = 2,04$

RESPUESTA:

El pH = 2,04

**6.12.** El ácido cítrico es un ácido tribásico,  $\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ , cuyos  $\text{pK}^s$  son  $\text{pK}_1 = 2,13$ ;  $\text{pK}_2 = 4,77$ ; y  $\text{pK}_3 = 6,40$ . Calcular las concentraciones de protones, y de los aniones monobásico, dibásico y tribásico en una disolución de ácido cítrico 0,010 M.

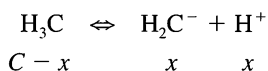
### Resolución

*Estrategia:* representaremos el ácido por  $\text{H}_3\text{C}$ ; se trata de un ácido poliprótico débil; la concentración de  $[\text{H}^+]$  se calcula de la primera constante, la del anión monovalente  $[\text{H}_2]\text{C} = [\text{H}^+]$ ; la del divalente coincide con  $K_2$  y la del trivalente se calcula por la ecuación de ionización de  $K_3$ .

En primer lugar calculamos  $K_1$ ,  $K_2$ ,  $K_3$ :

$$K_1 = 7,4 \cdot 10^{-3} \quad K_2 = 1,7 \cdot 10^{-5} \quad K_3 = 4,0 \cdot 10^{-7}$$

La primera ionización será



$$y \quad K_1 = \frac{x^2}{C - x} = \frac{x^2}{0,010 - x} \quad \text{de donde } x = [\text{H}^+] = 0,0056$$

$$[\text{H}_2\text{C}^-] = [\text{H}^+] = 5,6 \cdot 10^{-3}$$

$$[\text{HC}^{2-}] = K_2 = 1,7 \cdot 10^{-5}$$

y para el cálculo de  $[\text{C}^{3-}]$

$$4,0 \cdot 10^{-7} = \frac{[\text{C}^{3-}][5,6 \cdot 10^{-3}]}{1,7 \cdot 10^{-5}}$$

de donde  $[\text{C}^{3-}] = 1,2 \cdot 10^{-9}$

RESPUESTA:

$$[\text{H}^+] = [\text{H}_2\text{C}^-] = 5,6 \cdot 10^{-3} \quad [\text{HC}^{2-}] = 1,7 \cdot 10^{-5} \quad [\text{C}^{3-}] = 1,2 \cdot 10^{-9}$$

SALES

## SALES DE ÁCIDO DÉBIL Y BASE FUERTE Y DE ÁCIDO FUERTE Y BASE DÉBIL

- 6.13.** Calcular el pH y el grado de disociación de una disolución de acetato de sodio, NaAc 0,010 M, sabiendo que la constante de ionización del ácido acético es  $K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$

### Resolución

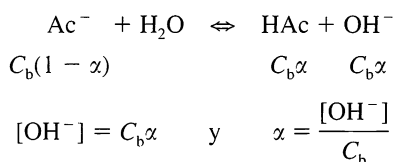
*Estrategia:* se trata de una sal de ácido débil y base fuerte que deja en libertad la base débil por lo que se trata del caso de una base débil a la que se aplica la relación (20)

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{p}K_a + \frac{1}{2} \log C_b$$

siendo en nuestro caso:  $\text{p}K_a = 4,74$

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} 4,74 + \frac{1}{2} \log 0,01 = 8,37$$

Grado de disociación: hay que tener en cuenta la ecuación de reacción acuosa de la base débil y su expresión en función del grado de hidrólisis



y como  $\text{pH} = 8,37$

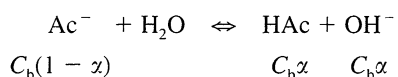
$$[\text{OH}^-] = 10^{-5,63}$$

con lo que

$$\alpha = \frac{10^{-5,63}}{0,01} = 2,34 \cdot 10^{-4}$$

### Método de la hidrólisis

La ecuación de hidrólisis es:



de donde

$$K_h = \frac{K_w}{K_a} \cong C_b \alpha^2 \quad 5,56 \cdot 10^{-10} = 0,01 \alpha^2 \quad \text{y} \quad \alpha = 2,35 \cdot 10^{-4}$$

con ello  $[\text{OH}^-] = C_b \alpha = 0,01 \cdot 2,35 \cdot 10^{-4} = 2,35 \cdot 10^{-6}$  y  $\text{pH} = 8,37$

RESPUESTA:

El pH es 8,37 y el grado de hidrólisis del  $2,35 \cdot 10^{-2} \%$

**6.14.** Calcular la concentración de una disolución de acetato de sodio cuyo  $\text{pH} = 8,97$ .

Datos:  $K_a(\text{HAc}) = 1,80 \cdot 10^{-5}$

**Resolución**

*Estrategia:* se trata de una sal de ácido débil y base fuerte que deja en libertad la base débil por lo que se trata del caso de una base débil a la que se aplica la relación (20)

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{p}K_a + \frac{1}{2} \log C_b$$

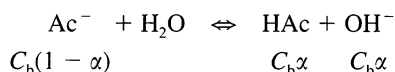
siendo en nuestro caso:  $\text{p}K_a = 4,74$  y  $\text{pH} = 8,97$

$$8,97 = 7 + \frac{1}{2} 4,74 + \frac{1}{2} \log C_b$$

de donde  $C_b = 0,16 \text{ M}$ .

Método de la hidrólisis

La ecuación de hidrólisis es:



de donde

$$K_h = \frac{K_w}{K_a} \cong C_b \alpha^2 \quad 5,56 \cdot 10^{-10} = [\text{OH}^-] \alpha$$

y teniendo en cuenta que  $\text{pH} = 8,97$

$$[\text{OH}^-] = 10^{-5,03} \quad \alpha = 5,5 \cdot 10^{-4,97}$$

con ello  $[\text{OH}^-] = C_b \alpha$  de donde

$$C_b = \frac{[\text{OH}^-]}{\alpha} = \frac{10^{-5,03}}{5,5 \cdot 10^{-4,97}} = 0,16$$

RESPUESTA:

La concentración es 0,18 M

**6.15.** Hallar la concentración de iones hidroxilo en una disolución acuosa de cloruro de amonio,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , 0,010 M.

Datos:  $K_b(\text{NH}_3) = 1,80 \cdot 10^{-5}$ ;  $K_a(\text{NH}_4^+) = 5,50 \cdot 10^{-10}$

**Resolución**

*Estrategia:* se trata de una sal de ácido fuerte y base débil que deja en libertad el ácido débil ión amonio,  $\text{NH}_4^+$ , por lo que se trata del caso de un ácido débil al que se aplica la relación (16)

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_a - \frac{1}{2} \log C_a$$

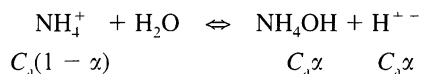
siendo en nuestro caso:  $K_a(\text{NH}_4^+) = 5,50 \cdot 10^{-10}$  y  $\text{p}K_a = 9,26$

$$\text{pH} = \frac{1}{2} 9,26 - \frac{1}{2} \log 0,010 = 5,63$$

de donde  $\text{pOH} = 8,37$  y  $[\text{OH}^-] = 4,27 \cdot 10^{-9}$

#### Método de la hidrólisis

La ecuación de hidrólisis es:



de donde

$$K_h = \frac{K_w}{K_a} \cong C_a \alpha^2 \quad 5,50 \cdot 10^{-10} = 0,010 \alpha^2$$

de donde  $\alpha = 2,35 \cdot 10^{-4}$  y  $[\text{H}^+] = C_a \alpha = 0,010 \cdot 2,35 \cdot 10^{-4} = 2,35 \cdot 10^{-6}$  con lo que

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_w}{[\text{H}^+]} = \frac{10^{-14}}{2,35 \cdot 10^{-6}} = 4,26 \cdot 10^{-9}$$

RESPUESTA:

$$[\text{OH}^-] = 4,27 \cdot 10^{-9}$$

- 6.16.** Calcular el pH de una disolución de carbonato de sodio,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 0,10 M.  
 Datos:  $K_2(\text{H}_2\text{CO}_3) = 4,8 \cdot 10^{-11}$

#### **Resolución**

*Estrategia:* se trata de una sal neutra de un ácido dibásico débil que deja en libertad una base débil el  $\text{CO}_3^{2-}$ ; el pH se obtiene por aplicación de (20)

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{p}K_a + \frac{1}{2} \log C_b$$

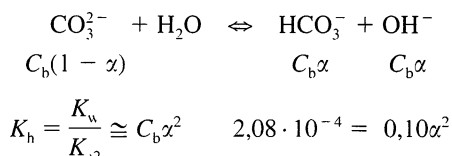
siendo en nuestro caso:  $K_a$  el  $K_{a2}$  con  $\text{p}K_{a2} = 10,32$  y  $C_b = 0,10$

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} 10,32 + \frac{1}{2} \log 0,1 = 11,7$$

#### Método de la hidrólisis

*Estrategia:* sólo tendremos en cuenta la primera hidrólisis.

Ecuación de hidrólisis:



de donde  $\alpha = 4,60 \cdot 10^{-2}$  y  $[\text{OH}^-] = C_b \alpha = 0,10 \cdot 4,60 \cdot 10^{-2} = 4,60 \cdot 10^{-3}$

con lo que  $\text{pOH} = 2,34$  y  $\text{pH} = 11,7$

RESPUESTA:

$$\text{pH} = 11,7$$

**6.17.** Calcular el pH de una disolución acuosa de la sal  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  0,01 M.

Datos: las constantes del ácido fosfórico son  $K_{a1} = 7,5 \cdot 10^{-3}$ ;  $K_{a2} = 6,2 \cdot 10^{-8}$  y  $K_{a3} = 4,4 \cdot 10^{-13}$

### Resolución

*Estrategia:* se trata de una sal de un ácido tribásico débil; el pH se calcula utilizando la expresión (19).

Disociación de la sal:  $\text{Na}_3\text{PO}_4 \rightarrow 3\text{Na}^+ + \text{PO}_4^{3-}$

$$[\text{H}^+]^2 = K_a \frac{K_w}{C_b - [\text{OH}^-]} = \frac{K_a K_w}{C_b - K_w/[\text{H}^+]}$$

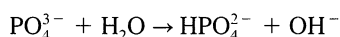
$$[\text{H}^+]^2 = \frac{4,4 \cdot 10^{-13} \cdot 10^{-14}}{0,01 - 10^{-14}/[\text{H}^+]}$$

que, desarrollada, conduce (con  $[\text{H}^+] = x$ )

$$x^2 - 10^{-12}x - 4,4 \cdot 10^{-25} = 0$$

de donde  $x = [\text{H}^+] = 1,33 \cdot 10^{-12}$  y pH = 11,9

### Método de la hidrólisis



$$c(1 - \alpha) \qquad c\alpha \qquad c\alpha$$

$$K_h = \frac{K_w}{K_{a3}} = \frac{10^{-14}}{4,4 \cdot 10^{-13}} = 0,023 = \frac{c\alpha^2}{c(1 - \alpha)}$$

que conduce a:  $0,01\alpha^2 + 0,023\alpha - 0,023 = 0$  y  $\alpha = 0,75$

con lo que  $[\text{OH}^-] = 0,75 \cdot 10^{-2}$  y pH = 11,9

RESPUESTA:

pH = 11,9

## SALES DE ÁCIDO DÉBIL Y BASE DÉBIL

**6.18.** Calcular el pH y el grado de hidrólisis de una disolución de acetato de amonio 0,010 M.

Datos:  $K_a(\text{HAc}) = 1,80 \cdot 10^{-5}$ ;  $K_b(\text{NH}_3) = 1,80 \cdot 10^{-5}$ ;  $K_a(\text{NH}_4^+) = 5,56 \cdot 10^{-10}$

### Resolución

*Estrategia:* se trata de una sal de ácido débil y base débil; al disolverse en agua se disocia totalmente y deja en libertad un ácido débil y una base débil. El problema se puede tratar como:

a) dos sistemas ácido base;

b) la hidrólisis de los iones.

a) Para el cálculo del pH se utiliza la relación (13)

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_{a1} + \frac{1}{2} \text{p}K_{a2}$$

donde  $K_{a1}$  es la constante del ácido acético y  $K_{a2}$  la del amonio

$$\left( K_{a2} = \frac{K_w}{K_b} \right)$$

en este caso

$$K_{a2} = \frac{10^{-14}}{1,80 \cdot 10^{-5}} = 5,56 \cdot 10^{-10} \quad pK_{a1} = 4,74 \quad pK_{a2} = 9,25$$

$$pH = \frac{1}{2} 4,74 + \frac{1}{2} 9,25 = 7,00$$

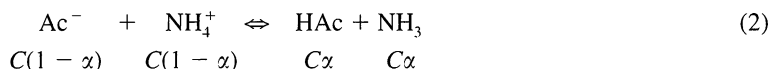
resultado que se produce a consecuencia de que las constantes  $K_a$  y  $K_b$  son iguales.

*Cálculo del grado de hidrólisis:* debemos entender por tal el grado en que progresa la reacción entre los dos sistemas ácido-base.

La reacción de disociación será



y la reacción ácido base (siendo  $\alpha$  el grado de hidrólisis) será



cuya constante será

$$K_h = \frac{[HAc][NH_3]}{[Ac^-][NH_4^+]}$$

que después de multiplicada y dividida por  $[H^+]$  conduce a

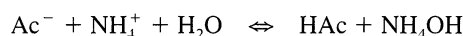
$$K_h = \frac{K_{a2}}{K_{a1}} \quad (3)$$

De (1) deducimos que  $[Ac^-] = [NH_4^+]$

De (2) deducimos a su vez  $[HAc] = [NH_3]$

$$K_h = \frac{K_{a2}}{K_{a1}} \quad 3,09 \cdot 10^{-5} = \frac{C\alpha C\alpha}{C(1 - \alpha)^2} \cong C\alpha^2 \quad \text{de donde} \quad \alpha = 5,56 \cdot 10^{-3}$$

**b)** Representemos la reacción de hidrólisis en la forma



$$K_h = \frac{[HAc][NH_4OH]}{[Ac^-][NH_4^+]}$$

con ello la expresión de la constante anterior, después de multiplicar y dividir por  $[H^+][OH^-]$ , resulta ser

$$K_h = \frac{K_w}{K_a K_b} \quad (4)$$

y teniendo en cuenta las mismas consideraciones deducidas de (1) y (2) anteriormente, así como multiplicando y dividiendo por  $[H^+]^2$

$$K_h = \frac{[HAc][NH_4OH]}{[Ac^-][NH_4^+]} = \frac{[HAc]^2 [H^+]^2}{[Ac^-]^2 [H^+]^2} = \frac{[H^+]^2}{K_{a1}^2}$$

y haciendo uso del valor obtenido para  $K_h$  en (4)

$$\frac{K_w}{K_a K_b} = \frac{[H^+]^2}{K_a^2} \quad \text{de donde} \quad [H^+]^2 = \frac{K_w K_a}{K_b}$$

$$\text{con ello } pH = 7,00 + \frac{1}{2} pK_a - \frac{1}{2} pK_b = 7,00$$



Para el grado de hidrólisis

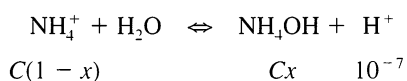
$$\begin{array}{ccccccc} \text{Ac}^- & + & \text{NH}_4^+ & + & \text{H}_2\text{O} & \rightleftharpoons & \text{HAc} + \text{NH}_4\text{OH} \\ C(1 - \alpha) & & C(1 - \alpha) & & & & C\alpha \quad C\alpha \\ K_h = \frac{K_w}{K_a K_b} & 3,09 \cdot 10^{-5} = \frac{C\alpha C\alpha}{C(1 - \alpha)^2} \cong C\alpha^2 & \text{de donde} & \alpha = 5,56 \cdot 10^{-3} \end{array}$$

Otro método para el cálculo de  $\alpha$

Como quiera que  $\text{pH} = 7$

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$$

utilizando la ionización del ión amonio (hidrólisis)



de donde

$$K_a = \frac{C\alpha[\text{H}^+]}{C(1 - \alpha)} = \frac{\alpha 10^{-7}}{1} = 5,56 \cdot 10^{-10} \quad \text{y} \quad \alpha = 5,56 \cdot 10^{-3}$$

RESPUESTA:

$\text{pH} = 7,00 \quad \alpha = 5,56 \cdot 10^{-3}$

### 6.19. Calcular el pH de una disolución de cianuro de amonio 0,010 M.

Datos:  $K(\text{HCN}) = 4,00 \cdot 10^{-10}$ ;  $K_b(\text{NH}_4\text{OH}) = 1,80 \cdot 10^{-5}$ ;  $K_a(\text{NH}_4^+) = 5,50 \cdot 10^{-10}$

#### Resolución

*Estrategia:* se trata de una sal de ácido débil y base débil análoga a la del problema anterior; por tanto aplicaremos las dos estrategias.

#### Dos sistemas ácido-base

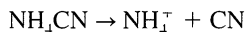
Se utiliza la fórmula del problema anterior (13); llamaremos 1 al ácido cianhídrico y 2 al ión amonio

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_{a1} + \text{p}K_{a2})$$

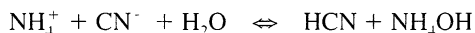
en este caso  $\text{p}K_{a1} = 9,40$  y  $\text{p}K_{a2} = 9,26$  con ello  $\text{pH} = 9,33$

#### Método de la hidrólisis

La ecuación de disociación es



y la de hidrólisis



por consideraciones análogas a las de los dos problemas anteriores

$$K_h = \frac{K_w}{K_a K_b} = \frac{[\text{H}^+]^2}{K_a^2} \quad \text{con lo que} \quad [\text{H}^+]^2 = K_w \frac{K_a}{K_b}$$

y en este caso:

$$\text{pH} = 7,00 + \frac{1}{2} \text{pK}_a - \frac{1}{2} \text{pK}_b = 7,00 + \frac{1}{2} 9,40 - \frac{1}{2} 4,74 = 9,33$$

RESPUESTA:

$\text{pH} = 9,33$

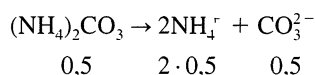
- 6.20.** Calcular el pH y el grado de hidrólisis de una disolución de carbonato de amonio,  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  0,50 M.  
 Datos:  $K(\text{NH}_4^+) = 5,50 \cdot 10^{-10}$  ( $\text{pK} = 9,26$ );  $K(\text{HCO}_3^-) = 4,8 \cdot 10^{-11}$  ( $\text{pK} = 10,32$ )

### Resolución

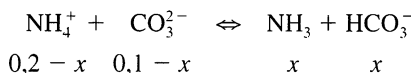
*Estrategia:* se trata de una sal de ácido débil y base débil, pero en este caso al disolverse se obtiene diferente concentración de ácido que de base; para el cálculo del pH se deben conocer las concentraciones de equilibrio de cada especie y aplicar en este caso la fórmula (12).

#### Dos sistemas ácido-base

Disociación de la sal:



y la reacción ácido-base entre los dos iones resultantes



y la constante correspondiente

$$K = \frac{K(\text{NH}_4^+)}{K(\text{HCO}_3^-)} = \frac{5,50 \cdot 10^{-10}}{4,8 \cdot 10^{-11}} = 11,5$$

con lo que

$$11,5 = \frac{x^2}{(1,0 - x)(0,5 - x)}$$

que conduce a

$$10,5x^2 - 17,3x + 5,8 = 0$$

y como solución válida

$$x = 0,47$$

con lo que las concentraciones del equilibrio son

$$\begin{aligned} [\text{NH}_3] &= [\text{HCO}_3^-] = 0,47 \\ [\text{CO}_3^{2-}] &= 0,5 - 0,47 = 0,03 \\ [\text{NH}_4^+] &= 1,0 - 0,47 = 0,53 \end{aligned}$$

y aplicando la fórmula citada

$$\begin{aligned} \text{pH} &= \frac{1}{2} \text{pK}_1 + \frac{1}{2} \text{pK}_2 + \frac{1}{2} \log \frac{C_{b1}C_{b2}}{C_{a1}C_{a2}} \\ \text{pH} &= \frac{1}{2} 9,25 + \frac{1}{2} 10,32 + \frac{1}{2} \log \frac{0,47 \cdot 0,03}{0,47 \cdot 0,53} = 9,17 \end{aligned}$$

Otro método

Una vez que se conocen las concentraciones del equilibrio el pH se puede calcular simplemente aplicando uno de los equilibrios de ionización.

**SALES ÁCIDAS****6.21.** Calcular el pH de una disolución de hidrógeno carbonato de sodio,  $\text{NaHCO}_3$ , 0,10 M.

Datos: las constantes del ácido carbónico son  $K_{a1} = 4,2 \cdot 10^{-7}$  y  $K_{a2} = 4,8 \cdot 10^{-11}$

**Resolución**

*Estrategia:* se trata de una sal ácida de un ácido dibásico débil; el pH se calcula utilizando la expresión (13)

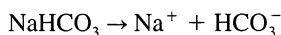
$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_{a1} + \frac{1}{2} \text{p}K_{a2}$$

en este caso  $\text{p}K_{a1} = 6,38$  y  $\text{p}K_{a2} = 10,32$  con lo que

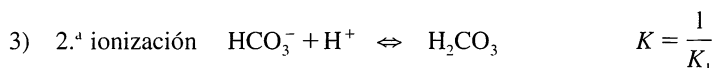
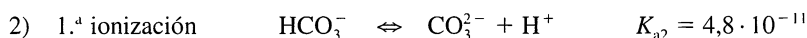
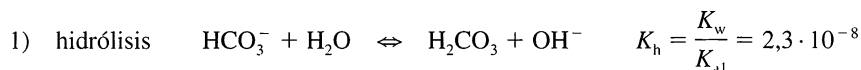
$$\text{pH} = \frac{1}{2} 6,38 + \frac{1}{2} 10,32 = 8,35$$

Método de la hidrólisis

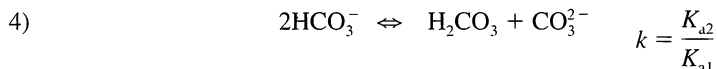
La sal se disocia completamente



y las reacciones más importantes en que interviene el ión  $\text{HCO}_3^-$  son



sumando 2) + 3) obtenemos



con un valor de  $k = 1,14 \cdot 10^{-4}$  que resulta ser la más importante del proceso. En consecuencia calculamos  $[\text{CO}_3^{2-}]$  mediante la 4) teniendo en cuenta que  $[\text{H}_2\text{CO}_3] \cong [\text{CO}_3^{2-}]$

$$1,1 \cdot 10^{-4} = \frac{[\text{CO}_3^{2-}]^2}{0,1^2} \quad \text{de donde} \quad [\text{CO}_3^{2-}] = 1,05 \cdot 10^{-3}$$

y ahora calculamos la  $[\text{H}^+]$  mediante la 2)

$$[\text{H}^+] = K_{a2} \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_3^{2-}]} = 4,8 \cdot 10^{-11} \cdot \frac{0,1}{1,05 \cdot 10^{-3}} = 4,6 \cdot 10^{-9}$$

de donde  $\text{pH} = 8,34$

RESPUESTA:

$\text{pH} = 8,34$
--------------------

**6.22.** Calcular el pH de una disolución de  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  0,05 M.

Datos: las constantes del ácido fosfórico son  $K_{a1} = 7,5 \cdot 10^{-3}$ ;  $K_{a2} = 6,2 \cdot 10^{-8}$  y  $K_{a3} = 4,4 \cdot 10^{-13}$

**Resolución**

*Estrategia:* se trata de una sal ácida de un ácido tribásico débil; el pH se calcula utilizando la expresión (13), y teniendo en cuenta que las constantes ácidas a utilizar son  $K_{a1}$  y  $K_{a2}$

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_{a1} + \frac{1}{2} \text{p}K_{a2}$$

en este caso  $\text{p}K_{a1} = 2,12$  y  $\text{p}K_{a2} = 7,21$  con lo que

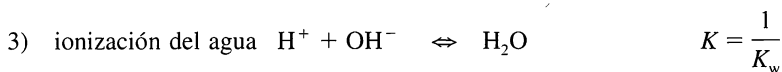
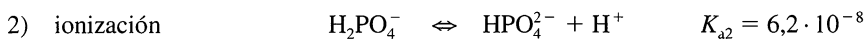
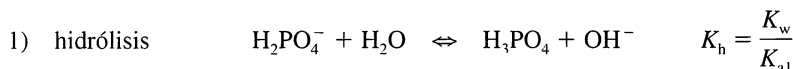
$$\text{pH} = \frac{1}{2} (2,12 + 7,21) = 4,67$$

Método de la hidrólisis

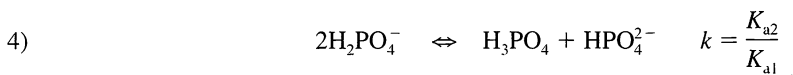
La sal se disocia completamente



y las reacciones más importantes del ión  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  son



sumando 1) + 2) + 3) obtenemos



con un valor de  $k = 8,3 \cdot 10^{-6}$  que resulta ser la más importante del proceso. En consecuencia calculamos  $[\text{HPO}_4^{2-}]$  mediante la 4) teniendo en cuenta que  $[\text{H}_3\text{PO}_4] \cong [\text{HPO}_4^{2-}]$

$$8,3 \cdot 10^{-6} = \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]^2}{(0,05)^2} \quad \text{de donde} \quad [\text{HPO}_4^{2-}] = 1,44 \cdot 10^{-4}$$

y ahora calculamos la  $[\text{H}^+]$  mediante la 2)

$$[\text{H}^+] = K_{a2} \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} = 6,2 \cdot 10^{-8} \cdot \frac{0,05}{1,44 \cdot 10^{-4}} = 2,15 \cdot 10^{-5}$$

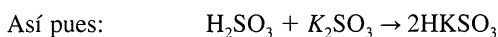
pH = 4,67

RESPUESTA:

pH = 4,67

**6.23.** Calcular el pH de una disolución de sulfito ácido de potasio a la concentración  $7,2 \cdot 10^{-2}$  M.**Resolución**

*Estrategia:* se trata de una sal ácida, por lo mismo la sal ácida tiene la composición del punto de equivalencia de la valoración de un ácido poliprótico con su base conjugada.



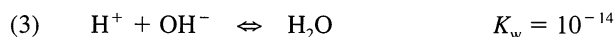
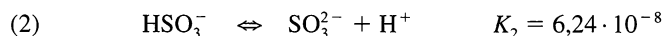
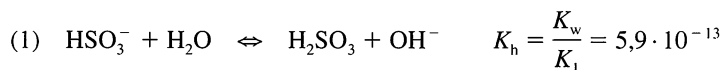
y 
$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_1 + \frac{1}{2} \text{p}K_2 = \frac{1}{2} 1,77 + \frac{1}{2} 7,20 = 4,49$$

Método de la hidrólisis

Estrategia: la sal se ioniza completamente en la forma



Se trata de la disolución de un anfolito. En consecuencia hay que considerar las reacciones:



y la suma de (1), (2) y (3) nos da



así pues (4) es la más importante: así que  $[\text{H}_2\text{SO}_3] \cong [\text{SO}_3^{2-}]$

$$\text{En consecuencia: } \cong [\text{SO}_3^{2-}]^2 = K_4[\text{HSO}_3^-]^2 = 3,68 \cdot 10^{-6} \cdot (7,2 \cdot 10^{-2})^2$$

$$\text{y} \quad [\text{SO}_3^{2-}] = 1,38 \cdot 10^{-4}$$

y de (2)

$$[\text{H}^+] = K_2 \frac{[\text{HSO}_3^-]}{[\text{SO}_3^{2-}]} = 6,24 \cdot 10^{-6} \frac{7,2 \cdot 10^{-2}}{1,38 \cdot 10^{-4}} = 3,26 \cdot 10^{-5}$$

y pH = 4,49

RESPUESTA:

pH = 4,49

## 6.24. Calcular el pH de una disolución 0,02 M de la sal $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ .

Datos: las constantes del ácido fosfórico son  $K_{a1} = 7,5 \cdot 10^{-3}$ ,  $K_{a2} = 6,2 \cdot 10^{-8}$  y  $K_{a3} = 4,4 \cdot 10^{-13}$

### Resolución

Estrategia: se trata de una sal ácida de un ácido tribásico débil; el pH se calcula utilizando la expresión (13), y teniendo en cuenta que las constantes ácidas a utilizar son  $K_{a2}$  y  $K_{a3}$

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_{a1} + \frac{1}{2} \text{p}K_{a2}$$

en este caso  $\text{p}K_{a2} = 7,21$  y  $\text{p}K_{a3} = 12,36$  con lo que

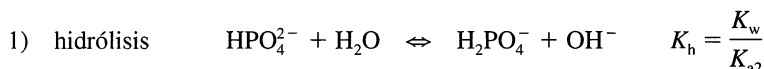
$$\text{pH} = \frac{1}{2} (7,21 + 12,36) = 9,79$$

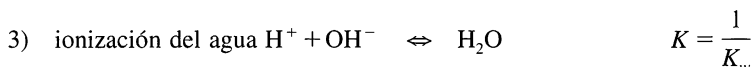
Método de la hidrólisis

La sal se disocia completamente

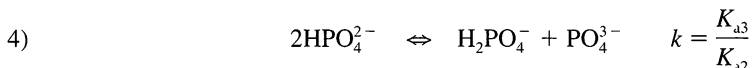


y las reacciones más importantes del ión  $\text{HPO}_4^{2-}$  son





sumando 1) + 2) + 3) obtenemos



con un valor de  $k = 7,1 \cdot 10^{-6}$  que resulta ser la más importante del proceso. En consecuencia calculamos  $[\text{HPO}_4^{2-}]$  mediante la 4) teniendo en cuenta que  $[\text{H}_2\text{PO}_4^-] \cong [\text{PO}_4^{3-}]$

$$7,1 \cdot 10^{-6} = \frac{[\text{PO}_4^{3-}]^2}{(0,02)^3} \quad \text{de donde} \quad [\text{PO}_4^{3-}] = 5,33 \cdot 10^{-5}$$

y ahora calculamos la  $[\text{H}^+]$  mediante la 2)

$$[\text{H}^+] = K_{a3} \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{PO}_4^{3-}]} = 4,4 \cdot 10^{-13} \cdot \frac{0,02}{5,33 \cdot 10^{-5}} = 1,65 \cdot 10^{-10}$$

$$\text{pH} = 9,78$$

RESPUESTA:

$$\text{pH} = 9,78$$

## DISOLUCIONES REGULADORAS

- 6.25.** Calcular el pH de una disolución formada por 100 ml de  $\text{NH}_4\text{OH}$  0,10 M y 5,35 g de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .  
 Datos:  $M(\text{N}) = 14,0$ ;  $M(\text{Cl}) = 35,5$ ;  $M(\text{O}) = 16,0$ ;  $M(\text{H}) = 1,00$ ;  $K(\text{NH}_4\text{OH}) = 1,80 \cdot 10^{-5}$

### Resolución

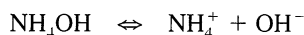
*Estrategia:* se trata de una disolución reguladora del pH, del tipo base débil y su sal; el cálculo del pH se hace aplicando la relación (17) teniendo en cuenta que

Forma ácida:  $\text{NH}_4^+$  y su equilibrio



Con una constante: 
$$K_a = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}][\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+]}$$

Forma básica:  $\text{NH}_4\text{OH}$  y su equilibrio



Con una constante: 
$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4\text{OH}]}$$

y que 
$$K_a K_b = K_w = 10^{-14}$$

Así que la expresión de (17) será: 
$$[\text{H}^+] = K_a \frac{C_a}{C_b} = \frac{K_w}{K_b} \frac{C_a}{C_b}$$

$$[\text{H}^+] = \frac{10^{-14}}{1,8 \cdot 10^{-5}} \cdot \frac{1}{0,10} = 5,6 \cdot 10^{-9} \quad \text{y} \quad \text{pH} = 8,25$$

RESPUESTA:

$$\text{pH} = 8,25$$

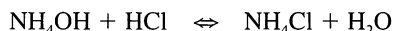
**6.26.** Calcular el pH de las disoluciones que resultan de mezclar:

- a) 90,0 ml de  $\text{NH}_4\text{OH}$  0,10 M con 10,0 ml de  $\text{HCl}$  0,10 M  
 b) 55,0 ml de  $\text{NH}_4\text{OH}$  0,10 M con 45,0 ml de  $\text{HCl}$  0,10 M

Datos: la constante básica del  $\text{NH}_4\text{OH}$  es  $1,80 \cdot 10^{-5}$

### Resolución

*Estrategia:* se produce en ambos casos una reacción de neutralización que representamos por:



Calculamos los meq de ácido y de base iniciales:

a) meq de base:  $90,0 \cdot 0,10 = 9,0$

meq de ácido:  $10,0 \cdot 0,10 = 1,0$

con lo que el equilibrio de neutralización será

	$\text{NH}_4\text{OH} + \text{HCl} \rightleftharpoons \text{NH}_4\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$		
<i>i</i>	9,0	1,0	
<i>r</i>	1,0	1,0	1,0
<i>f</i>	8,0	0	1,0

la disolución final es una reguladora constituida por 8,0 meq de  $\text{NH}_4\text{OH}$  y 1,0 meq de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ; las nuevas concentraciones son:

$$C_b = [\text{NH}_4\text{OH}] = \frac{8,0}{100,0}$$

$$C_a = [\text{NH}_4^+] = [\text{NH}_4\text{Cl}] = \frac{1,0}{100,0}$$

y aplicando la fórmula deducida en el problema anterior (Problema 6.24)

$$[\text{H}^+] = \frac{10^{-14}}{1,8 \cdot 10^{-5}} \cdot \frac{10^{-2}}{8 \cdot 10^{-2}} = 7,0 \cdot 10^{-11} \quad \text{y} \quad \text{pH} = 10,2$$

b) meq de base:  $55,0 \cdot 0,10 = 5,5$

meq de ácido:  $45,0 \cdot 0,10 = 4,5$

con lo que el equilibrio de neutralización será

	$\text{NH}_4\text{OH} + \text{HCl} \rightleftharpoons \text{NH}_4\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$		
<i>i</i>	5,5	4,5	
<i>r</i>	4,5	4,5	4,5
<i>f</i>	1,0	0	4,5

la disolución final es una reguladora constituida por 1,0 meq de  $\text{NH}_4\text{OH}$  y 4,5 meq de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ; las nuevas concentraciones son:

$$C_b = [\text{NH}_4\text{OH}] = \frac{1,0}{100,0}$$

$$C_a = [\text{NH}_4^+] = [\text{NH}_4\text{Cl}] = \frac{4,5}{100,0}$$

y aplicando la fórmula de antes

$$[\text{H}^+] = \frac{10^{-14}}{1,8 \cdot 10^{-5}} \cdot \frac{4,5 \cdot 10^{-2}}{1,0 \cdot 10^{-2}} = 2,5 \cdot 10^{-9} \quad \text{y} \quad \text{pH} = 8,6$$

RESPUESTA:

a) 10,2	b) 8,6
---------	--------

- 6.27.** Calcular la relación de concentraciones «acético/acetato» que debe existir en una disolución reguladora de pH = 5,0. Deducir el cambio de pH que se producirá si a 1.000 ml de la anterior disolución, que es 0,10 M en acético, se añaden 50,0 ml de HCl 1,00 M.

Datos:  $K(\text{HAc}) = 1,80 \cdot 10^{-5}$

**Resolución**

1.ª pregunta

*Estrategia:* se aplica (11) con lo que se obtiene directamente dicha relación,  $R$ .

$$[\text{H}^+] = K_a \frac{C_a}{C_b} = K_a \frac{[\text{HAc}]}{[\text{Ac}^-]} \quad 10^{-5} = 1,80 \cdot 10^{-5} R \quad R = 0,56$$

2.ª pregunta

*Estrategia:* la disolución tiene inicialmente unos meq de ácido y de base; al añadir los meq de HCl se produce una reacción de neutralización con la base.

meq iniciales:

De ácido acético:  $1.000 \cdot 0,10 = 100$

De acetato:  $1.000 \cdot \left( \frac{0,10}{0,56} \right) = 179$

Reacción de neutralización:

		$\text{Ac}^- + \text{HCl} \longrightarrow \text{HAc} + \text{Cl}^-$		
meq	<i>i</i>	179	50,0	—
	<i>r</i>	50,0	50,0	50,0
	<i>f</i>	129	—	50,0

meq finales:

De ácido acético:  $100 + 50,0 = 150$

De acetato: 129

y ahora

$$[\text{H}^+] = 1,8 \cdot 10^{-5} \frac{150/1.050}{129/1.050} = 2,09 \cdot 10^{-5}$$

de donde pH = 4,68

RESPUESTA:

pH = 4,68
-----------

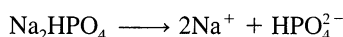
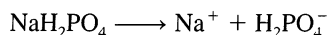
- 6.28.** Calcular el pH de una disolución formada por  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  0,10 M y  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  0,10 M.  
 Datos:  $K_2$  del ácido fosfórico es  $6,2 \cdot 10^{-8}$

**Resolución**

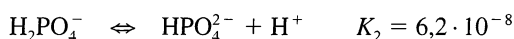
*Estrategia:* se trata de una mezcla de dos especies iónicas ácida y básica del mismo ácido débil, es decir una disolución reguladora.



Disociación de las sales:



y el equilibrio entre los dos iones fosfato:



que viene regido por  $K_2$ ; por ello aplicamos (11)

$$[\text{H}^+] = K_2 = \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} = 6,2 \cdot 10^{-8} \frac{0,10}{0,10} = 6,2 \cdot 10^{-8}$$

de donde  $\text{pH} = 7,2$

RESPUESTA:

$\text{pH} = 7,2$

- 6.29.** Tenemos 200 ml de una disolución 0,30 M de ácido acético y 0,20 M en acetato de sodio. Calcular el pH. Si le añadimos 10,0 ml de HCl 0,20 N, calcular el nuevo pH. (Suponer volúmenes aditivos.)  
 Datos:  $K_a(\text{HAc}) = 1,80 \cdot 10^{-5}$

### Resolución

1.ª parte

*Estrategia:* inicialmente se trata de una disolución reguladora. Se aplica la relación (11)

$$[\text{H}^+] = K_a \frac{[\text{HAc}]}{[\text{Ac}^-]} = 1,8 \cdot 10^{-5} \frac{0,30}{0,20} = 2,7 \cdot 10^{-5} \quad \text{de donde} \quad \text{pH} = 4,57$$

2.ª parte

*Estrategia:* al añadir ácido fuerte se produce una neutralización de parte de la base con lo que queda una nueva reguladora (nuevas concentraciones de ácido y base).

meq iniciales:

de ácido acético:  $200 \cdot 0,30 = 60$

de acetato:  $200 \cdot 0,20 = 40$

	$\text{Ac}^- + \text{HCl} \longrightarrow \text{HAc} + \text{Cl}^-$		
<i>i</i>	40,0	2,0	—
<i>r</i>	2,0	2,0	2,0
<i>f</i>	38,0	—	2,0

meq finales:

de ácido acético:  $60,0 + 2,0 = 62,0$

de acetato: 38,0

con ello

$$[\text{H}^+] = K_a \frac{[\text{HAc}]}{[\text{Ac}^-]} = 1,8 \cdot 10^{-5} \frac{62,0/210}{38,0/210} = 2,9 \cdot 10^{-5}$$

de donde  $\text{pH} = 4,54$

RESPUESTA:

$\text{pH} = 4,57 \quad \text{pH} = 4,54$

**6.30.** Se disuelven en agua 0,040 moles de ácido cianico, HCNO, y 0,060 moles de cianato de sodio aforando finalmente a 1,00 litros. Calcular su pH:

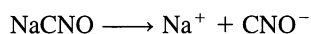
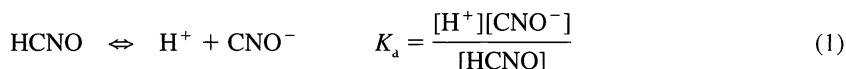
- a) inicialmente
- b) si la disolución se diluye 10 veces
- c) si se diluye 100 veces

Datos:  $K_a(\text{HCNO}) = 2,13 \cdot 10^{-4}$

### Resolución

*Estrategia conjunta:* para estudiar la influencia del volumen en el pH de una disolución reguladora es preciso aplicar balances.

a) Las ecuaciones de disociación del ácido y la sal son:



$$\text{Balance de masas:} \quad 0,040 + 0,060 = [\text{HCNO}] + [\text{CNO}^-] \quad (2)$$

$$\text{Balance de cargas:} \quad [\text{Na}^+] + [\text{H}^+] = [\text{CNO}^-] + [\text{OH}^-] \quad (3)$$

simplificaciones:  $[\text{OH}^-]$  es despreciable al tratar de una disolución de carácter ácido

$$[\text{H}^+] \ll [\text{Na}^+]$$

$$\text{con ellas (3) y (2) quedan:} \quad [\text{Na}^+] = [\text{CNO}^-] = 0,060$$

$$[\text{HCNO}] = 0,040$$

y de (1)

$$[\text{H}^+] = K_a \frac{[\text{HCNO}]}{[\text{CNO}^-]} = 2,13 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{0,040}{0,060} = 1,42 \cdot 10^{-4} \quad \text{y} \quad \text{pH} = 3,85$$

b) *Estrategia:* no se puede hacer la simplificación:  $[\text{H}^+] \ll [\text{Na}^+]$

Las ecuaciones (2) y (3) quedarían:

$$0,0040 + 0,0060 = [\text{HCNO}] + [\text{CNO}^-] \quad (2)$$

$$0,0060 + [\text{H}^+] = [\text{CNO}^-] \quad (3)$$

y la (1)

$$[\text{H}^+] = 2,13 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{0,0040 - [\text{H}^+]}{0,0060 + [\text{H}^+]}$$

de donde

$$[\text{H}^+] = 1,35 \cdot 10^{-4} \text{ y } \text{pH} = 3,87$$

c) *Estrategia:* la misma que la anterior.

Las ecuaciones (2) y (3) quedarían:

$$0,00040 + 0,00060 = [\text{HCNO}] + [\text{CNO}^-] \quad (2)$$

$$0,00060 + [\text{H}^+] = [\text{CNO}^-] \quad (3)$$

y la (1)

$$[\text{H}^+] = 2,13 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{0,00040 - [\text{H}^+]}{0,00060 + [\text{H}^+]}$$

de donde

$$[\text{H}^+] = 9,4 \cdot 10^{-5} \text{ y } \text{pH} = 4,03$$

RESPUESTA:

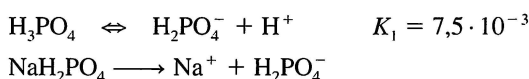
a) 3,85	b) 3,87	c) 4,03
---------	---------	---------

- 6.31.** Calcular el pH de una disolución reguladora que es 0,1 M en  $\text{H}_3\text{PO}_4$  y 0,10 M en  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ .  
 Datos:  $K_{1a}(\text{H}_3\text{PO}_4) = 7,5 \cdot 10^{-3}$

**Resolución**

*Estrategia:* se trata de una mezcla de dos especies ácida y básica del mismo ácido débil.

Ecuaciones de disociación:



el equilibrio entre las dos especies viene regido por  $K_1$  al que aplicamos (11)

$$[\text{H}^+] = K_1 \frac{[\text{H}_3\text{PO}_4]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = 7,5 \cdot 10^{-3} \frac{0,10}{0,10} = 7,5 \cdot 10^{-3}$$

de donde  $\text{pH} = 2,12$

RESPUESTA:

$\text{pH} = 2,12$

- 6.32.** Se prepara una disolución reguladora disolviendo en agua 2,00 mol de acetato de sodio y 2,00 mol de ácido acético, y aforando a 1,00 litros. Calcular el pH:

- en la disolución resultante
- de la que resultaría si añadimos a la anterior 0,40 mol de hidróxido de sodio
- de la que resultaría si en vez de hidróxido de sodio añadiésemos 0,60 mol de ácido clorhídrico

Supondremos que en los casos **b)** y **c)** el volumen no varía con las adiciones.

Dato:  $K_a(\text{HAc}) = 1,80 \cdot 10^{-5}$

**Resolución**

- a)** *Estrategia:* aplicamos directamente la relación (11)

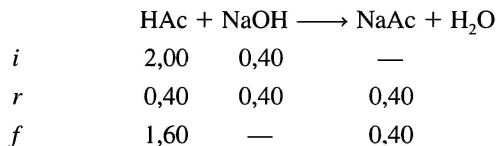
$$[\text{H}^+] = K_a \frac{[\text{HAc}]}{[\text{Ac}^-]} = 1,80 \cdot 10^{-5} \frac{2,00/1,00}{2,00/1,00} = 1,80 \cdot 10^{-5}$$

de donde  $\text{pH} = 4,74$

- b)** *Estrategia:* al añadir a la disolución una base fuerte se produce una reacción de neutralización, con lo que disminuyen los moles de ácido acético y aumentan los de acetato. Hay por tanto que calcular las nuevas concentraciones

Moles iniciales:      de HAc: 2,00  
                                  de NaAc: 2,00

Ecuación de neutralización:



Moles finales:      de HAc:  $2,00 - 0,40 = 1,60$   
                                  de NaAc:  $2,00 + 0,40 = 2,40$

así que

$$[\text{H}^+] = K_a \frac{[\text{HAc}]}{[\text{Ac}^-]} = 1,80 \cdot 10^{-5} \frac{1,60/1,00}{2,40/1,00} = 1,20 \cdot 10^{-5}$$

de donde  $\text{pH} = 4,92$

c) *Estrategia:* al añadir a la disolución un ácido fuerte se produce una reacción de neutralización, con lo que disminuyen los moles de acetato de sodio y aumentan los de ácido acético. Hay por tanto que calcular las nuevas concentraciones.

Moles iniciales: de HAc: 2,00  
de NaAc: 2,00

Ecuación de neutralización:

	$\text{Ac}^- + \text{HCl} \longrightarrow \text{HAc} + \text{Cl}^-$		
<i>i</i>	2,00	0,60	—
<i>r</i>	0,60	0,60	0,60
<i>f</i>	1,40	—	0,60

Moles finales: de HAc:  $2,00 + 0,60 = 2,60$   
de NaAc:  $2,00 - 0,60 = 1,40$

así que

$$[\text{H}^+] = K_a \frac{[\text{HAc}]}{[\text{Ac}^-]} = 1,80 \cdot 10^{-5} \frac{2,60/1,00}{1,40/1,00} = 3,34 \cdot 10^{-5}$$

de donde  $\text{pH} = 4,48$

RESPUESTA:

a) 4,74    b) 4,92    c) 4,48

## INDICADORES

- 6.33.** El indicador púrpura de bromocresol es amarillo en su forma ácida y púrpura en su forma básica. La experiencia pone de manifiesto que el color amarillo es notorio para concentraciones de la forma básica inferiores al 7,35 % del total; asimismo que el color púrpura aparece para concentraciones de la forma básica superiores al 75,96 %. Calcular el intervalo de viraje de pH para el indicador.

Datos:  $\text{pK}(\text{indicador}) = 6,3$

### Resolución

*Estrategia:* teniendo en cuenta la relación de concentraciones entre las formas y la ecuación de ionización del indicador se deducen los dos pH. Sea HP el indicador.

El equilibrio del indicador es:



siendo HP la forma amarilla y  $\text{P}^-$  la forma púrpura

$$K(i) = \frac{[\text{P}^-][\text{H}^+]}{[\text{HP}]}$$

de donde despejando  $[\text{H}^+]$  y tomando logaritmos:

$$\text{pH} = \text{pK}(i) - \log \frac{[\text{HP}]}{[\text{P}^-]}$$

comienzo del color amarillo:

$$\text{pH} = 6,3 - \log \left( \frac{92,65}{7,35} \right) = 5,2$$

comienzo del color púrpura:

$$\text{pH} = 6,3 - \log\left(\frac{24,04}{75,96}\right) = 6,8$$

RESPUESTA:

Entre 5,2 y 6,8

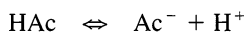
- 6.34.** El indicador rojo de metilo presenta un intervalo de viraje entre 4,20 (rojo) y 6,30 (amarillo). Calcular la cantidad mínima de acetato de sodio que debe añadirse a 50,0 ml de una disolución 0,1 M de ácido acético para que el indicador vire al color amarillo.

Datos:  $K(\text{HAc}) = 1,80 \cdot 10^{-5}$

### Resolución

*Estrategia:* el indicador virará al amarillo cuando el pH de la disolución reguladora formada sea 6,30.

El equilibrio de ácido acético es:



y la constante:

$$K_a = \frac{[\text{Ac}^-][\text{H}^+]}{[\text{HAc}]}$$

de donde despejando la concentración de acetato:

$$[\text{Ac}^-] = K_a \frac{[\text{HAc}]}{[\text{H}^+]} = 1,80 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{0,1}{10^{-6,30}} = 3,58$$

y pasando a gramos:  $(3,58 \text{ mol/l}) \cdot (82,0 \text{ g/mol}) \cdot (10^{-3} \text{ l/ml}) \cdot (50 \text{ ml}) = 14,7 \text{ g}$

RESPUESTA:

14,7 gramos

## NEUTRALIZACIÓN. VALORACIONES ÁCIDO-BASE

- 6.35.** En la valoración del amoníaco con ácido benzoico se alcanza un pH de 6,72. Calcular la constante de acidez del ión amonio sabiendo que la del ácido benzoico es  $6,6 \cdot 10^{-5}$ .

Datos:  $\text{pK}(\text{ác. benzoico}) = 4,18$

### Resolución

*Estrategia:* se trata de una reacción entre dos sistemas ácido-base; en el punto de equivalencia se puede aplicar (13) que relaciona el pH con las constantes  $K_1$  y  $K_2$  de las dos especies ácidas



y

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{pK}_{a1} + \frac{1}{2} \text{pK}_{a2} \quad \text{de donde} \quad 6,72 = \frac{1}{2} 4,18_1 + \frac{1}{2} \text{pK}_2$$

de donde  $\text{pK}_{a2} = 9,26$  de donde  $K_{a2} = 5,5 \cdot 10^{-10}$

RESPUESTA:

La constante ácida del ión amonio es  $5,5 \cdot 10^{-10}$

- 6.36.** A una disolución 0,10 molar de amoníaco se añade HCN hasta que se alcance una concentración 0,010 M de este último. Calcular las concentraciones de  $\text{NH}_3$  y  $\text{NH}_4^+$  al llegar al equilibrio.  
 Datos:  $K_a(\text{HCN}) = 4,00 \cdot 10^{-10}$ ;  $K_a(\text{NH}_4^+) = 5,50 \cdot 10^{-10}$

### Resolución

*Estrategia:* se trata de dos sistemas ácido-base; la reacción terminará al llegar al equilibrio y la constante de este está relacionada con las de los dos sistemas.

Ecuación de reacción:	$\text{NH}_3$	+	$\text{HCN}$	$\rightleftharpoons$	$\text{NH}_4^+$	+	$\text{CN}^-$
<i>i</i>	0,10		0,010		—		—
<i>r</i>	$x$		$x$		$x$		$x$
<i>e</i>	$0,10 - x$		$0,010 - x$		$x$		$x$

la constante es

$$K = \frac{K_a(\text{HCN})}{K_a(\text{NH}_4^+)} = \frac{4,00 \cdot 10^{-10}}{5,50 \cdot 10^{-10}} = 0,73$$

y por ello

$$0,73 = \frac{xx}{(0,10 - x)(0,010 - x)}$$

que conduce a  $0,27x^2 + 0,080x - 7,3 \cdot 10^{-4} = 0$ , de donde la solución válida es 0,0089, así que las concentraciones pedidas son  $[\text{NH}_3] = 0,10 - 0,0089 = 0,09$  y  $[\text{NH}_4^+] = 8,9 \cdot 10^{-3}$

RESPUESTA:

$[\text{NH}_3] = 0,09$	$[\text{NH}_4^+] = 8,9 \cdot 10^{-3}$
------------------------	---------------------------------------

- 6.37.** 10,0 ml de una disolución de un ácido débil 0,20 N se mezclan con 10,0 ml de NaOH 0,10 N. El pH resulta ser 4,65. Calcular la constante de dicho ácido sabiendo además que es monoprótico.

### Resolución

*Estrategia:* se produce una neutralización de una parte del ácido con toda la base. La disolución resultante es una reguladora; calculamos las nuevas concentraciones de ácido y base; con ellos y el pH se deduce  $K_a$ . Representaremos el ácido por HA.

meq iniciales de ácido:  $10,0 \cdot 0,20 = 2,0$

meq de base añadida:  $10,0 \cdot 0,10 = 1,0$

Ecuación de neutralización:

	$\text{HA} + \text{NaOH} \longrightarrow \text{NaH} + \text{H}_2\text{O}$			
<i>i</i>	2,0	1,0	—	—
<i>r</i>	1,0	1,0	1,0	
<i>f</i>	1,0	—	1,0	

y teniendo en cuenta los meq finales aplicados al equilibrio:



tenemos: 
$$K_a = [\text{H}^+] \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = 10^{-4,65} \frac{(1,0/20,0)}{(1,0/20,0)} = 2,2 \cdot 10^{-5}$$

RESPUESTA:

$K_a = 2,2 \cdot 10^{-5}$
---------------------------

**6.38.** Si valoramos 25,00 ml de HCl 0,100 N con NaOH 0,100 N calcúlese el pH en los siguientes casos:

- a) después de agregar 24,99 ml de base
- b) después de agregar 25,00 ml de base
- c) después de agregar 25,01 ml de base

### Resolución

*Estrategia conjunta:* se trata de la neutralización de una cantidad fija de un ácido fuerte con distintas cantidades de base fuerte. En cada caso habrá que deducir las concentraciones finales y según su carácter ácido, neutro o básico calcular el pH.

**a)** *Estrategia:* la cantidad añadida constituye un ligero defecto de base, luego la disolución resultante se trata como un ácido fuerte y se calcula su concentración.

$$\text{meq iniciales de ácido:} \quad 25,00 \cdot 0,1000 = 2,500$$

$$\text{meq de base añadidos:} \quad 24,99 \cdot 0,1000 = 2,499$$

Ecuación de neutralización:

		$\text{HCl} + \text{NaOH} \longrightarrow \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$			
meq	<i>i</i>	2,500	2,499	—	—
	<i>r</i>	2,499	2,499	2,499	
	<i>f</i>	0,001	—	2,499	

quedan sin reaccionar 0,001 meq de HCl, de modo que

$$[\text{HCl}] = [\text{H}^+] = \frac{0,001}{49,99} = 2,00 \cdot 10^{-5} \quad \text{y} \quad \text{pH} = 4,7$$

**b)** *Estrategia:* la cantidad de base es equivalente a la de ácido; como ambos son fuertes la disolución resultante es neutra.

$$\text{pH} = 7,0$$

**c)** *Estrategia:* se añade un ligero exceso de base fuerte; en consecuencia la disolución resultante es una base fuerte y se calcula su concentración.

Ecuación de neutralización:

		$\text{HCl} + \text{NaOH} \longrightarrow \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$			
meq	<i>i</i>	2,500	2,501	—	—
	<i>r</i>	2,500	2,500	2,500	
	<i>f</i>	—	0,001	2,500	

$$[\text{NaOH}] = [\text{OH}^-] = \frac{0,001}{50,01} = 2,00 \cdot 10^{-5} \quad \text{pOH} = 4,7 \quad \text{y} \quad \text{pH} = 9,3$$

RESPUESTA:

a) 4,7	b) 7,0	c) 9,3
--------	--------	--------

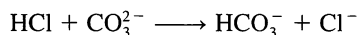
**6.39.** A fin de determinar el volumen de un reactor provisto de tuberías se llena el mismo con agua en la que se han disuelto 2,00 kg de carbonato de sodio. Se toman 500 ml de la disolución introducida y se valoran con HCl 1,2 N, usando fenolftaleína como indicador, para lo que se necesitan 30,0 ml. Si el agua usada consumió 0,60 ml de ácido de la misma concentración, ¿cuál será el volumen del reactor considerado?

**Resolución**

*Base de cálculo:* 500 ml de disolución de carbonato de sodio.

*Estrategia:* se determina la masa existente en los 500 ml de disolución usando una neutralización ácido-base, teniendo en cuenta que el agua usada contiene algo de carbonato; se determinan asimismo el volumen ocupado por la masa total, los 2,00 kg, introducidos en el reactor; con ellos se determina el volumen del reactor.

Ecuación de neutralización:



neutralización total de los carbonatos:

$$30,0 \cdot 1,20 = 500 N_T \quad N_T = 0,072 \text{ eq/l}$$

neutralización de los carbonatos del agua:

$$0,60 \cdot 1,20 = 500 N_I \quad N_I = 0,0144 \text{ eq/l}$$

eq en 500 ml: en el agua a la que se añadió el carbonato: 0,036  
en el agua inicial: 0,00072

eq añadidos a los 500 ml:  $0,036 - 0,00072 = 0,035$

masa añadida a los 500 ml:  $(0,035) \cdot (106/2) = 1,855 \text{ g}$

Volumen del reactor:  $0,500 \text{ l} \frac{2.000 \text{ g}}{1,855 \text{ g}} = 539 \text{ l}$

RESPUESTA:

539 l

- 6.40.** Si 10,0 ml de ácido sulfúrico de densidad 1,50 g/ml y conteniendo el equivalente a 48,7 % de trióxido de azufre combinado se diluyen a 400 ml: a) ¿cuál es la normalidad de la disolución como ácido? b) ¿qué volumen de ácido sulfúrico 6,00 M debe añadirse a esta disolución para que la mezcla resultante sea 1,00 N como ácido?

Datos:  $M(\text{SO}_3) = 80,06$ ;  $M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98,08$

**Resolución**

a) *Estrategia:* el  $\text{SO}_3$  combinado es el que forma parte del  $\text{H}_2\text{SO}_4$  de manera que, conociendo la contribución del primero, podemos deducir la del segundo.

Masa de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (acuoso):  $1,50 \cdot 10,0 = 15,0 \text{ g}$

Masa de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (puro):  $15,0 \cdot 0,487 \frac{\text{H}_2\text{SO}_4}{\text{SO}_3} = 7,31 \frac{\text{H}_2\text{SO}_4}{\text{SO}_3} \text{ g}$

eq de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ :  $\frac{\text{H}_2\text{SO}_4}{\text{SO}_3} \frac{1}{\text{H}_2\text{SO}_4/2} = \frac{7,31 \cdot 2}{80,0} = 0,183$

$$N = \frac{0,183}{0,400} = 0,458$$

b) *Estrategia:* se debe tener en cuenta que los miliequivalentes, meq, de ambos ácidos son los de la disolución final.

La disolución 6,00 M es 12,0 N

$$V12,0 + 400 \cdot 0,458 = (V + 400)1$$

de donde  $V = 19,7 \text{ ml}$



RESPUESTA:

a) 0,458      b) 19,7 ml

- 6.41.** 10,0 ml de una disolución de hidróxido de sodio se mezclan con 20,0 ml de ácido clorhídrico 1,00 N. La disolución así obtenida tiene reacción ácida. Para su neutralización se requieren 13,0 ml de hidróxido de sodio 0,500 N. Calcular el título de la disolución primitiva de hidróxido de sodio, expresada en g/ml.  
 Datos:  $M(\text{NaOH}) = 40,00$

**Resolución**

*Estrategia:* es evidente que en la neutralización del primer hidróxido se añade un exceso de ácido; este exceso debe ser neutralizado con adición de nuevo NaOH. Los meq de ácido deben ser iguales a los meq aportados por las dos bases.

$$\text{meq del ácido:} \quad 20,0 \cdot 1,00 = 20,0$$

$$\text{meq de las dos bases:} \quad 10,0 N + 13,0 \cdot 0,500$$

En consecuencia:

$$20,0 \cdot 1,0 = 10,0 N + 13,0 \cdot 0,500 \quad \text{de donde} \quad N = 1,35$$

$$\text{y en g/ml} \quad 1,35 \cdot 0,0400 = 0,0540 \text{ g/ml}$$

RESPUESTA:

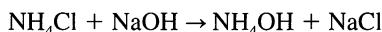
0,0540 g/ml

- 6.42.** Se hierven 0,500 g de cloruro de amonio impuro con hidróxido de sodio, recogiendo el amonio desprendido en 100,0 ml de HCl 0,100 N. Para neutralizar el exceso de ácido se necesitan 7,00 ml de NaOH 0,200 N. Calcúlese el porcentaje de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  contenido en el producto ensayado.  
 Datos:  $M(\text{NH}_4\text{Cl}) = 53,49$

**Resolución**

*Estrategia:* se produce el desplazamiento de la base débil  $\text{NH}_3$  por la base fuerte NaOH. Es notorio que la cantidad de base débil desprendida no neutralizó todo el clorhídrico, sino que se precisa de algo más.

La reacción que se produce es



$$\text{meq de HCl:} \quad 100,0 \cdot 0,100$$

$$\text{meq de las bases} \quad (\text{NH}_3 + \text{NaOH}): \quad (7,00 \cdot 0,200 + \text{meq})$$

En consecuencia:

$$100,0 \cdot 0,100 = (7,00 \cdot 0,200 + \text{meq}) \quad \text{de donde} \quad \text{meq} = 8,60$$

$$8,60 = \frac{m(\text{g})}{(53,49 \cdot 10^{-3})} \quad \text{de donde} \quad m = 0,460 \text{ g}$$

para el cálculo del porcentaje

$$\frac{0,460}{0,500} \cdot 100 = 92,0 \%$$

RESPUESTA:

92,0 %

- 6.43.** A 1,050 g de un sólido constituido por el 99,20 % de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  y el 0,80 % de  $\text{H}_2\text{O}$  se añaden 48,24 ml de un ácido. Esta cantidad excede de la necesaria para que se neutralicen los 1,050 g de muestra, y la disolución resultante se lleva a la neutralidad tratándola con 1,31 ml de una disolución de NaOH tal que 1,000 ml de la misma equivalen a 1,010 ml de ácido. Determinar la normalidad de este último.

Datos:  $M(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 105,99$

### Resolución

*Estrategia:* los meq de ácido neutralizan los de carbonato de sodio y los de hidróxido de sodio. El meq del  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  es la mitad de su peso molecular

$$\text{meq de ácido} = \text{meq de Na}_2\text{CO}_3 + \text{meq NaOH}$$

$$48,24 N_a = \frac{1,050 \cdot 0,992}{105,99/2.000} + 1,31 N_b$$

y como  $1,000 N_b = 1,010 N_a$  al sustituir en la anterior resulta finalmente  $N_a = 0,417$ .

RESPUESTA:

0,417

- 6.44.** Una muestra de 1,200 g de una mezcla de hidróxido de sodio y carbonato de sodio que contiene impurezas inertes se valora con HCl 0,500 N. Con fenolftaleína (F) se necesitan 30,00 ml de ácido y 5,00 ml más para virar el naranja de metilo (NM) añadido. ¿Cuál es el tanto por ciento de cada componente en la muestra?

Datos:  $M(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 105,99$ ;  $M(\text{NaOH}) = 40,00$

### Resolución

*Base de cálculo*

*Estrategia:* la valoración de los carbonatos hasta hidrógenocarbonatos y del hidróxido se registra con la F, la de los hidrógenocarbonatos con NM. Así que los meq gastados en la valoración de estos últimos coinciden con los de los carbonatos presentes. Sean  $x$  e  $y$  las masas de hidróxido y carbonato presentes.

Volumen de ácido gastado para el total de los carbonatos: 10,0 ml

Volumen de ácido para neutralizar el hidróxido: 25,0 ml

Sean  $x$  e  $y$  las masas de hidróxido de sodio y carbonato de sodio, respectivamente

$$\text{meq (HCl)} = \text{meq (NaOH)}$$

$$25,00 \cdot 0,500 = \frac{x}{(40,00/1.000)} \quad x = 0,500 \text{ g}$$

$$\text{meq (HCl)} = \text{meq (CO}_3^{2-})$$

$$5,00 \cdot 0,500 = \frac{y}{(105,99/1.000)} \quad y = 0,265 \text{ g}$$

y en porcentajes:  $\frac{0,500}{1,200} \cdot 100 = 41,7 \% \text{ de NaOH}$

$$\frac{0,265}{1,200} \cdot 100 = 22,1 \% \text{ de carbonato de sodio}$$

RESPUESTA:

41,7 % de NaOH y 22,1 % de carbonato de sodio

- 6.45.** Una muestra de carbonato de sodio que contiene hidróxido de sodio e impurezas inertes tiene una masa de 1,197 g. Se disuelve y valora en frío con fenolftaleína como indicador. La disolución se vuelve incolora cuando se han añadido 48,16 ml de ácido clorhídrico 0,2976 N. Se adiciona naranja de metilo y se continúa la valoración hasta completarse utilizándose 24,08 ml más de HCl. Calcular los porcentajes de hidróxido de sodio y carbonato presentes en la muestra.

Datos:  $M(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 105,99$ ;  $M(\text{NaOH}) = 40,00$

### Resolución

*Estrategia:* de los 48,16 ml iniciales de ácido 48,16 – 24,08 se invierten en neutralizar el hidróxido de sodio presente, el resto 24,08 en valorar el carbonato existente a hidrógenocarbonato. En total la valoración del carbonato requiere 48,16 ml de ácido. Sean  $x$  e  $y$  las masas de hidróxido y carbonato respectivamente.

Valoración del NaOH:

$$24,08 \cdot 0,2976 = \frac{x}{(40,00/1.000)} \quad x = 0,2866 \text{ g}$$

Valoración del carbonato:

$$48,16 \cdot 0,2976 = \frac{y}{(105,99/2.000)} \quad y = 0,7595 \text{ g}$$

Porcentajes:

$$\% \text{ de carbonato: } \frac{0,7595}{1,197} \cdot 100 = 63,45$$

$$\% \text{ de hidróxido: } \frac{0,2866}{1,197} \cdot 100 = 23,94$$

RESPUESTA:

63,45 % de carbonato y 23,94 % de hidróxido

- 6.46.** 50,00 ml de una disolución conteniendo  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  y  $\text{NaHCO}_3$  se valoran con HCl 0,1020 M. El punto final con la fenolftaleína (F) se alcanza al añadir 10,00 ml de ácido. Con una nueva muestra de disolución el punto final del naranja de metilo (NM) se alcanza al añadir 35,05 ml de ácido. Calcular las concentraciones molares de carbonato e hidrógenocarbonato en la muestra.

Datos:  $M(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 105,99$ ;  $M(\text{NaHCO}_3) = 84,01$

### Resolución

*Estrategia:* con la fenolftaleína se neutraliza el carbonato a hidrógenocarbonato; con el naranja de metilo se neutralizan los hidrógenocarbonatos presentes en la muestra y los carbonatos hasta dióxido de carbono (neutralización total). Ello quiere decir que se gastarán 20,00 ml de ácido en el carbonato y 15,05 en el hidrógenocarbonato.

Para el carbonato:

$$20,00 \cdot 0,1020 = 50,00 \text{ N} \quad N = 0,0408$$

luego  $M = 0,0204$ .

Para el hidrógenocarbonato:

$$15,05 \cdot 0,1020 = 50,00 \text{ N}' \quad N' = 0,0307$$

luego  $M' = 0,0307$

RESPUESTA:

$M = 0,0408$      $M' = 0,0307$

- 6.47.** Una mezcla de especies alcalinas se valora con ácido sulfúrico 0,2000 N. Una muestra de 0,2500 g se valora hasta el punto final de la fenolftaleína gastándose 31,10 ml; al añadir a continuación naranja de metilo se encuentra que este indicador señala también el punto final. ¿Cuál es el álcali presente y en qué porcentaje?

### Resolución

*Estrategia:* al existir un sólo viraje de los dos indicadores ello indica que no hay carbonatos en la muestra ni hidrógenocarbonatos; en consecuencia sólo puede existir NaOH

$$\text{meq (ácido)} = \text{meq (base)}$$

$$31,10 \cdot 0,200 = \frac{x}{(40,00/1.000)} \quad x = 0,2488 \text{ g}$$

$$\% \text{ (base): } \frac{0,2488}{0,2500} \cdot 100 = 99,52$$

RESPUESTA:

99,52 %
---------

## PROBLEMAS PROPUESTOS

### ÁCIDOS Y BASES FUERTES

- 6.1.** Calcular el pH de las siguientes disoluciones: **a)** ácido clorhídrico 0,2 N; **b)** ácido sulfúrico 0,05 M.

RESPUESTA: **a) 0,69**

**b) 1,0**

- 6.2.** Calcular el pH de una disolución del hidróxido de sodio 0,4 N.

RESPUESTA: **13,6**

- 6.3.** Calcular el pH de un ácido fuerte de concentración  $10^{-8}$  M.

RESPUESTA: **pH = 6,98**

- 6.4.** Calcular el pH de una disolución de ácido nítrico  $2,0 \cdot 10^{-3}$  M.

RESPUESTA: **2,7**

### ÁCIDOS Y BASES DÉBILES

- 6.5.** Calcular el pH de una disolución de amoníaco  $8,0 \cdot 10^{-3}$  M.

RESPUESTA: **10,6**

- 6.6.** En disolución acuosa el ácido benzoico está ionizado un 3,49 %. Hallar la constante de ionización en agua de dicho ácido.

RESPUESTA:  **$6,31 \cdot 10^{-5}$**

- 6.7.** Si el agua a la temperatura de 293,2 K presenta un grado de disociación de  $1,5 \cdot 10^{-9}$ , calcular su producto iónico a dicha temperatura.  
RESPUESTA:  $6,94 \cdot 10^{-15}$
- 6.8.** El pH de una disolución de ácido cianhídrico 0,1 M es 5,07. Calcular la constante de ionización de dicho ácido.  
RESPUESTA:  $7,24 \cdot 10^{-10}$
- 6.9.** Calcular el volumen de amoniaco 0,15 N disociado al 1 % que contiene la misma cantidad de hidroxiliones que 0,50 l de hidróxido de sodio 0,20 N.  
RESPUESTA: **67,0 litros**
- 6.10.** El pH de cierto ácido débil monoprótico es 4,2. Calcular su concentración y el grado de disociación.  
RESPUESTA: **0,40 M;  $\alpha = 1,6 \cdot 10^{-4}$**

### ÁCIDOS POLIPRÓTICOS DÉBILES

- 6.11.** Calcular  $[H^+]$ ,  $[HS^-]$  y  $[S^{2-}]$  en una disolución de ácido sulfhídrico 0,05 M.  
RESPUESTA:  $[H^+] = [HS^-] = 7,4 \cdot 10^{-5}$ ;  $[S^{2-}] = 10^{-14}$
- 6.12.** Calcular  $[H^+]$ ,  $[HS^-]$  y  $[S^{2-}]$  en una disolución que contiene 0,33 g/l de sulfuro de hidrógeno, sabiendo que las constantes ácidas son:  $K_1 = 8,71 \cdot 10^{-8}$ ;  $K_2 = 8,1 \cdot 10^{-13}$   
RESPUESTA:  $[H^+] = [HS^-] = 2,9 \cdot 10^{-5}$ ;  $[S^{2-}] = 8,1 \cdot 10^{-13}$
- 6.13.** Calcular la  $[H^+]$  de una disolución de ácido carbónico 0,01 M, siendo  $K_1 = 4,2 \cdot 10^{-7}$  y  $K_2 = 4,8 \cdot 10^{-11}$   
RESPUESTA:  $6,5 \cdot 10^{-5}$
- 6.14.** Calcular la  $[H^+]$  de una disolución de ácido fosfórico,  $H_3PO_4$ , 0,01 M.  
RESPUESTA:  $5,69 \cdot 10^{-3}$

### DISOLUCIONES DE SALES

- 6.15.** Calcular el pH de una disolución de acetato de sodio 0,20 M.  
RESPUESTA: **pH = 9,02**
- 6.16.** Calcular el pH de una disolución acuosa de  $Na_3PO_4$  0,002 M.  
RESPUESTA: **pH = 11,3**
- 6.17.** Calcular el pH de una disolución de fluoruro de amonio 0,01 M.  
RESPUESTA: **pH = 6,36**
- 6.18.** Calcular el pH y el grado de hidrólisis de una disolución de acetato de sodio 0,10 M, sabiendo que la constante del ácido acético es  $1,80 \cdot 10^{-5}$   
RESPUESTA: **pH = 8,9;  $\alpha = 7,4 \cdot 10^{-5}$**
- 6.19.** Calcular la concentración de una disolución de acetato de sodio cuyo pH es 9,0.  
RESPUESTA: **0,18 M**

- 6.20.** Calcular la concentración de una disolución de cloruro de amonio 0,020 M, sabiendo que la constante del hidróxido de amonio es  $1,80 \cdot 10^{-5}$

RESPUESTA:  $3,0 \cdot 10^{-9}$  M

- 6.21.** Calcular el pH de una disolución acuosa de la sal  $\text{Na}_3\text{PO}_4$   $2,0 \cdot 10^{-3}$  M.

RESPUESTA: 11,3

- 6.22.** Calcular la constante de acidez del ácido benzoico sabiendo que una disolución acuosa 0,010 M de benzoato sódico presenta un pH de 8,09

RESPUESTA: La constante del ácido benzoico es  $6,6 \cdot 10^{-5}$

- 6.23.** Calcular el pH de una disolución 0,010 M de cianato de amonio,  $\text{NH}_4\text{CNO}$ .

Datos:  $K_b(\text{NH}_4\text{OH}) = 1,80 \cdot 10^{-5}$  ( $\text{p}K_b = 4,74$ );  $K_a(\text{HCNO}) = 3,5 \cdot 10^{-4}$  ( $\text{p}K_a = 3,46$ );  
 $K_a(\text{NH}_4^+) = 5,50 \cdot 10^{-10}$  ( $\text{p}K_a = 9,26$ )

RESPUESTA: pH = 6,36

## DISOLUCIONES REGULADORAS

- 6.24.** Se disuelven en agua 0,030 moles de ácido acético y 0,060 moles de acetato de sodio enrasando finalmente a 1,00 litros. Calcular el pH: **a)** inicialmente; **b)** si la disolución se diluye 100 veces.

RESPUESTA: **a)** 5,05

**b)** 5,07

- 6.25.** Calcular el pH de una disolución reguladora que es 0,15 M en dihidrógenofosfato de sodio,  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ , y 0,05 M en hidrógenofosfato de sodio,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$

RESPUESTA: 6,73

- 6.26.** Calcular el pH de una disolución formada por 10,0 ml de cloruro de amonio 0,10 M y 20,0 ml de hidróxido de amonio 0,05 M. La constante del hidróxido de amonio es  $1,8 \cdot 10^{-5}$

RESPUESTA: 9,25

- 6.27.** Calcular el pH de una disolución formada por 100,0 ml de ácido acético 0,10 N y 50,0 ml de acetato de sodio 0,20 N. Si agregamos 10 ml de ácido clorhídrico 0,1 N, ¿cuál será el nuevo pH?

RESPUESTA: 4,74; 4,66

- 6.28.** Tenemos 200 ml de disolución 0,3 M de ácido acético y 0,2 M de acetato de sodio. Calcular su pH. Si le añadimos 10,0 ml de ácido clorhídrico 0,2 N, calcular el nuevo valor del pH (suponemos volúmenes aditivos).

RESPUESTA: 4,57; 4,53

## INDICADORES ÁCIDO-BASE

- 6.29.** El indicador verde de bromocresol tiene su forma ácida de color verde y su forma alcalina de color azul. El indicador adquiere color verde cuando la fracción ácida es del 30 %. Calcular el pH a que se produce el color verde.

RESPUESTA: 5,04

**NEUTRALIZACIONES. VALORACIONES ÁCIDO-BASE**

- 6.30.** 10,0 ml de ácido sulfúrico se valoran gravimétricamente añadiendo un exceso de cloruro de bario, calcinando y pesando el precipitado resultante. El peso encontrado es 0,2762 g. Calcular la normalidad del ácido.

RESPUESTA:  $N = 0,2366$

- 6.31.** 1,00 ml de cierta disolución de hidróxido de sodio neutraliza 0,045 g de ácido sulfúrico al 10 %. ¿Qué cantidad de hidróxido de sodio sólido del 90 % debe añadirse a 1,50 litros de dicha disolución para obtener una nueva disolución 0,1 N?

*Nota:* supondremos que el volumen permanece constante al añadir el sólido.

RESPUESTA: **0,53 g**

- 6.32.** ¿Cuál es la normalidad de una disolución de ácido clorhídrico si se requieren 20,00 ml del mismo para neutralizar el amoníaco que se puede desprender de 4,000 milimoles de sulfato de amonio?

RESPUESTA: **0,4000 N**

- 6.33.** Para neutralizar 20,0 ml de un hidróxido de sodio de densidad 1,072 g/ml se necesitaron 34,8 ml de ácido clorhídrico 1,00 N. ¿Qué tanto por ciento de NaOH contiene esta lejía?

RESPUESTA: **6,49 %**

- 6.34.** Se contrasta una disolución de ácido sulfúrico frente a una muestra sólida que contiene el 91,90 % de carbonato de calcio como único componente básico. Se ponen en suspensión en agua 0,7242 g de sólido y se valoran añadiendo 29,97 ml de ácido, y a continuación se neutraliza el exceso de éste con 10,27 ml de disolución de hidróxido de sodio. ¿Cuál es la normalidad de cada una de las disoluciones si 1,000 ml de ácido sulfúrico se neutralizan con 1,024 ml de hidróxido de sodio?

RESPUESTA: **0,651**

- 6.35.** Se ponen en digestión con ácido sulfúrico concentrado tres milimoles de tiourea  $CS(NH_2)_2$  con lo que el nitrógeno se convierte en  $NH_4HSO_4$ . Se añade un exceso de hidróxido de sodio y se recoge el amoníaco que se desprende sobre 25,00 ml de ácido sulfúrico (1,000 ml = 2,000 ml de NaOH = 0,03152 g de  $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ ). El exceso de ácido requiere para neutralizarse 20,00 ml de disolución de KOH. ¿Cuántos milimoles de  $P_2O_5$  serán equivalentes a 1 ml de KOH suponiendo que se neutraliza el  $H_3PO_4$  para formar  $K_2HPO_4$ ?

RESPUESTA: **0,08125**

- 6.36.** En el análisis de un ácido oxálico se emplea una muestra de 1,000 g. ¿Qué normalidad debe tener el álcali que se utiliza en la valoración, para que la lectura de la bureta sea igual a la mitad del porcentaje de  $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ ?

RESPUESTA: **0,317**

- 6.37.** Una muestra de una sal amónica se recoge sobre 50,00 ml de una disolución ácida 0,5127. El exceso de ácido consume, en la valoración por retroceso, 1,37 ml de álcali 0,5272 N. Calcular la pureza de la sal amónica expresada en porcentaje de nitrógeno.

RESPUESTA: **34,56 %**

- 6.38.** Una mezcla constituida por carbonato de litio y carbonato de bario tiene una masa de 1,000 g y requiere para su neutralización 15,00 ml de HCl 1,000 N. Determinar los porcentajes de cada uno de los carbonatos en la muestra.

RESPUESTA: **71,3 % de  $BaCO_3$  y 5,39 % de  $Li_2CO_3$**

- 6.39.** Una mezcla de carbonato de sodio y carbonato de bario puros que pesa 0,200 g necesita para su valoración con naranja de metilo como indicador 30,00 ml de HCl 0,1000 N. ¿Cuál es el tanto por ciento de cada componente en la mezcla?

RESPUESTA: **55,5 % de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ; 54,5 % de  $\text{BaCO}_3$**

- 6.40.** Una muestra de 50,00 ml de agua se valora con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,02000 N. Si se necesitan 8,30 ml de ácido para alcanzar el punto final de la fenolftaleína y 22,10 ml más de ácido para el punto final del NM. ¿Cuál es la alcalinidad expresada en ppm de  $\text{CaCO}_3$ ?

RESPUESTA: **De carbonatos 332,0 ppm; de hidrógenocarbonatos 276,0 ppm**

- 6.41.** 0,25g de una mezcla formada por hidróxido, carbonato de potasio y cloruro de potasio necesitan para su neutralización, después de tratada con un exceso de cloruro de bario, 15,00 ml de HCl 0,1000 N,  $f = 0,970$ , empleando fenolftaleína como indicador. El mismo peso de igual mezcla sin adicionar cloruro de bario consume 28,00 ml del mismo ácido, si se usa naranja de metilo. Averiguar el porcentaje de cada componente en la mezcla.

RESPUESTA: **32,8 % de KOH; 34,8 % de  $\text{K}_2\text{CO}_3$  y 32,4 % de KCl**

- 6.42.** Se desean preparar 5,00 litros de acetato de sodio cuyo pH sea 8,8. Para ello se usan ácido acético e hidróxido de sodio con las siguientes características: el ácido es 2 molal y tiene una densidad de 1,036 g/ml; el hidróxido de sodio es tal que 50,0 ml necesitan para su neutralización 30,0 g de ácido sulfúrico de densidad 1,100 g/ml y una riqueza del 14,98 %. Determinar los volúmenes de HAc y NaOH que son necesarios.

Datos:  $K_a(\text{HAc}) = 1,80 \cdot 10^{-5}$ ;  $M(\text{HAc}) = 60,0$ ;  $M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98,0$ ;  $M(\text{NaOH}) = 40,0$

RESPUESTA: **193,5 ml de HAc y 196 ml de NaOH**

- 6.43.** ¿Qué volumen de hidróxido de potasio 0,2063 N debe añadirse a 150,0 ml de otro 0,1320 N para que la disolución resultante tenga la misma normalidad que una disolución que contenga 12,5 g de  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  por litro?

Datos:  $M[\text{Ba}(\text{OH})_2] = 171,36$ ;  $M[\text{K}(\text{OH})] = 56,11$

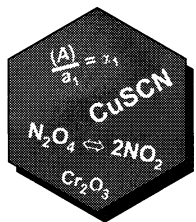
RESPUESTA: **34,8 ml**

- 6.44.** Calcular el porcentaje de dióxido de carbono en una muestra de calcita (constituída principalmente por carbonato de calcio) a partir de los datos de la valoración: masa de muestra 1,000 g; volumen de ácido clorhídrico 0,500 N, 35,00 ml; volumen de hidróxido de sodio 0,100 N, 17,50 ml.

Datos:  $M(\text{CaCO}_3) = 100,09$ ;  $M(\text{CO}_2) = 44,00$

RESPUESTA: **34,65 %**

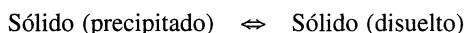




## EQUILIBRIOS DE PRECIPITACIÓN Y COMPLEJACIÓN

### 7.1. PRODUCTO DE SOLUBILIDAD

Si en el seno de una disolución aparece una fase sólida decimos que se ha producido una precipitación de dicho sólido. Una vez formado el precipitado se establece un equilibrio entre la parte sólida y la parte disuelta que podemos representar,



y que viene regido, a una temperatura, por una constante,  $K'$

$$K' = \frac{[\text{Sólido (disuelto)}]}{[\text{Sólido (precipitado)}]}$$

se trata de un equilibrio heterogéneo, ya que participan una fase sólida y una líquida; por lo que sabemos de estos equilibrios la concentración de sólido precipitado es constante, con lo que

$$K'[\text{Sólido (precipitado)}] = K = [\text{Sólido (disuelto)}]$$

llegamos a la conclusión de que: «la concentración de sólido disuelto, a una temperatura, es un valor constante».

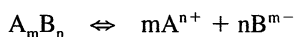
En el caso de que la parte disuelta se encuentre totalmente disociada en sus iones el equilibrio se establece entre el sólido precipitado y los iones disueltos. En estas condiciones el producto de las concentraciones de los iones elevadas respectivamente a un exponente igual al coeficiente tiene un valor constante al que se denomina *constante del producto de solubilidad* o simplemente *producto de solubilidad*,  $K_{ps}$ , así en el caso del yoduro de plata, AgI,

$$[\text{Ag}^+][\text{I}^-] = K_{ps}$$

En el caso de la sal  $\text{CaF}_2$ , el producto de solubilidad sería,

$$K_{ps} = [\text{Ca}^{2+}][\text{F}^-]^2$$

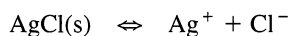
y en el caso general:



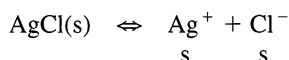
$$K_{ps} = [\text{A}^{n+}]^m[\text{B}^{m-}]^n$$

## 7.2. RELACIONES SOLUBILIDAD-PRODUCTO DE SOLUBILIDAD

El conocimiento de la solubilidad de una sal en agua nos permite calcular su producto de solubilidad. Por otra parte conociendo el producto de solubilidad se puede fácilmente deducir la solubilidad en agua de la sal. Sea, por ejemplo, la sal AgCl cuya solubilidad es  $1,05 \cdot 10^{-5}$  mol/l, el equilibrio entre la sal y sus iones es



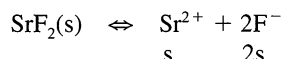
de acuerdo con lo dicho en el primer párrafo de que todo el sólido disuelto se encuentra disociado, la concentración de iones plata y la de iones cloruro, coincide con la solubilidad de la sal, es decir que:



si «s» representa la solubilidad, el producto de solubilidad será:

$$K_{ps} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = s \quad s = s^2 = (1,05 \cdot 10^{-5})^2 = 1,10 \cdot 10^{-10}$$

Sea calcular la solubilidad de fluoruro de estroncio sabiendo que su producto de solubilidad es  $4,0 \cdot 10^{-9}$ . De la ecuación del equilibrio de solubilidad,



es notorio que la concentración de iones estroncio coincide con la solubilidad, en tanto que la concentración de iones fluoruro es el doble de la solubilidad, por ello,

$$K_{ps} = [\text{Sr}^{2+}][\text{F}^-]^2 = s(2s)^2 = 4s^3 = 4,0 \cdot 10^{-9}$$

de donde  $s = 1,0 \cdot 10^{-3}$

## 7.3. APLICACIONES DEL PRODUCTO DE SOLUBILIDAD

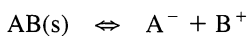
*Precipitación de sales.* El conocimiento del producto de solubilidad nos permite predecir lo que ocurrirá cuando se mezclan dos disoluciones de sales solubles conteniendo iones de otras poco solubles. Para que se produzca la precipitación de una sal es preciso que el producto de las concentraciones iónicas,  $P_c$ , sea mayor que la  $K_{ps}$

$$P_c > K_{ps}$$

si el producto iónico es inferior al producto de solubilidad  $P_c < K_{ps}$  no se produce precipitación. Finalmente si ambos son iguales  $P_c = K_{ps}$  se obtiene una disolución saturada de dicha sal.

Especial interés presenta en química el estudio de la mezcla de disoluciones de varias sales «mezcla de sales» en la que se pueden producir reacciones de precipitación. A consecuencia de ellas las concentraciones de los distintos iones sufren variaciones que interesa conocer; para ello es necesario deducir en primer lugar cuál de las sales mezcladas actúa como reactivo limitante o si se han utilizado proporciones estequiométricas de las mismas, y en base a ello, y de acuerdo con los  $K_{ps}$ , deducir la concentración final de cada ión.

*Efecto del ión común.* Si a una disolución saturada de una sal poco soluble AB se añade otra sal soluble que contenga uno de los iones  $A^-$  o  $B^+$  en que se disocia:



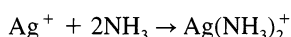
se produce la precipitación de la sal. Ello es así a consecuencia de que el producto de las concentraciones iónicas rebasa el producto de solubilidad, es decir:

$$P_c = [A^-][B^+] > K_{ps}$$

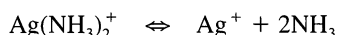
#### 7.4. EQUILIBRIO DE LOS IONES COMPLEJOS

Se da el nombre de ión complejo a un agregado cargado formado por un ión metálico (ión central) enlazado a otros iones o moléculas que le rodean. El número de especies que rodean al átomo central son los ligandos. Así, son iones complejos  $Cu(NH_3)_4^{2+}$  y  $Ag(NH_3)_2^+$ .

Los iones complejos se forman de acuerdo con una reacción que para el caso del  $Ag(NH_3)_2^+$  es de la forma:



y una vez formados sufren disociación dando lugar al equilibrio



regido por la constante de disociación  $K_d$

$$K_d = \frac{[Ag^+][NH_3]^2}{[Ag(NH_3)_2^+]}$$

o su inversa, la constante de formación  $K_f = 1/K_d$

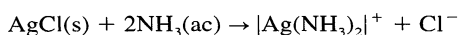
#### 7.5. EQUILIBRIOS SIMULTÁNEOS

En una disolución los equilibrios ácido-base, de precipitación, y de complejación, pueden competir por una o varias especies de las que están presentes. Cada uno de los equilibrios viene regido por la correspondiente constante y el resultado final, es decir el equilibrio predominante, dependerá de los valores numéricos de dichas constantes. Estos equilibrios tienen como consecuencia directa la modificación de la solubilidad de las distintas sales. Consideraremos los casos de mayor interés.

En general si se modifica la concentración de alguno de los iones que intervienen en el producto de solubilidad de una sal, se modifica su solubilidad. Esta modificación se puede provocar modificando el pH, por hidrólisis, o por formación de ácidos y bases débiles, principalmente.

*Precipitación fraccionada.* Se trata de un caso singular de equilibrios simultáneos; el mismo consiste en la separación de un ión (en forma de sal precipitada), de entre los que forman parte de una disolución, sin que los demás queden afectados de forma importante. La precipitación fraccionada es una experiencia clásica dentro de la química, y gracias a ella se han podido analizar muestras conteniendo varios iones sin necesidad de una separación previa. El fundamento de la operación es la diferencia entre los productos de solubilidad de las distintas sales.

*Complejos y solubilidad.* Una de las formas de solubilizar un precipitado es mediante la adición al mismo de una especie química que forme un ión complejo estable (y soluble) con uno de los iones de la sal. Así, el cloruro de plata,  $AgCl$ , puede ser disuelto añadiendo al mismo amoníaco,  $NH_3$ , que forma con los iones  $Ag^+$  un complejo soluble muy estable. La reacción se puede representar en la forma:



y el equilibrio más importante es el de formación del ión complejo.

# PROBLEMAS RESUELTOS

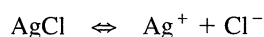
## SOLUBILIDAD Y PRODUCTO DE SOLUBILIDAD

- 7.1.** La solubilidad del cloruro de plata en agua es de  $1,92 \cdot 10^{-4}$  g por 100 ml. Calcular el producto de solubilidad del cloruro de plata.  
 Datos:  $M(\text{AgCl}) = 143,3$

### Resolución

*Estrategia:* la relación entre solubilidad y producto de solubilidad.

El equilibrio que se establece en agua es:



$$K_{\text{ps}} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = s \cdot s = s^2$$

la concentración expresada en moles/litro es:

$$[\text{AgCl}] = \frac{1,92 \cdot 10^{-4} \cdot 10}{143,3} = 1,34 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$$

suponiendo que la parte disuelta está totalmente disociada

$$[\text{AgCl}] = [\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = s$$

$$K_{\text{ps}} = (1,34 \cdot 10^{-5})^2 = 1,80 \cdot 10^{-10}$$

RESPUESTA:

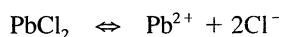
El producto de solubilidad es  $1,80 \cdot 10^{-10}$

- 7.2.** Calcular la constante del producto de solubilidad del cloruro de plomo (II), sabiendo que su solubilidad es 4,422 g/l.  
 Datos:  $M(\text{PbCl}_2) = 278,1$

### Resolución

*Estrategia:* la relación entre solubilidad y producto de solubilidad.

El equilibrio que se establece en agua es:



$$K_{\text{ps}} = [\text{Pb}^{2+}][\text{Cl}^-]^2 = s(2s)^2 = 4s^3$$

la solubilidad expresada en mol/l

$$[\text{PbCl}_2] = \frac{4,422}{278,1} = 1,59 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$$

en este caso la solubilidad coincide con la concentración de plomo; en consecuencia

$$K_{\text{ps}} = 4 \cdot (1,59 \cdot 10^{-2})^3 = 1,61 \cdot 10^{-5}$$

RESPUESTA:

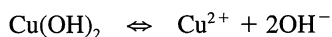
$$K_{\text{ps}} = 1,61 \cdot 10^{-5}$$

- 7.3.** Calcular la constante del producto de solubilidad del hidróxido de cobre (II) si su solubilidad es de  $3,42 \cdot 10^{-7}$  mol/l.

### Resolución

*Estrategia:* la relación entre solubilidad y producto de solubilidad.

El equilibrio que se establece en agua es:



$$K_{ps} = [\text{Cu}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = s(2s)^2 = 4s^3$$

y en este caso

$$K_{ps} = 4 \cdot (3,42 \cdot 10^{-7})^3 = 1,60 \cdot 10^{-19}$$

RESPUESTA:

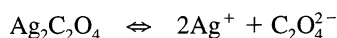
$$K_{ps} = 1,60 \cdot 10^{-19}$$

- 7.4.** La solubilidad del oxalato de plata es de  $6,26 \cdot 10^{-2}$  g/l. Calcular su producto de solubilidad.  
 Datos:  $M[\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4] = 303,8$

### Resolución

*Estrategia:* la relación entre solubilidad y producto de solubilidad.

El equilibrio que se establece en agua es:



$$K_{ps} = [\text{Ag}^+]^2[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = (2s)^2s = 4s^3$$

la solubilidad expresada en mol/l

$$[\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4] = \frac{6,26 \cdot 10^{-2}}{303,8} = 2,06 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$$

en consecuencia

$$K_{ps} = 4 \cdot (2,06 \cdot 10^{-4})^3 = 3,50 \cdot 10^{-11}$$

RESPUESTA:

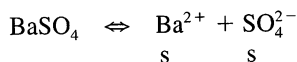
$$K_{ps} = 3,50 \cdot 10^{-11}$$

- 7.5.** A  $25^\circ\text{C}$  la  $K_{ps}$  del sulfato de bario vale  $1,3 \cdot 10^{-10}$ . Calcular la solubilidad de dicha sal expresada en g/100 ml.  
 Datos:  $M(\text{BaSO}_4) = 233,3$

### Resolución

*Estrategia:* la relación entre solubilidad y producto de solubilidad.

El equilibrio que se establece en agua es:



$$K_{ps} = [\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = s \cdot s = s^2$$

de donde

$$s = \sqrt{K_{ps}} = \sqrt{1,3 \cdot 10^{-10}} = 1,14 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$$

la solubilidad expresada en g/l

$$1,14 \cdot 10^{-5} \text{ (mol/l)} \cdot 233,3 \text{ (g/mol)} = 2,66 \cdot 10^{-3} \text{ g/l}$$

que transformamos

$$2,66 \cdot 10^{-3} \text{ (g/l)} (0,1 \text{ l}/100 \text{ ml}) = 2,66 \cdot 10^{-4} \text{ g}/100 \text{ ml}$$

RESPUESTA:

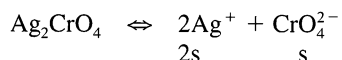
$$2,66 \cdot 10^{-4} \text{ g}/100 \text{ ml}$$

- 7.6.** Sabiendo que la  $K_{ps}$  del cromato de plata vale  $1,1 \cdot 10^{-12}$  a  $25^\circ\text{C}$ , calcular la cantidad máxima de dicha sal que se podría disolver en 250 ml de agua a dicha temperatura.  
 Datos:  $M(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 331,7$

### Resolución

*Estrategia:* la relación entre solubilidad y producto de solubilidad.

El equilibrio que se establece en agua es:



$$K_{ps} = [\text{Ag}^+]^2 [\text{CrO}_4^{2-}] = (2s)^2 s = 4s^3$$

de donde

$$s = \sqrt[3]{K_{ps}/4} = \sqrt[3]{1,1 \cdot 10^{-12}/4} = 6,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$$

y en g/l

$$6,5 \cdot 10^{-5} \text{ (mol/l)} \cdot 331,7 \text{ (g/mol)} = 2,66 \cdot 10^{-2} \text{ g/l}$$

que transformamos

$$2,66 \cdot 10^{-2} \text{ (g/l)} (0,25 \text{ l}/250 \text{ ml}) = 5,4 \cdot 10^{-3} \text{ g}/250 \text{ ml}$$

RESPUESTA:

$$5,4 \cdot 10^{-3} \text{ g}/250 \text{ ml}$$

## APLICACIONES DEL PRODUCTO DE SOLUBILIDAD

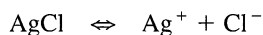
### PRECIPITACIÓN DE SALES

- 7.7.** La  $K_{ps}$  del cloruro de plata es  $2,0 \cdot 10^{-10}$ . Calcular los gramos de cloruro de sodio que se precisa añadir a 100 ml de una disolución 0,010 M de  $\text{AgNO}_3$  para que se inicie la precipitación.  
 Datos:  $M(\text{NaCl}) = 58,5$

### Resolución

*Estrategia:* el  $\text{AgNO}_3$  es una sal soluble, por tanto conocemos la  $[\text{Ag}^+]$  en la disolución inicial; el  $\text{NaCl}$  es también una sal soluble que deja en libertad iones  $\text{Cl}^-$ ; se debe añadir una cantidad de esta última tal que  $P_c = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = K_{ps}$

La disociación del cloruro de plata es:



En una disolución 0,010 M de  $\text{AgNO}_3$  (sal totalmente disociada) hay una concentración de iones plata: 0,010 M.

El cloruro de plata comenzará a precipitar cuando:

$$[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 2,0 \cdot 10^{-10}$$

es decir cuando

$$[\text{Cl}^-] = 2,0 \cdot 10^{-10}/0,010 = 2,0 \cdot 10^{-8}$$

así que

$$[\text{NaCl}] = [\text{Cl}^-] = 2,0 \cdot 10^{-8}$$

en g/l

$$2,0 \cdot 10^{-8} \cdot 58,5 = 1,2 \cdot 10^{-6}$$

y en g por 100 ml

$$1,2 \cdot 10^{-7}$$

RESPUESTA:

Es preciso añadir  $1,2 \cdot 10^{-7}$  g

- 7.8.** Si a 500 ml de una disolución de nitrato de plomo (II) 0,01 M se añaden 0,500 moles de cloruro de potasio, ¿cuáles serán las concentraciones finales de  $\text{Pb(II)}$  y cloruro?

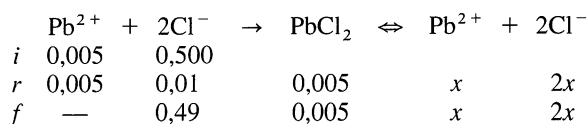
Datos:  $K_{ps}[\text{PbCl}_2] = 1,6 \cdot 10^{-5}$

### Resolución

*Estrategia:* los iones  $\text{Pb}^{2+}$  y  $\text{Cl}^-$  forman la sal  $\text{PbCl}_2$  poco soluble; en consecuencia se produce la precipitación de dicha sal con el  $\text{Pb(NO}_3)_2$  como reactivo limitante: al final quedarán los iones  $\text{Pb}^{2+}$  y  $\text{Cl}^-$  suministrados por la solubilidad del  $\text{PbCl}_2$  junto con los cloruros procedentes del KCl que no han reaccionado.

Moles de Pb (II) en 500 ml  $0,500 \cdot 0,01 = 0,005$

Moles de  $\text{Cl}^-$  en 500 ml 0,500



así que las concentraciones serán:

$$[\text{Pb}^{2+}] = x/0,5 = 2,0 \quad \text{y} \quad [\text{Cl}^-] = (0,49 + 2x)/0,5 = 0,98 + 4x$$

y ahora

$$K_{ps} = [\text{Pb}^{2+}][\text{Cl}^-]^2 = (2x)(0,98 + 4x)^2 = 1,6 \cdot 10^{-5}$$

aproximación

$$0,98 + 4x \cong 0,98 \quad \text{al ser} \quad 4x \ll 0,98$$

con ello nos queda

$$(2x)0,98^2 = 1,6 \cdot 10^{-5} \quad \text{que da} \quad x = 8,33 \cdot 10^{-6}$$

y

$$[\text{Pb}^{2+}] = 2x = 1,67 \cdot 10^{-5} \quad \text{y} \quad [\text{Cl}^-] = 0,98 + 4x = 0,98$$

RESPUESTA:

$$[\text{Pb}^{2+}] = 1,67 \cdot 10^{-5} \quad [\text{Cl}^-] = 0,98$$

- 7.9.** Se mezclan 200,0 ml de una disolución de nitrato de bario 0,100 M con 100,0 ml de fluoruro de potasio 0,400 M. ¿Cuáles serán las concentraciones de iones  $\text{Ba}^{2+}$  y  $\text{Cl}^-$  en la suspensión final?

Datos:  $K_{ps}(\text{BaF}_2) = 1,0 \cdot 10^{-6}$

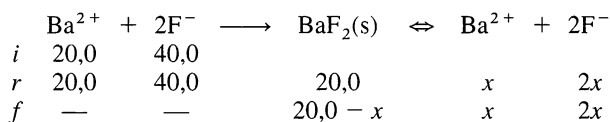
### Resolución

*Estrategia:* las sales iniciales,  $\text{Ba(NO}_3)_2$  y KF, son solubles, al mezclarse se produce la reacción de precipitación con formación de la sal poco soluble  $\text{BaF}_2$ . Las concentraciones iniciales de las sales solubles son estequiométricas, así que las concentraciones finales de  $\text{F}^-$  y  $\text{Ba}^{2+}$  son las que proporcionan la solubilidad del  $\text{BaF}_2$ .

mmoles de  $\text{Ba}^{2+}$   $200,0 \cdot 0,100 = 20,0$

mmoles de  $\text{F}^-$   $100,0 \cdot 0,40 = 40,0$

ecuaciones



$$K_{ps} = [\text{Ba}^{2+}][\text{F}^-]^2 = x(2x)^2 = 4x^3 = 1,0 \cdot 10^{-6}$$

que resuelta nos da  $x = 6,3 \cdot 10^{-3}$  de donde

$$[\text{Ba}^{2+}] = 6,3 \cdot 10^{-3} \quad [\text{F}^-] = 1,26 \cdot 10^{-2}$$

RESPUESTA:

$$[\text{Ba}^{2+}] = 6,3 \cdot 10^{-3} \quad [\text{F}^-] = 1,26 \cdot 10^{-2}$$

**7.10.** Si a 0,500 litros de disolución 0,010 M de nitrato de plata se añaden 0,080 moles de ácido acético, ¿precipitará el acetato de plata?

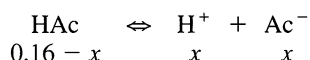
Datos:  $K_{ps}(\text{AgAc}) = 2,30 \cdot 10^{-13}$ ;  $M(\text{HAc}) = 1,80 \cdot 10^{-5}$

### Resolución

*Estrategia:* el acetato de plata precipitará si el producto de concentraciones,  $P_c$ , correspondiente es superior al producto de solubilidad; en nuestro caso conocemos la concentración de  $\text{Ag}^+$ , así que debemos calcular la de acetatos usando el equilibrio del ácido acético.

concentración inicial de ácido acético:  $[\text{HAc}] = \frac{0,080}{0,500} = 0,16$

cálculo de la concentración de acetatos:



y la constante:  $K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]} = \frac{x^2}{0,16 - x} = 180 \cdot 10^{-5}$

simplificación:  $x \ll 0,16$  con lo cual se obtiene  $x = [\text{Ac}^-] = 1,70 \cdot 10^{-3}$

El producto iónico es:

$$[\text{Ag}^+][\text{Ac}^-] = (10^{-2})(1,70 \cdot 10^{-3}) = 1,70 \cdot 10^{-5} > 2,3 \cdot 10^{-13} (K_{ps})$$

RESPUESTA:

Se producirá la precipitación del acetato de plata

**7.11.** A 45,0 ml de nitrato de plomo (II) 0,10 M se añaden 15,0 ml de fosfato de sodio 0,50 M. Calcular las concentraciones de iones plomo (II) y fosfato,  $\text{PO}_4^{3-}$ , que quedarán en disolución sabiendo que el producto de solubilidad del fosfato de plomo (II) es  $7,0 \cdot 10^{-43}$ .

### Resolución

*Estrategia:* las sales iniciales son solubles, al mezclarse se produce la reacción de precipitación con formación de la sal poco soluble  $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ , siendo el  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  el reactivo limitante; al final quedarán en disolución los iones  $\text{PO}_4^{3-}$  y  $\text{Pb}^{2+}$  suministrados por la solubilidad del  $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$  más los  $\text{PO}_4^{3-}$  restantes del  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ .

mmoles iniciales de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$   $45,0 \cdot 0,1 = 4,50$

mmoles iniciales de  $\text{K}_3\text{PO}_4$   $15,0 \cdot 0,5 = 7,50$

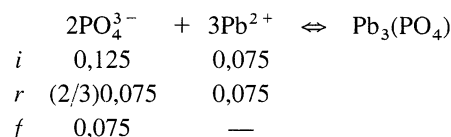
concentraciones iniciales

$$[\text{Pb}^{2+}] = \frac{4,50}{60,0} = 0,075$$

$$[\text{PO}_4^{3-}] = \frac{7,50}{60,0} = 0,125$$



ecuación de reacción:



$$[\text{Pb}^{2+}]^3[\text{PO}_4^{3-}]^2 = 7,9 \cdot 10^{-43}$$

de donde

$$[\text{PO}_4^{3-}] = 5,2 \cdot 10^{-14}$$

RESPUESTA:

$$0,075 \text{ y } 5,2 \cdot 10^{-43}$$

- 7.12.** La caries en los seres humanos se puede evitar bebiendo un agua que contenga 1,00 mg/l de  $\text{F}^-$ . Se quiere saber: **a)** ¿qué concentración de iones  $\text{Ca}^{2+}$ , expresada en miligramos por litro, puede tener un agua para que pueda fluorarse sin que aparezca precipitado de  $\text{CaF}_2$ ? **b)** ¿qué cantidad de KF será necesaria para fluorar diariamente el agua de una población de 200.000 habitantes sabiendo que cada uno de ellos consume 1,8 litros/d?

Datos:  $K_{ps}(\text{CaF}_2) = 4,9 \cdot 10^{-11}$ ;  $M(\text{F}) = 19,0$ ;  $M(\text{KF}) = 58,1$ ;  $M(\text{Ca}) = 40,1$ .

### Resolución

**a)** *Estrategia:* el fluoruro de calcio precipitará cuando su  $P_c > K_{ps}$ ; de modo que como conocemos la concentración de iones fluoruro lo único preciso es calcular la de calcio.

$$\text{Concentración molar de } \text{F}^-: 1,00 \cdot \frac{\text{mg}}{\text{l}} \cdot \frac{1 \text{ g}}{10^3 \text{ mg}} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{19,00 \text{ g}} = 5,26 \cdot 10^{-5}$$

$$[\text{Ca}^{2+}][\text{F}^-]^2 = [\text{Ca}^{2+}](5,26 \cdot 10^{-5})^2 = 4,9 \cdot 10^{-11}$$

$$\text{con lo que} \quad [\text{Ca}^{2+}] = 1,77 \cdot 10^{-2} \quad \text{o sea} \quad 710 \text{ mg/l}$$

**b)** *Estrategia:* se hace el cambio correspondiente de concentración

$$\text{concentración de KF:} \quad [\text{KF}] = 5,26 \cdot 10^{-5}$$

$$\text{y expresada en g/l:} \quad 5,26 \cdot 10^{-5} \cdot 58,1 = 3,06 \cdot 10^{-3}$$

$$\text{consumo por persona y día (en gramos):} \quad 3,06 \cdot 10^{-3} \cdot 1,8 = 5,5 \cdot 10^{-3}$$

$$\text{consumo diario de la población (en gramos):} \quad 5,5 \cdot 10^{-3} \cdot 200.000 = 1,1 \cdot 10^3$$

RESPUESTA:

$$\text{a) } 710 \text{ mg/l} \quad \text{b) } 1,1 \text{ kg}$$

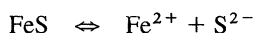
- 7.13.** ¿Se producirá la precipitación de  $\text{FeS}$  en una disolución  $1,2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$  en nitrato de hierro (II) y  $0,10 \text{ M}$  en ácido sulfhídrico? ¿Y si la concentración de nitrato fuese  $10^{-2} \text{ M}$ ? ¿Cuál sería la concentración de hierro (II) en ambos casos?

Datos:  $K_{ps}(\text{FeS}) = 6,0 \cdot 10^{-18}$ ;  $K_2(\text{H}_2\text{S}) = 1,1 \cdot 10^{-13}$

### Resolución

Primer supuesto

*Estrategia:* se producirá precipitación si  $P_c > K_{ps}$ ; hay que recordar que  $[\text{S}^{2-}] = K_2$  al tratarse de un ácido débil dibásico



$$K_{ps} = [\text{Fe}^{2+}][\text{S}^{2-}] \quad (1,2 \cdot 10^{-5})(1,1 \cdot 10^{-13}) = 1,3 \cdot 10^{-18} < K_{ps}$$

No se producirá la precipitación.

Segundo supuesto

*Estrategia:* la misma que para el primer supuesto

$$(10^{-2})(1,1 \cdot 10^{-13}) = 1,1 \cdot 10^{-15} > K_{ps}$$

se producirá la precipitación

$$[\text{Fe}^{2+}] = \frac{6,0 \cdot 10^{-18}}{1,1 \cdot 10^{-13}} = 5,5 \cdot 10^{-5}$$

RESPUESTA:

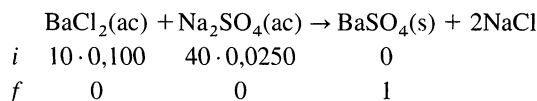
No se producirá;  $[\text{Fe}^{2+}] = 5,5 \cdot 10^{-5}$

- 7.14.** Si mezclamos 10,0 ml de cloruro de bario 0,100 M con 40,0 ml de sulfato de sodio 0,0250 M, ¿cuáles serán las concentraciones de iones bario (II) y sulfato después de producirse la precipitación?

Datos:  $K_{ps}(\text{BaSO}_4) = 1,5 \cdot 10^{-9}$

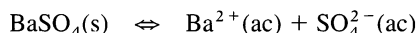
### Resolución

*Estrategia:* las sales iniciales son solubles y se encuentran en proporción estequiométrica; al mezclarse se produce una reacción de precipitación con formación de la sal poco soluble  $\text{BaSO}_4$ ; las concentraciones de iones bario y sulfato son las del equilibrio de solubilidad.



al final tendremos 1 meq de  $\text{BaSO}_4(\text{s})$  en un volumen de 50,0 = ml

al producirse la precipitación las concentraciones de iones resultantes serán las del equilibrio de solubilidad



y 
$$[\text{Ba}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}] = \sqrt{K_{ps}} = \sqrt{1,5 \cdot 10^{-9}} = 3,87 \cdot 10^{-5}$$

RESPUESTA:

$[\text{Ba}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}] = 3,87 \cdot 10^{-5}$

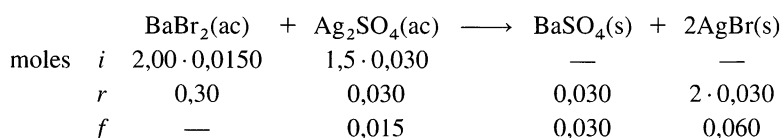
- 7.15.** Se mezclan 2,00 litros de bromuro de bario 0,0150 M con 1,50 litros de sulfato de plata 0,0300 M. ¿Cuál será la concentración final de cada uno de los iones:  $\text{Ba}^{2+}$ ;  $\text{Ag}^+$ ;  $\text{SO}_4^{2-}$  y  $\text{Br}^-$ ?

Datos:  $K_{ps}(\text{BaSO}_4) = 1,3 \cdot 10^{-10}$ ;  $K_{ps}(\text{AgBr}) = 5,2 \cdot 10^{-13}$

### Resolución

*Estrategia:* las sales  $\text{BaBr}_2$  y  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  son solubles, en tanto que las sales  $\text{AgBr}$  y  $\text{BaSO}_4$  son poco solubles. Al mezclar las dos primeras se produce una reacción de doble precipitación con aparición en forma sólida de las dos sales poco solubles; la reacción llega a su final cuando se consume el  $\text{BaBr}_2$  que es el reactivo limitante; por tanto las concentraciones de plata (I) y sulfato son las del  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  en tanto que las de bromuro y bario son las que se producen por solubilidad.

Ecuación de reacción:



Las concentraciones de  $\text{Ag}^+$  y  $\text{SO}_4^{2-}$  se obtienen directamente de la concentración final de la sal soluble ( $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ ) restante

$$[\text{Ag}_2\text{SO}_4] = (0,015)/(3,5) = 4,3 \cdot 10^{-3}$$

con lo que:

$$[\text{SO}_4^{2-}] = 4,3 \cdot 10^{-3}$$

$$[\text{Ag}^+] = 2 \cdot 4,3 \cdot 10^{-3} = 8,6 \cdot 10^{-3}$$

Las concentraciones de  $\text{Ba}^{2+}$  y  $\text{Br}^-$  se obtienen a partir de los productos de solubilidad de las dos sales poco solubles y las concentraciones previamente calculadas

$$K_{ps} = [\text{SO}_4^{2-}][\text{Ba}^{2+}] = 1,3 \cdot 10^{-10}$$

así que:  $(4,3 \cdot 10^{-3})[\text{Ba}^{2+}] = 1,3 \cdot 10^{-10}$  de donde  $[\text{Ba}^{2+}] = 3,0 \cdot 10^{-8}$

$K_{ps} = (8,6 \cdot 10^{-3})[\text{Br}^-] = 5,2 \cdot 10^{-13}$  de donde  $[\text{Br}^-] = 6,1 \cdot 10^{-11}$

RESPUESTA:

$$[\text{Br}^-] = 6,1 \cdot 10^{-11}; [\text{Ba}^{2+}] = 3,0 \cdot 10^{-8}; [\text{SO}_4^{2-}] = 4,3 \cdot 10^{-3}; [\text{Ag}^+] = 8,6 \cdot 10^{-3}$$

## EFFECTO IÓN COMÚN

- 7.16.** La solubilidad del bromuro de plata es  $6 \cdot 10^{-7}$  a  $18^\circ\text{C}$ . ¿Qué peso de bromuro de plata precipitará cuando se añadan 0,119 g de bromuro de potasio a 1 litro de una disolución saturada de bromuro de plata a  $18^\circ\text{C}$ ?

Datos:  $M(\text{AgBr}) = 187,8$ ;  $M(\text{KBr}) = 117,8$

### Resolución

*Estrategia:* al añadir KBr se incrementa la concentración de bromuros con lo que se produce la precipitación de AgBr por efecto del ión común. Al finalizar dicha precipitación quedará una disolución saturada.

Así pues al finalizar la precipitación  $[\text{Br}^-][\text{Ag}^+]_f = K_{ps}$

$$K_{ps} = (6,0 \cdot 10^{-7}) \cdot (6,0 \cdot 10^{-7}) = 3,6 \cdot 10^{-13}$$

se añaden  $\frac{0,119}{117,8} = 1,01 \cdot 10^{-3} = [\text{KBr}] = [\text{Br}^-]$

luego  $[\text{Ag}^+]_f = \frac{3,6 \cdot 10^{-13}}{1,01 \cdot 10^{-3}} = 3,6 \cdot 10^{-10}$

y como la concentración inicial de plata era  $[\text{Ag}^+]_i = 6,0 \cdot 10^{-7}$

precipitan  $(6,0 \cdot 10^{-7} - 3,6 \cdot 10^{-10}) \cdot 187,8 = 1,1 \cdot 10^{-4} \text{ g}$

RESPUESTA:

$$1,1 \cdot 10^{-4} \text{ g}$$

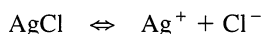
- 7.17.** El producto de solubilidad del cloruro de plata es  $2,0 \cdot 10^{-10}$ . Calcular la solubilidad de esta sal expresada en gramos por litro, en a) agua pura; b) ácido clorhídrico 0,10 M.

Datos:  $M(\text{AgCl}) = 143,5$

### Resolución

*Estrategia:* aplicamos la relación solubilidad- $K_{ps}$ ; como la concentración de cloruros está fijada por el HCl, la solubilidad será inferior.

El AgCl se disuelve en la forma



en una disolución 0,10 M de HCl, la concentración de iones  $[\text{Cl}^-] = 0,1 \text{ M}$

con ello  $2,0 \cdot 10^{-10} = 0,10 [\text{Ag}^+]$  de donde  $[\text{Ag}^+] = 2,0 \cdot 10^{-9}$

y en g/l  $s = [\text{Ag}^+] = 2,0 \cdot 10^{-9} \cdot 143,5 = 2,9 \cdot 10^{-7}$

RESPUESTA:

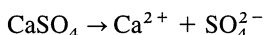
$2,0 \cdot 10^{-7} \text{ g/l}$

- 7.18.** Una disolución de yeso (sulfato de calcio) a la temperatura de 18 °C es 0,015 M. ¿Cuántos gramos de calcio pueden disolverse a la misma temperatura en 1 litro de sulfato de potasio 0,10 M?  
 Datos:  $M(\text{CaSO}_4) = 136,0$

### Resolución

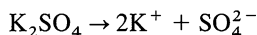
*Estrategia:* el  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  es una sal soluble, por tanto fija la concentración de sulfatos en disolución, con ello disminuye la concentración de iones calcio que nos da la nueva solubilidad de la sal.

La disolución de sulfato de calcio es de la forma:



$$K_{ps} = [\text{Ca}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = (1,5 \cdot 10^{-2})^2 = 2,3 \cdot 10^{-4}$$

El sulfato de sodio es una sal totalmente disociada:



en una disolución 0,10 M de esta sal la concentración de iones sulfato es:

$$[\text{SO}_4^{2-}] = 0,10 \text{ M}$$

y la solubilidad viene medida por la concentración de iones calcio:

$$[\text{Ca}^{2+}] = 2,3 \cdot 10^{-4} / 0,10 = 2,3 \cdot 10^{-3}$$

como además

$$[\text{Ca}^{2+}] = [\text{CaSO}_4] = 2,3 \cdot 10^{-3}$$

y en g/l

$$2,3 \cdot 10^{-3} \cdot 136,0 = 0,31; \text{ que en 1 litro son 0,31 g}$$

RESPUESTA:

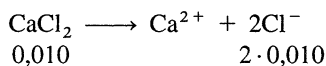
Se pueden disolver 0,31 gramos de sulfato de calcio

- 7.19.** Una disolución está saturada de cloruro de plomo en  $\text{CaCl}_2$  0,0010 M. Calcular la concentración de iones cromato que se debe añadir a la misma para que se inicie la precipitación del cromato de plomo.  
 Datos:  $K_{ps}(\text{PbCl}_2) = 1,6 \cdot 10^{-5}$ ;  $K_{ps}(\text{PbCrO}_4) = 1,1 \cdot 10^{-12}$

### Resolución

*Estrategia:* se trata de una sal poco soluble (el cloruro de plomo) disuelta en una disolución que tiene un ión común con ella, el cloruro, con lo que la concentración de iones plomo (II) (que marcaría la solubilidad) está disminuida por efecto de dicho ión común. Conocida la concentración de plomo se producirá la precipitación del cromato de plomo cuando se rebase su producto de solubilidad.

Concentración de iones  $\text{Cl}^-$  en la disolución:



así que

$$[\text{Cl}^-] = 2,0 \cdot 10^{-2}$$

Concentración de iones  $\text{Pb}^{2+}$  en la anterior disolución:

$$[\text{Pb}^{2+}][\text{Cl}^-]^2 = 1,6 \cdot 10^{-5} \quad \text{de donde} \quad [\text{Pb}^{2+}][2,0 \cdot 10^{-2}]^2 = 1,6 \cdot 10^{-5}$$

$$[\text{Pb}^{2+}] = 4,0 \cdot 10^{-2}$$

y en consecuencia la concentración de iones cromato necesaria será:

$$[\text{Pb}^{2+}][\text{CrO}_4^{2-}] = 1,1 \cdot 10^{-12} \quad [\text{CrO}_4^{2-}] = (1,1 \cdot 10^{-12}) / (4,0 \cdot 10^{-2}) = 2,8 \cdot 10^{-11}$$

RESPUESTA:

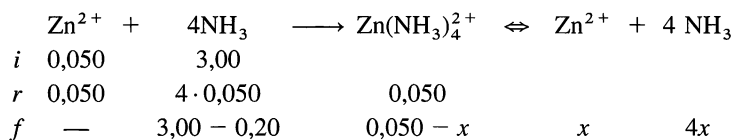
$$2,8 \cdot 10^{-11} \text{ M}$$

## EQUILIBRIOS DE COMPLEJACIÓN

**7.20.** Al añadir 0,050 moles de cloruro de cinc a 1,00 litros de  $\text{NH}_3$  3,00 M la concentración final de cinc resulta ser  $2,79 \cdot 10^{-13}$ . Calcular la constante de disociación del complejo  $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$

### Resolución

*Estrategia:* inicialmente se produce la reacción de complejación en la que el  $\text{Zn}^{2+}$  es el reactivo limitante, y a continuación se produce la disociación del complejo.



$$[\text{Zn}^{2+}] = 2,8 \cdot 10^{-13}$$

$$[\text{NH}_3] = 3,00 - 0,20 + 4x \cong 2,80$$

$$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}] = 0,050 - x = 0,050$$

y sustituyendo en la expresión de

$$K_d = \frac{[\text{Zn}^{2+}][\text{NH}_3]^4}{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}]} = \frac{(2,8 \cdot 10^{-13}) \cdot (2,80)^4}{5,0 \cdot 10^{-2}} = 3,4 \cdot 10^{-10}$$

RESPUESTA:

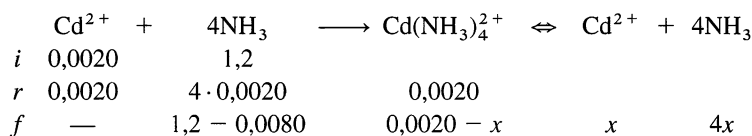
$$3,4 \cdot 10^{-10}$$

**7.21.** En 1,00 litro de una disolución que contiene 0,0020 moles de cloruro de cadmio y 1,2 moles de amoníaco, ¿cuál será la concentración de iones cadmio?

Datos:  $K_d(\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}) = 1,0 \cdot 10^{-7}$

### Resolución

*Estrategia:* inicialmente se produce la reacción de complejación en la que el ión  $\text{Cd}^{2+}$  es el reactivo limitante, y a continuación la disociación del ión complejo.



$$[\text{Cd}^{2+}] = x$$

$$[\text{NH}_3] = 1,2 - 0,0080 \cong 1,2$$

$$[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}] = 0,0020 - x = 0,0020$$

$$\text{y sustituyendo en la expresión de } K_d = \frac{[\text{Cd}^{2+}][\text{NH}_3]^4}{[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}]} = \frac{x(1,2)^4}{2,0 \cdot 10^{-3}} = 1,0 \cdot 10^{-7}$$

$$\text{de donde } [\text{Cd}^{2+}] = x = 4,2 \cdot 10^{-10}.$$

RESPUESTA:

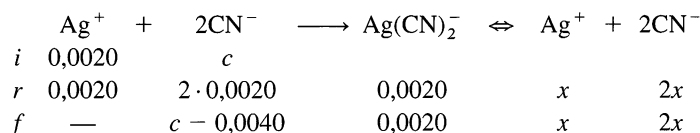
$$4,2 \cdot 10^{-10}$$

**7.22.** ¿Cuántos gramos de cianuro de sodio deberían añadirse a 1,00 litro de disolución 0,0020 M en iones  $\text{Ag}^+$  a fin de que la concentración final de dichos iones sea  $10^{-16}$  M?

$$\text{Datos: } K_d[\text{Ag}(\text{CN})_2^-] = 1,8 \cdot 10^{-19}$$

### Resolución

*Estrategia:* similar a la de los dos anteriores problemas con el ión  $\text{Ag}^+$  como reactivo limitante.



$$[\text{Ag}^+] = 10^{-16}$$

$$[\text{NH}_3] = c - 0,0040 \cong c$$

$$[\text{Ag}(\text{CN})_2^-] = 0,0020 - x = 0,0020$$

y sustituyendo en la expresión de

$$K_d = \frac{[\text{Ag}^+][\text{CN}^-]^2}{[\text{Ag}(\text{CN})_2^-]} = \frac{(10^{-16})(c - 0,0040)^2}{2,0 \cdot 10^{-3}} = 1,8 \cdot 10^{-19}$$

$$\text{de donde } c = 0,0059 \text{ M}$$

RESPUESTA:

$$0,0059 \text{ M}$$

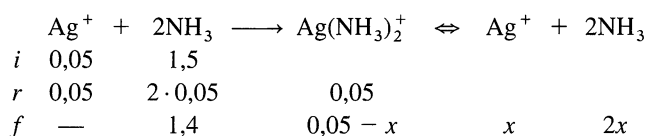
**7.23.** Se disuelven en agua 0,05 moles de nitrato de plata y 1,5 moles de amoníaco, completándose el volumen hasta 1,00 litros. Calcular la concentración de iones plata en disolución.

$$\text{Datos: } K_d[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] = 6,3 \cdot 10^{-8}$$

### Resolución

*Estrategia:* inicialmente se produce la reacción de formación del complejo con el ión plata (I) como reactivo limitante, y a continuación éste sufre la disociación correspondiente.

Las dos reacciones las podemos representar en la forma:



concentraciones en el equilibrio:

$$[\text{Ag}^+] = x$$

$$[\text{NH}_3] = 1,4 + 2x \cong 1,4$$

$$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] = 0,050 - x \cong 0,050$$

y sustituyendo en la expresión de

$$K_d = \frac{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]} = \frac{x(1,4)^2}{0,050} = 6,3 \cdot 10^{-8}$$

de donde  $x = 1,6 \cdot 10^{-9}$

RESPUESTA:

$1,6 \cdot 10^{-9} \text{ M}$

## EQUILIBRIOS SIMULTÁNEOS

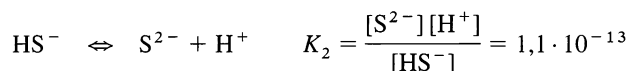
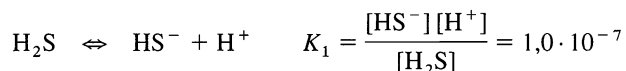
**7.24.** Calcular la concentración máxima de iones  $\text{Mn}^{2+}$  que puede existir en una disolución saturada de sulfuro de hidrógeno de  $\text{pH} = 4,5$ .

Datos:  $K_1(\text{H}_2\text{S}) = 1,0 \cdot 10^{-7}$ ;  $K_2(\text{H}_2\text{S}) = 1,1 \cdot 10^{-13}$ ;  $K_{ps}(\text{MnS}) = 1,4 \cdot 10^{-15}$ ; una disolución saturada de sulfuro de hidrógeno es 0,1 M.

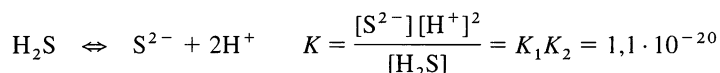
### Resolución

*Estrategia:* la concentración de manganeso (II) buscada es aquella que multiplicada por la de sulfuro,  $\text{S}^{2-}$ , presente sea igual al producto de solubilidad; esta última se calcula teniendo en cuenta los equilibrios del  $\text{H}_2\text{S}$ .

Cálculo de la concentración de  $\text{H}_2\text{S}$



y para la ecuación total



teniendo en cuenta que  $[\text{H}^+] = 10^{-4,5}$  y que  $[\text{H}_2\text{S}] = 0,1$   $[\text{S}^{2-}] = 1,1 \cdot 10^{-12}$

y ahora  $K_{ps} = [\text{S}^{2-}][\text{Mn}^{2+}] = (1,1 \cdot 10^{-12})[\text{Mn}^{2+}] = 1,4 \cdot 10^{-15}$

de donde  $[\text{Mn}^{2+}] = 1,3 \cdot 10^{-3}$

RESPUESTA:

$1,3 \cdot 10^{-3}$

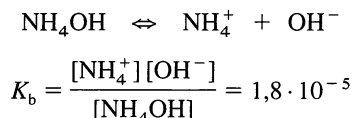
**7.25.** Calcular la máxima concentración de iones magnesio que puede existir en una disolución 0,20 M en  $\text{NH}_4\text{OH}$  y 0,025 M en cloruro de amonio, sin que precipite hidróxido de magnesio.

Datos:  $K_{ps}[\text{Mg}(\text{OH})_2] = 4,8 \cdot 10^{-9}$ ;  $K_a(\text{NH}_4\text{OH}) = 1,8 \cdot 10^{-5}$

**Resolución**

*Estrategia:* se trata de un equilibrio simultáneo; los iones tienen que satisfacer los dos equilibrios principales: el del hidróxido de magnesio y el del hidróxido de amonio. La concentración máxima de magnesio que puede existir es la de su disolución saturada.

Equilibrio del ácido acético:



con lo que la concentración de hidroxiliones será

$$[\text{OH}^-] = 1,8 \cdot 10^{-5} \frac{[\text{NH}_4\text{OH}]}{[\text{NH}_4^+]} = 1,8 \cdot 10^{-5} \frac{0,20}{0,025} = 1,4 \cdot 10^{-4}$$

y la de iones magnesio

$$[\text{Mg}^{2+}] = \frac{K_{ps}}{[\text{OH}^-]^2} = \frac{4,8 \cdot 10^{-9}}{(1,4 \cdot 10^{-4})^2} = 0,25 \text{ M}$$

RESPUESTA:

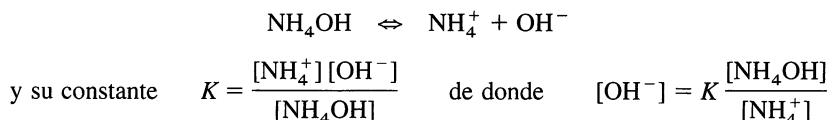
0,25 M

- 7.26.** Los productos de solubilidad del hidróxido de hierro (III) y del hidróxido de manganeso (II) son  $1,0 \cdot 10^{-36}$  y  $1,5 \cdot 10^{-14}$ , respectivamente, a  $18^\circ\text{C}$ . La constante de disociación del hidróxido de amonio es  $1,8 \cdot 10^{-5}$  a la misma temperatura. Calcular las concentraciones de hierro (III) y manganeso (II) que pueden existir en una disolución formada por hidróxido de amonio y cloruro de amonio, ambas 1 N.

**Resolución**

*Estrategia:* en una disolución reguladora de amoniaco-cloruro de amonio hay una alta concentración de iones oxidrilo, muy superior a la del agua; en consecuencia las concentraciones de iones hierro (III) y manganeso (II) (es decir la solubilidad de los hidróxidos) disminuye. Deducida la concentración de iones oxidrilo se calcula con facilidad la de dichos iones.

Cálculo de la concentración de iones oxidrilo



sustituyendo valores  $[\text{OH}^-] = 1,8 \cdot 10^{-5} \frac{1}{1} = 1,8 \cdot 10^{-5}$

y para el hierro (III)

$$K_{ps} = [\text{OH}^-]^3 [\text{Fe}^{3+}] \quad \text{y} \quad [\text{Fe}^{3+}] = 10^{-36} / (1,8 \cdot 10^{-5})^3 = 1,7 \cdot 10^{-22}$$

para el manganeso (II)

$$K_{ps} = [\text{OH}^-]^2 [\text{Mn}^{2+}] \quad \text{y} \quad [\text{Mn}^{2+}] = 1,5 \cdot 10^{-14} / (1,8 \cdot 10^{-5})^2 = 4,6 \cdot 10^{-5}$$

RESPUESTA:

$[\text{Fe}^{3+}] = 1,7 \cdot 10^{-22}; [\text{Mn}^{2+}] = 4,6 \cdot 10^{-5}$



- 7.27.** Una disolución es 0,025 M en ácido acético. ¿Qué concentración de iones acetato debe existir para que cuando la disolución esté saturada de ácido sulfhídrico la concentración de sulfuro sea  $10^{-12}$  M?

Datos:  $K(\text{H}_2\text{S}) = 1,0 \cdot 10^{-20}$ ;  $K_a(\text{HAc}) = 1,8 \cdot 10^{-5}$

### Resolución

*Estrategia:* en una disolución saturada de ácido sulfhídrico con  $[\text{S}^{2-}] = 10^{-12}$  hay una determinada concentración de iones hidrógeno; esta  $[\text{H}^+]$  condiciona la de iones  $\text{Ac}^-$  por medio del equilibrio de ácido acético.

El equilibrio del sulfhídrico es:

$$K = \frac{[\text{H}^+]^2[\text{S}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{S}]} = \frac{[\text{H}^+]^2(10^{-12})}{0,10} = 1,0 \cdot 10^{-20}$$

de donde  $[\text{H}^+] = 3,2 \cdot 10^{-5}$

concentración que sustituida en la expresión de la constante del acético  $K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]}$

$$[\text{Ac}^-] = K_a \frac{[\text{HAc}]}{[\text{H}^+]} = 1,8 \cdot 10^{-5} \frac{0,025}{3,2 \cdot 10^{-5}} = 0,014$$

RESPUESTA:

0,014 M

- 7.28.** Calcular el pH al que empezará a precipitar el  $\text{CoCO}_3$  en una disolución  $10^{-5}$  M en iones  $\text{Co}^{2+}$  y 0,100 M en ácido carbónico.

Datos:  $K_{ps}(\text{CoCO}_3) = 1,58 \cdot 10^{-13}$

### Resolución

*Estrategia:* el  $\text{CoCO}_3$  empezará a precipitar cuando  $P_c = K_{ps}$ . Será pues necesario calcular el pH en una disolución de ácido carbónico 0,10 M para que la concentración de iones  $\text{CO}_3^{2-}$  sea la necesaria.

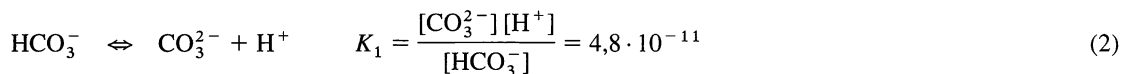
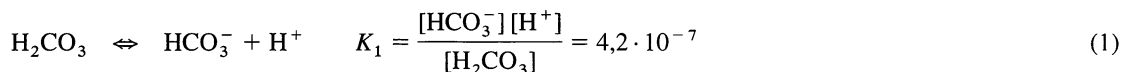
El producto de solubilidad para la sal es:



y

$$K_{ps} = [\text{Co}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] = 10^{-5}[\text{CO}_3^{2-}] = 1,58 \cdot 10^{-13}; \quad [\text{CO}_3^{2-}] = 1,58 \cdot 10^{-8}$$

Cálculo de la concentración de protones



Pero la concentración de  $\text{H}_2\text{CO}_3$  es desconocida ya que se encuentra distribuida entre las diferentes especies, por lo que es preciso efectuar un balance de masas

$$\text{BM} \quad 0,100 = [\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] = [\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] + 1,58 \cdot 10^{-8}$$

y despreciando  $1,58 \cdot 10^{-8}$  frente a las otras contribuciones, nos queda

$$0,100 = [\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] \quad \text{y} \quad [\text{H}_2\text{CO}_3] = 0,100 - [\text{HCO}_3^-]$$

despejando la concentración de  $[\text{HCO}_3^-]$  en (1) y (2)

$$[\text{HCO}_3^-] = 4,2 \cdot 10^{-7} \frac{(0,100 - [\text{HCO}_3^-])}{[\text{H}^+]}$$

$$[\text{HCO}_3^-] = \frac{[\text{H}^+](1,58 \cdot 10^{-8})}{4,8 \cdot 10^{-11}} = 3,3 \cdot 10^2 [\text{H}^+]$$

llamando  $[\text{H}^+] = x$  las anteriores expresiones conducen a

$$3,3x + 1,39 \cdot 10^{-6}x - 4,2 \cdot 10^{-10} = 0$$

siendo la solución  $x = [\text{H}^+] = 1,1 \cdot 10^{-5}$  de donde  $\text{pH} = 4,96$

RESPUESTA:

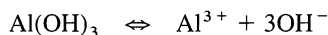
4,96

- 7.29.** La solubilidad del hidróxido de aluminio en agua es  $5,2 \cdot 10^{-9}$  M. Calcular la solubilidad en una disolución cuyo  $\text{pH} = 9,00$ .

### Resolución

*Estrategia:* a  $\text{pH} = 9,00$  la concentración de iones hidroxilo es  $10^{-5,00}$

La ecuación de solubilidad es



y

$$K_{\text{ps}} = [\text{Al}^{3+}][\text{OH}^-]^3 = s(3s)^3 = 27s^4 = 27(5,2 \cdot 10^{-9})^4 = 7,3 \cdot 10^{-34}$$

y como

$$\text{pH} = 9,00 \quad [\text{H}^+] = 10^{-9,00} \quad [\text{OH}^-] = 10^{-5,00}$$

con lo que:

$$7,3 \cdot 10^{-34} = [\text{Al}^{3+}](10^{-5,00})^3$$

y ahora  $[\text{Al}^{3+}] = s' = 7,3 \cdot 10^{-19}$

RESPUESTA:

La nueva solubilidad es  $7,3 \cdot 10^{-19}$

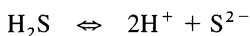
- 7.30.** Calcular la concentración máxima de iones cadmio en una disolución 0,10 N de ácido clorhídrico que ha sido saturada de sulfuro de hidrógeno.

Datos:  $K(\text{H}_2\text{S}) = 1,0 \cdot 10^{-20}$ ; una disolución saturada de  $\text{H}_2\text{S}$  es 0,1 M;  $K_{\text{ps}}(\text{CdS}) = 2,0 \cdot 10^{-28}$

### Resolución

*Estrategia:* se deben satisfacer los dos equilibrios: el de solubilidad del sulfuro de cadmio y el del ácido sulfhídrico; en una disolución 0,10 N de ácido clorhídrico la concentración de iones hidrógeno es 0,10; el resto de las concentraciones debe satisfacer los equilibrios:

Equilibrio del ácido sulfhídrico:



$$\frac{[\text{H}^+]^2[\text{S}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{S}]} = 1,0 \cdot 10^{-20} \quad \frac{[0,10]^2[\text{S}^{2-}]}{0,1} = 1,0 \cdot 10^{-20}$$

de donde

$$[\text{S}^{2-}] = 10^{-19}$$

equilibrio de solubilidad:



$$[\text{Cd}^{2+}][\text{S}^{2-}] = 2,0 \cdot 10^{-28} \quad \text{y} \quad [\text{Cd}^{2+}] = (2,0 \cdot 10^{-28})/(10^{-19}) = 2,0 \cdot 10^{-9}$$

RESPUESTA:

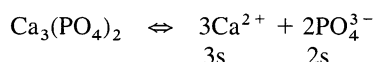
$[\text{Cd}^{2+}] = 2,0 \cdot 10^{-9}$

- 7.31.** A 25 °C la  $K_{ps}$  del ortofosfato de calcio es  $1,0 \cdot 10^{-29}$ . Calcular la solubilidad de dicha sal a la temperatura especificada: **a)** sin tener en cuenta la hidrólisis, **b)** teniendo en cuenta la hidrólisis, **c)** en cuánto aumenta la solubilidad en el caso **b)** respecto del **a)**.

Datos:  $K_1(\text{H}_3\text{PO}_4) = 7,5 \cdot 10^{-3}$ ;  $K_2 = 6,2 \cdot 10^{-8}$ ;  $K_3 = 4,4 \cdot 10^{-13}$

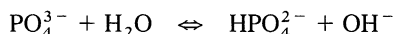
### Resolución

**a)** *Estrategia:* se aplica la relación solubilidad-producto de solubilidad; se trata de hallar la solubilidad deducida de la expresión de la ecuación de ionización de la sal.



de donde  $K_{ps} = [\text{Ca}^{2+}]^3[\text{PO}_4^{3-}]^2 = (3s)^3(2s)^2 = 108s^5 \quad s = 6,21 \cdot 10^{-7}$

**b)** *Estrategia:* hay que tener en cuenta que al eliminar iones  $\text{PO}_4^{3-}$  del medio deben aparecer nuevos y consecuentemente iones  $\text{Ca}^{2+}$  aumentando la solubilidad. Se aplica la ecuación de hidrólisis y un balance de cargas. Dados los valores de las constantes sólo tendremos en cuenta la primera hidrólisis



y su constante:

$$K_h = \frac{[\text{HPO}_4^{2-}][\text{OH}^-]}{[\text{PO}_4^{3-}]} = \frac{K_w}{K_3} = \frac{10^{-14}}{4,4 \cdot 10^{-13}} = 2,27 \cdot 10^{-2} \quad (1)$$

Balance de cargas:  $2[\text{Ca}^{2+}] = 3[\text{PO}_4^{3-}] + 2[\text{HPO}_4^{2-}] + [\text{OH}^-] \quad (2)$

simplificaciones:  $[\text{HPO}_4^{2-}] \ll [\text{OH}^-] \quad \text{y} \quad [\text{PO}_4^{3-}] \ll [\text{HPO}_4^{2-}]$

con lo que (2) queda en la forma:  $2[\text{Ca}^{2+}] = 3[\text{HPO}_4^{2-}]$

de (1) deducimos:  $[\text{PO}_4^{3-}] = \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]^2}{K_k}$

y la expresión para la constante:

$$K_{ps} = [\text{Ca}^{2+}]^3[\text{PO}_4^{3-}]^2 = x^3 \left[ \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]^2}{K_k} \right] = x^3 \frac{(2/3x)^2}{2,27 \cdot 10^{-2}} = 1,0 \cdot 10^{-29}$$

de donde  $x = 3,0 \cdot 10^{-5}$  y la solubilidad  $s = [\text{Ca}^{2+}]/3 = 10^{-5}$

**c)** *Estrategia:* establecemos la relación entre las dos solubilidades

$$\frac{10^{-5}}{6,21 \cdot 10^{-7}} = 16$$

RESPUESTA:

**a)**  $6,21 \cdot 10^{-7}$     **b)**  $10^{-5}$     **c)** 16 veces

- 7.32.** Calcular la solubilidad del sulfuro de plata en los siguientes casos: **a)** sin tener en cuenta la hidrólisis; **b)** teniendo en cuenta la hidrólisis; **c)** comparar el cambio de solubilidad en los dos casos.

Datos:  $K_{ps}(\text{Ag}_2\text{S}) = 6,0 \cdot 10^{-50}$

### Resolución

- a)** *Estrategia:* se aplican directamente las relaciones solubilidad-producto de solubilidad.

La ecuación de solubilidad es:



y la expresión del producto de solubilidad:  $K_{ps} = [\text{Ag}^+]^2[\text{S}^{2-}] = (2s)^2(s) = 4s^3$

con lo que:

$$s = 3,4 \cdot 10^{-17}$$

- b)** *Estrategia:* los iones sulfuro se hidrolizan con lo que la solubilidad (que ahora estará medida por la mitad de la concentración de iones plata,  $([\text{Ag}^+]/2)$  aumentará; la concentración final de iones sulfuro se hallará teniendo en cuenta la ecuación de hidrólisis y un balance de cargas.

Ecuación de hidrólisis:



con lo que

$$K_h = \frac{[\text{HS}^-][\text{OH}^-]}{[\text{S}^{2-}]} = \frac{K_w}{K_2} = \frac{10^{-14}}{10^{-14}} = 1$$

simplificaciones: 1.ª se produce una segunda hidrólisis pero con una constante muy inferior por lo que no la consideramos: con ello  $[\text{HS}^-] = [\text{OH}^-]$ , y la constante quedaría

$$K_h = \frac{[\text{HS}^-]^2}{[\text{S}^{2-}]} = 1$$

con lo que:

$$[\text{HS}^-]^2 = [\text{S}^{2-}] \quad \text{que implica} \quad [\text{S}^{2-}] \ll [\text{HS}^-]$$

Balance de cargas:

$$[\text{Ag}^+] + [\text{H}^+] = 2[\text{S}^{2-}] + [\text{HS}^-] + [\text{OH}^-]$$

simplificaciones:

la disolución es alcalina por lo que  $[\text{H}^+]$  es despreciable

además sabemos que

$$[\text{S}^{2-}] \ll [\text{HS}^-]$$

así que la expresión del BC queda:

$$[\text{Ag}^+] = 2[\text{HS}^-] \quad \text{y} \quad [\text{HS}^-] = \frac{1}{2} [\text{Ag}^+]$$

y el producto de solubilidad será, llamando  $x$  a la concentración de  $\text{Ag}^+$

$$K_{ps} = [\text{Ag}^+]^2[\text{S}^{2-}] = x^2[\text{HS}^-]^2 = x^2 \frac{1}{4} x^2 = \frac{1}{4} x^4$$

de donde

$$x = [\text{Ag}^+] = 8,9 \cdot 10^{-13} \quad \text{y} \quad s = [\text{Ag}^+]/2 = 4,5 \cdot 10^{-13}$$

**c)**

$$\frac{4,4 \cdot 10^{-13}}{3,4 \cdot 10^{-17}} = 1,4 \cdot 10^4 = 14.000$$

RESPUESTA:

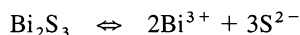
<b>a)</b> $3,4 \cdot 10^{-17}$	<b>b)</b> $4,5 \cdot 10^{-13}$	<b>c)</b> 14.000 veces
--------------------------------	--------------------------------	------------------------

- 7.33.** Calcular la solubilidad del sulfuro de bismuto en los siguientes casos: **a)** sin tener en cuenta la hidrólisis; **b)** teniendo en cuenta la hidrólisis; **c)** qué aumento se produce.

### Resolución

**a) Estrategia:** la misma que en el problema anterior.

La ecuación de solubilidad es:



y la expresión del producto de solubilidad:

$$K_{ps} = [\text{Bi}^{3+}]^2[\text{S}^{2-}]^3 = (2s)^2(3s)^3 = 108s^5$$

con lo que:

$$s = 1,6 \cdot 10^{-20}$$

**b) Estrategia:** los iones sulfuro se hidrolizan con lo que la solubilidad (que ahora estará medida por la mitad de la concentración de iones bismuto,  $([\text{Bi}^{3+}]/2)$  aumentará; la concentración final de iones sulfuro se hallará teniendo en cuenta la ecuación de hidrólisis y un balance de cargas.

Ecuación de hidrólisis:



con lo que

$$K_h = \frac{[\text{HS}^-][\text{H}^+]}{[\text{S}^{2-}]} = \frac{K_w}{K_2} = \frac{10^{-14}}{10^{-14}} = 1$$

simplificaciones: 1.<sup>a</sup> se produce una segunda hidrólisis pero con una constante muy inferior por lo que no la consideramos; con ello  $[\text{HS}^-] = [\text{OH}^-]$ , y la constante quedaría

$$K_h = \frac{[\text{HS}^-]^2}{[\text{S}^{2-}]} = 1$$

con lo que:

$$[\text{HS}^-]^2 = [\text{S}^{2-}] \quad \text{que implica} \quad [\text{S}^{2-}] \ll [\text{HS}^-]$$

Balance de cargas:

$$3[\text{Bi}^{3+}] + [\text{H}^+] = 2[\text{S}^{2-}] + [\text{HS}^-] + [\text{OH}^-]$$

simplificaciones:

la disolución es alcalina por lo que  $[\text{H}^+]$  es despreciable

además sabemos que

$$[\text{S}^{2-}] \ll [\text{HS}^-]$$

así que la expresión del BC queda:

$$3[\text{Bi}^{3+}] = 2[\text{HS}^-] \quad \text{y} \quad [\text{HS}^-] = \frac{3}{2}[\text{Bi}^{3+}]$$

y el producto de solubilidad será, llamando  $x$  a la concentración de  $\text{Bi}^{3+}$

$$K_{ps} = [\text{Bi}^{3+}]^2[\text{S}^{2-}]^3 = x^2[\text{HS}^-]^6 = x^2 \frac{729}{64} x^6 = \frac{729}{64} x^8$$

de donde

$$x = [\text{Bi}^{3+}] = 5,5 \cdot 10^{-13} \quad \text{y} \quad s = [\text{Bi}^{3+}]/2 = 2,8 \cdot 10^{-13}$$

**c)** El aumento es

$$\frac{2,8 \cdot 10^{-13}}{1,6 \cdot 10^{-20}} = 1,7 \cdot 10^7 = 17.000.000 \text{ de veces}$$

RESPUESTA:

<b>a)</b> $1,6 \cdot 10^{-20}$	<b>b)</b> $2,8 \cdot 10^{-13}$	<b>c)</b> 17.000.000 de veces
--------------------------------	--------------------------------	-------------------------------

## PRECIPITACIÓN FRACCIONADA

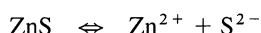
- 7.34.** Se tiene una disolución que es  $10^{-4}$  M en iones  $\text{Fe}^{2+}$  e iones  $\text{Zn}^{2+}$ . Si se satura con ácido sulfhídrico, se quiere saber: **a)** ¿cuál es el pH al que comienza la precipitación del  $\text{ZnS}$ ?; **b)** ¿cuál al que se inicia la precipitación del  $\text{FeS}$ ?

Datos:  $K(\text{H}_2\text{S}) = 1,0 \cdot 10^{-20}$ ;  $K_{\text{ps}}(\text{ZnS}) = 4,5 \cdot 10^{-24}$ ;  $K_{\text{ps}}(\text{FeS}) = 6,0 \cdot 10^{-18}$

**Resolución**

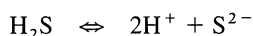
**a)** *Estrategia:* el  $\text{Zn}^{2+}$  comienza la precipitación cuando su  $P_c = K_{\text{ps}}$ . En ese momento se debe satisfacer el equilibrio del ácido sulfhídrico; así pues, calculamos la concentración de sulfuros para que ocurra lo primero y la sustituimos en el segundo equilibrio para calcular la concentración de iones hidrógeno.

Equilibrio de solubilidad:



$$[\text{Zn}^{2+}][\text{S}^{2-}] = 4,5 \cdot 10^{-24} \quad \text{y} \quad [\text{S}^{2-}] = (4,5 \cdot 10^{-24})/(10^{-4}) = 4,5 \cdot 10^{-20}$$

equilibrio del ácido sulfhídrico:



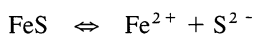
$$\frac{[\text{H}^+]^2[\text{S}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{S}]} = 1,0 \cdot 10^{-20} \quad \frac{[\text{H}^+]^2(4,5 \cdot 10^{-20})}{0,1} = 1,0 \cdot 10^{-20}$$

de donde

$$[\text{H}^+] = 1,5 \cdot 10^{-1} \quad \text{y} \quad \text{pH} = 0,82$$

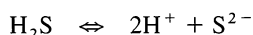
**b)** *Estrategia:* el  $\text{FeS}$  precipitará cuando su  $P_c = K_{\text{ps}}$ ; además su concentración de sulfuros debe satisfacer asimismo el equilibrio del ácido sulfhídrico.

Equilibrio de solubilidad:



$$[\text{Fe}^{2+}][\text{S}^{2-}] = 6,0 \cdot 10^{-18} \quad \text{y} \quad [\text{S}^{2-}] = (6,0 \cdot 10^{-18})/(10^{-4}) = 6,0 \cdot 10^{-14}$$

equilibrio del ácido sulfhídrico:



$$\frac{[\text{H}^+]^2[\text{S}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{S}]} = 1,0 \cdot 10^{-20} \quad \frac{[\text{H}^+]^2(6,0 \cdot 10^{-14})}{0,1} = 1,0 \cdot 10^{-20}$$

de donde

$$[\text{H}^+] = 1,3 \cdot 10^{-4} \quad \text{y} \quad \text{pH} = 3,9$$

RESPUESTA:

<b>a)</b> pH = 0,82 <b>b)</b> pH = 3,9
--

- 7.35.** Una disolución es 0,01 M en iones cromato e iones cloruro. Si se añade a la misma disolución de nitrato de plata, se quiere saber: **a)** ¿qué sal precipita primero?; **b)** ¿cuál es el valor de la concentración del anión que precipita en primer lugar cuando se inicia la precipitación del segundo?

Datos:  $K_{\text{ps}}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 1,1 \cdot 10^{-12}$ ;  $K_{\text{ps}}(\text{AgCl}) = 1,8 \cdot 10^{-10}$

**Resolución**

**a)** *Estrategia:* al añadir disolución de nitrato de plata pueden precipitar las sales:  $\text{AgCl}$  o  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ ; precipita en primer lugar aquella sal que necesite menos concentración de iones plata para rebasar el producto de solubilidad.

para el AgCl:

$$[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 1,8 \cdot 10^{-10} \quad \text{y} \quad [\text{Ag}^+] = (1,8 \cdot 10^{-10})/0,01 = 1,8 \cdot 10^{-8}$$

para el  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ :

$$[\text{Ag}^+]^2[\text{CrO}_4^{2-}] = 1,1 \cdot 10^{-12} \quad \text{y} \quad [\text{Ag}^+]^2 = (1,1 \cdot 10^{-12})/0,01$$

de donde

$$[\text{Ag}^+] = 1,1 \cdot 10^{-5}$$

así que precipitará primero el cloruro de plata que necesita menor cantidad de iones plata.

**b) Estrategia:** el cromato de plata empezará a precipitar cuando la concentración de plata sea precisamente  $1,1 \cdot 10^{-5}$ ; así que cuando ello ocurra la concentración de iones cloruro se deducirá de su producto de solubilidad

$$[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 1,8 \cdot 10^{-10} \quad \text{y} \quad [\text{Cl}^-] = (1,8 \cdot 10^{-10})/(1,1 \cdot 10^{-5}) = 1,7 \cdot 10^{-5}$$

RESPUESTA:

<b>a)</b> el AgCl <b>b)</b> $[\text{Cl}^-] = 1,7 \cdot 10^{-5}$
---

## COMPLEJACIÓN Y SOLUBILIDAD

**7.36.** En una disolución en la que existe un precipitado de cloruro de plata se añade  $\text{NH}_3$  0,20 M teniendo lugar una reacción que representamos por:



Deducir las concentraciones de:  $\text{Ag}^+$ ;  $\text{NH}_3$ ;  $\text{Cl}^-$ ; y  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$

Datos:  $K_{\text{ps}}(\text{AgCl}) = 1,8 \cdot 10^{-10}$ ;  $K_{\text{d}}(\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+) = 6,3 \cdot 10^{-8}$

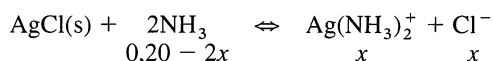
### Resolución

*Estrategia:* suponemos que todo el precipitado ha sido disuelto por adición del  $\text{NH}_3$ ; de la constante del equilibrio deducimos las concentraciones de  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]$  y  $[\text{Cl}^-]$  y de la  $K_{\text{ps}}$  la de  $[\text{Ag}^+]$

Es fácil ver que la constante de la ecuación es:

$$K = K_{\text{ps}}/K_{\text{d}} = 2,9 \cdot 10^{-3}$$

las concentraciones serían:



y sustituyendo en  $K$

$$\frac{x^2}{(0,20 - 2x)^2} = 2,9 \cdot 10^{-3}$$

y sacando la raíz cuadrada a ambos miembros

$$\frac{x}{(0,20 - 2x)} = 5,4 \cdot 10^{-2} \quad \text{de donde} \quad x = 9,7 \cdot 10^{-3}$$

$$[\text{Cl}^-] = [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] = 9,7 \cdot 10^{-3}$$

$$[\text{NH}_3] = 0,20 - 1,94 \cdot 10^{-3} \cong 0,20$$

la concentración de iones plata se deduce de  $K_{\text{ps}}$

$$[\text{Ag}^+] = (1,8 \cdot 10^{-10})/(9,7 \cdot 10^{-3}) = 1,8 \cdot 10^{-8}$$

RESPUESTA:

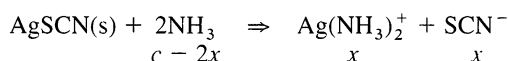
$$[\text{Cl}^-] = [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] = 9,7 \cdot 10^{-3}; [\text{NH}_3] = 0,20; [\text{Ag}^+] = 1,8 \cdot 10^{-8}$$

- 7.37.** Calcular la solubilidad del AgSCN en amoníaco 0,20 M y compararla con la solubilidad en agua.  
 Datos:  $K_{\text{ps}}(\text{AgSCN}) = 1,1 \cdot 10^{-12}$ ;  $K_{\text{d}}(\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+) = 6,3 \cdot 10^{-8}$

### Resolución

*Estrategia:* la solubilidad en amoníaco viene marcada por la concentración de iones  $\text{SCN}^-$ .

La ecuación que se produciría es:



y la expresión de su constante sería:  $K = K_{\text{ps}}/K_{\text{d}} = 1,8 \cdot 10^{-5}$

y sustituyendo en  $K$   $\frac{x^2}{(0,20 - 2x)^2} = 1,8 \cdot 10^{-5}$

y sacando la raíz cuadrada a ambos miembros

$$\frac{x}{(0,20 - 2x)} = 4,2 \cdot 10^{-3} \quad \text{de donde} \quad x = 8,3 \cdot 10^{-4}$$

en agua:

$$s = (K_{\text{ps}})^{1/2} = 1,1 \cdot 10^{-6} \quad \text{en consecuencia:} \quad R = (8,3 \cdot 10^{-4})/(1,1 \cdot 10^{-6}) = 750$$

RESPUESTA:

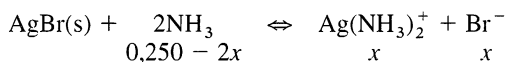
$$8,3 \cdot 10^{-4}; \text{ aumenta unas 750 veces con respecto a la del agua}$$

- 7.38.** ¿Cuántos gramos de bromuro de plata se disolverán en 2,00 litros de amoníaco 0,25 M?  
 Datos:  $K_{\text{ps}}(\text{AgBr}) = 5,2 \cdot 10^{-13}$ ;  $K_{\text{d}}(\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+) = 6,3 \cdot 10^{-8}$ ;  $M(\text{AgBr}) = 187,8$

### Resolución

*Estrategia:* la solubilidad en amoníaco viene marcada por la concentración de iones  $\text{Br}^-$ .

La ecuación que se produciría es:



y la expresión de su constante sería:  $K = K_{\text{ps}}/K_{\text{d}} = 8,3 \cdot 10^{-6}$

y sustituyendo en  $K$   $\frac{x^2}{(0,250 - 2x)^2} = 8,3 \cdot 10^{-6}$

y sacando la raíz cuadrada a ambos miembros

$$\frac{x}{(0,250 - 2x)} = 2,9 \cdot 10^{-3} \quad \text{de donde} \quad x = 7,2 \cdot 10^{-4}$$

haciendo  $(0,250 - 2x) \cong 0,250$

con lo que en 2,00 litros se disolverán (en mol/l):  $7,2 \cdot 10^{-4} \cdot 2 = 1,44 \cdot 10^{-3}$

y en gramos:  $1,44 \cdot 10^{-3} \cdot 187,8 = 0,270$



RESPUESTA:

0,270 g

- 7.39.** Calcular la concentración de amoníaco necesaria para evitar la precipitación de cromato de plata en una disolución que es 0,01 M en cromato y 0,05 M en iones plata.

Datos:  $K_{ps}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 1,1 \cdot 10^{-12}$ ;  $K_d = [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] = 6,3 \cdot 10^{-8}$

**Resolución**

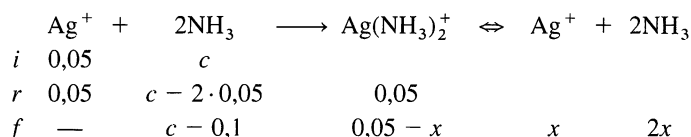
*Estrategia:* en las condiciones dadas la  $[\text{Ag}^+]$  tiene un valor que viene establecido por la  $K_{ps}$ ; en consecuencia se debe añadir una concentración  $c$  de amoníaco que permita tal concentración de ión plata en disolución.

Para que el cromato de plata no precipite es preciso que:

$$[\text{Ag}^+]^2[\text{CrO}_4^{2-}] < K_{ps}(1,1 \cdot 10^{-12})$$

si en este caso  $[\text{CrO}_4^{2-}] = 10^{-2}$  ello conduce a  $[\text{Ag}^+] = 3,0 \cdot 10^{-5}$

se debe añadir amoníaco hasta una concentración,  $c$ , tal que  $[\text{Ag}^+] = 3,0 \cdot 10^{-5}$



$$[\text{Ag}^+] = 3,0 \cdot 10^{-5}$$

$$[\text{NH}_3] = c - 0,1 + 2x \cong c - 0,1$$

$$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] = 0,050 - x \cong 0,050$$

y sustituyendo en la expresión de

$$K_d = \frac{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]} = \frac{3,0 \cdot 10^{-5}(c - 0,1)^2}{0,050} = 6,3 \cdot 10^{-8}$$

de donde

$$c = 0,11$$

RESPUESTA:

0,11

## PROBLEMAS PROPUESTOS

### SOLUBILIDAD Y PRODUCTO DE SOLUBILIDAD

- 7.1.** El análisis químico de una disolución saturada de carbonato de bario indica que su concentración es de 14 mg/l. Calcúlese el producto de solubilidad del  $\text{BaCO}_3$ .

RESPUESTA:  $5,0 \cdot 10^{-9}$

- 7.2.** Calcular el producto de solubilidad del sulfuro de hidrógeno sabiendo que sus disoluciones saturadas son 0,1 M y que sus constantes de acidez son  $1,0 \cdot 10^{-7}$  y  $1,0 \cdot 10^{-13}$ .

RESPUESTA:  $1,0 \cdot 10^{-21}$

- 7.3.** ¿Cuál es la solubilidad expresada en g/l del fluoruro de estroncio en agua, sabiendo que su producto de solubilidad es  $2,9 \cdot 10^{-9}$ ?

RESPUESTA: **0,11 g/l**

- 7.4.** Calcular el producto de solubilidad del ortofosfato de plata, si su solubilidad en agua es  $6,50 \cdot 10^{-3}$  g/l.

RESPUESTA:  **$1,56 \cdot 10^{-18}$**

- 7.5.** Calcular la solubilidad de las sales cloruro de plata y cromato de plata sabiendo que sus productos de solubilidad son:  $1,8 \cdot 10^{-10}$  y  $1,1 \cdot 10^{-12}$ .

RESPUESTA:  **$1,3 \cdot 10^{-5}$ (AgCl);  $6,5 \cdot 10^{-5}$ (Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>)**

## PRECIPITACIÓN DE SALES

- 7.6.** Se añaden 0,010 moles de nitrato de plata a un litro de disolución 0,10 M de cromato de sodio y 0,005 M de yodato de sodio. Calcular **a)** moles de sólidos formados en el equilibrio; **b)** concentración de los iones plata y cromato en la disolución.

RESPUESTA: **a) 0,005 moles yodato de plata**  
**b)  $3,12 \cdot 10^{-10}$  M en Ag<sup>+</sup> y  $9,75 \cdot 10^{-2}$  M en iones cromato**

- 7.7.** A 120,0 ml de una disolución  $1,2 \cdot 10^{-4}$  M de nitrato de plata se añaden 40,0 ml de disolución  $4,0 \cdot 10^{-5}$  M de cloruro de sodio. Calcular la fracción de plata original que queda sin precipitar si el producto de solubilidad del cloruro de plata es  $2,8 \cdot 10^{-10}$ .

RESPUESTA: **El 92,4 %**

- 7.8.** El yodato de plomo (II) es una sal escasamente soluble en agua cuyo producto de solubilidad es  $2,6 \cdot 10^{-13}$ . A 35,00 ml de una disolución de nitrato de plomo (II) 0,150 M se agregan 15,0 ml de disolución de yodato de potasio 0,800 M. ¿Cuáles son las concentraciones de iones plomo (II) y de yodato que quedan en disolución?

RESPUESTA: **0,030 M de yodato;  $2,9 \cdot 10^{-10}$  M de plomo (II)**

- 7.9.** Al agitar sulfato de bario con una disolución acuosa de carbonato de potasio se produce una doble descomposición parcial en carbonato de bario y sulfato de potasio. En el equilibrio la disolución contiene 4 veces más iones carbonato que sulfato. Calcular la relación entre las solubilidades del carbonato de bario y el sulfato de bario.

RESPUESTA: **Solubilidad del CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> es doble que la del SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>**

- 7.10.** Se disolvieron 10,0 gramos de una mezcla de sulfato de sodio anhidro y sulfato de potasio en agua hasta un volumen total de 1.000 ml. Se trataron con disolución de cloruro de bario en exceso (100 ml de esta última disolución) y se obtuvo un precipitado de sulfato de bario que pesó 1,436 g. Calcular el porcentaje de sulfato de sodio en la mezcla.

RESPUESTA: **31,8 % de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>**

- 7.11.** ¿Aparecerá precipitado de cromato de bario si se mezclan 100,0 ml de cloruro de bario 0,01 M con 150 ml de cromato de sodio 0,01 M?

Datos:  $K(\text{BaCrO}_4) = 1,20 \cdot 10^{-2}$

RESPUESTA: **No se forma precipitado**

**EFEECTO IÓN COMÚN**

- 7.12.** El producto de solubilidad del fluoruro de bario es  $1,7 \cdot 10^{-6}$ . Calcular su solubilidad en una disolución de hidróxido de bario 1 M.

RESPUESTA:  $6,51 \cdot 10^{-4}$

- 7.13.** A 25 °C la solubilidad del cloruro de plomo en agua es 11 g/l. Calcular la solubilidad de dicha sal, en g/l, en una disolución 0,1 M de cloruro de sodio.

RESPUESTA: **6,48 g/l**

- 7.14.** Calcular la solubilidad del cromato de plata en una disolución de cromato de potasio 0,10 M.

RESPUESTA:  $1,3 \cdot 10^{-5}$  M

- 7.15.** Sabiendo que el producto de solubilidad del sulfato de plomo (II) es  $1,8 \cdot 10^{-8}$ . Calcular la solubilidad de dicha sal en: **a)** una disolución de nitrato de plomo (II) 0,050 M, **b)** una disolución de sulfato de sodio 0,010 M.

RESPUESTA: **a)**  $3,6 \cdot 10^{-7}$   
**b)**  $1,8 \cdot 10^{-6}$

- 7.16.** Calcular la solubilidad del yoduro de plata en una disolución de yoduro de sodio 0,05 M.

RESPUESTA:  $1,7 \cdot 10^{-15}$

- 7.17.** La plata, por su valor comercial, puede ser recuperada con rentabilidad de los baños de fijado en la industria fotográfica, por adición de cloruros. ¿Qué concentración de estos últimos iones debe existir para que se inicie la precipitación de la plata de las disoluciones de los baños en la que es 0,001 M? ¿Qué concentración de cloruros es necesaria para recuperar el 99,8 % de la plata inicial de los baños?

RESPUESTA:  $1,8 \cdot 10^{-7}$ ;  $9,0 \cdot 10^{-5}$

**EQUILIBRIO DE COMPLEJOS**

- 7.18.** Cuando se añaden 0,100 moles de sulfato de cinc a 1,00 litros de  $\text{NH}_3$  6,00 M la concentración de cinc es  $8,13 \cdot 10^{-14}$ . Calcular la constante de disociación del complejo  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$

RESPUESTA:  $8,0 \cdot 10^{-10}$

- 7.19.** Se disuelven en agua 0,10 moles de nitrato de plata y 1 mol de amoníaco, completándose el volumen a 1,00 litros. Calcular la concentración de iones plata en disolución.

RESPUESTA:  $9,8 \cdot 10^{-9}$

- 7.20.** ¿Cuáles serán las concentraciones de iones  $\text{Ag}^+$  y  $\text{NH}_3$  en una disolución 0,020 M de la sal  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ , sabiendo que la constante de disociación del ión complejo  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$  es  $6,3 \cdot 10^{-8}$ ?

RESPUESTA:  $[\text{Ag}^+] = 6,7 \cdot 10^{-4}$ ;  $[\text{NH}_3] = 1,3 \cdot 10^{-3}$

- 7.21.** En una disolución 0,1 M de la sal  $\text{K}_2\text{HgCl}_4$  la concentración de iones mercurio (II) es  $1,3 \cdot 10^{-4}$  M. Calcular la constante de disociación del ión complejo  $\text{HgCl}_4^{2-}$

RESPUESTA:  $9,5 \cdot 10^{-17}$

**EQUILIBRIOS SIMULTÁNEOS**

- 7.22.** El pH de una disolución saturada de hidróxido de cinc es 8,50 a una temperatura. Calcular el producto de solubilidad de dicho hidróxido a dicha temperatura.

RESPUESTA:  $1,3 \cdot 10^{-17}$

- 7.23.** Calcular la solubilidad simultánea del fluoruro de calcio y el fluoruro de estroncio.

RESPUESTA:  $1,5 \cdot 10^{-5}$  para el  $\text{CaF}_2$  y  $8,9 \cdot 10^{-4}$  para el  $\text{SrF}_2$

- 7.24.** ¿Sería suficiente la adición de 2 moles de ácido clorhídrico para disolver, en 1 litro de agua, 1 mol de hidróxido de cinc?

RESPUESTA: No

- 7.25.** Calcular la solubilidad del hidróxido de magnesio en una disolución de  $\text{pH} = 12,0$ . El producto de solubilidad del hidróxido es  $8,9 \cdot 10^{-12}$ .

RESPUESTA:  $8,9 \cdot 10^{-8}$

- 7.26.** Calcular la concentración de iones magnesio en una disolución que contiene en 100 ml, 10,0 ml de amoníaco del 25 % y densidad 0,91, y 1,00 gramos de cloruro de amonio, sabiendo que el producto de solubilidad del hidróxido de magnesio es  $4,0 \cdot 10^{-9}$  y la constante básica del hidróxido de amonio  $1,8 \cdot 10^{-5}$ .

RESPUESTA: 0,24 M

**PRECIPITACIÓN FRACCIONADA**

- 7.27.** A una disolución 0,010 M en cloruro de bario y cloruro de estroncio se añade sulfato de potasio concentrado. ¿Qué catión precipita primero? ¿Cuál será su concentración cuando empieza a precipitar el segundo?

RESPUESTA: El  $\text{Ba}^{2+}$ ;  $4,1 \cdot 10^{-65}$

- 7.28.** Una disolución contiene iones cobre (II) y cinc (II) a la concentración 0,020 M. Se desean separar los dos iones ajustando el pH y luego saturando la disolución con sulfuro de hidrógeno a fin de que precipite el  $\text{CuS}$  sin hacerlo el  $\text{ZnS}$ . Calcular el pH al cual se inicia la precipitación del  $\text{CuS}$  sin hacerlo el  $\text{ZnS}$ . Se sabe que una disolución saturada de sulfuro de hidrógeno es 0,10 M y los productos de solubilidad de  $\text{CuS}$  y  $\text{ZnS}$  son  $8,0 \cdot 10^{-37}$  y  $1,2 \cdot 10^{-23}$  respectivamente.

RESPUESTA: 0,37

- 7.29.** Se tienen 100 ml de una disolución 0,01 M en iones cloruro, bromuro y yoduro. Se le añade nitrato de plata 1 M. Calcular: **a)** el orden de precipitación de las tres sales de plata; **b)** la concentración de yoduro cuando se inicia la precipitación del bromuro; **c)** la concentración de bromuro cuando se inicia la precipitación del cloruro. Los productos de solubilidad de los tres haluros de plata son:  $1,8 \cdot 10^{-10}$ ;  $5,2 \cdot 10^{-13}$ ; y  $8,3 \cdot 10^{-15}$  para cloruro, bromuro y yoduro de plata, respectivamente.

RESPUESTA: **a)** yoduro, bromuro y cloruro  
**b)**  $1,6 \cdot 10^{-4}$   
**c)**  $2,9 \cdot 10^{-3}$

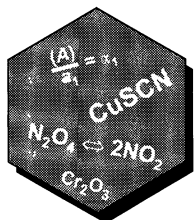
**COMPLEJOS Y SOLUBILIDAD**

- 7.30.** Calcular la concentración de amoníaco necesaria para evitar la precipitación de cromato de plata en una disolución que es 0,01 M en iones cromato y 0,05 M en iones plata, si la constante de disociación del complejo aminado de plata es  $6,3 \cdot 10^{-8}$  y el producto de solubilidad del cromato de plata  $1,1 \cdot 10^{-12}$ .

RESPUESTA: **0,12 M**

- 7.31.** Calcular la concentración de amoníaco necesaria para evitar la precipitación de cloruro de plata en una disolución de nitrato de plata 0,01 M cuando se añaden a la misma 0,001 M de cloruro de potasio, sabiendo que la constante de disociación del ión complejo es la del problema anterior.

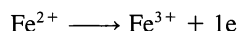
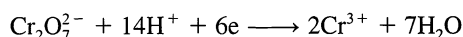
RESPUESTA: **0,079**



# EQUILIBRIOS REDOX

## 8.1. REACCIONES DE OXIDACIÓN Y REDUCCIÓN

Las reacciones de óxido-reducción son aquellas que pueden explicarse en base a la transferencia de electrones entre unas especies y otras. Se entiende por oxidación la pérdida de electrones por una especie química, por reducción la ganancia de electrones. Así en el caso de la reacción entre el ión dicromato y los iones hierro (II), se producen dos semirreacciones que pueden ser representadas de la forma:



en la primera el ión dicromato,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ , gana seis electrones y se reduce a  $\text{Cr}^{3+}$ ; en la segunda el ión  $\text{Fe}^{2+}$  pierde un electrón y se oxida a  $\text{Fe}^{3+}$ . En la reacción global el número total de electrones ganados por una especie debe ser igual al número total perdido por la otra.

La oxidación supone el aumento del número de oxidación de un átomo, en tanto que la reducción provoca una disminución en el número de oxidación de un átomo.

## 8.2. AJUSTE DE ECUACIONES REDOX

Hay dos métodos importantes para el ajuste de ecuaciones redox: el de cambio de los números de oxidación y el del ión-electrón. Como quiera que la mayor parte de las reacciones se produce en disolución acuosa y en ellas el segundo método es el que mejor explica los cambios químicos que se producen en las especies durante las reacciones redox, nos ocuparemos con exclusividad del mismo en lo que sigue.

Para ajustar una ecuación redox se procede en la forma:

- 1.º Se determinan las especies químicas que intervienen en el proceso dado, tanto entre los reaccionantes como entre los productos.
- 2.º Se escriben las semirreacciones de oxidación y de reducción.
- 3.º Se ajusta la masa y la carga.
- 4.º Se combinan adecuadamente las dos semirreacciones, de forma que en la ecuación que resulta, ecuación iónica (EI), los electrones que cede una especie sean exactamente ganados por la otra.
- 5.º Se establece la ecuación molecular (EM) en base a la iónica, teniendo en cuenta que en ocasiones es preciso sumar iones a ambos miembros de la EI.

### 8.3. APLICACIONES DE LAS ECUACIONES REDOX

Una ecuación redox ajustada proporciona la estequiometría en moles entre todos los reaccionantes y productos que toman parte en la misma. Ello permite el cálculo de masa para cualquier especie interviniente, o de volumen si se trata de una especie gaseosa. Los casos que se presentan con mayor frecuencia son:

- dada la masa de un reaccionante calcular la masa de otro (u otros) a fin de que la reacción se complete;
- dadas las masas de los reaccionantes calcular la de un producto (o de varios) en los supuestos de reacción completa o incompleta;
- cálculo de la masa de reaccionantes necesaria para la obtención de una cantidad dada de un producto, en los supuestos de reacción completa o incompleta;
- cuando intervienen gases extender los anteriores cálculos a los volúmenes obtenidos.

### 8.4. VALORACIONES REDOX

Se trata de una aplicación de las ecuaciones redox de gran importancia en el análisis químico. En una valoración redox la concentración de una especie oxidante o reductora se puede determinar usando otra especie reductora u oxidante de concentración conocida. En toda valoración redox se verifica:

Número de equivalentes del oxidante (neq) = Número de equivalentes (neq) del reductor

siendo  $neq = (m/P_e)$  y  $P_e$  el peso equivalente que en este tipo de reacciones es «la masa de un oxidante o reductor que gana o pierde 1 mol de electrones». En función del volumen, en litros, y la normalidad la expresión sería:

$$VN = V'N'$$

se debe hacer notar que existen especies que pueden actuar en reacciones redox y en otras reacciones; en estos casos los pesos equivalentes pueden o no coincidir.

### 8.5. CÉLULAS

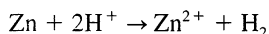
Una célula o pila, es un dispositivo consistente en dos electrodos introducidos en una disolución. El electrodo en que se producen las oxidaciones se llama *ánodo*, aquel en que ocurren las reducciones, *cátodo*.

Las células pueden ser: *galvánicas*, cuando de la reacción química se produce energía eléctrica; *electrolíticas*, cuando la energía eléctrica aplicada a la misma puede provocar una reacción química.

### 8.6. POTENCIAL DE SEMIRREACCIÓN

Si se compara el potencial de un electrodo con el del electrodo de hidrógeno ( $2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2$ ) en condiciones estándar, es decir presión de 1 atmósfera para gases, concentración 1 M para especies disueltas, y temperatura de 298 K se obtienen los llamados potenciales estándar. En dichas condiciones el potencial del electrodo de hidrógeno se toma como 0,00 V. Si se obtienen los potenciales escribiendo las semirreacciones como reducciones se obtienen los *potenciales estándar de reducción*. Con el acuerdo de que dichos potenciales son positivos cuando efectivamente la semirreacción que se produce es una reducción, siendo negativos si lo que se produce es una oxidación.

Así el potencial del electrodo de cinc es  $-0,72$  V indicándose con ello no sólo su valor sino que la reacción de reducción en el caso de este elemento no es espontánea, sino que se produce la reacción contraria. La reacción total sería:



Los potenciales estándar de reducción están tabulados al final del libro. En ocasiones nos referiremos a ellos simplemente como potenciales estándar, sin necesidad de añadir el término *de reducción*.

### 8.7. POTENCIAL ESTÁNDAR DE UN ELECTRODO A CONCENTRACIONES DISTINTAS DE LAS ESTÁNDAR

Si las condiciones de un electrodo no son estándar en lo que respecta a concentraciones, su potencial se calcula por aplicación de la ecuación de Nernst

$$\text{Oxi} + ne \rightleftharpoons \text{Red} \quad \Delta\epsilon = \Delta\epsilon^\circ - \frac{0,059}{n} \log \frac{[\text{Red}]}{[\text{Oxi}]}$$

siendo Oxi y Red las formas oxidada y reducida de la especie que se considera.

### 8.8. CÉLULAS GALVÁNICAS. CÁLCULO DE LA FEM DE UNA CÉLULA

En el cálculo de la fem de una pila galvánica se pueden dar los siguientes casos: célula en condiciones estándar; célula en condiciones distintas de las estándar. En cualquier caso, si al obtener la fem de una pila resulta negativa ello indica que la reacción que se produce es la de sentido contrario, por lo que habrá que recalcularla.

*Cálculo de la fem estándar.* Se debe tener en cuenta lo siguiente:

- se escribe una semirreacción como una oxidación, y la otra como una reducción. La suma debe ser positiva; en caso contrario se debe actuar como se ha señalado en el párrafo anterior;
- caso de tener que invertir alguna semirreacción se cambia el signo. Sin embargo cuando una semirreacción se multiplica por un coeficiente, el voltaje no varía;
- se suman las dos semirreacciones de forma que no queden electrones libres; lo mismo se hace con los potenciales. La fem así obtenida es la fem estándar de la célula.

*Cálculo de la fem de una pila a concentraciones distintas de las estándar.* Si se conoce la fem estándar de la pila,  $\Delta\epsilon^\circ$ , se puede calcular su  $\Delta\epsilon$  para la ecuación general:



utilizando la expresión que sigue:

$$\Delta\epsilon = \Delta\epsilon^\circ - \frac{0,059}{n} \log Q_c \quad Q_c = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

siendo  $Q_c$  el cociente de concentraciones.

Si se conocen los potenciales estándar de los electrodos se pueden calcular los potenciales de cada uno de los electrodos y con referencia a la ecuación general anterior utilizando:

$$\begin{aligned} aA + ne &\rightleftharpoons cC & \Delta\epsilon_c &= \Delta\epsilon_c^\circ - \frac{0,059}{n} \log \frac{[C]^c}{[A]^a} \\ dD + ne &\rightleftharpoons bB & \Delta\epsilon_a &= \Delta\epsilon_a^\circ - \frac{0,059}{n} \log \frac{[B]^b}{[D]^d} \end{aligned}$$

que son las expresiones de la ecuación de Nernst para cada electrodo. La fem de la pila será:

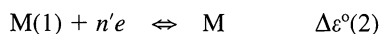
$$\Delta\epsilon = \Delta\epsilon_c - \Delta\epsilon_a = \Delta\epsilon_d - \Delta\epsilon_i$$

en base a la convención de que el cátodo se escribe a la derecha ( $\Delta\epsilon_d$ ) y el ánodo a la izquierda ( $\Delta\epsilon_i$ )

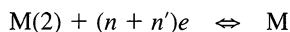


### 8.9. CÁLCULO DEL POTENCIAL DE REDUCCIÓN DE UN ELECTRODO CONOCIDOS LOS DE OTROS DOS

Supongamos que conocemos los potenciales de reducción de dos electrodos con una especie común y queremos saber el potencial de otro relacionado con ellos, por ejemplo; conocemos los potenciales  $M(2)/M(1)$  y  $M(1)/M$  y queremos calcular el del par  $M(II)/M$ . Sus semirreacciones son:



y deseamos conocer el potencial de reducción siguiente:



su potencial se calcula aplicando la fórmula,

$$\Delta\epsilon^\circ = \frac{n\Delta\epsilon^\circ(1) + n'\Delta\epsilon^\circ(2)}{n + n'}$$

### 8.10. POTENCIAL ESTÁNDAR Y CONSTANTE DE EQUILIBRIO

La relación entre ambas magnitudes viene dada por la expresión:

$$\log K = \frac{n\Delta\epsilon^\circ}{0,059}$$

### 8.11. CÉLULAS ELECTROLÍTICAS. ELECTROLISIS

Las células electrolíticas se usan normalmente para la obtención de elementos químicos en estado de gran pureza o para el cálculo de parámetros de los elementos tales como el peso equivalente. En relación con la solución de estos problemas son de aplicación las leyes de Faraday:

- «El paso de 1 Culombio a través de una célula deposita o desprende un equivalente electroquímico de cualquier especie química».
- «El paso de 1 Faraday a través de una célula deposita o desprende un equivalente químico de cualquier especie química».
- «Las masas depositadas o desprendidas de varias especies químicas por el paso a través de disoluciones de la misma cantidad de electricidad, es proporcional a sus equivalentes electroquímicos respectivos».

## PROBLEMAS RESUELTOS

### AJUSTE DE ECUACIONES DE ÓXIDO-REDUCCIÓN (REDOX)

- 8.1. Cuando el ácido nítrico concentrado ataca al cobre metálico se obtiene  $\text{NO}_2$  como uno de los productos de reducción. Ajustar las ecuaciones iónica y molecular de dicho proceso.

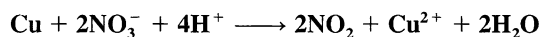
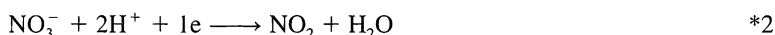
#### Resolución

*Estrategia:* se trata de la oxidación del cobre elemental a cobre (II) por medio del ácido nítrico, siendo  $\text{NO}_2$  el producto de la reducción del ácido.

Ecuación de oxidación (EO)



Ecuación de reducción (ER)



que es la ecuación iónica del proceso(EI).

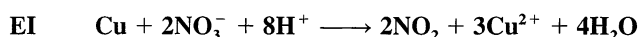
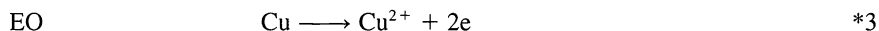
Sumando  $2\text{NO}_3^-$  a cada miembro de la EI se obtiene la ecuación molecular (EM)



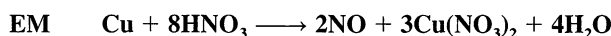
- 8.2.** Cuando el ácido nítrico diluido ataca al cobre metálico se obtiene NO como uno de los productos de reducción. Ajustar las ecuaciones iónica y molecular de dicho proceso.

### Resolución

*Estrategia:* se trata de la oxidación del cobre elemental a cobre (II) en medio ácido, siendo NO la especie resultado de la reducción del ácido.



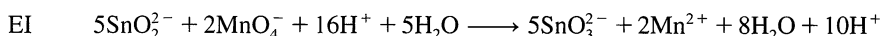
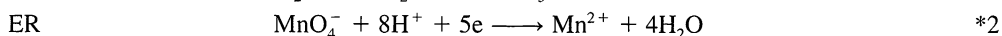
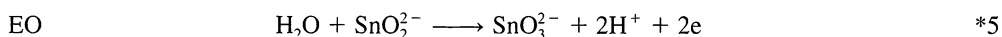
Sumando  $6\text{NO}_3^-$  a cada miembro de la EI se obtiene



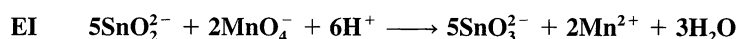
- 8.3.** En medio ácido las sales de estaño (II) son oxidadas a sales de estaño (IV) por medio de los iones permanganato que son reducidos a manganeso (II). Ajustar la ecuación de reacción en forma iónica.

### Resolución

*Estrategia:* los iones estannito y estannato tienen las fórmulas  $\text{SnO}_2^{2-}$  y  $\text{SnO}_3^{2-}$  respectivamente.



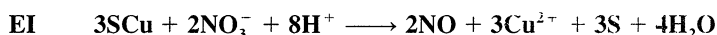
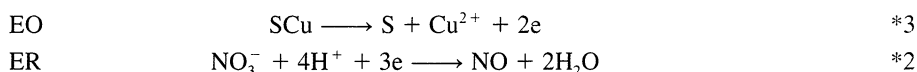
que simplificada queda



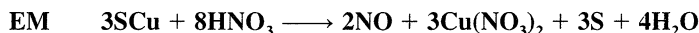
- 8.4.** El sulfuro de cobre (II) es oxidado a azufre sólido por medio del ácido nítrico diluido que se reduce a NO. Ajustar las ecuaciones iónica y molecular de dicho proceso.

### Resolución

*Estrategia:* se produce la oxidación del sulfuro a azufre elemental quedando sin cambios el cobre (II) que se disuelve.



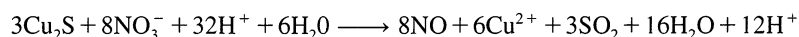
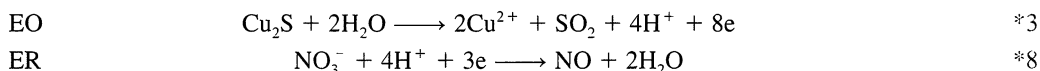
Sumando  $6\text{NO}_3^-$  a cada miembro de la EI se obtiene



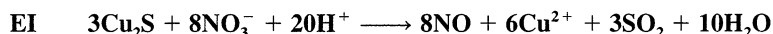
- 8.5.** Ajustar en formas iónica y molecular la ecuación de oxidación del sulfuro de cobre (I) a cobre (II) y  $\text{SO}_2$  mediante ácido nítrico, sabiendo que éste último se reduce a NO.

### Resolución

*Estrategia:* en el  $\text{Cu}_2\text{S}$  se produce la oxidación simultánea del cobre (I) a cobre (II) y del sulfuro a azufre (IV).



que simplificando queda:

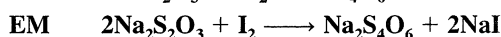
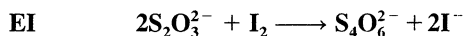
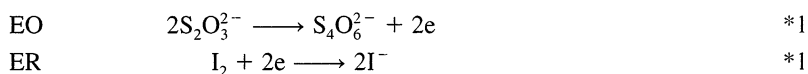


de la que sumando  $12\text{NO}_3^-$  a cada miembro se deduce con facilidad



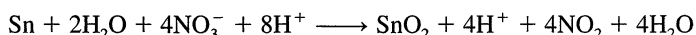
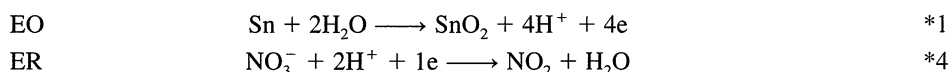
- 8.6.** El tiosulfato de sodio,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , reduce el yodo a yoduro oxidándose él a tetrationato de sodio,  $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$ . Ajustar la ecuación de reacción en formas iónica y molecular.

### Resolución

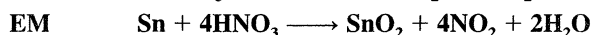
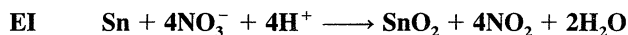


- 8.7.** El estaño metálico es oxidado por el ácido nítrico a óxido de estaño (IV),  $\text{SnO}_2$ , reduciéndose él a  $\text{NO}_2$ . Ajustar la ecuación de reacción en formas iónica y molecular.

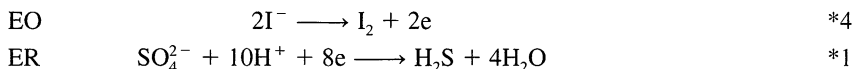
### Resolución



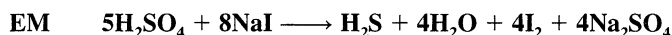
que simplificando queda:



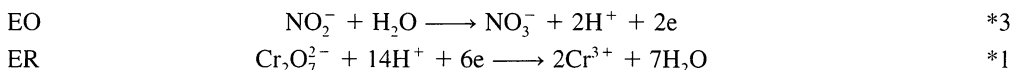
- 8.8.** El ácido sulfúrico oxida el yoduro de sodio, NaI, a yodo reduciéndose a su vez a sulfuro de hidrógeno, H<sub>2</sub>S. Ajustar la ecuación de reacción en formas iónica y molecular.

**Resolución**

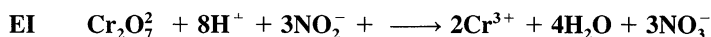
de la que sumando  $4\text{SO}_4^{2-}$  a cada miembro se deduce



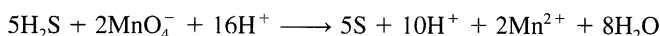
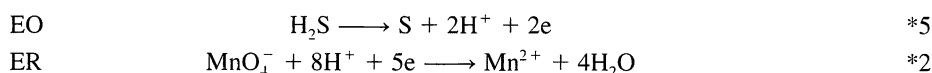
- 8.9.** El ión dicromato,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ , en medio ácido oxida los iones nitrito,  $\text{NO}_2^-$ , a nitrato, en tanto que se reduce a cromo (III). Ajustar la ecuación iónica correspondiente.

**Resolución**

que simplificando queda:



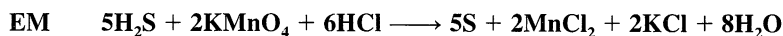
- 8.10.** El sulfuro de hidrógeno es oxidado a azufre elemental por el permanganato de potasio en medio ácido. Ajustar la ecuación de reacción en formas iónica y molecular en el caso de usarse ácido clorhídrico.

**Resolución**

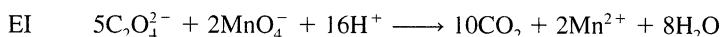
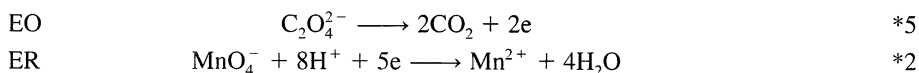
que simplificando queda:



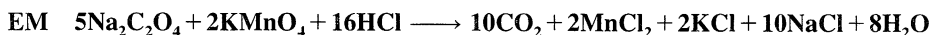
sumando  $6\text{Cl}^-$  a cada miembro resulta



- 8.11.** Ajustar en medio de ácido clorhídrico la ecuación de reacción entre el oxalato de sodio,  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , y el permanganato de potasio, sabiendo que se producen como productos principales: sulfato de manganeso (II) y dióxido de carbono.

**Resolución**

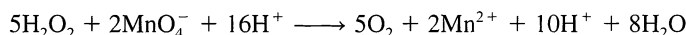
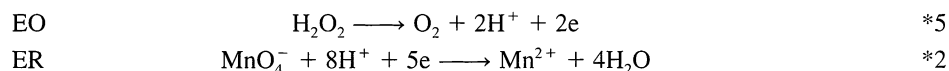
sumando  $6\text{Cl}^-$  a cada miembro de la anterior ecuación obtenemos:



- 8.12.** Ajustar en formas iónica y molecular la ecuación de reacción entre el permanganato sódico,  $\text{NaMnO}_4$ , y el peróxido de hidrógeno, en medio de ácido sulfúrico, si se obtienen como productos principales oxígeno y sulfato de manganeso (II).

### Resolución

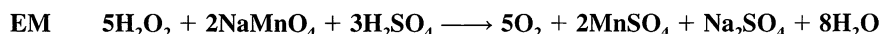
*Estrategia:* el peróxido de hidrógeno es oxidado a oxígeno molecular por el permanganato que a su vez se reduce a manganeso (II).



y simplificando



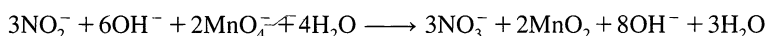
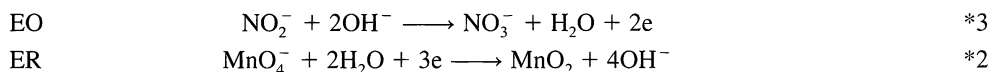
sumando  $3\text{SO}_4^{2-}$ ,  $2\text{Na}^+$  a cada miembro de la anterior ecuación obtenemos:



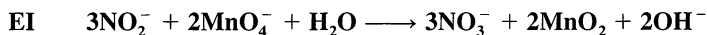
- 8.13.** Ajustar en formas iónica y molecular las ecuaciones de reacción entre el permanganato de potasio y el nitrito de sodio en medio alcalino, sabiendo que los productos principales son nitratos y óxido de manganeso (IV).

### Resolución

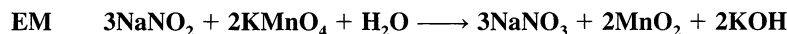
*Estrategia:* en medio alcalino el nitrito es oxidado a nitrato por el permanganato que a su vez se reduce a  $\text{MnO}_2$ .



que simplificando queda



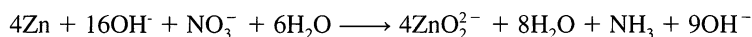
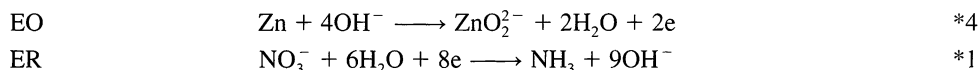
de la que se deduce con facilidad



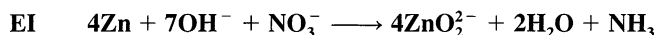
- 8.14.** Ajustar en formas iónica y molecular la ecuación de reacción entre el nitrato de sodio,  $\text{NaNO}_3$ , y el cinc metálico en medio alcalino de hidróxido de sodio, sabiendo que se obtienen como productos cincato de sodio,  $\text{Na}_2\text{ZnO}_2$ , y amoníaco,  $\text{NH}_3$ .

### Resolución

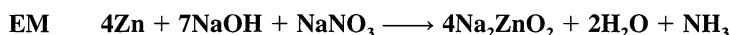
*Estrategia:* en medio alcalino el cinc metálico es oxidado a cincato,  $\text{ZnO}_2^{2-}$ , por el nitrato que se reduce a amoníaco.



que simplificando queda



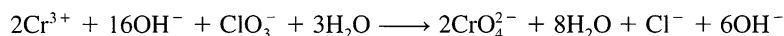
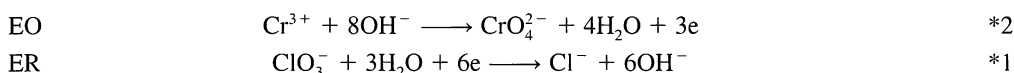
y sumando  $8\text{Na}^+$  a cada miembro de la anterior ecuación



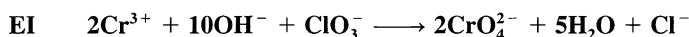
- 8.15.** Ajustar en forma iónica la ecuación de reacción, en medio alcalino, entre los iones clorato,  $\text{ClO}_3^-$ , y cromo (III), sabiendo que los principales productos de reacción son cromato,  $\text{CrO}_4^{2-}$ , y cloruro,  $\text{Cl}^-$ .

### Resolución

*Estrategia:* en medio alcalino los iones cromo (III) son oxidados a cromato por medio de los iones clorato que se reducen a cloruro.



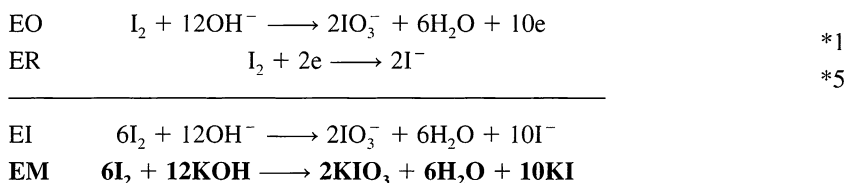
que simplificada da



- 8.16.** El yodo en medio alcalino se dismuta en yoduro y yodato; ajustar la ecuación para el caso de usar hidróxido de potasio.

### Resolución

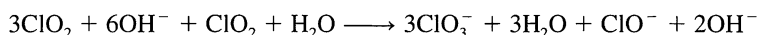
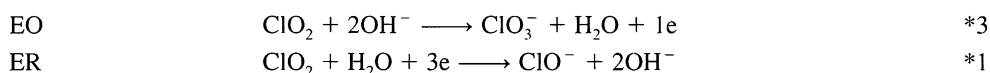
*Estrategia:* el yodo se oxida a yodato y se reduce a yoduro.



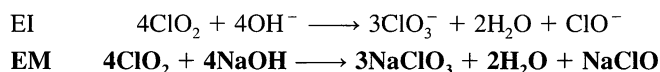
- 8.17.** Ajustar en medio alcalino de hidróxido de sodio la ecuación de reacción de la descomposición del dióxido de cloro,  $\text{ClO}_2$ , en iones clorito,  $\text{ClO}^-$ , y clorato,  $\text{ClO}_3^-$ .

### Resolución

*Estrategia:* el dióxido de cloro, en medio alcalino, se oxida a clorato y se reduce a hipoclorito



que simplificando nos da



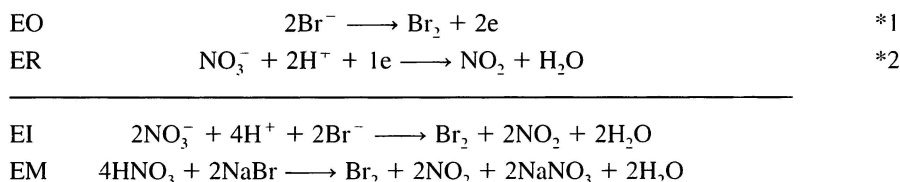
## APLICACIONES DE LAS ECUACIONES REDOX

- 8.18.** 100,0 gramos de bromuro sódico se tratan con ácido nítrico concentrado, densidad 1,39 g/ml y riqueza del 70,0 %, y caliente hasta reacción completa. Calcular: **a)** el volumen de ácido necesario para completar la reacción; **b)** la masa de bromo obtenida; **c)** volumen de  $\text{NO}_2$  medido a 1,00 atm y 25 °C.

Datos:  $M(\text{NaBr}) = 102,9$ ;  $M(\text{HNO}_3) = 63,0$

**Resolución**

**a)** *Estrategia:* se ajusta la ecuación de reacción en forma molecular, y de la estequiometría ( $\text{NaBr} : \text{HNO}_3$ ) se deducen los moles de ácido nítrico y su volumen.



Moles de NaBr:  $(100,0/102,9) = 0,971$ .

Estequiometría ( $\text{NaBr} : \text{HNO}_3$ ). 1 : 2

Moles de  $\text{HNO}_3$  necesarios:  $0,971 \cdot 2 = 1,942$

Cálculo del volumen

$$\frac{m}{M} = \frac{V\rho(\%) }{63,0} = \frac{V \cdot 1,39 \cdot 0,700}{63,0} = 1,942$$

de donde  $V = 125,7$  ml

**b)** *Estrategia:* de la estequiometría ( $\text{NaBr} : \text{Br}_2$ ) se deducen los moles y la masa de bromo

Estequiometría ( $\text{NaBr} : \text{Br}_2$ ) = (2 : 1)

Moles de  $\text{Br}_2$   $(0,971/2) = 0,486$

Masa de bromo  $(0,486 \cdot 160,0) \text{ g} = 77,8 \text{ g}$

**c)** *Estrategia:* de la estequiometría ( $\text{NaBr} : \text{NO}_2$ ) se deducen los moles de  $\text{NO}_2$  y con la *EGI* se deduce el volumen del gas

Estequiometría ( $\text{NaBr} : \text{NO}_2$ ) = (1 : 1)

Moles de  $\text{NO}_2$  0,971

aplicando la *EGI*

$$1V = 0,971 \cdot 0,082 \cdot 298 \quad \text{de donde} \quad V = 23,7 \text{ litros}$$

RESPUESTA:

23,7 litros

- 8.19.** Una disolución de permanganato de potasio se prepara disolviendo 3,16 g de la sal en agua y llevando la disolución a 1 litro. Calcular: **a)** el volumen de dicha disolución que será necesario para neutralizar 12,00 ml de peróxido de hidrógeno de 5,60 volúmenes; **b)** la masa de bromuro de sodio que se podría oxidar a bromo con los 12,00 ml de peróxido de hidrógeno.

Datos:  $M(\text{KMnO}_4) = 158,0$ ;  $M(\text{NaBr}) = 102,9$

**Resolución**

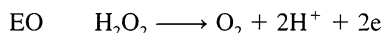
a) Se deduce la normalidad del permanganato usando su ecuación de reducción; asimismo se deduce la normalidad del peróxido de hidrógeno recordando que una disolución 1M es de 22,4 volúmenes; finalmente se aplica la igualdad entre los miliequivalentes de cada reaccionante.

*Estrategia:*

Molaridad del permanganato  $(3,16/158,0)M = 0,02M$



Normalidad del permanganato  $(3,16/158,0) \cdot 5 = 0,10N$



Molaridad de peróxido  $\frac{5,60}{11,2} = 0,500M$

Normalidad (teniendo en cuenta la ecuación de oxidación):  $(2 \cdot 0,500)N = 1,000N$

$$\text{meq}(\text{KMnO}_4) = \text{meq}(\text{H}_2\text{O}_2)$$

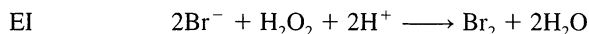
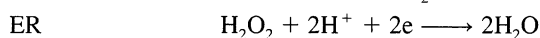
$$V_{0,1} = 12,00 \cdot 1,00$$

con  $V = 120 \text{ ml}$

b) g de NaBr que se podrían oxidar con los 12,00 ml de peróxido de hidrógeno

*Estrategia:* se ajusta la EM y de ella se deduce la estequiometría ( $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{NaBr}$ ); y con ella los moles (mmoles en este caso) y la de NaBr.

Ajuste de la ecuación



$$\text{Estequiometría } (\text{H}_2\text{O}_2 : \text{NaBr}) = (1 : 2)$$

mmoles de  $\text{H}_2\text{O}_2$   $12,00 \cdot 0,25 = 3,00$

mmoles de NaBr  $3,00 \cdot 2 = 6,00$

Masa de NaBr  $6,00 \cdot 102,9 = 617 \text{ mg}$

RESPUESTA:

a) 120 ml      b) 617 mg
--------------------------

**8.20.** Una disolución de ácido nítrico contiene 2,70 g/l. Calcular el volumen de la misma que se precisa para oxidar 0,35 g de cinc metálico.

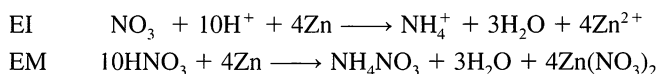
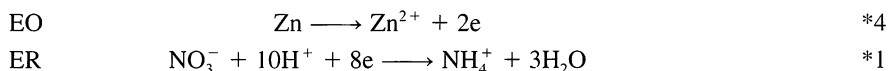
Datos:  $M(\text{HNO}_3) = 63,0$ ;  $M(\text{Zn}) = 65,4$

**Resolución**

*Estrategia:* se ajusta la ecuación molecular, y de la estequiometría ( $\text{HNO}_3 : \text{Zn}$ ) se deducen los moles de  $\text{HNO}_3$  necesarios, al mismo tiempo se deduce la molaridad del ácido y de ellas el volumen.



Ajuste de la ecuación redox

Molaridad del  $\text{HNO}_3$   $(2,70/63,0)M = 0,0429M$ Estequiometría ( $\text{HNO}_3 : \text{Zn}$ ). 10 : 4Moles de Zn  $(0,500/65,4) = 0,00765$ Moles de  $\text{HNO}_3$   $0,00765 \cdot 2,5 = 0,0191$ 

Cálculo del volumen de ácido:

$$\frac{0,0191}{V} = 0,0429$$

de donde  $V = 0,445$  litros.

RESPUESTA:

0,445 litros

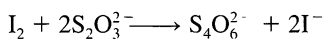
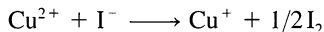
**VALORACIONES REDOX**

- 8.21.** Se disolvieron en agua 6,000 g de una sal de cobre (II) y se completó el volumen a 250 ml. A 25,0 ml de la anterior disolución se añade un exceso de yoduro de potasio; después de lo cual fueron precisos 22,30 ml de tiosulfato de sodio pentahidrato ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) 0,100N a fin de que reaccionara todo el yodo liberado. Se pide: **a)** ¿cuál es el porcentaje de cobre en dicha sal?; **b)** ¿qué volumen de tiosulfato pentahidrato, que contiene 20,00 g de sal por litro, sería necesario para producir la neutralización de otra muestra de 25,0 ml?

Datos:  $M(\text{Cu}) = 63,54$ ;  $M(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 248,1$ **Resolución**

**a)** *Estrategia:* con el yoduro de potasio se neutraliza todo el cobre (II); el yodo producido es a su vez neutralizado por el tiosulfato, de manera que el número de equivalentes (o meq) de Cu (II) es igual al de tiosulfatos.

Reacciones:



meq de tiosulfato = meq de Yodo = meq de Cu

meq de cobre (II)  $22,30 \cdot 0,100 = 2,23$ 

meq de cobre (II) en los 250,0 ml = 22,3

$$22,3 = \frac{m(\text{g})}{63,54/1.000} \quad \text{de donde} \quad m = 1,42 \text{ g}$$

$$\% \text{ Cu} = \frac{1,42}{6,000} \cdot 100 = 23,7$$

**b)** *Estrategia:* como ya conocemos los meq de cobre (II) que hay en la muestra no hay más que calcular la normalidad del nuevo tiosulfato e igualar los meq de ambos.

$$N = \frac{20,0}{248,1} = 0,0806$$

$$22,30 = V \cdot 0,0806 \quad \text{de donde} \quad V = 27,7$$

RESPUESTA:

<b>a)</b> 23,7%	<b>b)</b> 27,7
-----------------	----------------

**8.22.** Se disolvieron en agua 5,000 g de una mezcla de ácido oxálico anhidro y oxalato de sodio anhidro que contiene un 73 % de ácido oxálico y se completó el volumen hasta 800 ml. Calcular el volumen de permanganato de potasio 0,11N necesario para la oxidación completa de 25,000 ml de esta disolución en presencia de un exceso de ácido sulfúrico diluido.

Datos:  $M(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 90,07$

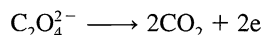
### Resolución

*Estrategia:* se deducen las masas de ácido oxálico y oxalato; de las ecuaciones de reducción del oxalato y del ácido oxálico (las mismas) se obtienen sus normalidades como reductores. Finalmente el neq de oxidante se iguala con el de los reductores.

Masa de ácido  $5,000 \cdot 0,73 = 3,65$

Masa de sal  $5,000 - 3,65 = 1,35$

Ecuación de oxidación de los reductores (iguales)



meq de ácido  $\frac{3,650}{(90,07/2)} = 81,0$

Normalidad del ácido  $(81,0/800) = 0,101N$

meq del oxalato  $\frac{1,350}{(134,0/2)} = 20,15$

Normalidad del oxalato  $(20,15/800) = 0,025N$

$$\text{neq Oxi} = \text{neq Red}$$

y

$$\text{meq de ácido} + \text{meq de oxalato} = \text{meq de permanganato}$$

$$25 \cdot 0,101 + 25 \cdot 0,025 = V \cdot 0,11$$

$$V = 28,64 \text{ ml}$$

RESPUESTA:

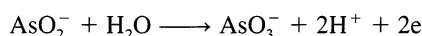
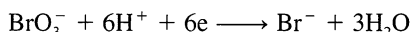
28,64 ml
----------

**8.23.** Una muestra de 5,00 gramos de un mineral que contiene arsénico se disuelve de forma que este elemento pasa al estado trivalente. Se valora con bromato de potasio, gastándose 20,2 ml de disolución de este último conteniendo 2,50 gramos de  $\text{KBrO}_3$  por litro. Calcular el contenido en arsénico del mineral si se sabe que el arsénico (III) pasa a arsénico (V) y que el bromato pasa a bromuro.

Datos:  $M(\text{KBrO}_3) = 167,0$ ;  $M(\text{As}) = 74,9$

**Resolución**

*Estrategia:* se calcula la normalidad del bromato; los meq de bromato son los mismos que los de arsénico con lo que se deduce la masa de este último.



$$\text{Normalidad del bromato} = \frac{2,50}{(167,0/6)} = 0,090N$$

relación de equivalencia

$$20,0 \cdot 0,090 = \frac{m}{(74,9/2.000)} \quad m = 0,0681 \text{ g}$$

$$\% \text{ As} = \frac{0,0681}{5,00} \cdot 100 = 1,36$$

RESPUESTA:

1,36 %

- 8.24.** 0,174 g de un óxido de hierro se disuelven en ácido clorhídrico concentrado y mediante las operaciones necesarias el hierro (III) se reduce a hierro (II). El líquido resultante se valora con permanganato 0,100N gastándose 15,00 ml. Calcular el tanto por ciento de hierro en el óxido analizado en forma de hierro metal y en forma de óxido de hierro (III).  
 Datos:  $M(\text{Fe}) = 55,85$ ;  $M(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 159,7$

**Resolución**

*Estrategia:* el número de meq de permanganato y de hierro (II) son iguales; el peso equivalente del hierro coincide con el atómico pues la reacción en este caso es:  $\text{Fe}^{3+} + 1e \longrightarrow \text{Fe}^{2+}$ .

$$\text{meq de permanganato} = \text{meq de hierro(II)}$$

$$15,00 \cdot 0,100 = \frac{m}{(55,85/1.000)} \quad m = 0,0838 \text{ g}$$

$$\% \text{ de hierro: } \frac{0,0838}{0,174} \cdot 100 = 48,2$$

$$\% \text{ como } \text{Fe}_2\text{O}_3 \quad 48,2 \cdot \frac{\text{Fe}_2\text{O}_3}{2\text{Fe}} = 48,2 \cdot \frac{159,7}{2 \cdot 55,9} = 68,9$$

RESPUESTA:

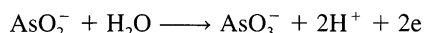
48,2 % como Fe y 68,9 % como  $\text{Fe}_2\text{O}_3$

- 8.25.** Una muestra que se somete a análisis contiene arsenito, arseniato e impurezas inertes. Se disuelven 0,500 g de muestra y se valora en medio neutro con yodo 0,100N, necesitándose para la neutralización 20,95 ml. La disolución resultante se acidifica, se le añade yoduro de potasio y el yodo liberado se valora con tiosulfato de sodio 0,100N gastándose 48,35 ml. Calcular los porcentajes de arsenitos y arseniatos en la muestra expresados como  $\text{As}_2\text{O}_3$  y  $\text{As}_2\text{O}_5$ .  
 Datos:  $M(\text{As}_2\text{O}_3) = 197,85$ ;  $M(\text{As}_2\text{O}_5) = 229,85$

**Resolución**

*Estrategia:* en primer lugar se valoran los arsenitos con yodo; posteriormente se convierten todos los arseniatos, tanto los procedentes de los arsenitos oxidados como los que había en la muestra original en arsenitos, y finalmente los arsenitos se valoran con yodo y este último con tiosulfato.

La ecuación de oxidación del arsenito es



$$\text{meq (yodo)} = \text{meq (arsenito)}$$

$$20,95 \cdot 0,100 = \frac{m'_1}{(\text{AsO}_2^- / 2.000)}$$

siendo  $m'_1$  la masa de arsenito. La masa como  $\text{As}_2\text{O}_3$  será

$$m_1 = 20,95 \cdot 0,100 \cdot \frac{\text{AsO}_2^-}{2.000} \cdot \frac{\text{As}_2\text{O}_3}{2\text{AsO}_2^-} = 2,095 \cdot \frac{1}{2.000} \cdot \frac{197,85}{2} = 0,104 \text{ g}$$

los meq de arseniato se obtienen del total 48,35 restándole los iniciales de arsenito 2,095, es decir que había 2,74 meq de arseniato iniciales

$$\text{meq (tiosulfato)} = \text{meq (arseniato)}$$

$$48,35 \cdot 0,100 = \frac{m'_2}{(\text{AsO}_2^- / 2.000)}$$

y la masa como  $\text{As}_2\text{O}_5$

$$m_2 = 48,35 \cdot 0,100 \cdot \frac{\text{AsO}_3^-}{2.000} \cdot \frac{\text{As}_2\text{O}_5}{2\text{AsO}_3^-} = 4,835 \cdot \frac{1}{2.000} \cdot \frac{229,85}{2} = 0,157 \text{ g}$$

con lo que

$$\text{Porcentaje de As}_2\text{O}_3 \quad \frac{0,104}{0,500} \cdot 100 = 20,8 \%$$

$$\text{Porcentaje de As}_2\text{O}_5 \quad \frac{0,157}{0,500} \cdot 100 = 31,4 \%$$

RESPUESTA:

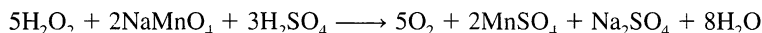
20,8 % de  $\text{As}_2\text{O}_3$  y 31,4 % de  $\text{As}_2\text{O}_5$

- 8.26.** Calcular el volumen de oxígeno, medido a 18°C y 743 mmHg, que se libera al añadir un exceso de permanganato de potasio acidificado a 50 ml de peróxido de hidrógeno que contiene 4,50 g/l.

Datos:  $M(\text{H}_2\text{O}_2) = 34,0$ ;  $M(\text{O}_2) = 32,0$

**Resolución**

*Estrategia:* se deducen los moles de peróxido de hidrógeno; se ajusta la ecuación molecular y de acuerdo con la estequiometría ( $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{O}_2$ ) se deducen los moles y el volumen de oxígeno.



$$\text{Masa de H}_2\text{O}_2 \quad 4,5\text{g/l} \cdot 0,050 \text{ l} = 0,225\text{g}$$

$$\text{Moles de H}_2\text{O}_2 \quad (0,225/34,0)$$

$$\text{Estequiometría (H}_2\text{O}_2 : \text{O}_2) = (1 : 1)$$

$$\text{Moles de O}_2 \quad (0,225/34,0)$$

$$\text{Masa de O}_2 \quad \frac{0,225}{34,0} \cdot 32,0 = 0,212 \text{ g}$$

Volumen de O<sub>2</sub>

$$\frac{743}{760} V = \frac{0,212}{32,0} \cdot 0,082 \cdot (273 + 18)$$

de donde  $V = 0,164 \text{ l}$

RESPUESTA:

164 cc

## CÉLULAS GALVÁNICAS

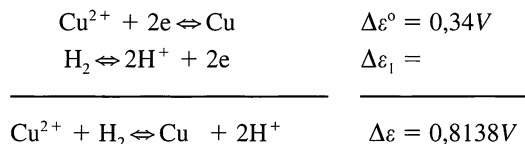
- 8.27.** Calcular el pH de una disolución en la que se halla sumergido un electrodo de hidrógeno a la presión de 1 atm, sabiendo que si se forma con dicho electrodo y el estándar de Cu (II)/Cu una pila, su fem a 298,2 K es 0,8138V.

Datos:  $\Delta\epsilon^\circ[\text{Cu(II)/Cu}] = 0,34\text{V}$

### Resolución

*Estrategia:* se deduce la fem del electrodo de hidrógeno y con ella y la ecuación de Nernst la  $[\text{H}^+]$ .

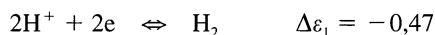
Los elementos de la pila son



teniendo en cuenta que

$$\Delta\epsilon = \Delta\epsilon^\circ + \Delta\epsilon_1 \quad 0,8138 = 0,34 + \Delta\epsilon_1$$

de donde  $\Delta\epsilon_1 = 0,47\text{V}$  y escribiendo la ecuación como una reducción:



con lo que el potencial del electrodo es

$$\Delta\epsilon_1 = 0 - \frac{0,059}{2} \log \frac{1}{[\text{H}^+]^2} = -0,47$$

de donde  $\text{pH} = 8,0$

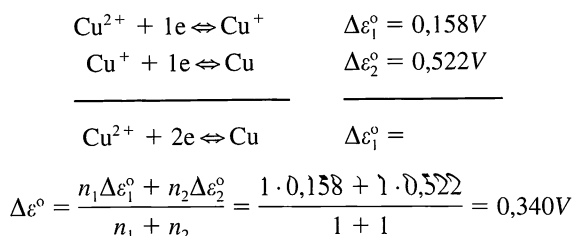
RESPUESTA:

8,0

- 8.28.** Calcular el potencial del electrodo normal del par Cu (II)/Cu sabiendo que el del par Cu (II)/Cu (I) es 0,158V y el del par Cu (I)/Cu es 0,522V.

### Resolución

*Estrategia:* se trata de calcular un potencial de reducción por suma de dos potenciales de reducción, para ello se aplica la fórmula correspondiente.



RESPUESTA:

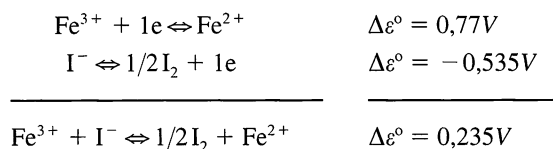
0,340V

- 8.29.** Calcular la fem de la pila:  $\text{Fe}^{3+} + \text{I}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + 1/2\text{I}_2$  en condiciones estándar conociendo los potenciales normales:  $\Delta\epsilon^\circ[\text{Fe(III)/Fe(II)}] = 0,77V$ ;  $\Delta\epsilon^\circ[\text{I}_2/\text{I}^-] = 0,535V$

**Resolución**

*Estrategia:* escribimos las semirreacciones de oxidación y de reducción y sus potenciales y los sumamos.

Los elementos de la pila son



RESPUESTA:

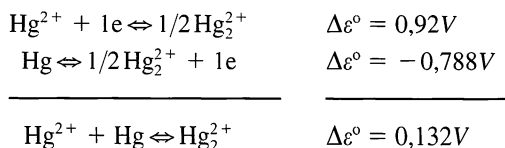
0,235V

- 8.30.** Calcular la fem de la pila:  $\text{Hg}_2^{2+} + \text{Hg} \rightleftharpoons \text{Hg}_2^{2+}$  y asimismo la constante de equilibrio de la reacción. Datos:  $\Delta\epsilon^\circ[\text{Hg(II)/Hg(I)}] = 0,92V$ ;  $\Delta\epsilon^\circ[\text{Hg(I)/Hg(0)}] = 0,788V$

**Resolución**

*Estrategia:* la fem se calcula como en el problema anterior; por medio de la relación entre  $\Delta\epsilon_0$  y  $K$  se deduce el valor de esta última.

Los elementos de la pila serán



$$K = 10^{\frac{\Delta\epsilon^\circ}{0,059}} = 1,73 \cdot 10^2$$

RESPUESTA:

0,132V;  $1,73 \cdot 10^2$ 

- 8.31.** Calcular la fem de la pila:  $\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}(0,01M)//\text{Cu}^{2+}(0,1M)/\text{Cu}$  sabiendo que:  $\Delta\epsilon^\circ[\text{Zn(II)/Zn}] = -0,76V$  y  $\Delta\epsilon^\circ[\text{Cu(II)/Cu}] = 0,34V$

**Resolución**

*Estrategia:* suponemos que se verifica la reacción como indica la pila; a las semirreacciones escritas como reducciones se aplica la ecuación de Nernst para calcular los potenciales actuales y la expresión:  $\Delta\epsilon = \Delta\epsilon_d - \Delta\epsilon_i$  para la fem final.

Supongamos que la reacción sea



para el electrodo de la izquierda

$$\Delta\epsilon[\text{Zn(II)/Zn}] = -0,76 - \frac{0,059}{2} \log \frac{1}{[\text{Zn}^{2+}]} = -0,76 - \frac{0,059}{2} \log \frac{1}{0,01} = -0,82V$$

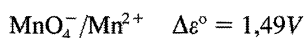
para el electrodo de la derecha

$$\Delta\epsilon[\text{Cu(II)/Cu}] = 0,34 - \frac{0,059}{2} \log \frac{1}{[\text{Cu}^{2+}]} = 0,34 - \frac{0,059}{2} \log \frac{1}{0,1} = 0,31V$$

y ahora:  $\Delta\epsilon = \Delta\epsilon_d - \Delta\epsilon_i = 0,31 - (-0,82) = 1,13V$

RESPUESTA:

1,13V

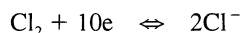
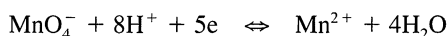
**8.32.** Calcular la fem de la pila formada por los pares:

a 25 °C siendo la presión del gas cloro 1 atm, la  $\text{H}^+ = 1N$  y el resto de las concentraciones = 1M

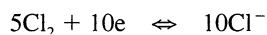
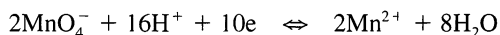
**Resolución**

*Estrategia:* se ajustan las semirreacciones como dos reducciones y se calculan los potenciales aplicando la ecuación de Nernst; para el potencial final se aplica:  $\Delta\epsilon = \Delta\epsilon_d - \Delta\epsilon_i$

Las ecuaciones de reducción de ambos electrodos son



y con el mismo número de electrones



la fem de cada uno de los electrodos

$$\Delta\epsilon = 1,49 - \frac{0,059}{10} \log \frac{[\text{Mn}^{2+}]^2}{[\text{MnO}_4^-]^2 [\text{H}^+]^{16}} = 1,49 - \frac{0,059}{10} \log \frac{(0,1)^2}{(0,1)^2 (1)^{16}} = 1,49V$$

$$\Delta\epsilon = 1,36 - \frac{0,059}{10} \log \frac{[\text{Cl}^-]^{10}}{[\text{P}(\text{Cl}_2)]^5} = 1,42V$$

con ellos  $\Delta\epsilon = (1,49 - 1,42)V = 0,07V$

RESPUESTA:

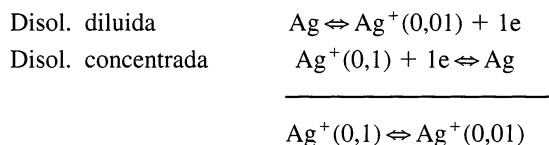
0,07V

**8.33.** Calcular a 25 °C la fem de la siguiente pila de concentración:



### Resolución

*Estrategia:* hay que tener en cuenta que la fem estándar de los dos electrodos es la misma; además que el funcionamiento de la pila será la dilución (disminución de concentración) del electrodo más concentrado y la concentración del electrodo más diluido.



y aplicando la ecuación de Nernst

$$\Delta\varepsilon = -0,059 \log \frac{0,01}{0,1} = 0,059$$

RESPUESTA:

El potencial vale 0,059V

**8.34.** Calcular el potencial de la célula electroquímica:



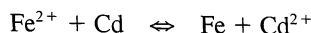
a 25 °C sabiendo que  $\Delta\varepsilon^\circ = 0,037V$

### Resolución

*Estrategia:* suponemos que se produce la reacción indicada por la pila y aplicamos directamente la ecuación de Nernst; si la fem es negativa ello indica que la reacción que se produce es la contraria y se efectúa el nuevo cálculo

$$\Delta\varepsilon = 0,037 - \frac{0,059}{2} \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Cd}^{2+}]} = 0,037 - \frac{0,059}{2} \log \frac{0,1}{0,001} = -0,0221V$$

como consecuencia del resultado negativo la ecuación que tiene lugar es:



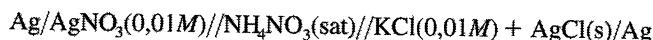
de modo que

$$\Delta\varepsilon = 0,037 - \frac{0,059}{2} \log \frac{[\text{Cd}^{2+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = 0,037 - \frac{0,059}{2} \log \frac{0,001}{0,1} = 0,096V$$

RESPUESTA:

0,096V

**8.35.** Para determinar la constante del producto de solubilidad del cloruro de plata se mide la fem de la pila:



que resulta ser de  $\Delta\varepsilon = 0,344V$ . Determinar dicha constante.



**Resolución**

*Estrategia:* aplicamos la ecuación de Nernst, teniendo en cuenta que ambos electrodos son de Ag(I)/Ag; en el electrodo de la derecha se verifica:  $[Cl^-][Ag^+] = K_{ps}$

$$\Delta\epsilon = 0 - 0,059 \log \frac{[Ag^+]_d}{[Ag^+]_c}$$

y como en el electrodo de la derecha,  $[Ag^+]_d$ , se verifica  $[Ag^+]_d[Cl^-] = K_{ps}$

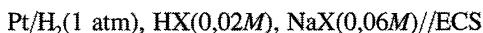
$$0,344 = -0,059 \log \frac{K_{ps}}{[Cl^-][Ag^+]_c} = -0,059 \log \frac{K_{ps}}{10^{-2} \cdot 10^{-2}}$$

de donde  $K_{ps} = 1,48 \cdot 10^{-10}$

RESPUESTA:

$1,48 \cdot 10^{-10}$

- 8.36.** Calcular la constante de disociación del ácido HX si la célula que sigue desarrolla un potencial de +0,832V.



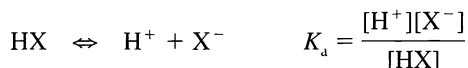
Datos:  $\Delta\epsilon^\circ(ECS) = +0,244V$

**Nota:** ECS es el Electrodo de Calomelanos Saturado.

**Resolución**

*Estrategia:* suponiendo que la reacción se produce como indica la pila es decir que el ánodo es el electrodo de la izquierda (el de hidrógeno) podemos deducir de la fem de la pila la de dicho electrodo; de ella obtenemos la  $[H^+]$  y como conocemos la  $[X^-]$  se puede calcular la  $K$  del ácido.

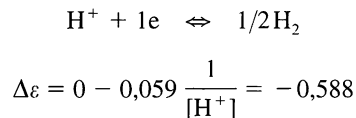
El equilibrio y la constante del ácido son



para la pila

$$\begin{aligned} \Delta\epsilon &= \Delta\epsilon_d - \Delta\epsilon_i \\ 0,832 &= 0,244 - \Delta\epsilon_i \\ \Delta\epsilon_i &= -0,588V \end{aligned}$$

para el electrodo de hidrógeno



de donde

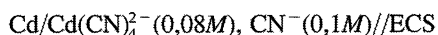
$$[H^+] = 1,096 \cdot 10^{-10}$$

sustituyendo valores

$$K_a = \frac{[H^+][X^-]}{[HX]} = \frac{1,096 \cdot 10^{-10} \cdot 0,06}{0,02} = 3,3 \cdot 10^{-10}$$

RESPUESTA:

$3,3 \cdot 10^{-10}$

**8.37.** A 25 °C la célula

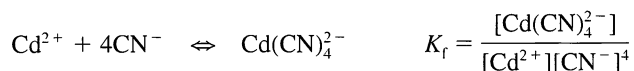
tiene un potencial de  $\Delta\epsilon = 1,115V$ . Calcular la constante de formación del complejo  $\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}$ .

Datos:  $\Delta\epsilon^\circ(\text{ECS}) = +0,244V$ ;  $\Delta\epsilon^\circ[\text{Cd(II)}/\text{Cd}] = -0,403V$

**Resolución**

*Estrategia:* se deduce el potencial del electrodo de la izquierda y con él la  $[\text{Cd}^{2+}]$ ; como conocemos las concentraciones de  $[\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}]$  y  $[\text{CN}^-]$ , se deduce  $K_f$ .

El equilibrio de formación del complejo y su constante son



para la pila

$$\Delta\epsilon = \Delta\epsilon_d - \Delta\epsilon_i$$

$$1,115 = 0,244 - \Delta\epsilon_i$$

de donde:  $\Delta\epsilon_i = -0,871V$  y para el electrodo de  $\text{Cd(II)}/\text{Cd}$

$$\Delta\epsilon = -0,403 - \frac{0,059}{2} \log \frac{1}{[\text{Cd}^{2+}]}$$

que conduce a  $[\text{Cd}^{2+}] = 1,36 \cdot 10^{-16}$

$$\text{con ello, sustituyendo} \quad K_f = \frac{(0,08)}{(1,36 \cdot 10^{-16}) \cdot (10^{-1})^4} = 5,9 \cdot 10^{18}$$

RESPUESTA:

$5,9 \cdot 10^{18}$

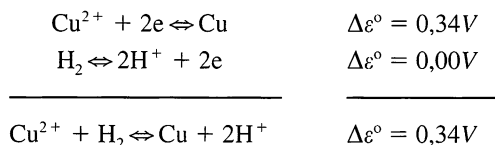
**SENTIDO DE LAS REACCIONES****8.38.** ¿Qué ocurriría al agregar un trozo de cobre metálico a ácido clorhídrico 1,0M? ¿Qué ocurriría si añadiésemos níquel metálico al ácido?

Datos:  $\Delta\epsilon^\circ[\text{Cu(II)}/\text{Cu}] = 0,34V$ ;  $\Delta\epsilon^\circ[\text{Ni(II)}/\text{Ni}] = -0,25V$

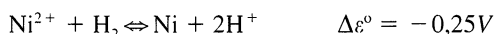
**Resolución**

*Estrategia:* se plantean las dos semirreacciones, una como oxidación y otra como reducción; si la fem de la pila es positiva, y la semirreacción del metal está planteada como una oxidación, ello significa que el metal se disuelve, caso contrario no pasa nada.

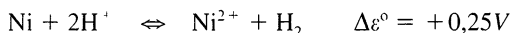
Caso del cobre



como el potencial es positivo ello significa que al cobre metálico cuya semirreacción está escrita como una reducción, no le ocurre nada.

Caso del níquel

ello quiere decir que la reacción que se produce es



es decir que, según el criterio señalado en la estrategia, se disolvería el Ni metálico.

RESPUESTA:

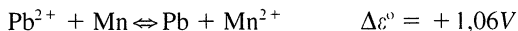
El cobre no se disuelve; el níquel se disuelve

- 8.39.** ¿Qué ocurrirá al añadir un trozo de manganeso a una disolución de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  1M? En caso de disolverse el manganeso ¿qué concentración de  $\text{Pb}^{2+}$  quedará en disolución?

Datos:  $\Delta\epsilon^\circ[\text{Mn(II)/Mn}] = -1,18\text{V}$ ;  $\Delta\epsilon^\circ[\text{Pb(II)/Pb}] = -0,12\text{V}$

**Resolución**

*Estrategia:* la misma del problema anterior.

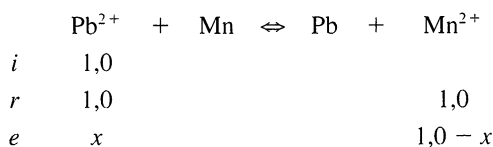


al ser positivo el potencial de la pila se disolverá el manganeso.

Para saber cuánto manganeso se disolverá calculamos la constante de la reacción

$$\log K = \frac{2 \cdot 1,06}{0,059} = 36 \quad K = 10^{36}$$

Al tratarse de una constante elevada ello indica que la reacción se completa prácticamente y resultaría una disolución 1M en  $\text{Mn}^{2+}$ . ¿Cuál será la concentración de  $\text{Pb}^{2+}$  en el equilibrio?



con lo que

$$K = \frac{1-x}{x} = 10^{36} \quad \text{y como } x \ll 1 \quad x = 10^{-36}\text{M}$$

RESPUESTA:

$10^{-36}\text{M}$  (cantidad como se ve despreciable)

- 8.40.** Para la reacción  $\text{Fe} + \text{Zn}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + \text{Zn}$   $\Delta\epsilon^\circ = -0,32\text{V}$ . ¿Cuál será la concentración de equilibrio del ión  $\text{Fe}^{2+}$  que se alcanza cuando se coloca un trozo de hierro dentro de una disolución de  $\text{Zn}^{2+}$  1M?

**Resolución**

*Estrategia:* de la ecuación de Nernst deducimos  $K$  y con ella calculamos la concentración de  $\text{Fe}^{2+}$  en el equilibrio.

Aplicamos la ecuación de Nernst

$$\Delta\epsilon = \Delta\epsilon^0 - \frac{0,059}{n} \log K$$

al llegar al equilibrio  $\Delta\epsilon = 0$

con ello 
$$\frac{n \Delta\epsilon^0}{0,059} = \log K$$

$$\frac{2 \cdot (-0,32)}{0,059} = \log K = -10,85 \quad \text{de donde} \quad K = 1,4 \cdot 10^{-11}$$

$$K = \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Zn}^{2+}]} \quad \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{1} = 1,41 \cdot 10^{-11}$$

de donde  $[\text{Fe}^{2+}] = 1,41 \cdot 10^{-11}$

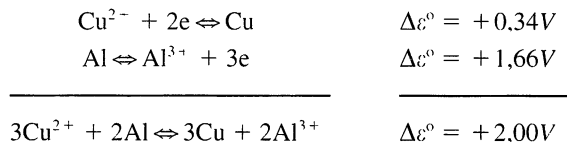
RESPUESTA:

$1,41 \cdot 10^{-11}$

- 8.41.** Si se agrega un exceso de aluminio metálico a una disolución  $0,30M$  de iones  $\text{Cu}^{2+}$ . ¿Cuál será la  $[\text{Cu}^{2+}]$  en el equilibrio?

### Resolución

*Estrategia:* se calcula  $\Delta\epsilon^0$  y de la relación entre ella y  $K$  deducimos el valor de esta última; a continuación de establece el equilibrio y se deduce la  $[\text{Cu}^{2+}]$

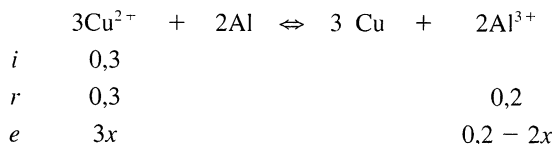


$$\Delta\epsilon = \Delta\epsilon^0 - \frac{0,059}{n} \log K$$

y en este caso

$$\frac{2,00 \cdot 6}{0,059} = \log K \quad K = 10^{203}$$

luego la reacción está totalmente desplazada a la derecha y en el equilibrio la disolución será  $0,20M$  en iones  $\text{Al}^{3+}$ , así que



con lo que

$$10^{203} = \frac{(0,2 - 2x)^2}{(3x)^3} \quad \text{y como} \quad 2x \ll 0,2 \quad x = 2,5 \cdot 10^{-69}$$

RESPUESTA:

$[\text{Cu}^{2+}] = 7,5 \cdot 10^{-69}$

## CÉLULAS ELECTROLÍTICAS. ELECTROLISIS

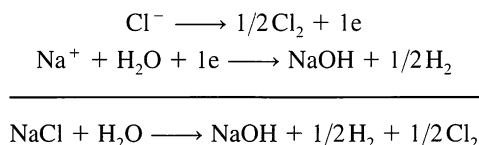
- 8.42.** Durante la electrolisis de una salmuera se liberaron 500 g de cloro. Calcular: **a)** la cantidad de electricidad necesaria para ello; **b)** la masa de hidróxido de sodio formada; **c)** el volumen de hidrógeno, medido a 25 °C y 780 mmHg.

Datos:  $M(\text{NaOH}) = 40,0$ ;  $M(\text{Cl}_2) = 71,0$

**Resolución**

*Estrategia:* la salmuera es una disolución concentrada de NaCl; al paso de la corriente eléctrica el NaCl sufre descomposición con obtención de cloro gaseoso, hidrógeno y formación de NaOH; del ajuste de la ecuación y la estequiometría obtenemos las cantidades que intervienen y se forman de cada especie química.

Ecuación de reacción



moles de cloro producidos:  $(500/71,0) = 7,04$

- a)** El paso de 1F dejaría en libertad 1/2 mol de cloro, en consecuencia:

$$\text{Culombios por mol} \quad \frac{96.500 \text{ C}}{1/2 \text{ mol}}$$

$$\text{Culombios para los 7,04 moles} \quad \frac{96.500 \text{ C}}{1/2 \text{ mol}} \cdot 7,04 \text{ mol} = 1,359 \cdot 10^6 \text{ C}$$

- b)** Estequiometría ( $\text{Cl}_2 : \text{NaOH}$ ) = (1/2 : 1) o (1 : 2)

$$\text{Moles de NaOH} \quad 2 \cdot 7,04 = 14,08$$

$$\text{Masa de NaOH} \quad (14,08 \cdot 40,0) \text{ g} = 536 \text{ g}$$

- c)** Estequiometría ( $\text{Cl}_2 : \text{H}_2$ ) = (1/2 : 1/2) o (1 : 1)

$$\text{Moles de H}_2 \quad 7,04$$

$$\text{Volumen de H}_2 \quad (780/760)V = 7,04 \cdot 0,082 \cdot 298 \quad \text{de donde} \quad V = 168 \text{ l}$$

RESPUESTA:

<b>a)</b> $1,359 \cdot 10^6 \text{ C}$	<b>b)</b> 536 g	<b>c)</b> 168 l
--	-----------------	-----------------

- 8.43.** Al circular una corriente de 0,56 amperios a través de un voltámetro de cobre durante 160 minutos se depositan 1,824 g de cobre. En otro experimento se hace circular una corriente de 0,48 amperios a través de una disolución de nitrato de plata, depositándose en 120 minutos 3,863 g de plata. Calcular: **a)** el equivalente electroquímico del cobre; **b)** el equivalente químico del cobre.

Datos: El equivalente químico de la plata es 107,9.

**Resolución**

*Estrategia:* el paso de 1 C deposita o desprende 1 eeq de cualquier elemento; la relación entre los equivalentes electroquímicos de dos elementos es la misma que entre sus pesos equivalentes.

- a)** Carga que ha pasado  $(0,56 \cdot 160 \cdot 60) \text{ C} = 5.376 \text{ C}$

$$\text{eeq:} \quad \frac{1,824}{5.376} = 3,39 \cdot 10^{-4}$$

b) Carga que ha pasado  $(0,48 \cdot 120 \cdot 60)C = 3.456 C$

$$eeq \quad \frac{3,863}{3.456} = 1,118 \cdot 10^{-3}$$

relación entre pesos equivalentes y eeq

$$\frac{P_e}{107,9} = \frac{3,392 \cdot 10^{-4}}{1,118 \cdot 10^{-3}}$$

de donde  $P_e = 32,74$

RESPUESTA:

32,74

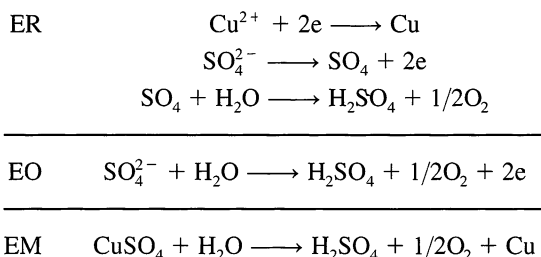
**8.44.** Calcular la masa de sulfato de cobre (II) que debe electrolizarse entre electrodos de platino para dar 100 litros de oxígeno a 25 °C y 1 atm de presión.

Datos:  $M(\text{CaSO}_4) = 159,6$

### Resolución

*Estrategia:* podemos calcular los moles de oxígeno desprendidos, y una vez ajustada la ecuación de reacción utilizar la estequiometría para hallar la masa de sal que debe electrolizarse.

Ecuaciones de reacción



Moles de oxígeno en c.n.  $1 \cdot 100 = n \cdot 0,082 \cdot 298$  de donde  $n = 4,09 \text{ mol}$

Estequiometría:  $(\text{CuSO}_4 : \text{O}_2) = (1 : 0,5) \text{ o } (2 : 1)$

Moles de  $\text{CuSO}_4$   $2 \cdot 4,09 = 8,18$

Masa de  $\text{CuSO}_4$   $(8,18 \cdot 159,6)g = 1.306 \text{ g}$

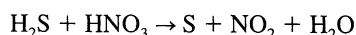
RESPUESTA:

1.306 g

## PROBLEMAS PROPUESTOS

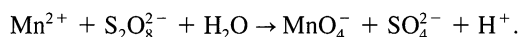
### AJUSTE DE ECUACIONES REDOX

**8.1.** Ajustar en forma molecular la ecuación de reacción siguiente:



RESPUESTA:  $\text{H}_2\text{S} + 2\text{HNO}_3 \rightarrow \text{S} + 2\text{NO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

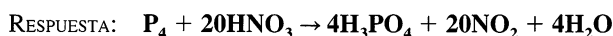
- 8.2.** Ajustar en forma iónica la ecuación de reacción:



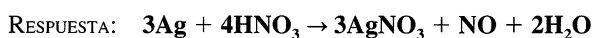
- 8.3.** Ajustar en forma molecular la ecuación de reacción:



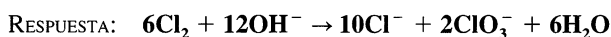
- 8.4.** Ajustar la ecuación de reacción siguiente:



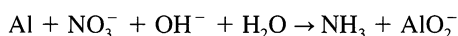
- 8.5.** Ajustar en forma molecular la ecuación de reacción correspondiente a la oxidación de la plata metálica por el ácido nítrico, sabiendo que se obtiene como uno de los productos monóxido de nitrógeno.



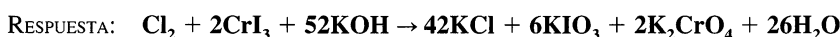
- 8.6.** Ajustar en forma iónica y en medio alcalino la ecuación de dismutación del cloro en cloruro y clorato.



- 8.7.** Ajustar en forma iónica y en medio alcalino la siguiente ecuación de reacción:



- 8.8.** El cloro en medio alcalino de hidróxido de potasio oxida el yoduro de cromo (III) a cromato de potasio y yodato de potasio. Ajustar la ecuación correspondiente en forma molecular.

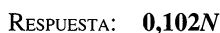


- 8.9.** El ácido nítrico oxida el ácido yodídrico a yodo reduciéndose él a NO. Ajustar la ecuación de reacción en forma molecular.

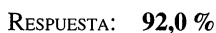


## APLICACIONES DE LAS ECUACIONES REDOX

- 8.10.** Se mezclan 0,125 gramos de dicromato de potasio con yoduro potásico y ácido clorhídrico. Para valorar el yodo libre se necesitaron 25,0 ml de una disolución de tiosulfato de sodio. Calcular la normalidad de este último.



- 8.11.** 100,0 gramos de sulfuro de calcio se tratan con ácido nítrico 1,5M hasta reacción completa, obteniéndose 20,3 litros de NO a 780 mmHg y 25 °C. Calcular la riqueza de la muestra de sulfuro de calcio.



- 8.12.** 3,0 moles de sulfato de hierro (II) se oxidan con permanganato de potasio en medio ácido de sulfúrico con un rendimiento del 85 %: calcular la molaridad de la disolución de sulfato de hierro (III) resultante si el volumen final de la disolución es de 800 ml.



- 8.13.** 1,8 moles de cloruro de sodio se oxidan con dicromato de potasio en presencia de ácido sulfúrico. Calcular el volumen de cloro que se obtiene a 25 °C y 2,00 atm de presión.

RESPUESTA: **9,4 l**

- 8.14.** 15,0 ml de peróxido de hidrógeno son neutralizados por 18,6 ml de dicromato de potasio 0,25M. Si los productos principales son cromo (III) y oxígeno, ¿cuál es la concentración del peróxido de hidrógeno expresada en volúmenes?

RESPUESTA: **10,4 volúmenes**

## VALORACIONES REDOX

- 8.15.** Para decolorar 25,0 ml de una disolución de permanganato de potasio se necesitaron 18,2 ml de ácido oxálico conteniendo 0,60 g de ácido cristalizado (dos moléculas de agua) por litro. Calcular la normalidad del permanganato.

RESPUESTA: **0,0069N**

- 8.16.** Una mezcla de óxido de hierro (III) y óxido de cinc tiene una masa de 0,080 g. Se disuelve la misma en ácido sulfúrico y se reduce el hierro (III) a hierro (II). Al valorarla se necesitaron 10,0 ml de permanganato 0,051N. Calcular las cantidades de cada óxido que contenía dicha mezcla.

RESPUESTA: **0,04 g de óxido de hierro (III) y 0,04 g de óxido de cinc**

- 8.17.** Una mezcla de sulfato de hierro (II) y sulfato de hierro (III) en disolución consumió 17,6 ml de permanganato de potasio 0,100N para la oxidación completa de 20,0 ml de la misma. Otros 20,0 ml de muestra después de reducción completa con cinc metálico consumió 29,8 ml de dicho permanganato. Calcular la composición centesimal de la muestra.

Datos:  $M(\text{FeSO}_4) = 151,9$ ;  $M[\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3] = 399,9$

RESPUESTA: **52,2 % de  $\text{FeSO}_4$  y 47,7 % de  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$**

- 8.18.** Se mezclan 0,250 g de dicromato de potasio con yoduro potásico y ácido clorhídrico. Para valorar el yodo libre se necesitaron 35,00 ml de disolución de tiosulfato de sodio. Calcular la normalidad del tiosulfato.

RESPUESTA: **0,146**

- 8.19.** Para decolorar 25,0 ml de una disolución de permanganato de potasio se necesitaron 12,0 ml de ácido oxálico, conteniendo 0,850 g de ácido cristalizado (con dos moléculas de agua) por litro. Calcular la normalidad del permanganato.

RESPUESTA: **0,0162**

- 8.20.** Una mezcla de óxido de hierro (III) y cinc (II) tiene una masa de 0,140 g. Se disuelve en ácido sulfúrico y se reduce la sal de hierro (III) a hierro (II). Al valorarla se necesitaron 20,0 ml de permanganato 0,060N. ¿Qué cantidades de cada óxido contenía la mezcla?

RESPUESTA: **0,067 g de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y 0,053 g de Zn**

- 8.21.** Para determinar el contenido en calcio de un agua, se precipita este ión como oxalato de calcio. El oxalato de calcio obtenido se disuelve en ácido sulfúrico y se valora con permanganato 0,100N. Si se parte de 100,0 ml de agua y se gastan 8,00 ml de permanganato. ¿Cuál será el contenido en calcio expresado como ión calcio y como carbonato de calcio?

Datos:  $M(\text{Ca}) = 40,1$ ;  $M(\text{CaCO}_3) = 100,1$

RESPUESTA: **0,16 g de  $\text{Ca}^{2+}$  y 0,399 g de  $\text{CaCO}_3$**



- 8.22.** Se disolvieron 0,813 g de un metal en ácido sulfúrico en exceso y la disolución resultante se diluyó hasta 250 ml. 25,0 ml de esta disolución redujeron 13,48 ml de permanganato de potasio 0,108N. Si el calor específico del metal es 0,119, ¿cuál es el peso atómico exacto del metal?

Datos:  $C_e P_a \cong 6,4$

RESPUESTA: **55,9**

## CÉLULAS GALVÁNICAS

- 8.23.** Dada la célula galvánica a 25 °C  $\text{Zn}/\text{Zn}^{2+} // \text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$ , calcular el potencial de la misma en los siguientes casos: **a)** cuando las concentraciones de cobre y cinc sean iguales; **b)** cuando la concentración de cobre sea 100 veces superior a la de cinc; **c)** cuando la concentración de cinc sea 100 veces superior a la de cobre.

RESPUESTA: **a) 1,1 V**

**b) 1,16V**

**c) 1,04V**

- 8.24.** La constante de equilibrio para la reacción



es a 25 °C  $1,48 \cdot 10^{37}$ . Calcular  $\Delta \varepsilon^\circ$  para dicha reacción. Calcular asimismo  $\Delta \varepsilon$  para el caso en que las concentraciones de cobre y cinc sean 0,2 y 0,02, respectivamente.

RESPUESTA:  **$\Delta \varepsilon^\circ = 1,1V$ ;  $\Delta \varepsilon = 1,13V$**

- 8.25.** La célula  $\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}(\text{c})//\text{Cu}^{2+}(0,4M)/\text{Cu}$  tiene una fem de 0,040V. Deducir la concentración molar del electrodo de la izquierda sabiendo que es la más diluida.

RESPUESTA: **0,0175**

- 8.26.** Calcular la fem de la pila  $\text{Fe}/\text{Fe}^{2+}(0,01M)//\text{Cd}^{2+}(0,001M)/\text{Cd}$

Datos:  $\Delta \varepsilon^\circ[\text{Cd(II)}/\text{Cd}] = -0,403V$ ;  $\Delta \varepsilon^\circ[\text{Fe(II)}/\text{Fe}] = -0,440V$

RESPUESTA:  **$\Delta \varepsilon = 0,007V$**

- 8.27.** Calcular la constante de equilibrio, en condiciones estándar, de la reacción:  $2\text{Cu(I)} \rightleftharpoons \text{Cu(II)} + \text{Cu}$

Datos:  $\Delta \varepsilon^\circ[\text{Cu(II)}/\text{Cu(I)}] = 0,16V$ ;  $\Delta \varepsilon^\circ[\text{Cu(I)}/\text{Cu(0)}] = 0,52V$

RESPUESTA:  **$10^{6,1}$**

- 8.28.** Dada la pila  $\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}(0,1M)//\text{Cu}^{2+}(0,5M)/\text{Cu}$ . Calcular  $\Delta \varepsilon$ , sabiendo que  $\Delta \varepsilon^\circ = 1,10V$

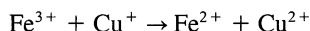
RESPUESTA: **1,12V**

- 8.29.** La siguiente célula  $\text{Cd}/\text{CdX}_2(\text{sat}), \text{X}^-(0,01M)//\text{ECS}$  tiene un potencial  $\Delta \varepsilon = 1,034V$ . Calcular el producto de solubilidad del  $\text{CdX}_2$ .

Datos:  $\Delta \varepsilon^\circ(\text{ECS}) = +0,244V$ ;  $\Delta \varepsilon^\circ[\text{Cd(II)}/\text{Cd}] = -0,403V$

RESPUESTA:  **$7,9 \cdot 10^{-18}$**

- 8.30.** Calcular la constante de equilibrio a 25 °C para la ecuación de reacción



con los siguientes datos:

$\Delta \varepsilon^\circ[\text{Fe(III)}/\text{Fe(II)}] = +0,714V$ ;  $\Delta \varepsilon^\circ[\text{Cu(II)}/\text{Cu(I)}] = +0,18V$

RESPUESTA:  **$10^{9,05}$**

**SENTIDO DE LAS REACCIONES**

- 8.31.** Si se agrega un exceso de magnesio metálico a una disolución  $0,4M$  de iones  $Cu^{2+}$ , ¿cuál será la  $[Cu^{2+}]$  en el equilibrio?

Datos:  $\Delta\epsilon^\circ[Cu(II)/Cu] = 0,34V$ ;  $\Delta\epsilon^\circ[Mg(II)/Mg] = -2,37V$

RESPUESTA:  $4,0 \cdot 10^{-93}$

- 8.32.** En 150,0 ml de una disolución de nitrato de plata  $0,150M$  se introduce magnesio metálico sólido con una masa de 2,00 g. Calcular la concentración de iones  $Mg^{2+}$  y  $Ag^+$  en disolución al llegar al equilibrio, así como el peso de magnesio sólido restante.

Datos:  $\Delta\epsilon^\circ[Ag(I)/Ag] = +0,80V$ ;  $\Delta\epsilon^\circ[Mg(II)/Mg] = -2,37V$

RESPUESTA:  $[Ag^+] = 6,6 \cdot 10^{-55}$ ;  $[Mg^{2+}] = 0,075$ ; masa de magnesio restante  $m = 1,271$  g

- 8.33.** Calcular la  $[Ag^+]$  si a una disolución  $0,1M$  de nitrato de plata se añade un exceso de cinc metálico.

Datos:  $\Delta\epsilon^\circ[Zn(II)/Zn] = -0,76V$ ;  $\Delta\epsilon^\circ[Ag(I)/Ag] = +0,80V$

RESPUESTA:  $[Ag^+] = 7,07 \cdot 10^{-27}$

- 8.34.** A una disolución  $0,5M$  de sulfato de hierro (II) se añade un exceso de cinc metálico. Calcular la  $[Fe^{2+}]$  al alcanzarse el equilibrio a 298,1 K.

Datos:  $\Delta\epsilon^\circ[Zn(II)/Zn] = -0,76V$ ;  $\Delta\epsilon^\circ[Fe(II)/Fe] = -0,44V$

RESPUESTA:  $5,0 \cdot 10^{-12}$

**CÉLULAS ELECTROLÍTICAS. ELECTROLISIS**

- 8.35.** ¿Qué intensidad habrá de tener una corriente eléctrica que deposita 12,6 g de oro en el cátodo de una célula electrolítica pasando durante 2,5 horas por una disolución de cianuro de oro (III)?

RESPUESTA: **2,06A**

- 8.36.** ¿Qué volumen de hidrógeno y oxígeno, en c.n., se desprendería al hacer pasar una corriente de 4A durante 50 minutos a través de una célula electrolítica que contiene agua acidulada?

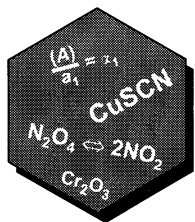
RESPUESTA: **1,39 l de hidrógeno y 0,695 l de oxígeno**

- 8.37.** ¿Cuánto tiempo debe pasar una corriente de 6 amperios a través de una disolución de 15,0 g de sulfato de sodio en 150 g de agua para que la disolución de sulfato sea del 45%? ¿Debe prescindirse de la evaporación?

RESPUESTA: **57,9 horas**

- 8.38.** Calcular la masa de agua que se debe descomponer electrolíticamente para dar el hidrógeno que se necesita para llenar un globo de  $1\text{ m}^3$  de capacidad a  $25^\circ\text{C}$  y 1,1 atm.

RESPUESTA: **810 g**



# TERMODINÁMICA Y TERMOQUÍMICA

## 9.1. PRIMER PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA

«La diferencia entre el calor dado a un sistema,  $Q$ , y el trabajo suministrado por el mismo,  $W$ , se invierte en incrementar la energía interna,  $U$ , del sistema»:

$$\Delta U = Q - W$$

La magnitud energía interna es una función de estado, lo cual significa que sus valores dependen exclusivamente de las posiciones inicial y final del sistema y no del camino seguido para recorrerlas.

Por su parte, trabajo y calor no son funciones de estado, es decir que su valor depende del camino seguido. El calor se considera positivo cuando es dado al sistema y negativo si es recibido del sistema. El trabajo se considera positivo cuando lo suministra el sistema y negativo cuando se da al sistema.

*Procesos reversibles e irreversibles.* Un proceso *reversible* es aquel en que las variables de estado del sistema al pasar de un estado a otro lo hacen a través de un conjunto de variaciones infinitesimales. Si el cambio de dichas variables se produce de forma brusca se dice que el proceso es espontáneo o *irreversible*.

## 9.2. CAMBIOS TÉRMICOS A PRESIÓN Y VOLUMEN CONSTANTE

Si un proceso se lleva a cabo a volumen constante el calor puesto en juego (absorbido o desprendido) es igual a la variación de la energía interna:

$$Q_v = \Delta U$$

En los casos a presión constante se utiliza la función de estado *entalpía*,  $H$ , definida en la forma:

$$H = U + PV$$

En cualquier proceso que tenga lugar a presión constante, el calor puesto en juego es igual a la variación de entalpía,  $\Delta H$ .

$$Q_p = \Delta H = \Delta U + P\Delta V$$

Estando dichos calores de reacción relacionados en el caso de una especie gaseosa con comportamiento ideal, y a temperatura constante, en la forma:

$$Q_p = Q_v + P\Delta V = Q_v + \Delta nRT$$

### 9.3. CAPACIDADES CALORÍFICAS

La energía necesaria para elevar la temperatura de un mol de una especie química en un grado Kelvin recibe el nombre de *capacidad calorífica molar*. Su valor varía con la forma en que se efectúe la elevación de la temperatura, siendo importantes los casos a presión constante,  $C_p$ , y a volumen constante,  $C_v$ . Ambas, en el caso de un gas ideal están relacionadas en la forma:

$$C_p - C_v = R \quad \text{y} \quad C_p/C_v = \gamma$$

si se trata de un gas monoatómico  $C_p = 5/2R$ ,  $C_v = 3/2R$  y  $\gamma = 5/3$ ; en el caso de uno diatómico  $C_p = 7/2R$ ,  $C_v = 5/2R$  y  $\gamma = 7/5$ ; para los poliatómicos  $\gamma = 1,30$ .

Tanto  $C_p$  como  $C_v$  varían con la temperatura, pero si no se señala lo contrario puede suponerse su constancia en intervalos pequeños de temperatura. De acuerdo con la definición de capacidades caloríficas, en cualquier proceso finito a presión constante se verifica:

$$\Delta H = nC_p\Delta T$$

y si es a volumen constante:

$$\Delta U = nC_v\Delta T$$

Las capacidades caloríficas por unidad de masa reciben el nombre de *capacidades caloríficas específicas o calores específicos*.

### 9.4. APLICACIONES DEL PRIMER PRINCIPIO

a) Trabajo en una expansión isoterma y a presión constantes ( $\Delta T = 0$ ;  $\Delta P = 0$ )

$$W = \int_1^2 P dV = P(V_2 - V_1)$$

b) Trabajo en una expansión isoterma y presión variable ( $\Delta T = 0$ ;  $\Delta P \neq 0$ ) y suponiendo un gas ideal

$$W = \int_1^2 P dV = nRT \int_1^2 \frac{dV}{V} = nRT \ln(V_2/V_1)$$

o bien

$$W = nRT \ln(P_1/P_2)$$

c) Procesos adiabáticos ( $\Delta Q = 0$ )

En los procesos adiabáticos y para dos estados diferentes se cumplen las expresiones

$$P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma$$

$$T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1}$$

$$T_1 P_1^{1/\gamma-1} = T_2 P_2^{1/\gamma-1}$$

y para el trabajo

$$W = \frac{P_2 V_2 - P_1 V_1}{1 - \gamma}$$

$$W = \frac{R(T_2 - T_1)}{1 - \gamma}$$

## 9.5. TERMOQUÍMICA. CALOR DE REACCIÓN

Acabamos de ver que el cambio térmico en un sistema a temperatura y presión constantes coincide con la variación de entalpía. En el caso de una reacción química se puede considerar que dicha variación de entalpía es igual a la diferencia entre las entalpías de los productos y las de los reaccionantes

$$R^s \rightarrow P^s \quad \Delta H = \sum H(P^s) - \sum H(R^s)$$

con la condición de que las entalpías para todos los reaccionantes y productos se midan en las mismas condiciones de presión y temperatura. Además se considera que las reacciones termoquímicas llegan al final, es decir, que los reaccionantes se transforman íntegramente en productos.

La Termoquímica estudia los cambios en los sistemas químicos a consecuencia de los intercambios de energía en forma de calor. Si la reacción «como está escrita» se produce con desprendimiento de calor se llama *exotérmica*, si en la misma se absorbe calor se llama *endotérmica*.

Si las condiciones para todas las especies intervinientes son las estándar, es decir, las formas estables a 25 °C y 1 atm de presión, se obtienen las entalpías estándar de reacción,  $\Delta H^\circ$

$$\Delta H^\circ = \sum H^\circ(P^s) - \sum H^\circ(R^s)$$

## 9.6. LEY DE HESS

La ley de Hess se puede enunciar en la forma: «El cambio térmico que acompaña a una reacción química dada es el mismo, tanto si se realiza en una como en varias etapas»; en otras palabras «si la ecuación de una reacción química se puede obtener por suma de otras ecuaciones, la variación de entalpía de la ecuación considerada es igual a la suma de las entalpías de las ecuaciones componentes». Se debe recordar que si se invierte una ecuación de reacción se invierte el signo del calor de reacción. Con la ayuda de esta ley se pueden obtener calores de reacción de difícil ejecución experimental. Así, por ejemplo.

## 9.7. CALORES DE FORMACIÓN

Si consideramos la reacción de formación de un mol de un compuesto a partir de sus elementos a una temperatura y presión dadas, el cambio de entalpía correspondiente recibe el nombre de calor de formación,  $\Delta H_f$ . Si todas las especies que intervienen se encuentran en condiciones estándar obtenemos los *calores de formación estándar*,  $\Delta H_f^\circ$ . Se supone que la entalpía de los elementos químicos en sus estados estándar es cero.

Conociendo las entalpía de formación de los elementos y compuestos intervinientes en una reacción química se puede calcular su calor de reacción.

## 9.8. CALOR DE COMBUSTIÓN

Los compuestos orgánicos que contienen carbono, hidrógeno y oxígeno se pueden quemar en oxígeno gaseoso dando dióxido de carbono y agua (líquida) como únicos productos de reacción; el cambio térmico correspondiente a la combustión de un mol de compuesto es su *calor de combustión*. Lo mismo que anteriormente se puede definir el calor de combustión estándar.

Los calores de combustión se pueden usar para el cálculo teórico de calores de formación y de reacción que presenten dificultades experimentales.

## 9.9. CALORES DE CAMBIOS DE FASE

Los cambios de fase, tales como la vaporización de un líquido o la fusión de un sólido van acompañados de una variación en el contenido calorífico de la especie correspondiente. Estos calores se denominan calor la-

tente de vaporización y calor latente de fusión, o simplemente calor de vaporización y calor de fusión. Los calores citados se pueden representar en ecuaciones similares a las termoquímicas y son de utilidad en los cálculos termoquímicos.

## 9.10. VARIACIÓN DEL CALOR DE REACCIÓN CON LA TEMPERATURA

El calor de una reacción química es función de la temperatura. En ocasiones interesa conocer la variación de entalpía a temperaturas a las que se producen muchos procesos industriales (entre 500 y 1000 °C). La relación entre dichas magnitudes viene regida por la ecuación de Kirchhoff que tiene la forma:

$$\Delta H_T = \Delta H_{298} + \int_{298}^T \Delta C_p dT$$

donde  $\Delta H_T$  y  $\Delta H_{298}$  son, respectivamente, las variaciones de entalpía a la temperatura deseada  $T$  (en Kelvin) y 298 K, y  $\Delta C_p = \sum c_p (\text{productos}) - \sum c_p (\text{reaccionantes})$ , la variación de la capacidad calorífica molar a presión constante de la reacción considerada.

Si  $\Delta C_p$  es constante en el intervalo de temperaturas considerado no habrá problema; caso contrario es preciso calcular su variación con la temperatura mediante una expresión de la forma:

$$\Delta C_p = a + bT + cT^2 + dT^3 + \dots$$

donde  $a, b, c, d, \dots$ , son constantes para cada especie química.

# PROBLEMAS RESUELTOS

## CAMBIOS EN LOS SISTEMAS FÍSICOS

- 9.1.** Cuando un mol de hielo a 0 °C y presión constante de 1 atm funde, el calor absorbido por el sistema es de 1.440 cal. Los volúmenes molares del hielo y del agua son respectivamente 0,0196 y 0,0180 litros. Calcular la variación de entalpía,  $\Delta H$ , y de energía interna,  $\Delta U$ , que tiene lugar.  
 Datos: 1 cal = 4,184 J; 1 atm l = 101,3 J

### Resolución

*Estrategia:* se trata de un cambio de estado al que se aplica el primer principio de la Termodinámica.

Conversión de unidades al SI:  $1.440 \text{ cal} = (1.440 \cdot 4,184) \text{ J} = 6.025 \text{ J}$ .

El calor absorbido por el sistema a presión constante es  $\Delta H$

$$\Delta H = Q_p = 6.025 \text{ J}$$

para el cálculo de  $\Delta U$  utilizaremos la relación:  $\Delta H = \Delta U + P \Delta V$

$$\begin{aligned} P \Delta V &= [1 \cdot (0,018 - 0,0196)] \text{ atm l} = -1,6 \cdot 10^{-3} \text{ atm l} = \\ &= (-1,6 \cdot 10^{-3} \cdot 101,3) \text{ J} = -0,162 \text{ J} \end{aligned}$$

con ello

$$\Delta U = [6.025 - (-0,162)] \text{ J} \cong 6.025 \text{ J}$$

RESPUESTA:

Los dos valores son aproximadamente iguales a 6.025 J

- 9.2.** Calcular el trabajo que realiza 1 litro de hidrógeno que se encuentra a 0°C y 760 mmHg al expandirse hasta ocupar un volumen de 2 litros a la misma temperatura.

### Resolución

*Estrategia:* se trata del trabajo de expansión de un gas, considerado ideal, en condiciones isotérmicas y a presión variable.

Trabajo en una expansión isotérmica de un gas ideal

$$W = PdV \quad \text{y como} \quad PV = nRT \quad P = nRT/V$$

con ello

$$W = \int nRT \frac{dV}{V} = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = (1,00 \text{ l}/22,4 \text{ l mol}) \cdot (8,314 \text{ J/mol K}) \cdot 273,1 \text{ K} \cdot \ln 2 = 70,3 \text{ J}$$

RESPUESTA:

70,3 J

- 9.3.** Un gas contenido en un depósito a 300°C y 100 kPa es comprimido isotérmicamente hasta alcanzar una presión de 1.000 kPa. Determinar:

- el trabajo (en J/mol) de compresión
- el calor transferido hacia o desde el equipo de compresión.

Datos:  $R = 8,314 \text{ J/mol K}$

### Resolución

- a)** Base de cálculo: 1 mol de gas.

*Estrategia:* se trata de un trabajo contra el sistema en condiciones isotérmicas y a presión variable.

Compresión isotérmica

$$W = PdV = \frac{nRT}{V} dV = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

condiciones iniciales  $P_1 V_1 = n_1 RT$

condiciones finales  $P_2 V_2 = n_2 RT$

como durante la compresión la masa de gas no cambia y no hay reacción química, el número de moles permanece constante, es decir:  $n_1 = n_2$ , y por tanto

$$(V_2/V_1) = (P_2/P_1)$$

luego

$$W = 1 \text{ mol} \cdot (8,314 \text{ J/mol K}) \cdot (573,1 \text{ K}) \ln 0,1 = -10.960 \text{ J}$$

indicando el signo negativo el trabajo realizado sobre el sistema.

- b)** Base de cálculo: la misma de **a**).

*Estrategia:* el calor en condiciones isotérmicas es igual al trabajo.

Aplicando la primera ley de la termodinámica:  $\Delta U = Q - W$  y teniendo en cuenta que al ser el proceso isotérmico  $\Delta U = 0$

$$Q = W = -10.960 \text{ J}$$

indicando el signo negativo que el calor ha sido transferido del sistema a los alrededores para mantener constante la temperatura.

RESPUESTA:

$W = Q = -10.960 \text{ J}$

- 9.4.** Calcular el trabajo realizado en la expansión de 4 moles de oxígeno que se encuentran a la presión de 14 atm contra una presión exterior de 1 atm si el proceso tiene lugar de manera irreversible e isotérmica. Datos: suponer comportamiento ideal del oxígeno. La temperatura del proceso es 370 K.

### Resolución

*Base de cálculo:* 4 moles de oxígeno.

*Estrategia:* al tratarse de una expansión isotérmica e irreversible el sistema cambia bruscamente hasta la presión final  $P = 1$  atm. Usando la EGI calculamos los volúmenes inicial y final, y con ello el trabajo.

Si el proceso es isotermico:  $dU = 0$  y  $dQ = dW$

$$W = \int P_e dV = P_e(V_2 - V_1)$$

Cálculo de los volúmenes:  $P_i V_i = nRT$

volumen inicial  $14V_i = 4 \cdot 0,082 \cdot 370 \quad V_i = 8,69 \text{ l}$

volumen final  $1V_f = 4 \cdot 0,082 \cdot 370 \quad V_f = 121,4 \text{ l}$

$$W = 1(121,4 - 8,69) \text{ atm l} = 112,7 \text{ atm l}$$

y en julios

$$W = (112,7 \text{ atm l}) \cdot (101,3 \text{ J/atm l}) = 11.417 \text{ J} = 11,42 \text{ kJ}$$

RESPUESTA:

11,42 kJ

- 9.5.** Cinco moles de nitrógeno a 300 K y presión de 1 atm se expanden duplicando su volumen inicial. Calcular el trabajo realizado en los siguientes casos:

- a) isotérmica y reversiblemente;  
b) isotérmica e irreversiblemente.

### Resolución

*Base de cálculo:* 5 moles de nitrógeno.

a) *Estrategia:* la presión va variando lentamente.

$$W = \int P dV = nRT \ln V_2/V_1 = (5 \text{ mol})(8,31 \text{ J/mol K})(300 \text{ K})0,693 = 8.638 \text{ J}$$

b) *Estrategia:* al tratarse de un proceso irreversible la presión es la final, es decir en este caso:  $P_i/2$ . Tenemos que deducir los valores de los volúmenes inicial y final usando la EGI y con ello calculamos el trabajo.

$$W = \int P_e dV = P_i/2(V_2 - V_1)$$

Cálculo de los volúmenes inicial y final

volumen inicial  $1V_i = 5 \cdot 0,082 \cdot 300 \quad V_i = 123 \text{ l}$

volumen final  $V_f = 246 \text{ l}$

con ellos

$$W = 1/2(246 - 123) = 61,5 \text{ atm l} = 6.230 \text{ J}$$

RESPUESTA:

Reversible  $W = 8,638 \text{ kJ}$ ; irreversible  $W = 6,23 \text{ kJ}$



- 9.6.** Una masa de gas ideal diatómico que se encuentra a una presión de 300 mmHg y temperatura de 400 K, se expande adiabáticamente hasta ocupar un volumen 10 veces mayor que el inicial. Calcular la presión y la temperatura finales.  
 Datos:  $\gamma = 1,4$

### Resolución

*Base de cálculo:* la masa de gas diatómico.

*Estrategia:* de las relaciones entre  $P$ ,  $V$  y  $T$  para dos estados en una transformación adiabática deducimos la presión y temperatura finales.

Relación entre  $P$  y  $V$  es

$$(P_1/P_2) = (V_2/V_1)^\gamma$$

sustituyendo valores numéricos

$$(300/P_2) = (10V_1/V_1)^{1,4}$$

tomando logaritmos nos queda

$$\log 300 - \log P_2 = 1,4 (\log 10) \quad \text{de donde} \quad P_2 = 12,0 \text{ mmHg}$$

Relación entre  $T$  y  $V$  es

$$(T_2/T_1) = (V_1/V_2)^{\gamma-1}$$

sustituyendo valores numéricos

$$(T_2/400) = (V_1/10V_1)^{0,4}$$

tomando logaritmos nos queda

$$\log T_2 - \log 400 = 0,4 \log (1/10) \quad \text{de donde} \quad T_2 = 160 \text{ K}$$

RESPUESTA:

12,0 mmHg y 160 K

- 9.7.** Calcular el trabajo efectuado, el volumen y la temperatura final, cuando 15 litros de un gas ideal diatómico a 298 K y 5 atm de presión, se pasan adiabáticamente a 2 atm.  
 Datos:  $C_v = 20,92 \text{ J/mol K}$

### Resolución

*Base de cálculo:* 15 litros de un gas ideal diatómico a 298 K y 5 atm de presión.

*Estrategia:* se trata de una compresión adiabática; aplicando las relaciones entre  $P$ ,  $V$  en dos estados deducimos el volumen final; con dicho volumen deducimos, aplicando la EGI los moles y con ellos y la misma ecuación se determina la temperatura final; como en una transformación de este tipo  $W = -\Delta U$ , calculamos esta última y de ella obtenemos  $W$ .

Relación entre  $P$  y  $V$  es

$$(P_1/P_2) = (V_2/V_1)^\gamma$$

sustituyendo valores

$$(5/2) = (V_2/15)^{1,4}$$

tomando logaritmos nos queda

$$\log 5 - \log 2 = 1,4 (\log V_2 - \log 15) \quad \text{de donde} \quad V_2 = 28,8 \text{ litros}$$

Cálculo del número de moles

$$P_1 V_1 = nRT_1$$

de donde

$$5 \cdot 15 = n \cdot 0,082 \cdot 298 \quad \text{y} \quad n = 3,07$$

Cálculo de  $T_2$ .

Aplicando de nuevo la EGI  $P_2 V_2 = n R T_2$  y sustituyendo valores

$$2 \cdot 28,0 = 3,07 \cdot 0,082 T_2 \quad \text{de donde} \quad T_2 = 228,8 \text{ K}$$

Cálculo del trabajo (recordando que  $W = \Delta U$ )

$$\Delta U = n c_v \Delta T$$

y sustituyendo valores  $\Delta U = [3,07 \cdot 20,92 \cdot (228,8 - 298)] \text{ J} = -4.444 \text{ J}$

RESPUESTA:

4.444 J

- 9.8.** Una cierta cantidad de gas ideal diatómico se encuentra a 350 K; se comprime adiabáticamente hasta una presión doble y luego se expande isotérmicamente hasta restablecer la presión inicial. Calcular: **a)** la temperatura final; **b)** la razón entre el volumen final y el inicial.

Datos:  $C_p = 29,29 \text{ J/mol K}$

### Resolución

**a)** *Estrategia:* denotaremos las situaciones de la forma: inicial ( $P_1, V_1, T_1$ ); intermedia ( $P_2, V_2, T_2$ ); final ( $P_1, V_3, T_2$ ). De la relación entre  $T$  y  $V$  en la transformación adiabática deducimos el valor de  $T_2$ .

Relación entre  $T$  y  $P$  es

$$(T_2/T_1) = (P_2/P_1)^{R/C_p}$$

sustituyendo valores nos queda

$$(T_2/350) = (2P_1/P_1)^{0,284}$$

y tomando logaritmos

$$\log T_2 - \log 350 = 0,284 \cdot 0,3010 = 0,0855$$

de donde

$$T_2 = 426,3 \text{ K}$$

**b)** *Estrategia:* aplicando la EGI a las situaciones inicial e intermedia deducimos la relación entre  $V_1$  y  $V_2$ ; finalmente aplicando la relación  $PV = K$  para los estados intermedio y final

$$P_1 V_1 = n R T_1$$

$$2P_1 V_2 = n R T_2$$

y sustituyendo valores

$$(V_1/2V_2) = (350/426,3) \quad \text{de donde} \quad V_2 = 0,61 V_1$$

$$2P_1 0,61 V_1 = P_1 V_3 \quad \text{de donde} \quad (V_3/V_1) = 1,22$$

RESPUESTA:

**a)** 426,3 K    **b)**  $(V_3/V_1) = 1,22$

- 9.9.** Determinar la cantidad de energía necesaria para aumentar la temperatura de 4,2 moles de amoníaco desde  $-60^\circ\text{C}$  hasta  $-45^\circ\text{C}$ .

Datos:  $C_p(\text{amoníaco}) = 1,047 \text{ cal/g K}$

**Resolución**

*Base de cálculo:* 4,2 moles de amoníaco.

*Estrategia:* se aplica la relación entre la entalpía, los moles y la temperatura.

Paso de la capacidad calorífica específica a molar

$$C_p = 1,047 \text{ (cal/g K)} \cdot 4,184 \text{ (J/cal)} \cdot (17,0 \text{ g/mol}) = 74,48 \text{ J/mol K}$$

$$\Delta H = n C_p \Delta T = [4,2 \cdot 74,48 \cdot (228 - 213)] = 4.692 \text{ J}$$

RESPUESTA:

4.692 J

- 9.10.** Se mezclan adiabáticamente 40,0 g de hielo a 265 K con 50,0 g de agua líquida a 300 K. ¿Cuál será la temperatura final del sistema? ¿Habrá en el equilibrio hielo en el sistema?

Datos:  $C_p$  (agua líquida) = 4,184 J/g K;  $C_p$  (hielo sólido) = 2,11 J/g K;  $C_p$  (fusión del hielo) = 334 J/g

**Resolución**

*Estrategia:* si el calor suministrado por el agua líquida es suficiente para fundir todo el hielo no quedará hielo en el sistema, es por tanto necesario calcular el calor que puede suministrar el agua y el que necesita el hielo.

Calor cedido por el agua líquida:  $\Delta H = [50,0 \cdot 4,184 \cdot (300 - 273)] \text{ J} = 5.648 \text{ J}$

Calor ganado por el hielo:  $\Delta H = [40,0 \cdot 2,11 \cdot (273 - 265)] \text{ J} = 675 \text{ J}$

Calor restante:  $5.648 \text{ J} - 675 \text{ J} = 4.973 \text{ J}$

Masa de hielo que puede fundir:  $4.973 = m \cdot 334 \quad m = 14,9 \text{ g}$

Masa de hielo que queda sin fundir:  $(40,0 - 14,9) \text{ g} = 25,1 \text{ g}$

RESPUESTA:

El sistema final consistirá en hielo sobrenadando agua a 273 K. Sí

- 9.11.** Necesidades de refrigeración obligan a enfriar con hielo a 0°C, 100 litros de agua que se encuentra a 80°C en un depósito metálico, hasta dejarlos en 25°C. Suponiendo que no hay desprendimiento de calor al medio ambiente y que el calor de fusión del hielo es de 80 cal/g. ¿Qué cantidad de hielo debería fundirse?

Datos: densidad del agua 1 kg/l.  $C_e(\text{H}_2\text{O}) = 4,184 \text{ kJ/kg K}$

**Resolución**

*Base de cálculo:* 100 litros de agua a 80°C.

*Estrategia:* el calor desprendido por los 100 litros de agua a 80°C debe ser absorbido por una masa de hielo para convertirse en agua a 0°C y luego en agua a 25°C.

Cambio de unidades:

$$80 \text{ cal/g} = 80 \cdot 4,184 \text{ kJ/kg} = 334,7 \text{ kJ/kg}$$

Calor desprendido por el agua:

$$Q_d = \Delta H_d = m C_e \Delta T = 100 \text{ kg} \cdot 4,184 \text{ kJ/kg} \cdot 55 \text{ K} = 2,30 \cdot 10^4 \text{ kJ}$$

Calor absorbido por el hielo, que presenta dos componentes:

1.ª conversión del hielo en agua a 0°C

$$Q_F = \Delta H_F = m C_F = (m \cdot 334,7) \text{ kJ}$$

2.<sup>a</sup> aumento de temperatura desde 0 °C hasta 25 °C

$$Q_a = \Delta H_a = m C_e \Delta T = m \text{ kg} \cdot 4,184 \text{ kJ/kg} \cdot 25 \text{ K} = 104,6 \text{ kJ}$$

total calor absorbido:  $Q_a = m(334,7 + 104,6)$ .

Balance energético:  $2,30 \cdot 10^4 \text{ kJ} = m(334,7 + 104,6)$  de donde  $m = 52,4 \text{ kg}$

RESPUESTA:

52,4 kg

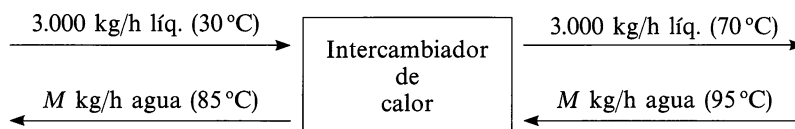
- 9.12.** Se bombean 3.000 kg/h de yogur líquido a 30 °C a un intercambiador de calor, donde su temperatura se eleva a 70 °C. El agua caliente usada para el calentamiento entra en el intercambiador a 95 °C y sale a 85 °C, estando separadas las corrientes de yogur y agua por tubos a través de los cuales se transfiere el calor. Determinar el flujo de agua empleado suponiendo constantes las capacidades caloríficas del yogur y del agua que son respectivamente 4,060 kJ/kg K y 4,184 kJ/kg K.

### Resolución

*Base de cálculo:* 1 hora.

*Estrategia:* se produce un intercambio de calor en el que el calor absorbido por el yogur es el suministrado por el agua.

Si visualizamos las corrientes de entrada y salida al intercambiador por el esquema siguiente:



Calor ganado por el yogur líquido:  $Q_g = \Delta H_g = m C_e \Delta T$

$$Q_g = 3.000 \text{ kg} \cdot 4,060 \text{ kJ/kg K} \cdot (343 - 303) \text{ K} = 487.200 \text{ kJ}$$

Calor perdido por el agua:  $Q_p = \Delta H_p = m C_e \Delta T$

$$Q_p = [m 4,184 \cdot (368 - 358)] = (m 41,84) \text{ kJ}$$

igualando ambos calores se obtiene una masa de  $m = 11.644 \text{ kg}$

RESPUESTA:

El flujo de agua a emplear es de 11.644 kg/h

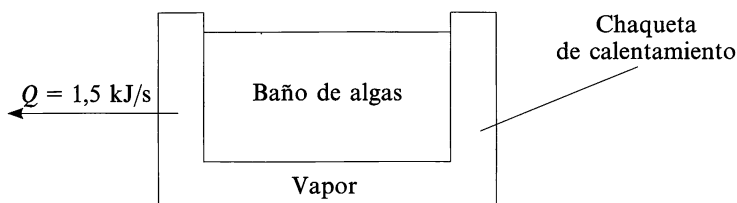
- 9.13.** Se introducen 200 kg de algas en un reactor químico con objeto de calentarlas desde 20 hasta 110 °C. El reactor se encuentra rodeado por una chaqueta de calentamiento por donde se introduce vapor de agua a 250 °C. En dicha chaqueta se experimenta una pérdida de calor de 1,5 kJ/s. Teniendo en cuenta que las algas tienen una capacidad calorífica media  $C = 3,26 \text{ J/g K}$  y que permanecen 1 hora en el recipiente de reacción, ¿cuántos kg de vapor de agua necesitaremos introducir por cada kg de algas?

Datos: la capacidad del vapor de agua a 250 °C es 1.701 kJ/kg

### Resolución

*Base de cálculo:* 200 kg de algas durante 1 hora de calentamiento.

*Estrategia:* se produce un intercambio de calor entre las algas por una parte y el intercambiador y sus pérdidas por otro: el balance de calor nos da los kg de vapor de agua necesarios.



Calor necesario para calentar los 200 kg de algas:

$$Q = m C_e \Delta T = [200 \cdot 3,26 \cdot (383 - 293)] \text{ kJ} = 58.680 \text{ kJ}$$

Pérdida de calor en la chaqueta durante 1 hora:

$$Q = 1,5 \text{ kJ/s} \cdot 3.600 \text{ s/h} \cdot 1 \text{ h} = 5.400 \text{ kJ}$$

Calor aportado por los m kg de vapor de agua:

$$Q = (1.701 \text{ m}) \text{ kJ}$$

Balance de calor:

$$\text{Calor necesario} = \text{Calor aportado} - \text{Pérdidas}$$

$$58.680 = 1.701 \text{ m} - 5.400 \quad \text{de donde} \quad m = 37,67 \text{ kg}$$

RESPUESTA:

37,67 kg de vapor de agua por kg de algas

## CAMBIOS CON REACCIÓN QUÍMICA

**9.14.** Para la descomposición del carbonato de magnesio según la ecuación de reacción:



$\Delta H = 26.000 \text{ cal}$  a  $900 \text{ K}$  y  $1 \text{ atm}$  de presión. Calcular  $\Delta U$  a dicha temperatura sabiendo que el volumen molar del  $\text{MgCO}_3$  es de  $0,028 \text{ litros}$  y el del  $\text{MgO}$  es  $0,011 \text{ litros}$ .

Datos:  $R = 8,314 \text{ J/mol K}$ ;  $1 \text{ atm} \cdot \text{l} = 101,3 \text{ J}$

### Resolución

Base de cálculo: 1 mol de  $\text{MgCO}_3$

Estrategia: aplicación del primer principio de la termodinámica; deducimos  $\Delta(PV)$  y a continuación  $\Delta U$ .

Cambio de unidades al SI:  $\Delta H = 26.000 \text{ cal} = (26.000 \cdot 4,184) \text{ J} = 108,8 \text{ kJ}$

$\Delta H$  e  $\Delta U$  están relacionadas por

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(PV)$$

en nuestro caso

$$\Delta(PV) = \Delta(PV)_s + \Delta(PV)_g$$

$$\Delta(PV)_s = 1,00(0,011 - 0,028) \text{ atm} \cdot \text{l} = -0,017 \text{ atm} \cdot \text{l} = -(0,017 \cdot 101,3) \text{ J} = -1,72 \text{ J}$$

$$\Delta(PV)_g = nRT = 1 \text{ mol} \cdot (8,314 \text{ J/mol K}) \cdot 900 \text{ K} = 7.483 \text{ J}$$

$$\Delta U = \Delta H - \Delta(PV) = [108.800 - (7.483 - 1,72)] \text{ J} = 101.319 \text{ J}$$

RESPUESTA:

101.319 J

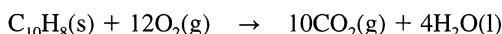
- 9.15.** Cuando se quema 1 mol de naftaleno,  $C_{10}H_8$ , sólido en oxígeno gaseoso para formar dióxido de carbono gaseoso a volumen constante, a  $25^\circ\text{C}$ , se halla que el calor desprendido es  $-4.715\text{ kJ}$ . Calcular  $\Delta H$  para esta reacción.

### Resolución

*Base de cálculo:* 1 mol de naftaleno.

*Estrategia:* conocemos  $Q_v$ . Para deducir  $Q_p$  es preciso deducir la variación del número de moles gaseosos en base a la ecuación ajustada y el término  $\Delta nRT$ .

La ecuación de reacción pedida es:



$$Q_p = Q_v + \Delta nRT$$

en nuestro caso:  $Q_v = -4.715\text{ kJ}$       $\Delta n = 10 - 12 = -2$

$$\Delta nRT = (-2 \cdot 8,314 \cdot 298,1)\text{ J} = -4.956\text{ J}$$

$$Q_p = (-4.715 - 4,956)\text{ kJ} = -4.720\text{ kJ}$$

RESPUESTA:

$(-4.720)\text{ kJ}$

- 9.16.** El calor de combustión estándar a volumen constante del compuesto de fórmula  $C_8H_8$  es de  $-4.837\text{ kJ/mol}$ . Calcular el calor de formación estándar de dicho compuesto sólido.

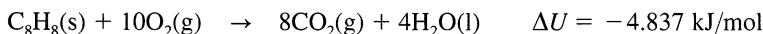
⚭ Datos:  $\Delta H_f^\circ(CO_2) = -393,2\text{ kJ/mol}$ ;  $\Delta H_f^\circ(H_2O, \text{ líquida}) = -285,8\text{ kJ/mol}$

### Resolución

*Base de cálculo:* 1 mol de compuesto  $C_8H_8$

*Estrategia:* en primer lugar hay que deducir el calor de combustión a presión constante en base al de volumen constante, para lo cual es preciso ajustar la ecuación de combustión. A continuación se combinan las distintas ecuaciones termoquímicas a fin de que sumadas den la ecuación de formación del compuesto; la suma de las entalpías correspondientes nos da el calor buscado.

La ecuación que conocemos es:



debemos calcular el calor a presión constante

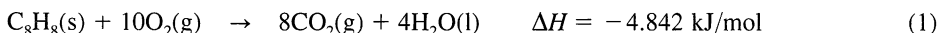
$$Q_p = Q_v + \Delta nRT$$

en nuestro caso      $Q_v = -4.837\text{ kJ}$       $\Delta n = 8 - 10 = -2$

$$\Delta nRT = (-2 \cdot 8,314 \cdot 298,1)\text{ J} = -4.955\text{ J}$$

$$Q_p = (-4.837 - 4,955)\text{ kJ} = -4.842\text{ kJ}$$

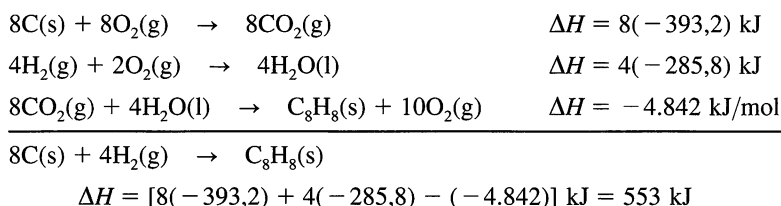
es decir



el resto de las ecuaciones termoquímicas son



multiplicando (2) por 8 y (3) por 4 y sumándolas, y sumando a su vez a las anteriores la (1) invertida tenemos



RESPUESTA:

553 kJ/mol

**9.17.** Calcular el calor de combustión del carbono a monóxido de carbono:


conociendo los siguientes:


**Resolución**

Estrategia: la combinación adecuada es: sumar la (1) con la (2) invertida



RESPUESTA:

El calor de combustión es de (-110,5) kJ

**9.18.** El cambio de entalpía asociado a la reacción:


es de -3.301,6 kJ/mol a 298,2 K. Calcular la variación de energía interna para la reacción dada.

 Datos:  $R = 8,31 \cdot 10^{-3} \text{ kJ/mol K}$ 
**Resolución**

 Base de cálculo: 1 mol de benceno,  $\text{C}_6\text{H}_6$ 

 Estrategia: conocemos  $Q_p$ ; para deducir  $Q_v$  es preciso deducir la variación del número de moles gaseosos en base a la ecuación ajustada y el término  $\Delta nRT$ 

$$\Delta H = \Delta U + \Delta nRT$$

$$\Delta n = 6 - 15/2 = -3/2$$

$$\Delta U = \Delta H - \Delta nRT$$

$$= [-3.301,6 - (-3/2 \cdot 8,31 \cdot 10^{-3} \cdot 298,2)] \text{ kJ} = -3.297,9 \text{ kJ}$$

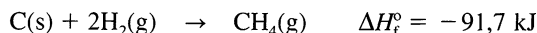
RESPUESTA:

La energía interna vale (-3.297,7) kJ

**9.19.** Calcular el calor de formación del metano utilizando los siguientes datos:


**Resolución**

*Estrategia:* la combinación de ecuaciones es: se invierte la (1), se multiplica (3) por 2 y se suman resultando la ecuación de formación del compuesto pedido



RESPUESTA:

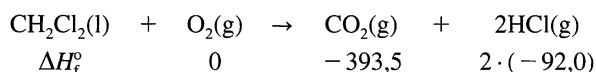
El calor de formación es de  $(-91,7) \text{ kJ}$

- 9.20.** Cuando tiene lugar la reacción:  $\text{CH}_2\text{Cl}_2(\text{l}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{HCl}(\text{g})$  se desprenden 446,9 kJ. Sabiendo que los calores de formación del dióxido de carbono y del cloruro de hidrógeno son  $-393,5$  y  $-92,0 \text{ kJ}$ , respectivamente, calcular el calor de formación del diclorometano.

**Resolución**

*Estrategia:* el calor de reacción es la diferencia entre los calores de formación de reaccionantes y productos.

Repetimos la ecuación



$$\Delta H = \Sigma (\Delta H_f)_p - \Sigma (\Delta H_f)_r$$

$$-446,9 = (-393,5 - 184,0) - \Delta H_f^\circ \quad \text{de donde} \quad \Delta H_f^\circ = -130,6 \text{ kJ}$$

RESPUESTA:

$(-130,6) \text{ kJ}$

- 9.21.** A partir de los siguientes datos, calcular el calor desprendido en la formación de 2,5 litros de monóxido de carbono a partir de sus elementos.

**Resolución**

*Estrategia:* se invierte la (2) y se suma con la (1), obteniéndose la ecuación de formación que buscamos



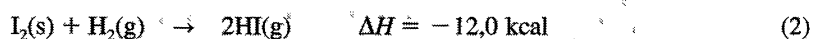
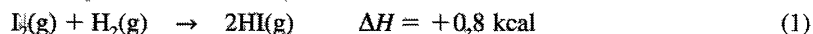
Moles de CO en los 2,5 litros:  $2,5/22,4$

Calor desprendido:  $2,5/22,4 \cdot (-110,5) = -12,3 \text{ kJ}$

RESPUESTA:

Se desprenderán 12,3 kJ

- 9.22.** Dadas las siguientes ecuaciones termoquímicas:



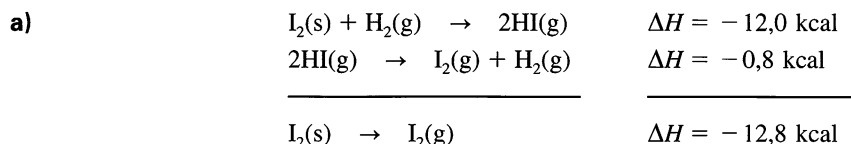
Calcular:

- el calor latente molar de sublimación del yodo;
- la energía que será necesario aportar para disociar en sus elementos el yoduro de hidrógeno contenido, a  $25^\circ\text{C}$ , en un matraz de 750 cc a la presión de 800 mmHg.

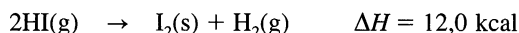


**Resolución**

*Estrategia:* en ambos casos la combinación de las ecuaciones nos da la ecuación pedida



**b)** La ecuación termoquímica correspondiente a la disociación de HI es:



Se ha tomado la ecuación (2) en vez de la (1) porque es la ecuación en la que se debe aportar calor al sistema

$$\text{moles de HI} = \frac{PV}{RT} = \frac{(800/760) \cdot 0,750}{0,082 \cdot 298} = 0,032$$

$$\text{kcal necesarias: } \frac{12 \text{ kcal}}{2 \text{ mol}} \cdot 0,032 \text{ mol} = 0,192 \text{ kcal}$$

RESPUESTA:

$$\text{a)} \quad (-12,8) \text{ kcal} \quad \text{b)} \quad 0,192 \text{ kcal}$$

**9.23.** El calor de combustión del butano gaseoso, a presión constante y a 25 °C, a dióxido de carbono y agua líquida vale -2.879 kJ. Los calores de formación de estos dos compuestos son respectivamente: -393,5 y 285,8 kJ. Calcular: **a)** el calor de formación del butano a presión constante; **b)** el calor de combustión a volumen constante.

Datos:  $R = 8,31 \text{ J/mol K}$

**Resolución**

*Base de cálculo:* 1 mol para ambos casos.

**a)** *Estrategia:* con las ecuaciones deducimos la ecuación buscada:



multiplicando la (2) por 4; la (3) por 5; cambiando el sentido de la (1) y sumando, obtenemos la (4). Que es la ecuación de formación del butano



**b)** *Estrategia:* calcularemos  $\Delta nRT$  y deducimos  $Q_v$

$$\Delta n = 4 - 15/2 = -3,5$$

$$\Delta nRT = -3,5 \cdot 8,31 \cdot 298 = -8.666 \text{ J}$$

$$Q_v = [-2.879 - (-8,67)] \text{ kJ} = -2,870 \text{ kJ}$$

RESPUESTA:

$$Q_p = -124,0 \text{ kJ}; Q_v = -2,870 \text{ kJ}$$

**9.24.** El sulfuro de cinc se transforma en óxido por tostación, según la ecuación:



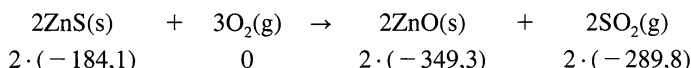
Si los calores de formación,  $\Delta H_f^\circ$ , de las diferentes especies, en kJ/mol, son: ( $\text{ZnS}$ ) =  $-184,1$ ; ( $\text{SO}_2$ ) =  $-70,9$ ; ( $\text{ZnO}$ ) =  $-349,3$ , ¿cuál será el calor de tostación del sulfuro de cinc?

### Resolución

*Base de cálculo:* 1 mol de ZnS

*Estrategia:* teniendo en cuenta los valores para los distintos calores de formación deducimos el calor de reacción (calor de tostación).

Repetimos la ecuación de tostación:



$$\Delta H = (\Delta H_f^\circ)_p - (\Delta H_f^\circ)_r$$

$$\Delta H = (-698,6 - 579,6) - (-368,2) = -910,0$$

RESPUESTA:

El calor de tostación del sulfuro de cinc es ( $-455,0$ ) kJ/mol

**9.25.** Calcular el calor de la reacción para la obtención del sulfuro de carbono, a partir de fosgeno,  $\text{COCl}_2$ , según la ecuación:



si los calores de formación para los compuestos son:

$$\Delta H_f(\text{COCl}_2) = -223,0 \text{ kJ/mol} \quad \Delta H_f(\text{CS}_2) = +87,9 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_f(\text{H}_2\text{S}) = -20,2 \text{ kJ/mol} \quad \Delta H_f(\text{HCl}) = -92,3 \text{ kJ/mol}$$

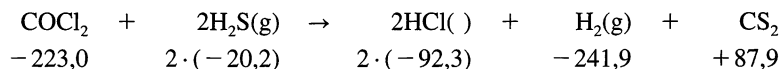
$$\Delta H_f(\text{H}_2\text{O}) = -241,9 \text{ kJ/mol}$$

### Resolución

*Base de cálculo:* 1 mol de  $\text{CS}_2$

*Estrategia:* el calor de reacción es igual a la suma de los calores de formación de los productos menos la suma de los calores de formación de los reaccionantes.

Repetimos la ecuación situando debajo de cada compuesto su calor de formación:



$$\Delta H = \Sigma (\Delta H_f)_p - \Sigma (\Delta H_f)_r = (-184,6 - 241,9 + 87,9) - (-223,0 - 40,4) = -75,2 \text{ kJ}$$

RESPUESTA:

El calor para la obtención de un mol de  $\text{CS}_2$  es ( $-75,2$ ) kJ

**9.26.** Calcular el calor necesario para obtener 25,0 gramos de hidróxido de calcio a partir de carbonato de calcio y agua, conocidos los siguientes calores de formación (kJ/mol): ( $\text{CaCO}_3$ ) =  $-1.209,6$ ; ( $\text{H}_2\text{O}$ ) =  $-286,2$ ; ( $\text{Ca(OH)}_2$ ) =  $-987,4$ ; ( $\text{CO}_2$ ) =  $-393,3$

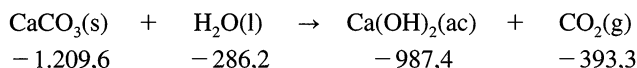
Datos:  $M[\text{Ca(OH)}_2] = 74,0$

**Resolución**

*Base de cálculo:* 25 g de  $\text{Ca(OH)}_2$

*Estrategia:* el calor de reacción es igual a la suma de los calores de formación de los productos menos la suma de los calores de formación de los reaccionantes.

La reacción se puede representar por la ecuación:



$$\Delta H = \Sigma (\Delta H_f)_p - \Sigma (\Delta H_f)_r = (-987,4 - 393,3) - (-1.209,6 - 286,2) = -115,1 \text{ kJ}$$

Moles de compuesto:  $25,0/74,0 = 0,338$

Calor necesario:  $0,338 \cdot (-115,1) = -38,9 \text{ kJ}$ .

RESPUESTA:

Son necesarios 38,9 kJ

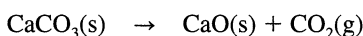
- 9.27.** Determinar la cantidad de calor que se necesita emplear para producir 7 toneladas de óxido de calcio,  $\text{CaO}$ , a partir de carbonato de calcio, si el rendimiento de la reacción de descomposición es del 90 %.
- Datos: entalpías de formación,  $\Delta H_f^\circ$ , expresadas en kJ/mol:  $(\text{CaCO}_3) = -1.209,6$ ;  $(\text{CO}_2) = -393,3$ ;  $(\text{CaO}) = -635,1$ ;  $M(\text{CaO}) = 56,0$

**Resolución**

*Base de cálculo:* 7 toneladas de  $\text{CaO}$ .

*Estrategia:* de los calores de formación y la ecuación ajustada deducimos el calor de reacción; a continuación deducimos el calor necesario para la obtención de la masa de  $\text{CaO}$ , teniendo en cuenta la estequiometría entre  $\text{CaCO}_3$  y  $\text{CaO}$  y que la reacción se produce al 90 %.

La reacción de descomposición es:



y la variación de entalpía será:

$$\Delta H = \Sigma (\Delta H_f)_p - \Sigma (\Delta H_f)_r$$

$$\Delta H = [(-393,3 - 635,1) - (-1.209,6)] \text{ kJ/mol} = 181,2 \text{ kJ/mol}$$

moles de  $\text{CaO}$  que se precisan producir:  $7 \cdot 10^6/56,1 = 125.000$

moles de  $\text{CaCO}_3$  que se necesitan:  $125.000/0,9 = 138.889$

luego:

$$\Delta H = Q_p = (138.889 \text{ mol}) \cdot (181,2 \text{ kJ/mol}) = 2,52 \cdot 10^7 \text{ kJ}$$

RESPUESTA:

$$\Delta H = Q_p = 2,52 \cdot 10^7 \text{ kJ}$$

- 9.28.** ¿Cuál será el volumen de agua que podrá ser llevado a ebullición y convertido en vapor desde la temperatura inicial de  $21^\circ\text{C}$  al quemar 150 kg de metanol,  $\text{CH}_3\text{OH}$ , teniendo en cuenta que se aprovecha el 83 % del calor desprendido por el alcohol durante su quema y sabiendo que su calor de combustión es  $-726,3 \text{ kJ/mol}$ ?

Datos: calor de vaporización del agua:  $539,5 \text{ cal/g}$ ; calor específico del agua:  $1 \text{ cal/g K}$ ;  $M(\text{etanol}) = 32,0$ ; densidad del agua:  $1,00 \text{ g/ml}$ .

**Resolución**

*Base de cálculo:* 150 kg de metanol.

*Estrategia:* el calor desprendido por la quema del metanol se invierte en calentar hasta 100 °C y pasar a vapor a 100 °C una cierta masa de agua.

kmoles de metanol:  $150/32 = 4,69$

calor desprendido por el metanol:  $4,69 \cdot 10^3(-726,3) = -3,406 \cdot 10^6 \text{ kJ}$

calor realmente aprovechado (el 83 %):  $(-3,406 \cdot 10^6 \text{ kJ}) \cdot 0,83 = -2,827 \cdot 10^6 \text{ kJ}$

sean  $x$  los gramos de agua que pueden ser debidamente calentados

$$2,827 \cdot 10^6 \text{ kJ} = (4,184 \cdot 10^{-3} \text{ kJ})[(100 - 21)^\circ\text{C} x + 539,5x]$$

de donde  $x = 1,093 \cdot 10^6 \text{ g}$

RESPUESTA:

Unos 1.093 l de agua

- 9.29.** Un volumen (medido a 820 K y 1 atm) de 3.850 m<sup>3</sup> de gases con la siguiente composición molar: 8,0 % de CO<sub>2</sub>, 18,0 % de H<sub>2</sub>O, 9,0 % de O<sub>2</sub> y 65,0 % de N<sub>2</sub> liberados durante el proceso de combustión de un horno, es enviado a un intercambiador de calor con el fin de aprovechar su energía y precalentar el aire de entrada a dicho horno. Calcular la cantidad de calor que cederán dichos gases al aire que circula por el interior de los tubos del intercambiador si entran a una temperatura de 800 K y salen con una temperatura de 390 K en un proceso que se produce a presión constante de 1 atm. Los valores correspondientes a la entalpía de cada componente del gas a las dos temperaturas son:

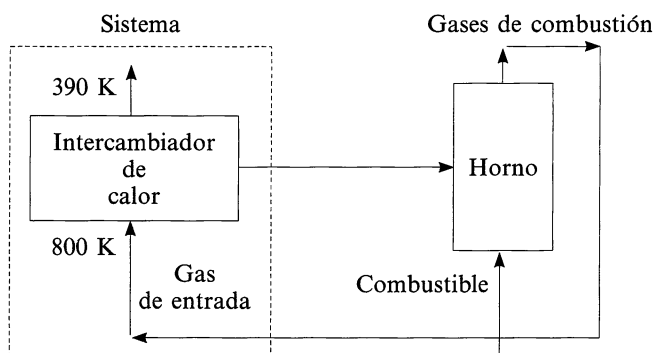
$\Delta H(\text{kJ/mol})$		
Gas	390 K	800 K
CO <sub>2</sub>	3,404	23,710
H <sub>2</sub> O	3,456	18,823
N <sub>2</sub>	4,511	15,756
O <sub>2</sub>	3,946	16,564

### Resolución

*Base de cálculo:* 3850 m<sup>3</sup> de gases a 820 K y 1 atm.

*Estrategia:* como se puede observar en el esquema se trata de un intercambiador de calor. Calculamos los moles totales y los de cada gas y con posterioridad la energía liberada por cada uno.

Esquema del proceso:



En primer lugar calcularemos los moles de gas que salen del horno, aplicando la EGI

$$n = \frac{PV}{RT} = \frac{1 \cdot 3.850 \cdot 10^3}{0,082 \cdot 820} = 5,726 \cdot 10^4 \text{ mol}$$

los moles de cada gas a la salida del horno son:

$$\text{moles de CO}_2 = 5,726 \cdot 10^4 \cdot 0,08 = 0,458 \cdot 10^4$$

$$\text{moles de H}_2\text{O} = 5,726 \cdot 10^4 \cdot 0,18 = 1,031 \cdot 10^4$$

$$\text{moles de O}_2 = 5,726 \cdot 10^4 \cdot 0,09 = 0,515 \cdot 10^4$$

$$\text{moles de N}_2 = 5,726 \cdot 10^4 \cdot 0,65 = 3,722 \cdot 10^4$$

luego el calor cedido por el gas que entra en el intercambiador será igual a la suma de los calores cedidos por cada uno de los gases que lo componen:

$$\Delta H = n_{\text{dióx}}(\Delta H_{800} - \Delta H_{390}) + n_{\text{agua}}(\Delta H_{800} - \Delta H_{390}) + n_{\text{oxíg}}(\Delta H_{800} - \Delta H_{390}) + n_{\text{nitróg}}(\Delta H_{800} - \Delta H_{390})$$

$$\Delta H = [0,458 \cdot (-20,306) + 1,031 \cdot (-15,367) + 0,515 \cdot (-11,245) + 3,722 \cdot (-12,618)]10^4 \text{ kJ}$$

$$\Delta H = -7,792 \cdot 10^5 \text{ kJ}$$

RESPUESTA:

$$(-7,792 \cdot 10^5) \text{ kJ}$$

- 9.30.** Calcular la cantidad de calor que será necesaria para elevar la temperatura de 1,5 moles de oxígeno desde 0 hasta 100°C a presión constante, sabiendo que la capacidad calorífica del oxígeno es  $C_p = 25,501 + 1,361 \cdot 10^{-2}T - 4,255 \cdot 10^{-4}T^2$  con  $T$  en K y  $C_p$  es J/mol K

### Resolución

*Base de calculo:* 1,5 moles de oxígeno.

*Estrategia:* se aplica la ecuación de Kirchhoff

$$\Delta H = \int_{273}^{373} n \Delta C_p dT$$

$$\Delta H = \int_{273}^{373} n(25,501 + 1,361 \cdot 10^{-2}T - 4,255 \cdot 10^{-4}T^2) dT$$

que integrada entre los límites establecidos nos da

$$\Delta H = 1,5[25,501(373 - 273) + 1/2 \cdot 1,361 \cdot 10^{-2}(373^2 - 273^2) - 1/3 \cdot 4,255 \cdot 10^{-4}(373^3 - 273^3)] \text{ J} = 4.418 \text{ J}$$

RESPUESTA:

$$4.418 \text{ J}$$

- 9.31.** Calcular la variación de entalpía asociada al proceso:



a 500 K.

Datos:  $\Delta H_f^\circ(\text{CO}) = -110,54 \text{ kJ/mol}$

$$C_p[\text{S(s)}] = 16,86 + 4,77 \cdot 10^{-3}T$$

$$C_p[\text{O}_2(\text{g})] = 29,96 + 4,19 \cdot 10^{-3}T$$

$$C_p[\text{CO(g)}] = 28,41 + 4,10 \cdot 10^{-3}T$$

expresados en J/mol K

**Resolución**

*Base de calculo:* 1 mol de monóxido de carbono.

*Estrategia:* se calcula la variación de las capacidades caloríficas,  $C_p$ , molares para la ecuación de reacción dada y a continuación se aplica la ecuación de Kirchhoff

$$\Delta C_p = C_p(\text{CO}) - [C_p(\text{C}) + 1/2 C_p(\text{O}_2)] = -3,43 - 2,765 \cdot 10^{-3} T$$

$$\Delta H = \Delta H_f^\circ + \int_{298}^{500} n \Delta C_p dT$$

$$\Delta H = \Delta H_f^\circ + \int_{298}^{500} 1(-3,43 - 2,765 \cdot 10^{-3} T) dT$$

que integrada entre los límites establecidos nos da

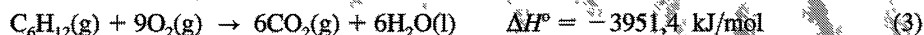
$$\begin{aligned} \Delta H &= 110,54 \text{ kJ} + [-3,43(500 - 298) - 1/2 \cdot 2,765 \cdot 10^{-3}(500^2 - 298^2)] \cdot 10^{-3} \text{ kJ} = \\ &= -110,54 \text{ kJ} - 0,916 \text{ kJ} = -111,45 \text{ kJ} \end{aligned}$$

RESPUESTA:

$(-111,45) \text{ kJ}$

**9.32.** Calcular la variación de entalpía asociada a la ecuación de reacción:

a 1.000 K, conociendo las siguientes ecuaciones termoquímicas:



y

$$C_p[\text{C}_2\text{H}_6(\text{g})] = 4,30 + 50,82 \cdot 10^{-3} T$$

$$C_p[\text{H}_2(\text{g})] = 27,3 + 3,26 \cdot 10^{-3} T$$

$$C_p[\text{C}_6\text{H}_{12}(\text{g})] = 0,87 + 82,36 \cdot 10^{-3} T$$

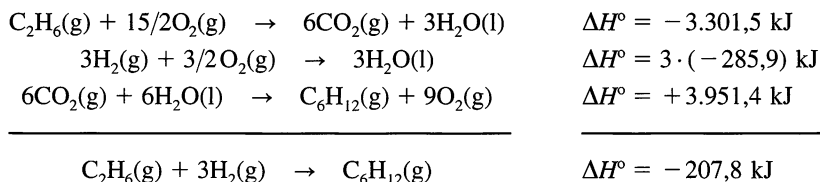
expresadas en J/mol K

**Resolución**

*Base de calculo:* 1 mol de  $\text{C}_6\text{H}_{12}$ .

*Estrategia:* se calcula en primer lugar el calor de reacción estándar combinando adecuadamente las ecuaciones dadas; a continuación se calcula la variación de las capacidades caloríficas,  $C_p$ , molares para la ecuación de reacción dada y a continuación se aplica la ecuación de Kirchhoff.

Cálculo del calor de reacción estándar: se suman la ecuación (2) con la (4) multiplicada por 3, y con la (3) invertida, es decir:



Cálculo de  $\Delta C_p$

$$\Delta C_p = C_p(\text{C}_6\text{H}_{12}) - [C_p(\text{C}_2\text{H}_6) + 3C_p(\text{H}_2)] = (-85,3 + 21,76 \cdot 10^{-3}T)\text{J}$$

$$\Delta H = \Delta H_f^\circ + \int_{298}^{1000} n\Delta C_p dT$$

$$\Delta H = \Delta H_f^\circ + \int_{298}^{500} 1(-85,3 + 21,76 \cdot 10^{-3}T)dT$$

que integrada entre los límites establecidos nos da

$$\begin{aligned}\Delta H &= -207,8 \text{ kJ} + [-85,3(1.000 - 298) - 1/2 \cdot 21,76 \cdot 10^{-3}(1.000^2 - 298^2)] \cdot 10^{-3} \text{ kJ} = \\ &= -207,8 \text{ kJ} - 49,96 \text{ kJ} = -257,7 \text{ kJ}\end{aligned}$$

RESPUESTA:

$(-257,7) \text{ kJ}$

### 9.33.

Cierta industria dedicada a la manufactura de contenedores de líquidos corrosivos utiliza plomo como materia prima de los mismos. Durante el proceso y con objeto de evitar el escape de los vapores de plomo de la unidad de moldeo, los mismos fueron enviados a una unidad de enfriamiento en la que entraron a  $1.900^\circ\text{C}$  saliendo el plomo en forma sólida a  $300^\circ\text{C}$ . Sabiendo que las temperaturas de fusión y ebullición del plomo son  $327,4^\circ\text{C}$  y  $1744^\circ\text{C}$  respectivamente y las entalpías de fusión y vaporización  $5.121 \text{ kJ/mol}$  y  $175,98 \text{ kJ/mol}$ , determinese el cambio de entalpía de este proceso.

Datos: capacidades caloríficas del plomo ( $\text{J/mol K}$ ):

estado líquido: 6,8; estado vapor: 20,8; estado sólido:  $24,1 + 0,049T$  ( $T$  en K)

### Resolución

*Base de calculo:* 1 mol de plomo.

*Estrategia:* hay cinco pasos en que se pierde calor: 1.º enfriamiento del gas hasta la temperatura de ebullición; 2.º transformación del gas en líquido a la temperatura de ebullición; 3.º enfriamiento del líquido hasta la temperatura de solidificación; 4.º transformación del líquido en sólido a la temperatura de solidificación, y 5.º enfriamiento del sólido hasta la temperatura final.

1.º paso  $\Delta H_1 = 20,8(1.900 - 1.774) = 3.245 \text{ J} = 3,245 \text{ kJ}$

2.º paso  $\Delta H_2 = 175,98 \text{ kJ}$

3.º paso  $\Delta H_3 = 6,8(1.774 - 327,4) = 9.633 \text{ J} = 9,633 \text{ kJ}$

4.º paso  $\Delta H_4 = -5,121 \text{ kJ}$

5.º paso  $\Delta H_5 = \int_{600,4}^{573} (24,1 + 0,049T)dT = 1.450 \text{ J} = 1,45 \text{ kJ}$

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 + \Delta H_5 = -195,4 \text{ kJ}$$

RESPUESTA:

$(-195,4) \text{ kJ}$

# PROBLEMAS PROPUESTOS

## CAMBIOS EN LOS SISTEMAS FÍSICOS

- 9.1.** 3,5 moles de un gas ideal se expanden isotérmicamente contra una presión exterior constante de 2 atm desde 25 hasta 75 litros. Calcular el trabajo, la variación de energía interna y la de entalpía.

RESPUESTA: **10.133 J; 0; 0**

- 9.2.** Cinco moles de un gas ideal a 30 °C se expanden de forma isotérmica y reversible desde 20 hasta 80 litros. Calcular el trabajo, la variación de energía interna y la de entalpía.

RESPUESTA: **17.500 J; 0; 0**

- 9.3.** Un mol de un gas ideal está encerrado en un recipiente a presión constante de 3,0 atm. Si la temperatura varía desde 120 hasta 30 °C, ¿cuál es el valor del trabajo?

RESPUESTA: **− 748 J**

- 9.4.** Un mol de un gas ideal monoatómico a 30 °C y 1,5 atm de presión se comprime adiabática y reversiblemente hasta que la presión final sea de 7,5 atm. Calcular la temperatura final y el trabajo.

RESPUESTA: **576,8 K; − 3413 J**

- 9.5.** Sabiendo que la entalpía de vaporización del agua a 100 °C es 9.700 cal/mol y que la entalpía de fusión del hielo a 0 °C es 1.450 cal/mol, calcúlese la cantidad de calor necesaria para convertir 10,0 g hielo a − 10 °C en vapor de agua a 100 °C. Se supone que el calor específico del hielo es constante e igual a 0,5 cal/g grado y que el del agua es 1 cal/g grado.

RESPUESTA: **30.334 J**

- 9.6.** Un gas se encuentra confinado a la presión de 1 atm en un cilindro provisto de un émbolo móvil. Brusca-mente se aplica al émbolo una fuerza externa correspondiente a una presión de 2 atm y el gas se comprime desde su volumen inicial de 4,00 litros hasta un volumen final de 2,00 litros. Determinar: **a)** ¿cuál es el trabajo efectuado?; **b)** ¿cuál es la variación de energía interna si no hay pérdidas de calor a los alrededores?

RESPUESTA: **a) (− 404,9) J    b) (− 404,9) J**

- 9.7.** En una reacción química se produce un aumento de volumen de 2,5 litros. Si la reacción se lleva a cabo a 1,5 atm de presión, calcular el trabajo realizado por el sistema.

RESPUESTA: **380 J**

- 9.8.** Calcular el trabajo realizado sobre un sistema gaseoso conteniendo 2,5 moles para expansionarlo a 25 °C desde 2,00 atm hasta 0,00200 atm.

RESPUESTA: **28.509 J.**

- 9.9.** Calcular el trabajo realizado cuando 15,0 litros de oxígeno a 4,00 atm se expansionan adiabáticamente hasta 60,0 litros, sabiendo que para dicho gas  $\gamma = 1,404$ .

RESPUESTA: **6.475 J**



- 9.10.** Tres moles de oxígeno a 400 K y presión de 0,5 atm se expansionan triplicando su volumen inicial. Calcular el trabajo realizado en los siguientes casos:

- a) adiabática y reversiblemente  
b) adiabática e irreversiblemente

Datos: capacidad calorífica a volumen constante,  $C_V = 21,13 \text{ J/mol K}$

RESPUESTA: a) **9.900 J** b) **6.377 J**

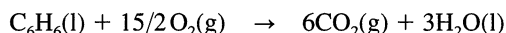
- 9.11.** En una planta industrial dedicada al refino de petróleo se necesitan calentar 50 kg de agua desde la temperatura ambiente, 22 °C, hasta convertirla en vapor a 100 °C. Cálculos estimativos indican que con el calor procedente de la combustión de 1,2 m<sup>3</sup> de propano medidos en c.n. es suficiente. Sabiendo que el calor de vaporización del agua a 100 °C es 539,5 cal/g y que el calor de combustión del propano es -2.180 kJ/mol, ¿serán correctas las estimaciones realizadas? Si no lo fueran, ¿qué masa de agua podría calentarse?

Datos: calor específico del agua  $C_e = 4,184 \text{ kJ/kg K}$

RESPUESTA: **No lo son; 45,2 kg**

## CAMBIOS CON REACCIÓN QUÍMICA

- 9.12.** El cambio de entalpía asociado a la reacción:

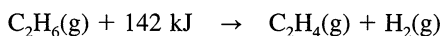


es de -3.301,6 kJ/mol a 298,2 K. Calcular la variación de energía interna para la reacción dada.

Datos:  $R = 8,31 \cdot 10^{-3} \text{ kJ/mol K}$

RESPUESTA: **(-3297,7) kJ**

- 9.13.** Una empresa recibe un pedido por parte de una cooperativa agrícola para que se le suministre determinada cantidad de etileno,  $\text{C}_2\text{H}_4(\text{g})$ , que le es necesaria para hacer madurar artificialmente su fruta. Calcular la variación que experimentan tanto la entalpía como la energía interna cuando se descomponen a presión atmosférica y 298 K los 7.000 g de etano necesario para producir el etileno pedido, sabiendo que la reacción de descomposición del etano es:

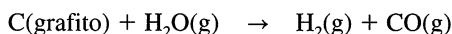


RESPUESTA:  **$\Delta H = 33,128 \cdot 10^3 \text{ kJ}$ ;  $\Delta U = 32,545 \cdot 10^3 \text{ kJ}$**

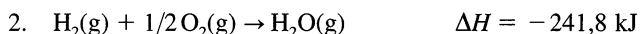
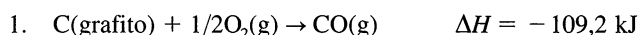
- 9.14.** Si el calor de formación para el agua líquida es de -285.838 kJ/mol y el calor de evaporación es de 44.012 kJ/mol a 25 °C, ¿cuál es el calor de formación del  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ ?

RESPUESTA:  **$H_f^\circ[\text{H}_2\text{O}(\text{g})] = -241.826 \text{ kJ/mol}$**

- 9.15.** Calcular la variación de entalpía para la reacción:



a partir de las variaciones de entalpía de las reacciones:



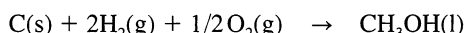
RESPUESTA: **+132,6 kJ**

**9.16.** Determinar el calor de formación del ácido fórmico, conociendo las siguientes ecuaciones termoquímicas:

1.  $\text{C(s)} + \text{O}_2\text{(g)} \rightarrow \text{CO}_2\text{(g)} \quad \Delta H = -405,4 \text{ kJ}$
2.  $\text{H}_2\text{(g)} + 1/2 \text{O}_2\text{(g)} \rightarrow \text{H}_2\text{O(l)} \quad \Delta H = -285,8 \text{ kJ}$
3.  $\text{HCOOH} + 1/2 \text{O}_2\text{(g)} \rightarrow \text{CO}_2\text{(g)} + \text{H}_2\text{O(l)} \quad \Delta H = -275,7 \text{ kJ}$

RESPUESTA: **(-415,5) kJ**

**9.17.** Calcular la variación de entalpía correspondiente al proceso de formación de 1 mol de alcohol metílico según la ecuación:



a partir de los siguientes datos:  $\Delta H_f^\circ[\text{H}_2\text{O(l)}] = -68,3 \text{ kcal/mol}$ ; entalpía de combustión del metanol:  $-170,9 \text{ kcal/mol}$ ;  $\Delta H_f^\circ[\text{CO}_2\text{(g)}] = -94 \text{ kcal/mol}$

RESPUESTA: **(-59,7) kcal**

**9.18.** Dada la ecuación termoquímica:  $2\text{Al(s)} + 6\text{H}_2\text{O(l)} \rightarrow 2\text{Al(OH)}_3\text{(s)} + 3\text{H}_2\text{(g)}$   $\Delta H_R^\circ = -837 \text{ kJ}$ , y sabiendo que la entalpía de formación del agua líquida es  $-285,838 \text{ kJ/mol}$ , calcular el calor de formación del  $\text{Al(OH)}_3$

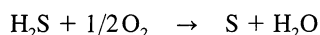
RESPUESTA: **(-1.276) kJ/mol**

**9.19.** Calcular el calor desprendido al obtener 1 kg de cinc metálico a partir de sulfuro de cinc por tostación y posterior reducción del óxido con carbono.

Datos: calores de formación en kJ/mol:  $(\text{ZnS}) = -184,1$ ;  $(\text{SO}_2) = -289,8$ ;  $(\text{ZnO}) = -349,3$ ;  $(\text{CO}) = 110,5$ ; peso atómico de Zn,  $M(\text{Zn}) = 65,4$

RESPUESTA: **3.301 kJ**

**9.20.** En ciertas regiones del planeta el gas natural contiene una importante cantidad de  $\text{H}_2\text{S}$ . Debido a una serie de transformaciones que podemos representar por



se produce azufre elemental. Calcular la energía desprendida por tonelada de azufre producido, conociendo las entalpías de formación del  $\text{H}_2\text{S}$  y del  $\text{H}_2\text{O}$  ( $-5,3$  y  $-68,4 \text{ kcal/mol}$ , respectivamente).

RESPUESTA:  **$8,24 \cdot 10^6 \text{ kJ/t}$**

**9.21.** Dados los calores de combustión para hidrógeno, carbono, acetileno y etano. Calcular: **a)** el calor de formación del acetileno; **b)** el calor de formación del etano; **c)** el calor de hidrogenación del acetileno a etano.

Datos: las ecuaciones y calores de combustión son

1.  $\text{H}_2\text{(g)} + 1/2 \text{O}_2\text{(g)} \rightarrow \text{H}_2\text{O(l)} \quad \Delta H = -285,8 \text{ kJ/mol}$
2.  $\text{C(s)} + \text{O}_2\text{(g)} \rightarrow \text{CO}_2\text{(g)} \quad \Delta H = -393,5 \text{ kJ/mol}$
3.  $\text{C}_2\text{H}_2\text{(g)} + 5/2 \text{O}_2\text{(g)} \rightarrow 2\text{CO}_2\text{(g)} + \text{H}_2\text{O(l)} \quad \Delta H = -1.297 \text{ kJ/mol}$
4.  $\text{C}_2\text{H}_6\text{(g)} + 7/2 \text{O}_2\text{(g)} \rightarrow 2\text{CO}_2\text{(g)} + 3\text{H}_2\text{O(l)} \quad \Delta H = -1.550 \text{ kJ/mol}$

RESPUESTA: **a) se absorben 196,6 kJ/mol**  
**b) se desprenden 122,6 kJ/mol**  
**c) se desprenden 319,2 kJ/mol**

**9.22.** Una empresa dedicada al comercio de gases derivados del petróleo precisa conocer la energía a presión constante que se puede obtener a partir de una bombona de butano,  $\text{C}_4\text{H}_{10}$ , que contiene 5,00 kg de gas cuando se quema en condiciones estándar. ¿Cuál sería asimismo la energía que se podría obtener a volumen constante?

RESPUESTA:  **$\Delta H = 2,4816 \cdot 10^5 \text{ kJ}$ ;  $\Delta U = 22,4870 \text{ kJ}$**

- 9.23.** Los calores de formación a 25 °C correspondientes a metano, dióxido de carbono y agua en forma de vapor son respectivamente:  $-76,3$ ;  $-395,2$ ; y  $-241,8$  kJ/mol. Calcular a la misma temperatura el calor de combustión de 0,5 metros cúbicos de metano medido en condiciones normales.

RESPUESTA: **17.920 kJ**

- 9.24.** En la combustión a volumen constante de 1 gramo de ácido tartárico,  $C_4H_6O_6$ , a 20 °C se desprenden 1.840 cal. Calcular el calor de combustión de este ácido a presión constante.

RESPUESTA: **1.151 kJ/mol**

- 9.25.** Calcular el calor de formación del éter dietílico,  $C_4H_{10}O$ , mediante los siguientes datos:

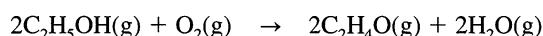
1.  $C_4H_{10}O(l) + 6O_2(g) \rightarrow 4CO_2(g) + 5H_2O(l)$   $\Delta H = -2.761,4$  kJ
2.  $C(s) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$   $\Delta H = -393,5$  kJ
3.  $H_2(g) + 1/2 O_2(g) \rightarrow H_2O(l)$   $\Delta H = -285,8$  kJ

RESPUESTA: **(-241,6) kJ**

- 9.26.** Calcular la cantidad de calor que se desprende al producir 700 kg de HCl(g), a la presión atmosférica y temperatura de 505 K, sabiendo que la entalpía estándar de formación del HCl(g) es  $\Delta H_f^\circ = -92,3$  kJ/mol y suponiendo que las capacidades caloríficas de  $H_2(g)$ ,  $Cl_2(g)$  y HCl(g) fueran 14,52, 36,27 y 28,82 J/mol K, respectivamente.

RESPUESTA:  **$1,757 \cdot 10^6$  kJ**

- 9.27.** Calcular la variación de energía interna y de entalpía asociada con la ecuación de reacción:



a 448,2 K

Datos:  $\Delta H_f^\circ[C_2H_5OH(g)] = -235,31$  kJ/mol

$\Delta H_f^\circ[C_2H_4O(g)] = -166,36$  kJ/mol

$\Delta H_f^\circ[H_2O(g)] = -241,83$  kJ/mol

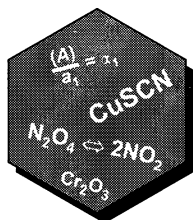
$C_p[C_2H_5OH(g)] = 65,69$  J/mol K

$C_p[O_2(g)] = 29,96$

$C_p[C_2H_4O(g)] = 55,23$

$C_p[H_2O(g)] = 30,54$

RESPUESTA:  **$\Delta U = -347,9$  kJ;  $\Delta H = -344,2$  kJ**



# CAPÍTULO 10

## TERMODINÁMICA Y TERMOQUÍMICA

### 10.1. SEGUNDO PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA

«En un proceso irreversible la entropía del universo aumenta; en un proceso reversible la entropía del universo permanece constante; la entropía del universo no disminuye nunca»:

$$dS \geq \frac{dQ_r}{T} \quad \text{para un cambio infinitesimal}$$

$$\Delta S = S_2 - S_1 \geq \int_1^2 \frac{dQ_r}{T} \quad \text{para un cambio finito de 1 a 2}$$

con el signo igual para las transformaciones reversibles y el de desigualdad para las irreversibles.

La entropía es una función de estado; los cálculos de variación de entropía sólo podrán hacerse utilizando la expresión

$$\int_1^2 \frac{dQ_r}{T} = S_2 - S_1$$

en el caso de una transformación reversible.

### 10.2. CÁLCULO DE VARIACIONES DE ENTROPÍA EN PROCESOS REVERSIBLES

a) Para un sólido o un líquido. Transformación a *presión constante*

$$S_2 - S_1 = n \int_1^2 C_p \frac{dT}{T} \quad (1)$$

siendo  $n$  el número de moles y  $C_p$  el calor molar a presión constante. En el caso de que  $C_p$  fuese constante, tendríamos:

$$S_2 - S_1 = nC_p \ln \frac{T_2}{T_1} \quad (2)$$

b) Para un gas ideal (1 mol). Caso general

$$\Delta S = C_v \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (3)$$

$$\Delta S = C_p \ln \frac{T_2}{T_1} - R \ln \frac{P_2}{P_1} \quad (4)$$

para un proceso a *volumen constante*

$$\Delta S = C_v \ln \frac{T_2}{T_1} \quad (5)$$

y para uno a *temperatura constante* (isotérmico)

$$\Delta S = R \ln \frac{V_2}{V_1} = -R \ln \frac{P_2}{P_1} \quad (6)$$

c) Para un cambio de fase. Transformación *isoterma* y a *presión constante*

$$\Delta S = \frac{n\Delta H}{T} \quad (7)$$

### 10.3. TERCER PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA

La entropía de cualquier cristal perfecto es cero en el cero absoluto (0 K) de temperaturas; ello permite el cálculo de las entropías absolutas: así a la temperatura  $T$

$$S_T = \int_0^T \frac{C_p dT}{T}$$

Como quiera que las entropías de una gran cantidad de elementos y compuestos están tabuladas, se puede calcular la variación de entropía de una reacción química como diferencia entre las entropías de los productos y las de los reaccionantes.

$$\Delta S = \Sigma S(P^s) - \Sigma S(R^s) \quad (8)$$

y lo mismo se puede hacer para el caso de las condiciones estándar:  $\Delta S^\circ$

### 10.4. ENTALPÍA LIBRE

La entalpía libre es una función de estado definida en la forma:

$$G = H - TS$$

y para un cambio infinitesimal tiene la forma:  $dG = VdP - SdT$ . En el caso de un cambio finito en una transformación isoterma de un gas ideal queda:

$$\Delta G = VdP = RT \ln \frac{P_2}{P_1} \quad (9)$$

En las reacciones químicas el conocimiento de las variaciones de entalpía libre,  $\Delta G$ , es esencial ya que ello nos permite saber la situación de la reacción, es decir si está en equilibrio o debemos esperar que evolucione a la derecha o a la izquierda. Así:

si  $\Delta G_{T,P} = 0$  la reacción está en equilibrio

si  $\Delta G_{T,P} < 0$  la reacción, como está escrita, se producirá espontáneamente

El conocimiento de las entalpías libres estándar,  $\Delta G^\circ$ , de reaccionantes y productos que intervienen en una reacción dada nos permite calcular el  $\Delta G^\circ$  para la misma:

$$\Delta G^\circ = \Sigma \Delta G^\circ(P^s) - \Sigma \Delta G^\circ(R^s) \quad (10)$$

$\Delta G^\circ$  varía con la temperatura y lo mismo ocurre con  $\Delta H^\circ$  e  $\Delta S^\circ$ ; no obstante la variación en el caso de estas dos últimas magnitudes es generalmente pequeña, por lo que en los problemas que se presentan las consideraremos constantes.

## 10.5. ENTALPÍA LIBRE Y CONSTANTE DE EQUILIBRIO

Para cualquier reacción química existe una relación entre  $\Delta G$ ,  $\Delta G^\circ$  y el cociente de concentraciones  $Q_c$  que tiene la forma:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q_c \quad (11)$$

siendo  $R$  la constante de la ecuación de los gases ideales (EGI) y  $T$  la temperatura absoluta. Al llegar la ecuación al equilibrio  $\Delta G = 0$  por lo que resulta la relación:

$$-\Delta G^\circ = RT \ln K \quad (12)$$

entre la entalpía libre estándar y la constante de equilibrio.

## 10.6. CONSTANTE DE UNA ECUACIÓN DE REACCIÓN Y FEM DE LA PILA

Sabemos que:  $\Delta G^\circ = -nF\Delta\epsilon^\circ$  con lo que

$$RT \ln K = nF\Delta\epsilon^\circ$$

relación entre ambas magnitudes que se puede poner en la forma

$$\Delta\epsilon^\circ = \frac{0,059}{n} \log K \quad (13)$$

siendo  $R = 8,314 \text{ J/mol K}$ ,  $T = 298 \text{ K}$  y  $F = 96.500 \text{ C}$

# PROBLEMAS RESUELTOS

## ENTROPÍA

- 10.1.** Calcular la variación de entropía correspondiente a la expansión isotérmica y reversible de 0,10 moles de nitrógeno, desde un volumen de 250,0 cc hasta 1000 cc a 300 K y suponiendo comportamiento ideal.

### Resolución

*Base de cálculo:* 0,10 moles de nitrógeno comportándose idealmente.

*Estrategia:* se trata de una expansión isotérmica y reversible de un gas ideal al que se aplica la relación (6) para el caso de  $n$  moles

$$\Delta S = nR \ln V_2/V_1 = 0,10 \cdot 8,31 \cdot \ln (1.000/250,0) = 1,16 \text{ J/K}$$

RESPUESTA:

1,16 J/K

- 10.2.** Calcular la variación de entropía que se produce al calentar 750 g de sulfato de amonio,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , desde 275 hasta 325 K, sabiendo que su capacidad calorífica entre estas dos temperaturas es de 51,60 cal/mol K.

Datos:  $M[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4] = 132,1$

### Resolución

*Base de cálculo:* 750 g de sulfato de amonio.

*Estrategia:* se trata del calentamiento de un sólido a presión constante entre dos temperaturas; se aplica la relación (2)

$$S_2 - S_1 = nC_p \ln \frac{T_2}{T_1}$$

sustituyendo valores, teniendo en cuenta que los moles de sal son:  $750/132,1 = 5,68$

$$\Delta S = 5,68 \cdot 51,60 \cdot \ln \frac{325}{275} = 49,0 \text{ cal/mol K}$$

que expresada en J/K:  $49,0 \cdot 4,184 = 205$

RESPUESTA:

205 J/K

- 10.3.** Un mol de un gas ideal monoatómico ocupa un volumen de 5,0 litros a la temperatura de 25 °C y al elevar la temperatura hasta 125 °C se expande hasta ocupar un volumen de 25,0 litros. Calcular en cuánto se incrementa su entropía.

Datos:  $C_v = (3/2)R$

### Resolución

*Base de cálculo:* 1 mol de gas ideal monoatómico.

*Estrategia:* se trata de una transformación general de un gas ideal a la que es de aplicación directa la ecuación (3).

$$\Delta S = C_v \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (3)$$

sustituyendo valores

$$\Delta S = \frac{3}{2} R \ln \frac{398}{298} + R \ln \frac{25,0}{5,0}$$

de donde

$$\Delta S = 17,0 \text{ J/K}$$

RESPUESTA:

17,0 J/K

- 10.4.** Se mezclan 250 g de agua a 50 °C con 500 g a 25 °C. Calcular la variación de entropía que experimenta el sistema al llegar al equilibrio.

Datos: calor molar del agua  $C_p = 75,3 \text{ J/mol K}$

### Resolución

*Estrategia:* en primer lugar hay que calcular la temperatura final de la mezcla; a continuación se obtiene la variación de entropía en el agua a menor temperatura, la variación en el agua a mayor temperatura y se restan, teniendo en cuenta que ambas son de distinto signo. Se aplica para la primera parte un balance de calor y para la segunda la ecuación (2).

Balance de calor:

$$\frac{250}{118,0} \cdot 75,3 \cdot (50 - t_f) = \frac{500}{18,0} \cdot 75,3 \cdot (t_f - 25)$$

de donde se obtiene  $t_f = 33,3 \text{ °C}$  (306,3 K) variación de entropía en el agua fría

$$\Delta S_1 = \frac{500}{18,0} \cdot 75,3 \cdot \ln \frac{306,3}{298} = 57,7 \text{ J/K}$$

variación de entropía en el agua caliente

$$\Delta S_2 = \frac{250}{18,0} \cdot 75,3 \cdot \ln \frac{323}{306,3} = 55,5 \text{ J/K}$$

variación de entropía final

$$\Delta S_1 - \Delta S_2 = 2,2 \text{ J/K}$$

RESPUESTA:

2,2 J/K

- 10.5.** Tres moles de un gas perfecto biatómico que ocupa un volumen de 1,00 litro a la presión de 1 atm, incrementan su entropía en 280,6 J/K a la vez que su presión pasa a ser de 50 atm. Calcular el nuevo volumen.

Datos:  $C_v = (5/2)R$

### Resolución

*Base de cálculo:* 3 moles de un gas perfecto biatómico.

*Estrategia:* aplicación directa de la ecuación (3) para tres moles; la relación entre las temperaturas se obtiene por aplicación de la EGI a los dos estados y relacionándolas.

$$\Delta S = 3 \left( C_v \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1} \right)$$

aplicando la EGI a los dos estados

$$1 \cdot 1 = 3 \cdot 0,082 T_1$$

$$50 V_2 = 3 \cdot 0,082 T_2$$

de donde

$$(T_2/T_1) = 50 V_2 \text{ y sustituyendo valores}$$

$$280,6 = 3[(5/2)R \ln 50 V_2 + R \ln V_2] = 3 \cdot 8,314(2,5 \ln 50 + 2,5 \ln V_2)$$

de donde

$$V_2 = 1,53 \text{ litros}$$

RESPUESTA:

1,53 litros

- 10.6.** Un gas perfecto biatómico sufre una transformación isobárica a partir de la temperatura de 300 K y su energía interna molar se incrementa en 100 J/mol. Calcular la temperatura final y el incremento de su entropía.

Datos:  $C_v = (5/2)R$ ;  $C_p = (7/2)R$

### Resolución

*Base de cálculo:* 1 mol de gas ideal biatómico.

*Estrategia:* de la definición de energía interna calculamos la variación de temperatura, y a continuación se aplica la relación para la variación de entropía a presión constante, deducida de la (3) o la (4).

Cálculo de  $\Delta T$ :  $\Delta U = n C_v \Delta T$

$$100 = 1 \cdot (5/2) \cdot 8,314 \Delta T \quad \text{de donde} \quad \Delta T = 4,81$$

con lo que  $T_2 = 304,8$ , y ahora

$$\Delta S = n C_p \ln \frac{T_2}{T_1} = 1 \cdot (7/2) \cdot 8,314 \cdot \ln \frac{304,81}{300} = 0,463 \text{ J/mol K}$$

RESPUESTA:

0,463 J/mol K



- 10.7.** Calcular la variación de entropía de dos moles de agua al calentarlos de 400 a 500 K, sabiendo que la presión final se hace doble de la inicial y que  $C_p = 34,39 + 6,28 \cdot 10^{-4}T + 5,61 \cdot 10^{-6}T^2$ , expresada en J/mol·K.

### Resolución

*Base de cálculo:* 2 moles de agua.

*Estrategia:* se trata de una transformación de un gas ideal con  $C_p$  como función de la temperatura; se aplica la relación (4) modificada en su primer sumando.

La variación de entropía es:

$$S = n \int C_p(dT/T) - nR \ln(P_2/P_1)$$

llamemos  $I$  al primer sumando

$$\begin{aligned} I &= 2 \int_{400}^{500} (34,39 + 6,28 \cdot 10^{-4}T + 5,61 \cdot 10^{-6}T^2) \frac{dT}{T} = \\ &= 2 \left( 34,39 \ln \frac{500}{400} \right) + 6,28 \cdot 10^{-4}(500 - 400) + 5,61 \cdot 10^{-6} \left( \frac{500^2 - 400^2}{2} \right) = \\ &= 2(7,669 + 0,0628 + 0,0252) = 15,51 \text{ J/K} \end{aligned}$$

así que

$$S = (15,51 - 2 \cdot 8,314 \ln 2) \text{ J/K} = (15,51 - 11,52) \text{ J/K} = 3,99 \text{ J/K}$$

RESPUESTA:

3,99 J/K

- 10.8.** Calcular la variación de entropía correspondiente a la vaporización de tres moles de mercurio en su punto de ebullición normal de 629,8 K, si la variación de entalpía ligada al proceso de vaporización es de 44,85 kJ/mol.

### Resolución

*Base de cálculo:* 3 moles de mercurio.

*Estrategia:* aplicación de la relación entre la variación de entropía y la de entalpía para un cambio de fase (7).

$$\Delta S = \frac{\Delta H_v}{T} = \frac{3 \cdot 44,85 \cdot 10^3}{629,8} = 213,6 \text{ J/K}$$

RESPUESTA:

La variación de entropía es de 213,6 J/K

- 10.9.** Calcular el incremento de entropía de 1000 g de agua a 100 °C cuando pasan completamente a vapor bajo la presión atmosférica normal.

Datos:  $\Delta H_v = 540 \text{ cal/g}$

### Resolución

*Base de cálculo:* 1.000 g de agua.

*Estrategia:* aplicación directa de la relación (7) para un cambio de fase.

Cambio de unidades al SI:  $540 \text{ cal/g} = 540 \text{ cal/g} \cdot 18,0 \text{ g/mol} \cdot 4,184 \text{ J/cal} = 40.668 \text{ J/mol}$

$$\Delta S = \frac{(1.000/18,0) \text{ mol} \cdot (40.668 \text{ J/mol})}{373 \text{ K}} = 6.058 \text{ J/K}$$

RESPUESTA:

6.058 J/K

- 10.10.** La entropía del dióxido de carbono a 298 K es 213,6 J/mol K. Calcular la entropía a 598 K cuando el volumen permanece constante. La capacidad calorífica molar es:

$$C_p = 6,21 + 10,4 \cdot 10^{-3} T - 3,55 \cdot 10^{-6} T^2 \text{ (en cal/mol K)}$$

Datos:  $C_p - C_v = R$

### Resolución

*Base de cálculo:* 1 mol de dióxido de carbono.

*Estrategia:* aplicamos directamente la relación entre las entropías a dos temperaturas y la variación de temperaturas.  $C_p = C_v + R$

$$\begin{aligned} S_{598} - S_{298} &= \int_{298}^{598} C_v(dT/T) \\ S_{598} - S_{298} &= \int_{298}^{598} (6,21 + 10,4 \cdot 10^{-3} T - 3,55 \cdot 10^{-6} T^2 - 1,98) dT/T = \\ &= 4,23 \ln(598/298) + 10,4 \cdot 10^{-3} (598 - 298) - 3,55 \frac{(598^2 - 298^2)}{2} = \\ &= 5,59 \text{ cal/mol K} = 23,4 \text{ J/mol K} \\ S_{598} &= (213,6 + 23,4) \text{ J/mol K} = 237,0 \text{ J/mol K} \end{aligned}$$

RESPUESTA:

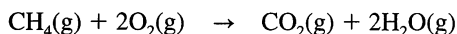
237,0 J/mol K

- 10.11.** Calcular la variación de entropía estándar de la ecuación de reacción:  $\text{CH}_4(\text{g}) + 2\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ , conociendo las entropías absolutas estándar siguientes, en J/mol K:  $S^\circ[\text{CH}_4(\text{g})] = 187,9$ ;  $S^\circ[\text{O}_2(\text{g})] = 205,1$ ;  $S^\circ[\text{CO}_2(\text{g})] = 213,6$ ; y  $S^\circ[\text{H}_2\text{O}(\text{l})] = 69,9$ .

### Resolución

*Estrategia:* aplicamos directamente la relación (8) para condiciones estándar:  $\Delta S^\circ = \sum S^\circ(P^s) - \sum S^\circ(R^s)$ .

La ecuación de reacción es:

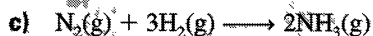
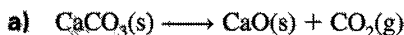


En este caso:

$$\begin{aligned} \Delta S &= \{S^\circ[\text{CO}_2(\text{g})] + 2S^\circ[\text{H}_2\text{O}(\text{g})]\} - \{S^\circ[\text{CH}_4(\text{g})] + 2S^\circ[\text{O}_2(\text{g})]\} = \\ &= \{213,6 + 2 \cdot 69,9\} \text{ J/K} - \{187,9 + 2 \cdot 205,1\} \text{ J/K} = \\ &= (353,4 - 598,1) \text{ J/K} = -244,7 \text{ J/K} \end{aligned}$$

RESPUESTA:

-244,7 J/K

**10.12.** Calcular la variación de entropía estándar correspondiente a las siguientes ecuaciones de reacción

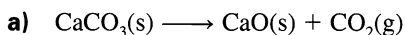
Datos: las entropías absolutas estándar, J/mol·K, son:  $S^\circ(\text{CaO}) = 39,7$ ;  $S^\circ(\text{CaCO}_3) = 92,9$ ;  $S^\circ(\text{CO}_2) = 213,6$ ;  $S^\circ(\text{H}_2) = 130,6$ ;  $S^\circ(\text{Cl}_2) = 223,0$ ;  $S^\circ(\text{HCl}) = 186,7$ ;  $S^\circ(\text{NH}_3) = 192,5$

**Resolución**

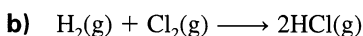
*Estrategia:* aplicación directa de la relación (8) en condiciones estándar.

$$\Delta S = \sum S(P^\circ) - \sum S(R^\circ)$$

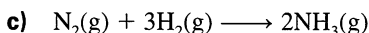
aplicación a cada una de las ecuaciones



$$\begin{aligned}\Delta S^\circ &= (1 \text{ mol}) \cdot 39,7(\text{J/mol K}) + (1 \text{ mol}) \cdot 213,6(\text{J/mol K}) - (1 \text{ mol}) \cdot 92,9(\text{J/mol K}) = \\ &= 160,4 \text{ J/K}\end{aligned}$$



$$\Delta S^\circ = (2 \cdot 186,7 + 1 \cdot 223 - 1 \cdot 130,6) \text{ J/K} = 19,8 \text{ J/K}$$



$$\Delta S^\circ = (2 \cdot 192,5 + 1 \cdot 191,5 - 3 \cdot 130,6) \text{ J/K} = -198,3 \text{ J/K}$$

RESPUESTA:

a) 160,4 J/K	b) 19,8 J/K	c) -198,3 J/K
--------------	-------------	---------------

**ENTALPÍA LIBRE****10.13.** Calcular la variación de entalpía libre al expandirse 2,5 moles de un gas ideal desde la presión de 1 atm a 1,5 atm, a la temperatura de 298 K.**Resolución**

*Base de cálculo:* 2,5 moles de gas ideal.

*Estrategia:* se trata de una variación de entalpía libre a temperatura constante entre dos presiones; se aplica en consecuencia la relación (9).

$$\Delta G = nRT \ln \frac{P_2}{P_1}$$

sustituyendo valores

$$\Delta G = 2,5 \cdot 8,314 \cdot 298 \ln \frac{1,5}{1} = 2.510 \text{ J}$$

RESPUESTA:

2.510 J
---------

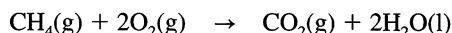
- 10.14.** Calcular la variación de entalpía libre estándar para la combustión del metano, conociendo las entalpías estándar de formación, en kJ/mol, de:  $\Delta G^\circ[\text{CH}_4(\text{g})] = -50,8$ ;  $\Delta G^\circ[\text{CO}_2(\text{g})] = -394,4$ ;  $\Delta G^\circ[\text{H}_2\text{O}(\text{l})] = -237,2$

### Resolución

*Base de cálculo:* 2,5 moles de gas ideal.

*Estrategia:* se trata de una variación de entalpía libre en condiciones estándar a la que se aplica la relación (10):  $\Delta G^\circ = \Sigma \Delta G^\circ(P^s) - \Sigma \Delta G^\circ(R^s)$ .

La ecuación de reacción es:



y por tanto

$$\begin{aligned}\Delta G^\circ &= \{\Delta G^\circ[\text{CO}_2(\text{g})] + 2\Delta G^\circ[\text{H}_2\text{O}(\text{l})]\} - \{\Delta G^\circ[\text{CH}_4(\text{g})]\} = \\ &= [-399,4 + 2 \cdot (-237,2)] - [-50,8] = -823 \text{ kJ}\end{aligned}$$

RESPUESTA:

- 823 kJ

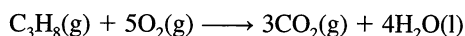
- 10.15.** Hallar la entalpía libre estándar correspondiente a la reacción de combustión del propano. Comentar el resultado.

Datos:  $\Delta G^\circ(\text{kJ/mol})$ :  $[\text{C}_3\text{H}_8(\text{g})] = -23,5$ ;  $[\text{CO}_2(\text{g})] = -394,4$ ;  $[\text{H}_2\text{O}(\text{l})] = -237,2$

### Resolución

*Estrategia:* conociendo las entalpías libres de formación de productos y reaccionantes se puede calcular fácilmente la entalpía libre de la reacción por aplicación de:  $\Delta G^\circ = \Sigma \Delta G^\circ_P - \Sigma \Delta G^\circ_R$ .

La ecuación de la reacción de combustión es:



con ello

$$\Delta G^\circ = (3 \text{ mol}) \cdot (-394,4 \text{ kJ/mol}) + (4 \text{ mol}) \cdot (-237,2 \text{ kJ/mol}) - (1 \text{ mol}) \cdot (-23,5 \text{ kJ/mol}) = -2.109 \text{ kJ}$$

RESPUESTA:

El valor negativo y elevado para la entalpía libre indica claramente que existe una fuerte tendencia termodinámica de la reacción a producirse.

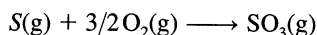
- 10.16.** Calcular la variación de entalpía libre, respecto a las condiciones estándar y 25 °C, que se produce en la formación a 650 °C de 1 mol de  $\text{SO}_3$  a partir de sus elementos, sabiendo que la entalpía del proceso es  $\Delta H = -17.350 \text{ J/mol}$  y que la capacidad calorífica de todas las especies que intervienen es  $30,6 \text{ J/mol}$ . Se supone que el azufre se encuentra en estado gaseoso.

### Resolución

*Base de cálculo:* 1 mol.

*Estrategia:* para calcular  $\Delta G$  se necesitan conocer  $\Delta H$  e  $\Delta S$ ; dado  $\Delta H$  y calculado  $\Delta S$  se puede obtener  $\Delta G$ .

La reacción de formación del trióxido de azufre se puede representar por:



sabemos que:  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$  así pues el cálculo de  $\Delta S$  será

$$\Delta S = \sum S_p - \sum S_R$$

con ello

$$\Delta S = \int_{298}^{923} 30,6 \frac{dT}{T} - \int_{298}^{923} 30,6 \frac{dT}{T} - \frac{3}{2} \int_{298}^{923} 30,6 \frac{dT}{T} = -\frac{3}{2} \cdot 30,6 \cdot \ln \frac{923}{298} = 51,9 \text{ J}$$

$$\text{luego: } \Delta G = -17.350 + 923 \cdot 51,89 = 30.550 \text{ J}$$

RESPUESTA:

$$\Delta G = 30.550 \text{ J}$$

- 10.17.** Suponiendo que la composición del aire es de 80 % de nitrógeno y 20 % de oxígeno, calcular la concentración de NO que se producirá por reacción entre  $O_2$  y  $N_2$  a la temperatura de 1.200 K y 1 atm de presión.

Datos para la reacción  $N_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2NO(g)$ :  $\Delta H^\circ = 181 \text{ kJ/mol}$ ;  $\Delta S^\circ = 25,5 \cdot 10^{-3} \text{ kJ/mol K}$

### Resolución

*Estrategia:* se trata de calcular la constante de equilibrio para la ecuación de reacción dada; con los datos obtenemos  $\Delta G$  y con este el valor de  $K$  a 1.299 K; una vez calculada  $K$  se obtienen los valores de las presiones parciales para cada gas y se deduce la concentración de NO buscada

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = -RT \ln K$$

$$181 \cdot 10^3 - 1.200 \cdot 25,5 = 8,31 \cdot 1.200 \ln K$$

de donde  $K = 2,8 \cdot 10^{-7}$ .

Llamando  $P$ ,  $P'$ ,  $P''$  a las presiones parciales de NO,  $N_2$  y  $O_2$ , respectivamente

$$K = \frac{P^2}{P'P''} = 2,8 \cdot 10^{-7}$$

como además:  $P' = 1 \cdot 0,8 = 0,8$ ;  $P'' = 1 \cdot 0,2 = 0,2$  resulta que  $P = 2,11 \cdot 10^{-4}$

aplicando la EGI:  $PV = nRT$  y  $P = [NO]RT$  de donde

$$[NO] = \frac{P}{RT} = \frac{2,11 \cdot 10^{-4}}{0,082 \cdot 1.200} = 2,14 \cdot 10^{-6}$$

RESPUESTA:

$$2,14 \cdot 10^{-6}$$

- 10.18.** A la reacción de formación del etileno,  $C_2H_4$ , a 298,2 K le corresponde un  $\Delta H^\circ$  de 52,28 kJ/mol y un  $\Delta S^\circ$  de -52,71 J/mol K. Calcular el valor de  $\Delta G^\circ$  y de  $K_p$ , si las presiones se miden en atmósferas.

### Resolución

*Estrategia:* usando los valores dados de  $\Delta H^\circ$  e  $\Delta S^\circ$  se deducen los de  $\Delta G^\circ$ , y de este último el de  $K$ .

La ecuación para la reacción de formación es:  $2C(s) + 2H_2(g) \rightarrow C_2H_4(g)$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = -52,28 - 298,2 \cdot (-52,71 \cdot 10^{-3}) = -36,56 \text{ kJ/mol}$$

Cálculo de  $K_p$

$$\begin{aligned} -\Delta G^\circ &= RT \ln K_p \\ \ln K_p &= \frac{-\Delta G^\circ}{RT} = + \frac{36,56 \cdot 10^3}{8,314 \cdot 298,2} = 14,75 \end{aligned}$$

de donde  $K = 2,55 \cdot 10^{-6}$

RESPUESTA:

$$-36,56 \text{ kJ/mol}; 2,55 \cdot 10^6$$

10.19.

La entalpía libre de formación del óxido de plata es  $-2.400 \text{ cal}$ . Calcular la presión de disociación del óxido de plata a  $25^\circ\text{C}$ .

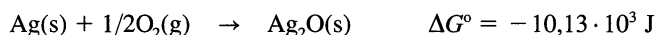
**Nota.** La presión de disociación de un compuesto sólido que produce en su disociación un sólido y un gas es la presión de equilibrio de dicho gas a una temperatura dada.

### Resolución

*Estrategia:* se trata de una reacción heterogénea y su constante está relacionada con la presión del gas existente por lo que conocido  $\Delta G^\circ$  es inmediato el cálculo de  $K$  y en consecuencia de la presión buscada.

Cambio de unidades:  $2.400 \text{ cal} = 10,13 \cdot 10^3 \text{ J}$

La ecuación de formación es:



siendo su constante  $K = 1/P(\text{O}_2)^{1/2}$  viniendo dada la presión en atmósferas.

Aplicamos la relación entre la entalpía libre y la constante de equilibrio

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K$$

y en este caso

$$-10,13 \cdot 10^3 = -8,31 \cdot 298 \cdot 2,303 \log \frac{1}{P(\text{O}_2)^{1/2}}$$

de donde  $P(\text{O}_2) = 2,75 \cdot 10^{-4} \text{ atm}$

RESPUESTA:

$$2,75 \cdot 10^{-4} \text{ atm}$$

10.20.

Para la reacción  $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{HI}(\text{g})$   $\Delta G^\circ = 2,60 \text{ kJ}$ . Calcular la constante  $K_p$  para dicha reacción a  $25^\circ\text{C}$ .

### Resolución

*Estrategia:* aplicamos la relación entre la entalpía libre normal y la constante de equilibrio

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p \quad \text{de donde} \quad \ln K_p = -\Delta G^\circ/RT$$

y en nuestro caso

$$\ln K_p = \frac{-2,60 \cdot 10^3 \text{ J/mol}}{(8,314 \text{ J/mol K}) 298 \text{ K}} = -1,05$$

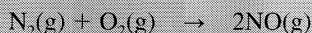
de donde  $K_p = 0,350$

RESPUESTA:

$$0,350$$

10.21.

Calcular  $K_p$  para la ecuación de reacción a  $25^\circ\text{C}$



sabiendo que  $\Delta G^\circ = 86,7 \text{ kJ/mol}$ . ¿Qué se puede concluir acerca de la estabilidad de las mezclas de gases nitrógeno y oxígeno en la atmósfera?

**Resolución**

*Estrategia:* aplicamos la relación entre la variación de entalpía libre normal y la constante de equilibrio

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p \quad \text{de donde} \quad \ln K_p = -\Delta G^\circ/RT$$

y en nuestro caso

$$\ln K_p = \frac{-2 \cdot 86,7 \cdot 10^3 \text{ J/mol}}{(8,314 \text{ J/mol K}) 298 \text{ K}} = -69,8$$

de donde  $K_p = 4,86 \cdot 10^{-31}$

RESPUESTA:

$4,86 \cdot 10^{-31}$ ; se puede concluir que dichos gases son muy estables y pueden permanecer sin reaccionar.

- 10.22.** La constante  $K_p$  para la reacción  $\text{H}_2(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{CO}(\text{g})$  es 4,40 a 200 K. Calcular: **a)**  $\Delta G^\circ$ ; **b)**  $\Delta G$  cuando las presiones parciales son  $P(\text{H}_2) = 0,25 \text{ atm}$ ,  $P(\text{CO}_2) = 0,78 \text{ atm}$ ;  $P(\text{H}_2\text{O}) = 0,66 \text{ atm}$  y  $P(\text{CO}) = 1,20 \text{ atm}$

**Resolución**

*Estrategia:* el cálculo de  $\Delta G^\circ$  es inmediato conociendo  $K$ ; el cálculo de  $\Delta G$  conociendo las dos magnitudes anteriores es asimismo inmediato.

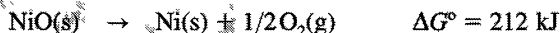
**a)**  $\Delta G^\circ = -RT \ln K_p = -(8,314 \text{ J/mol K}) \cdot (200 \text{ K}) \cdot \ln 4,40 = -2,46 \cdot 10^4 \text{ J}$

**b)**  $\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q_p = -2,46 \cdot 10^4 + 8,314 \cdot 200 \ln \frac{0,66 \cdot 1,20}{0,25 \cdot 0,78} =$   
 $= (-24,6 + 23,3) \cdot 10^3 \text{ J} = (-1,30 \cdot 10^3) \text{ J}$

RESPUESTA:

$(-1,30 \cdot 10^3) \text{ J}$

- 10.23.** Calcular la presión de oxígeno (en atmósferas) sobre una muestra de óxido de níquel (II),  $\text{NiO}$ , a  $25^\circ\text{C}$  conociendo que para la reacción

**Resolución**

*Estrategia:* de  $\Delta G^\circ$  deducimos  $K$  que está relacionada con la presión existente, en este caso  $K^2 = P(\text{O}_2)$

$$\ln K_p = -\frac{\Delta G^\circ}{RT} = \frac{212 \cdot 10^3 \text{ J/mol}}{(8,314 \text{ J/mol K}) \cdot 298,1 \text{ K}} = -85,5$$

de donde  $K_p = 7,38 \cdot 10^{-38}$  y  $K_p^2 = P(\text{O}_2) = 5,44 \cdot 10^{-75}$

RESPUESTA:

$5,44 \cdot 10^{-75} \text{ atm}$

- 10.24.** La variación de entalpía libre estándar de la reacción representada por
- $$2\text{NO}(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{NOCl}(\text{g})$$
- es  $-1.810 \text{ cal}$  a  $300^\circ\text{C}$ . Si dos moles de  $\text{NO}$  y 1 mol de  $\text{Cl}_2$  alcanzan el equilibrio a  $300^\circ\text{C}$  y presión total de 1 atm, ¿cuáles serán las presiones parciales de  $\text{NO}$ ,  $\text{Cl}_2$  y  $\text{NOCl}$ ?

**Resolución**

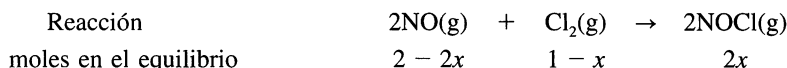
*Estrategia:* del valor de  $\Delta G^\circ$  deducimos el de  $K_p$ ; llamando  $x$  al tanto por uno en moles que reacciona ajustamos el equilibrio y deducimos las expresiones de las presiones parciales, que nos permitirán, dado que conocemos  $K_p$ , obtener de la ecuación correspondiente el valor de  $x$  y con él las presiones parciales pedidas.

Pasamos  $\Delta G^\circ$  a unidades SI  $\Delta G^\circ = (-1.810 \cdot 4,18) \text{ J} = -7.566 \text{ J}$

Calculamos  $K_p$

$$\ln K_p = -\frac{\Delta G^\circ}{RT} = \frac{7.566}{8,314 \cdot 573} = 1,588$$

de donde  $K_p = 4,894$



número total de moles:  $n_t = 3 - x$ .

Las expresiones de las presiones parciales son

$$P(\text{NO}) = \frac{2(1-x)}{3-x}; \quad P(\text{Cl}_2) = \frac{1-x}{3-x}; \quad P(\text{NOCl}) = \frac{2x}{3-x}$$

con lo que

$$K_p = \frac{(2x/3-x)^2}{[4(1-x)^2]/(3-x)^2(1-x)/(3-x)} = \frac{3x^2 - x^3}{1 - 3x + 3x^2 - x^3} = 4,894$$

que desarrollada queda

$$3,894x^3 - 11,68x^2 + 14,68x - 4,894 = 0$$

con la solución

$$x = 0,4978$$

con ella

$$P(\text{Cl}_2) = 0,201 \text{ atm}; \quad P(\text{NO}) = 0,402 \text{ atm}; \quad P(\text{NOCl}) = 0,398 \text{ atm}$$

RESPUESTA:

$$P(\text{Cl}_2) = 0,201; \quad P(\text{NO}) = 0,402; \quad P(\text{NOCl}) = 0,398 \text{ (todas en atm)}$$

- 10.25.** Para la ecuación de reacción  $1/2\text{N}_2(\text{g}) + 1/2\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{NO}(\text{g})$  la constante de equilibrio es  $1,11 \cdot 10^{-2}$  a  $1.800 \text{ K}$  y  $2,02 \cdot 10^{-2}$  a  $2.000 \text{ K}$ . Calcular **a)**  $\Delta G^\circ$  a  $2.000 \text{ K}$ , **b)**  $\Delta H^\circ$  para la ecuación de reacción.

**Resolución**

*Estrategia:* conociendo  $K$  deducimos  $\Delta G^\circ$ ; el valor de  $\Delta H^\circ$  se calcula planteando la ecuación de Van't Hoff a las dos temperaturas.

**a)**  $\Delta G^\circ$  a  $2.000 \text{ K}$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p = -(8,314 \text{ J/mol K}) \cdot (2.000 \text{ K}) \cdot \ln (2,02 \cdot 10^{-2}) = 64,89 \cdot 10^3 \text{ J}$$

**b)**  $\Delta H^\circ$  para la ecuación de reacción

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H^\circ}{R} \left( \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right)$$

$$\ln \frac{2,02 \cdot 10^{-2}}{1,11 \cdot 10^{-2}} = \frac{\Delta H}{8.314} \frac{(2.000 - 1.800)}{2.000 \cdot 1.800} = 8,98 \cdot 10^4 \text{ J}$$

RESPUESTA:

**a)**  $64,89 \cdot 10^3 \text{ J}$       **b)**  $89,8 \cdot 10^3 \text{ J}$



**10.26.** Para la reacción  $\text{SO}_2(\text{g}) + 1/2 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{SO}_3(\text{g})$  calcular  $\Delta G^\circ$  e  $\Delta H^\circ$ . Calcular asimismo la constante de equilibrio a 298 K y 600 K.

Datos:  $\Delta H_f^\circ(\text{SO}_2) = -296,9 \text{ kJ/mol}$ ;  $\Delta H_f^\circ(\text{SO}_3) = -395,2 \text{ kJ/mol}$ ;  $\Delta G_f^\circ(\text{SO}_2) = -300,4 \text{ kJ/mol}$ ;  $\Delta G_f^\circ(\text{SO}_3) = -370,4 \text{ kJ/mol}$

### Resolución

*Estrategia:* la entalpía de la reacción es la diferencia de entalpías de formación de reaccionantes y productos; lo mismo se puede decir para la entalpía libre de formación.

$$\begin{array}{rcccl} \text{a)} & \text{SO}_2(\text{g}) & + & 1/2 \text{O}_2(\text{g}) & \rightarrow & \text{SO}_3(\text{g}) \\ & -296,9 & & 0 & & -395,2 \\ & \Delta H^\circ = [-395,2 - (-296,9)] \text{ kJ} & = & -98,3 \text{ kJ} \end{array}$$

$$\begin{array}{rcccl} & \text{SO}_2(\text{g}) & + & 1/2 \text{O}_2(\text{g}) & \rightarrow & \text{SO}_3(\text{g}) \\ & -300,4 & & 0 & & -370,4 \\ & \Delta G^\circ = [-370,4 - (-300,4)] \text{ kJ} & = & -70,0 \text{ kJ} \end{array}$$

$$\text{b)} \quad \Delta G^\circ = -RT \ln K \quad -70,0 = 8,31 \cdot 10^{-3} \cdot 298 \ln K$$

con lo que  $\ln K = 28,2$  y  $K = 1,77 \cdot 10^{12}$

c) Se aplica la ecuación de Van't Hoff

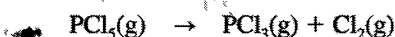
$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H}{R} \left\{ \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right\} = \frac{-98,3}{8,314 \cdot 10^{-3}} \left\{ \frac{600 - 298}{600 \cdot 298,1} \right\} = 20,0$$

$$\ln K = 28,2 - 20,0 = 8,2 \quad \text{de donde} \quad K = 3,64 \cdot 10^3$$

RESPUESTA:

$$\Delta G^\circ = -70,0 \text{ kJ}; \Delta H^\circ = -98,3 \text{ kJ}; K(298 \text{ K}) = 1,77 \cdot 10^{12}; K(600 \text{ K}) = 3,64 \cdot 10^3$$

**10.27.** Dada la ecuación



Calcular: a)  $\Delta H^\circ$  y  $\Delta G^\circ$  a 298 K; b) el valor de  $K_p$  a 600 K; c) el grado de disociación a 600 K y 1 atm y a 5 atm.

Datos:  $\Delta H_f^\circ[\text{PCl}_5(\text{g})] = -398,94 \text{ kJ/mol}$ ,  $\Delta H_f^\circ[\text{PCl}_3(\text{g})] = -306,35 \text{ kJ/mol}$ ;  $\Delta G_f^\circ[\text{PCl}_5(\text{g})] = -324,64 \text{ kJ/mol}$  y  $\Delta G_f^\circ[\text{PCl}_3(\text{g})] = -286,27 \text{ kJ/mol}$

### Resolución

a) *Estrategia:* aplicación directa de las relaciones

$$\Delta H^\circ = \Delta H_p^\circ - \Delta H_R^\circ = [-306,35 - (-398,94)] \text{ kJ/mol} = 92,59 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta G^\circ = \Delta G_p^\circ - \Delta G_R^\circ = [-286,27 - (-324,64)] \text{ kJ/mol} = 38,37 \text{ kJ/mol}$$

b) *Estrategia:* aplicación de la relación entre  $\Delta G^\circ$  y  $K_p$

$$\log K_p = -\frac{\Delta G^\circ}{2,303RT} = -\frac{38,37 \cdot 10^3}{2,303 \cdot 8,31 \cdot 298} = -6,727$$

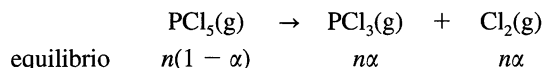
de donde  $K_p = 1,875 \cdot 10^{-7}$

c) El grado de disociación a 600 K y 1 atm y a 5 atm.

*Estrategia:* aplicando la ecuación de Van't Hoff obtenemos la  $K_p$  a 600 K y de acuerdo con la ecuación de disociación, siendo  $\alpha$  y  $\alpha'$  el grado de disociación, deducimos la relación entre  $K_p$ ,  $\alpha$ ,  $\alpha'$  y  $P$ .

$$\log K_2/K_1 = \frac{\Delta H^\circ}{2,303R} \left( \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right) = \frac{92,59 \cdot 10^3}{19,14} \frac{302}{1,788 \cdot 10^5} = 8,17$$

de donde  $K_2 = 27,73$



$$K_2 = \frac{P\alpha^2}{1 - \alpha^2}$$

para  $P = 1 \text{ atm}$   $27,73 = \frac{1\alpha^2}{1 - \alpha^2}$  de donde  $\alpha = 0,982$

para  $P = 5 \text{ atm}$   $27,73 = \frac{5\alpha'^2}{1 - \alpha'^2}$  que conduce a  $\alpha' = 0,920$

RESPUESTA:

a) $\Delta H^\circ = 92,59 \text{ kJ/mol}$ ; $\Delta G^\circ = 38,37 \text{ kJ/mol}$	b) $K_p = 1,875 \cdot 10^{-7}$
c) $\alpha = 0,982$ ; $\alpha' = 0,920$	

- 10.28.** La entalpía de disociación del carbonato de calcio es 177,9 kJ. La presión de disociación del carbonato de calcio es 170 mmHg a 800 °C. Suponiendo que la entalpía de disociación permanezca constante, calcular la presión de disociación de dicho compuesto a 900 °C.

### Resolución

*Estrategia:* en el equilibrio heterogéneo considerado, la constante de equilibrio está relacionada con la presión del producto de reacción gaseoso; así que aplicando la ecuación de Van't Hoff a las dos temperaturas calculamos la nueva presión de disociación a la temperatura dada.

La ecuación de reacción es:



siendo  $K = P(\text{CO}_2)$ .

La ecuación de Van't Hoff entre dos temperaturas es:

$$\log K_2/170 = \frac{177,9 \cdot 10^3}{2,303 \cdot 8,314} \cdot \frac{(1.173 - 1.073)}{1.173 \cdot 1.073} = 0,738$$

de donde  $K_2 = 930 \text{ mmHg}$

RESPUESTA:

930 mmHg

- 10.29.** Calcular los valores de  $\Delta H^\circ$  e  $\Delta G^\circ$  para la ecuación de reacción



Calcular también la temperatura a la que la presión de equilibrio del  $\text{CO}_2$  alcanza 1 atm (temperatura de descomposición del carbonato).

Datos:  $\Delta H_f^\circ(\text{CO}_2) = -94,05$ ;  $\Delta H_f^\circ(\text{CaO}) = -151,9$ ;  $\Delta H_f^\circ(\text{CaCO}_3) = -288,45$  e  
 $\Delta G_f^\circ(\text{CO}_2) = -94,26$ ;  $\Delta G_f^\circ(\text{CaO}) = -144,4$ ;  $\Delta G_f^\circ(\text{CaCO}_3) = -269,78$ , expresadas todas en kJ/mol

**Resolución**

*Estrategia:* de las entalpías y entalpías libres de formación se deducen  $\Delta H^\circ$  y  $\Delta G^\circ$ , y de esta última el valor de  $K_p$  a 298 K que es la presión del  $\text{CO}_2$  correspondiente; utilizando la ecuación de Van't Hoff se deduce finalmente la temperatura a la que la presión del  $\text{CO}_2$  (nueva  $K_p$ ) tiene el valor de 1 atm.

Entalpía y entalpía libre de la ecuación de reacción:

$$\Delta H^\circ = [-393,5 - 635,55 - (-1.206,9)] \text{ kJ/mol} = +177,9 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta G^\circ = [-394,4 - 604,17 - (-1.128,8)] \text{ kJ/mol} = +130,2 \text{ kJ/mol}$$

Cálculo de la constante de equilibrio a 298 K

$$\ln (K_p)^p = \frac{-\Delta G^\circ}{RT} = \frac{-130,2 \cdot 10^3 \text{ J/mol}}{(8,314 \text{ J/mol K}) \cdot (298 \text{ K})} = -52,55$$

Aplicando la ecuación de Van't Hoff teniendo en cuenta que  $K_p = P(\text{CO}_2)$

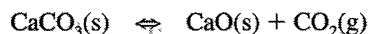
$$\ln \frac{(K_p)^T}{(K_p)^0} = \frac{\Delta H^\circ}{R} \frac{(T - 298)}{298T} \quad \text{y} \quad \ln (K_p)^T - \ln (K_p)^0 = \frac{177,9 \cdot 10^3}{8,314 \cdot 298} \left(1 - \frac{298}{T}\right)$$

y como  $\ln (K_p)^T = \ln 1 = 0$ ;  $\ln (K_p)^0 = -52,55$ , deducimos que  $T = 1.113 \text{ K}$

RESPUESTA:

$$\Delta H^\circ = +177,9 \text{ kJ/mol}; \Delta G^\circ = +130,2 \text{ kJ/mol}; 1.113 \text{ K}$$

**10.30.** La cal viva se prepara a partir de la calcita de acuerdo con la ecuación



Se llevaron a cabo experimentos entre 850 y 950 °C de los que se obtuvieron una serie de valores para  $K_p$  de los que se dedujo la ecuación empírica siguiente

$$\log K_p = 7,282 - \frac{8.500}{T}$$

donde  $T$  es la temperatura absoluta. Si la reacción se lleva a cabo a la presión atmosférica normal, ¿qué temperatura se podría deducir para la descomposición de la calcita?

**Resolución**

*Estrategia:* la constante de equilibrio de la ecuación de reacción es  $K_p = P(\text{CO}_2)$ , así pues cuando la presión sea la normal 1 atm,  $K_p = 1$  y  $\log K_p = 0$

$$0 = 7,282 - \frac{8.500}{T}$$

de donde  $T = 1.167 \text{ K}$

RESPUESTA:

$$1.167 \text{ K}$$

**10.31.** La pila  $\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}(1,00\text{M})//\text{Cu}^{2+}(1,00\text{M})/\text{Cu}$  tiene una fem de 1,1 V. Calcular la variación de entalpía libre para la reacción correspondiente y la constante de equilibrio de la misma.  
 Datos:  $F(\text{Faraday}) = 96.500\text{C}$

**Resolución**

*Estrategia:* se aplican las ecuaciones de relación correspondientes

$$\Delta G^\circ = -nF\Delta\epsilon^\circ = -2(96.500\text{C})(1,1\text{ V}) = -193.000\text{ J}$$

Cálculo de  $K$ :

$$\ln K = \frac{\Delta G^\circ}{RT} = \frac{(+193.000)}{8,314 \cdot 298} = 77,9$$

con lo que  $K = 6,78 \cdot 10^{33}$

RESPUESTA:

$$\Delta G^\circ = -193.000\text{ J}; K = 6,78 \cdot 10^{33}$$

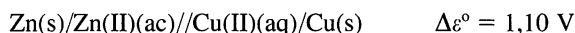
- 10.32.** ¿Durante cuánto tiempo podría una pila de Zn/Cu mantener encendida una lámpara de 100 W, suponiendo que el voltaje efectivo de la pila sea el 90 % del valor de su fem estándar y que 1 mol de reactivos se transforma en productos?

Datos:  $\Delta\epsilon^\circ = 1,10\text{ V}$

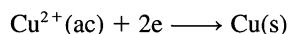
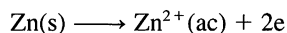
**Resolución**

*Estrategia:* es preciso calcular la energía que es capaz de producir la pila y a la vista de la potencia necesaria deducir el tiempo de encendido.

El esquema de la pila es



y las dos semirreacciones



en ellas se puede observar que existe una transferencia de 2 electrones por cada mol, es decir  $n = 2$

$$\Delta G^\circ = -nF\Delta\epsilon^\circ$$

de modo que

$$\Delta\epsilon^\circ(\text{real}) = 0,9 \cdot 1,10 = 1,00\text{ V}$$

con ello

$$\Delta G^\circ = (-2 \cdot 96.500 \cdot 1)\text{ J} = -193.000\text{ J}$$

y teniendo en cuenta que 1 culombio = 1 amperio segundo

$$\Delta G^\circ = -193.000\text{ W s}$$

y la pila podrá mantener encendida la lámpara de 100 W durante

$$t = \frac{193.000\text{ W s}}{100\text{ W}} = 1.930\text{ s} = 32,2\text{ s}$$

RESPUESTA:

$$32,2\text{ s}$$

# PROBLEMAS PROPUESTOS

## ENTROPÍA

- 10.1.** Un mol de un gas perfecto biatómico ocupa el volumen de 1,00 litros y pasa de la temperatura 273 K a 373 K con lo que su entropía se incrementa en 5 cal/K. ¿Cuál es el nuevo volumen que ocupa dicho gas?

RESPUESTA: **5,68 litros**

- 10.2.** Se mezclan 10 g de agua a 42,5 °C con 5 g de hielo a -10 °C. ¿Cuál es la variación de entropía que experimenta el sistema?

RESPUESTA: **0,117 cal/K**

- 10.3.** Dos moles de un gas ideal se expanden isotérmicamente hasta triplicar su volumen inicial. Calcular la variación de entropía que tiene lugar.

RESPUESTA: **18,27 J/K**

- 10.4.** Ocho moles de un gas ideal monoatómico a la temperatura de 298 K aumentan su entropía en 80,00 J/K, al tiempo que su presión se triplica. ¿Cuál será su temperatura final?

Datos:  $C_p = (5/2)R$ ;  $R = 8,314 \text{ J/mol K}$

RESPUESTA: **745 K**

- 10.5.** Para fundir cloruro de sodio se necesitan 30,33 kJ/mol. Si en dicho proceso la entropía aumenta en 28,16 J/mol K. Calcular la temperatura de fusión de dicha sal.

RESPUESTA: **1.077 K**

- 10.6.** Calcular la variación de entropía cuando 2 moles de gas ideal aumentan su temperatura desde 150 hasta 350 K: **a)** a volumen constante; **b)** a presión constante.

RESPUESTA: **a) 21,13 J/K**  
**b) 35,21 J/K**

- 10.7.** 2,5 moles de un gas perfecto biatómico triplican su volumen mientras su temperatura kelvin se reduce a la mitad. Calcular el incremento de su entropía.

Datos:  $C_v = (5/2)R$

RESPUESTA: **13,2 J/K**

- 10.8.** Calcular la variación de entropía que tiene lugar cuando 1 mol de hielo a 0 °C pasa a vapor de agua a 100 °C, sabiendo que:  $C_p(\text{agua líquida}) = 75,37 \text{ J/mol K}$ ;  $\Delta H_f(\text{hielo}) = 6.008 \text{ J/mol}$ ;  $\Delta H_v(\text{agua a } 100^\circ\text{C}) = 40.656 \text{ J/mol}$ .

RESPUESTA: **154,49 J/K**

- 10.9.** Calcular la variación de entropía que se produce cuando 1 mol de hidrógeno se calienta a presión constante desde 440 hasta 600 K, sabiendo que para dicho gas la  $C_p = 6,95 - 0,200 \cdot 10^{-3}T + 4,81 \cdot 10^{-7}T^2$ .

RESPUESTA: **11,8 J/K**

- 10.10.** Calcular la variación de entropía que se produce cuando dos moles de un gas ideal sufren una transformación: **a)** isotérmica y reversible desde 20 a 40 litros/mol; **b)** isotérmica e irreversible contra una presión de oposición cero desde 20 a 40 litros/mol.

RESPUESTA: **a)** 11,52 J/K  
**b)** 11,52 J/K

- 10.11.** Calcular  $\Delta S^\circ$  a 25 °C para la siguiente ecuación de reacción:



contando con los datos de entropías absolutas estándar a dicha temperatura:  $S^\circ[\text{CO}(\text{g})] = 197,6$ ;  $S^\circ[\text{CO}_2(\text{g})] = 213,6$ ;  $S^\circ[\text{C}(\text{grafito})] = 5,74$

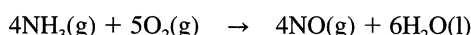
RESPUESTA: **139,9 J/K**

## ENTALPÍA LIBRE

- 10.12.** Calcular la variación de entalpía libre que sufren al expansionarse 10 moles de un gas ideal desde 1,5 atm hasta 3,0 atm a la temperatura de 300 K.

RESPUESTA: **17.285 J**

- 10.13.** Determinar si a 298 K y 1 atm, la reacción representada por:



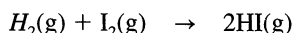
es o no espontánea.

Datos: los valores de las entalpías libres estándar de formación a 298 K (en kJ/mol) son:

$$\Delta G_f^\circ[\text{NH}_3(\text{g})] = -16,7; \quad \Delta G_f^\circ[\text{NO}(\text{g})] = +86,7; \quad \Delta G_f^\circ[\text{H}_2\text{O}(\text{l})] = -237,2.$$

RESPUESTA: **Se produce una disminución de -1.009 kJ/mol en  $\Delta G^\circ$ , luego la reacción es espontánea.**

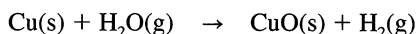
- 10.14.** A 763,2 K,  $\Delta G^\circ$  para la reacción representada por:



es -24,22 kJ. Calcular  $K_p$ , expresada en atmósferas, para la ecuación anterior a dicha temperatura.

RESPUESTA: **45,5**

- 10.15.** Calcular la variación de entalpía libre estándar a 1.000 K para la ecuación de reacción:

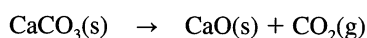


en base a los datos que siguen.

Datos:  $\Delta H_f^\circ$ , en kJ;  $\text{CuO}(\text{s}) -155,2$ ;  $\text{H}_2\text{O}(\text{g}) -241,8$ .  $S^\circ$ , en J/K,  $\text{H}_2(\text{g}) 130,6$ ;  $\text{CuO}(\text{s}) 43,5$ ;  $\text{Cu}(\text{s}) 33,3$ ;  $\text{H}_2\text{O}(\text{g}) 188,7$

RESPUESTA: **134,5 kJ**

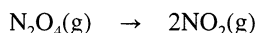
- 10.16.** A qué temperatura comienza a ser espontánea la reacción representada por:



sabiendo que  $\Delta H^\circ = 178,0$  kJ y  $\Delta S^\circ = 160,4$  J/K

RESPUESTA: **1.110 K**

**10.17.** La reacción representada por la ecuación:



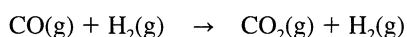
tiene a 25 °C una  $K_p = 0,141$ , y a 35 °C una  $K_p = 0,316$ . Calcular: **a)**  $\Delta H^\circ$ ; **b)** la temperatura a la que el  $\text{N}_2\text{O}_4$  está disociado un 20 %, a una presión total de 6,00 atmósferas.

RESPUESTA: **a)** 61,6 kJ  
**b)** 314 K

**10.18.** La fem de la pila  $\text{Zn}/\text{ZnCl}_2(0,05M)//\text{AgCl(s)}/\text{Ag}$  tiene el valor de +1,015 V, siendo el electrodo de la izquierda el ánodo; dicha pila presenta un coeficiente de temperatura para la fem de -0,000492 V/K. Calcular:  $\Delta G$ ;  $\Delta H$  y  $\Delta S$

RESPUESTA:  $\Delta G = -195,9 \text{ kJ}$ ;  $\Delta H = -2,42 \cdot 10^2 \text{ kJ}$ ;  $\Delta S = -94,96 \text{ J/K}$

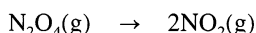
**10.19.** Si para la ecuación de reacción:



$\Delta H^\circ = -41,2 \text{ kJ}$  y  $\Delta S^\circ = -42,0 \text{ J/K}$ . Calcular **a)**  $\Delta G^\circ$  y la constante de equilibrio a 298 K y a 573 K; **b)** la temperatura a que la reacción «como está escrita» comenzará a producirse de forma espontánea.

RESPUESTA: **a)**  $\Delta G^\circ(298 \text{ K}) = -2,87 \cdot 10^4 \text{ J}$ ;  $K(298 \text{ K}) = 1,1 \cdot 10^5$   
 $\Delta G^\circ(573 \text{ K}) = -1,71 \cdot 10^4 \text{ J}$ ;  $K(573 \text{ K}) = 36$   
**b)** 981 K

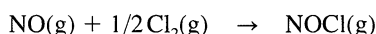
**10.20.** Calcular la  $K_p$  a 25 °C para la ecuación de reacción:



con los siguientes datos:  $S^\circ[\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})] = 304,3$ ;  $S^\circ[\text{NO}_2(\text{g})] = 240,5$ , en J/mol K;  $\Delta H^\circ[\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})] = 9,67$ ;  $\Delta H^\circ[\text{NO}_2(\text{g})] = 33,85$ , en kJ/mol

RESPUESTA: 0,114

**10.21.** Dada la ecuación de reacción:

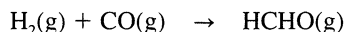


Calcular: **a)**  $\Delta G^\circ$ ; **b)**  $K_p$  a 298 K

Datos:  $\Delta H_f^\circ[\text{NOCl}(\text{g})] = 66,36 \text{ kJ/mol}$ ;  $\Delta H_f^\circ[\text{NO}(\text{g})] = 86,69 \text{ kJ/mol}$

RESPUESTA: **a)** -20,33 kJ  
**b)**  $3,6 \cdot 10^3$

**10.22.** Se mezclan cantidades equimoleculares de hidrógeno y monóxido de carbono para producir formaldehído de acuerdo con la ecuación



Calcular, a 25 °C y 1 atm de presión, la fracción molar de formaldehído que se obtiene.

RESPUESTA:  $4,24 \cdot 10^{-6}$

**10.23.** El bromo líquido hierve a 58,2 °C. Calcular la variación de entalpía libre estándar a 25 °C del bromo gaseoso, sabiendo que a 9,3 °C la presión de vapor es 100 mmHg.

RESPUESTA: 3.321 J/mol



# TERMODINÁMICA DE LOS SISTEMAS IDEALES

## CAPÍTULO

# 11

### 11.1. EQUILIBRIO DE FASES. ECUACIÓN DE CLAPEYRON

Si consideramos dos fases de una misma especie química en equilibrio, la termodinámica establece que la entalpía libre de cada fase es la misma, es decir que

$$G_A = G_B$$

y para un cambio elemental

$$dG_A = dG_B$$

Teniendo en cuenta el primer principio:  $dQ - dW = dU$  para el caso en que:

- a) sólo exista trabajo de expansión  $dW = p dV$
- b) la transformación sea reversible  $dQ = T dS$

se verifica que

$$dU + P dV - T dS = 0 \quad (1)$$

Por otra parte la entalpía libre es

$$G = H - TS = U + PV - TS$$

y para una variación elemental

$$dG = dU + p dV + V dP - T dS - S dT$$

que teniendo en cuenta (1) nos queda

$$dG = V dP - S dT \quad (2)$$

aplicando dicha relación (2) a cada una de las fases A y B, obtenemos

$$dG_A = V_A dP - S_A dT$$

$$dG_B = V_B dP - S_B dT$$

y como  $dG_A = dG_B$

$$V_A dP - S_A dT = V_B dP - S_B dT$$



y agrupando términos

$$(V_A - V_B) dP = (S_A - S_B) dT$$

y de ella

$$\frac{dP}{dT} = \frac{(S_A - S_B)}{(V_A - V_B)} = \frac{\Delta S}{\Delta V}$$

y al tratarse de un cambio de fase

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T}$$

con lo que la anterior expresión queda

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta V} \quad (3)$$

que es la *ecuación de Clapeyron* aplicable al equilibrio entre dos fases cualesquiera, siendo  $\Delta H$  el calor latente del cambio de fase e  $\Delta V$  la diferencia entre los volúmenes ocupados por una masa dada de la especie que se considera en sus dos fases.

La ecuación (3) da la variación de la presión de equilibrio con la temperatura para dos fases de una especie química cualquiera. Si la invertimos obtenemos la expresión

$$\frac{dT}{dP} = \frac{T\Delta V}{\Delta H} \quad (4)$$

que nos da la variación de la temperatura de cambio de fase con la presión total para dichas fases.

## EQUILIBRIO SÓLIDO-LÍQUIDO

Si aplicamos (4) a las fases sólida y líquida de una especie química tendríamos

$$\frac{dT}{dP} = \frac{T(V_l - V_s)}{\Delta H_f} \quad (5)$$

que nos da la variación del punto de fusión con la presión total. Siendo  $V_l$  y  $V_s$  los volúmenes de las fases líquida y sólida respectivamente y  $\Delta H_f$  la entalpía de fusión. Si  $V_l > V_s$  la temperatura de fusión aumenta al aumentar la presión, si por el contrario  $V_l < V_s$  ocurre lo contrario, es decir, que la temperatura de fusión disminuye al aumentar la presión.

## EQUILIBRIO LÍQUIDO-VAPOR

La ecuación de Clapeyron (4) toma la forma

$$\frac{dT}{dP} = \frac{T(V_v - V_l)}{\Delta H_v} \quad (6)$$

y nos da la variación del punto de ebullición de un líquido con la presión total. Siendo  $V_v$  y  $V_l$  los volúmenes de las fases vapor y líquida respectivamente y  $\Delta H_v$  la entalpía de vaporización. Como generalmente  $V_v \gg V_l$ ,  $(V_v - V_l) \cong V_v$ , si además suponemos para el gas comportamiento ideal se verifica, para un mol de sustancia

$$V_v = \frac{RT}{P}$$

la expresión anterior se puede simplificar y queda en la forma

$$\frac{dT}{dP} = \frac{RT^2}{P\Delta H_v} \quad (7)$$

o

$$\frac{dP}{dT} = \frac{P\Delta H_v}{RT^2} \quad (8)$$

y agrupando términos

$$\frac{dP}{P} = \frac{\Delta H_v}{R} \frac{dT}{T^2} \quad \text{o} \quad \frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta H_v}{RT^2} \quad (9)$$

e integrando entre dos temperaturas y dos presiones

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta H_v}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (10)$$

las expresiones (9) y (10) constituyen formas de la *ecuación de Clausius-Clapeyron* que nos permiten calcular la variación de la presión de vapor de una especie química en función de la temperatura.

Integrando (9) suponiendo  $\Delta H_v$  constante se obtiene la ecuación en la forma

$$\ln P = -\frac{\Delta H_v}{RT} + C \quad (11)$$

siendo  $C$  una constante. Esta última forma nos permite calcular  $\Delta H_v$  si representamos  $\ln P$  frente a  $1/T$  ya que  $\Delta H_v/R$  es el valor de la pendiente de la recta correspondiente.

## EQUILIBRIO ENTRE DOS FORMAS CRISTALINAS

En el caso de que una especie química pueda presentarse en más de una forma cristalina, la ecuación de Clapeyron toma la forma

$$\frac{dT}{dP} = \frac{T(V_\alpha - V_\beta)}{\Delta H_t} \quad (12)$$

siendo  $V_\alpha$  y  $V_\beta$  los volúmenes molares de las dos formas  $\alpha$  y  $\beta$  en equilibrio y  $\Delta H_t$  el calor molar de transición.

## REGLA DE TROUTON

Se trata de una regla empírica y establece que el cociente entre el calor molar de vaporización y la temperatura de ebullición normal, expresada en Kelvin ( $T_e$ ), de muchos líquidos, es aproximadamente constante e igual a 87,9 J/mol K, o sea:

$$\frac{\Delta H_v}{T_e} \cong 87,9 \text{ J/mol K}$$

## 11.2 PROPIEDADES DE LAS DISOLUCIONES IDEALES

La ley de Raoult se puede expresar en la forma:  $\Delta P/P^0 = \chi_2$ , siendo  $\chi_2$  la fracción molar de soluto. Asimismo en función de la fracción molar del disolvente:  $P = P^0\chi_1$ .

### ELEVACIÓN DEL PUNTO DE EBULLICIÓN DE UN DISOLVENTE

La ecuación (8) se puede aplicar para calcular la elevación del punto de ebullición de un disolvente.

$$\frac{dP}{P} = \frac{\Delta H_v}{R} \frac{dT}{T^2} \quad (13)$$

Si suponemos que nos encontramos en dicho punto de ebullición,  $T_e$ , y que la presión sufre un pequeño cambio,  $\Delta P$ , la temperatura de ebullición experimentará asimismo un pequeño aumento,  $\Delta T$ . La relación entre estas variaciones se puede deducir integrando la anterior ecuación para un pequeño intervalo de forma que podamos suponer que tanto  $P$  como  $T$  permanecen constantes. En estas condiciones la ecuación se escribiría en la forma

$$\frac{\Delta P}{P^0} = \frac{\Delta H_v}{RT_e^2} \Delta T_e \quad (14)$$

siendo

$$\Delta P = P^0 - P; \Delta T_e = T - T_e \text{ y } T_e^2 \cong TT_e$$

sustituyendo el primer miembro por la expresión de la ley de Raoult

$$\chi_2 = \frac{\Delta H_v}{RT_e^2} \Delta T_e \quad (15)$$

y en consecuencia

$$\Delta T_e = \frac{RT_e^2}{\Delta H_v} \chi_2 \quad (16)$$

expresión, la (16) que sólo se aplica a disoluciones diluidas ( $\chi_2 < 0,2$ ).

En términos de molalidad,  $m$ , y con la simplificación de que  $\chi_2 \cong n_2/n_1$ , es decir, despreciando  $n_2$  frente a  $n_1$  en el denominador de la anterior relación, la expresión (16) queda de la forma

$$\Delta T_e = \frac{RT_e^2 M}{\Delta H \cdot 1.000} m = K m \quad (17)$$

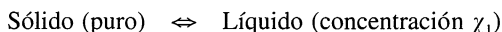
siendo  $M$  el peso molecular del disolvente.

Viniendo definida  $K$  por

$$K = \frac{RT_e^2 M}{\Delta H \cdot 1.000} \quad (18)$$

## DESCENSO DEL PUNTO DE CONGELACIÓN DE UN DISOLVENTE (DESCENSO CRIOSCÓPICO)

El camino más sencillo es considerar el siguiente equilibrio



cuya constante sería

$$K = \chi_1$$

así que por aplicación de la ecuación de Van't Hoff e integrando se llega a

$$\Delta T_f = \frac{RT_f^2}{\Delta H_f} \chi_2 \quad (19)$$

siendo  $T_f$  la temperatura de fusión del disolvente;  $\Delta T_f = T_f - T$  el descenso crioscópico;  $T_f^2 = TT_f$  y  $\Delta H_f$  la entalpía de fusión. La expresión anterior, al igual que la (16) sólo es aplicable a disoluciones diluidas ( $\chi_2 < 0,2$ ).

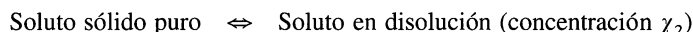
Análogamente se puede obtener una expresión en función de la molalidad,  $m$ ,

$$\Delta T_f = \frac{RT_f^2 M}{\Delta H_f \cdot 1.000} m = K m \quad (20)$$

y siendo  $K_c$  la constante de descenso del punto de congelación (constante crioscópica).

## SOLUBILIDAD DE SÓLIDOS

La variación de la solubilidad de un sólido con la temperatura está relacionada con el descenso del punto de congelación, y se puede establecer en base al equilibrio



cuya constante es

$$K = \chi_2$$

Aplicando la ecuación de Van't Hoff

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

siendo  $\Delta H = \Delta H_f$  la entalpía de fusión, en el caso de disoluciones ideales.

En nuestro caso

$$\frac{d \ln \chi_2}{dT} = \frac{\Delta H_f}{RT^2}$$

e integrando se obtiene

$$\ln \chi_2 = -\frac{\Delta H_f}{RT} + C \quad (21)$$

siendo  $C$  una constante.

La expresión anterior nos da la solubilidad de un soluto (expresada en fracción molar) en un disolvente en función de la temperatura.

En el caso de una disolución que se comporte idealmente en todo el intervalo de concentraciones la expresión queda

$$\ln \chi_2 = \frac{\Delta H_f}{R} \left( \frac{T - T_f}{TT_f} \right) \quad (22)$$

siendo  $T_f$  la temperatura de fusión y  $\Delta H_f$  el calor de fusión del soluto sólido.

*Solubilidades de un sólido a dos temperaturas.* Si suponemos que la solubilidad de un sólido es proporcional a su presión de vapor, podemos aplicar la ecuación de Clausius-Clapeyron (20) para relacionar las solubilidades con las temperaturas en la forma

$$\ln \frac{S_2}{S_1} = \frac{\Delta H_s}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (23)$$

donde  $S_1$  y  $S_2$  son las solubilidades a las temperaturas  $T_1$  y  $T_2$  y  $\Delta H_s$  el calor de disolución molar.

# PROBLEMAS RESUELTOS

## EQUILIBRIO DE FASES

- 11.1.** Calcular la variación del punto de fusión del hielo a una presión de 100 atm sabiendo que la variación de volumen que tiene lugar en la fusión es  $\Delta V = -1,63 \cdot 10^{-3}$  l/mol, y la entalpía de fusión 1.440 cal/mol.

### Resolución

*Estrategia:* aplicación directa de la ecuación de Clapeyron (3) integrada.

La ecuación es

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta V}$$

de ella se deduce

$$dT = \frac{T\Delta V}{\Delta H} dP$$

que integrada suponiendo que  $\Delta V$  e  $\Delta H$  son independientes de  $P$  nos da

$$\Delta T = \frac{T\Delta V}{\Delta H} \Delta P$$

y sustituyendo valores

$$\Delta T = \frac{(273 \text{ K}) \cdot (-1,63 \cdot 10^{-3} \text{ l/mol}) \cdot (100 \text{ atm}) \cdot (24,4 \text{ cal/atm})}{(1.440 \text{ cal/mol})} = -0,75 \text{ K}$$

RESPUESTA:

Fundirá a 272,35 K

- 11.2.** El volumen específico del agua líquida es 1,0001 cc/g y el del hielo 1,0907 cc/g. Calcular la variación que se produce en el punto de congelación del agua al aumentar la presión en 0,75 atm.

Datos: calor de vaporización del agua  $\Delta H_v = 333,9 \text{ J/g}$ ;  $1 \text{ atm} \cdot \text{l} = 101,32 \text{ J}$

### Resolución

*Estrategia:* calculamos la velocidad de cambio de la temperatura de congelación con la presión aplicando (5), y con posterioridad obtenemos el incremento de temperatura

$$\frac{dT}{dP} = \frac{T(V_l - V_s)}{\Delta H_c}$$

sustituyendo los datos:

$$\frac{dT}{dP} = \frac{273,16 \text{ K}(1,0001 - 1,0907) \cdot 10^{-3}}{(333,9 \text{ J/g})/(101,32 \text{ J/atm l})} = -7,51 \cdot 10^{-3} \text{ K/atm}$$

variación del punto de congelación:  $\Delta T = (7,51 \cdot 10^{-3} \text{ K/atm}) \cdot 0,75 \text{ atm} = 5,63 \cdot 10^{-3} \text{ K}$ .

RESPUESTA:

La variación es de  $-5,63 \cdot 10^{-3} \text{ K}$

- 11.3.** El punto de transición del azufre rómbico ( $S_\alpha$ ) al azufre monoclinico ( $S_\beta$ ) es  $95,5^\circ\text{C}$  a 1 atm de presión. A esta temperatura las densidades de ambas formas de azufre son 2,03 y 1,98 g/ml, respectivamente. El calor absorbido en el cambio es  $439,3 \text{ J/mol}$ . ¿Cuál es la temperatura de transición a la presión de 10 atmósferas?

### Resolución

*Estrategia:* calculamos la velocidad de cambio de la temperatura de transición con la presión por aplicación de (12), y con posterioridad obtenemos el incremento de temperatura total

$$\frac{dT}{dP} = \frac{T(V_\alpha - V_\beta)}{\Delta H_t}$$

sustituyendo los datos

$$\frac{dT}{dP} = \frac{368,6 \text{ K}(1/1,98 - 1/2,03) \cdot 10^{-3}}{439,3/(32,0 \cdot 101,32)} = 0,0319 \text{ K/atm}$$

variación del punto de transición  $\Delta T = (0,0319 \text{ K/atm}) \cdot 10 \text{ atm} = 0,319 \text{ K}$

RESPUESTA:

0,319 K

- 11.4.** La presión de vapor del yodo sólido es de 47,5 mmHg a 373 K. ¿Cuál será su presión de vapor a 298 K si el calor molar de vaporización es de  $6,20 \cdot 10^4$  J/mol, supuesto constante en el intervalo de temperaturas considerado?

### Resolución

*Estrategia:* aplicación directa de la ecuación (10) que nos da las presiones de vapor a dos temperaturas

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta H}{R} \left\{ \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right\}$$

sustituyendo valores

$$\ln \frac{P_2}{47,5} = \frac{6,20 \cdot 10^4}{8,314} \left( \frac{1}{373} - \frac{1}{298} \right) = -5,04$$

de donde

$$P_2/47,5 = 6,47 \cdot 10^{-3} \text{ y } P_2 = 0,31 \text{ mmHg}$$

RESPUESTA:

0,31 mmHg

- 11.5.** El calor latente de fusión del bismuto es 10.042 J/mol y su punto de fusión a 760 mmHg es 269 °C. Si  $V_l - V_s = 0,707$  ml/mol, ¿cuál es el punto de fusión del bismuto a la presión de 100 atmósferas?

### Resolución

*Estrategia:* calculamos la velocidad de cambio de la temperatura de transición con la presión por aplicación de la ecuación (5) y con posterioridad deducimos el incremento de temperatura

$$\frac{dT}{dP} = \frac{T_f(V_l - V_s)}{\Delta H_f}$$

sustituyendo los datos

$$\frac{dT}{dP} = \frac{542,1 \cdot (0,707 \cdot 10^{-3})}{10.042/101,32} = 0,00387 \text{ K/atm}$$

variación del punto de transición:  $\Delta T = (0,00387 \text{ K/atm}) \cdot 100 \text{ atm} = 0,387 \text{ K}$

RESPUESTA:

269,39 °C

- 11.6.** La temperatura de ebullición del éter dietílico es 34,6 °C. Calcular la presión de vapor del mismo a 25 °C, suponiendo que obedece la regla de Trouton.

Datos: regla de Trouton  $\Delta H_v/T_c = 87,9 \text{ K/mol}$

### Resolución

*Estrategia:* aplicación de la ecuación (10) modificada haciendo  $P_2 = 1 \text{ atm}$ ,  $T_2 = T_c$  (temperatura de ebullición normal),  $P_1 = P$  la presión a la temperatura  $T_1 = T$

La ecuación queda en la forma

$$\ln P = \frac{\Delta H_v}{RT_c} \left( 1 - \frac{T_c}{T} \right)$$

y sustituyendo valores

$$\ln P = \frac{87,9}{8,314} \left( 1 - \frac{307,6}{298,1} \right)$$

de donde  $P = 0,712 \text{ atm (541 mmHg)}$

RESPUESTA:

0,712 atm (541 mmHg)

- 11.7.** El naftaleno,  $C_{10}H_8$ , funde a  $80^\circ\text{C}$ . Si la presión de vapor del líquido es 10 mmHg a  $85,8^\circ\text{C}$  y 40 mmHg a  $119,3^\circ\text{C}$  y la del sólido es 1,00 mmHg a  $52,6^\circ\text{C}$ , calcular: **a)** la entalpía de vaporización del líquido a la temperatura de ebullición; **b)** la temperatura de ebullición.

**Resolución**

*Estrategia:* aplicación de la ecuación (10); en primer lugar calculamos la entalpía de vaporización y, con ella, y uno de los valores de presión y temperatura obtenemos la temperatura de ebullición.

$$\text{a)} \quad \ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta H_v}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

sustituyendo valores

$$\ln \frac{40}{10} = \frac{\Delta H_v}{8,314} \left( \frac{1}{358,8} - \frac{1}{392,3} \right)$$

de donde  $\Delta H_v = 48.417 \text{ J/mol}$ 

$$\text{b)} \quad \ln \frac{40}{760} = \frac{48.417}{8,314} \left( \frac{1}{T_e} - \frac{1}{392,3} \right)$$

de donde  $T_e = 490 \text{ K}$ 

RESPUESTA:

**a)** 48.417 J/mol      **b)** 490 K

- 11.8.** La presión de vapor del formiato de isobutilo es 40 mmHg a  $24^\circ\text{C}$  y 100 mmHg a  $43,4^\circ\text{C}$ . Calcular el punto de ebullición normal del formiato de isobutilo bajo una presión de 1,5 atm.

**Resolución**

*Estrategia:* se calcula el calor de vaporización entre las temperaturas dadas usando (10); a continuación se hace lo mismo con el punto de ebullición normal (para 760 mmHg) y con el correspondiente a una presión de 1,5 atm (1.140 mmHg).

Cálculo de calor de vaporización

$$\ln \frac{100}{40} = \frac{\Delta H_v}{8,314} \left( \frac{316,5 - 287,1}{316,5 \cdot 287,1} \right)$$

de donde  $\Delta H_v = 36.913 \text{ J/mol}$ 

Cálculo del punto de ebullición normal

$$\ln \frac{760}{40} = \frac{36.913}{8,314} \left( \frac{T_e - 316,5}{316,5 \cdot T_e} \right)$$

de donde  $T_e = 369,9 \text{ K} (96,8^\circ\text{C})$ Cálculo del punto de ebullición a  $(1,5 \cdot 760) \text{ mmHg} = 1.140 \text{ mmHg}$ 

$$\ln \frac{1.140}{100} = \frac{36.913}{8,314} \left( \frac{T'_e - 316,5}{316,5 T'_e} \right)$$

con  $T'_e = 382,9 \text{ K} (109,8^\circ\text{C})$ 

RESPUESTA:

382,9 K (109,8°C)

- 11.9.** Calcular la presión de vapor del agua a 80 °C, sabiendo que tiene el valor de 760 mmHg a 100 °C, y que el calor de vaporización medio del agua en el intervalo entre 80 y 100 °C es 40.819 J/mol.

### Resolución

*Estrategia:* aplicación directa de la ecuación (10)

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

y sustituyendo valores

$$\ln \frac{760}{P_1} = \frac{40.819}{8,314} \left( \frac{1}{373} - \frac{1}{353} \right) = 0,746$$

de donde  $P_1 = 360 \text{ mmHg}$

RESPUESTA:

360 mmHg

- 11.10.** Calcular la presión de vapor del agua a 273 K, sabiendo que la presión de vapor a 298 K es 23,76 mmHg y la entalpía de vaporización  $\Delta H_v = 10.510 \text{ cal/mol}$ .

### Resolución

*Estrategia:* aplicamos la forma integrada de la ecuación de Clausius-Clapeyron (10)

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

$$\ln \frac{P}{23,76} = - \frac{10.510}{1,98} \left\{ \frac{1}{273} - \frac{1}{298} \right\} = -1,59$$

de donde  $P = 4,85 \text{ mmHg}$

RESPUESTA:

4,85 mmHg

- 11.11.** ¿A qué presión hervirá el agua a la temperatura de 110 °C, sabiendo que el calor de vaporización vale  $\Delta H_v = 40.417 \text{ J/mol}$ ?

### Resolución

*Estrategia:* calculamos la velocidad de cambio de la presión con la temperatura aplicando la ecuación (8) y recordando que a 1 atm el agua hierve a 100 °C; una vez calculada la velocidad deducimos el incremento que corresponderá 10 °C más

$$\frac{dP}{dT} = \frac{P \Delta H_v}{RT^2}$$

sustituyendo valores

$$\frac{dP}{dT} = \frac{1 \text{ atm} \cdot 40.417 \text{ J/mol}}{(8,314 \text{ J/mol K})(373,16 \text{ K})^2} = 0,0349 \text{ atm/K}$$

y ahora calculamos el incremento de la presión para un incremento de temperatura de 10 K

$$\Delta P = (0,0349 \text{ atm/K})(10 \text{ K}) = 0,349 \text{ atm}$$

en consecuencia la nueva presión será: 1,349



RESPUESTA:

1,349 atm

- 11.12.** El calor latente de evaporación de la anilina,  $C_6H_7N$ , es 104 cal/g. Si su punto de ebullición normal es 182 °C, ¿a qué presión hervirá a 175 °C?

Datos:  $M(C_6H_7N) = 93,0$

**Resolución**

*Estrategia:* aplicamos la relación que nos da la variación de la presión de vapor en función de la temperatura (10)

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

sustituyendo valores

$$\ln \frac{760}{P_1} = \frac{104 \cdot 93}{1,98} \left( \frac{1}{448} - \frac{1}{455} \right) = 0,147$$

de donde se deduce  $P_1 = 655 \text{ mmHg}$

RESPUESTA:

655 mmHg

- 11.13.** La presión de vapor del clorobenceno varía con la temperatura de acuerdo con

$$\log P = 8,189 - \frac{2.120}{T}$$

Calcular el calor de vaporización molar del clorobenceno.

**Resolución**

*Estrategia:* comparamos la ecuación experimental con la teórica (11)

$$\ln P = C - \frac{\Delta H_v}{RT}$$

pasando a logaritmos decimales

$$\log P = \frac{C}{2,303} - \frac{\Delta H_v}{2,303RT}$$

comparando esta expresión con la del enunciado, se obtiene

$$\frac{2.120}{T} = \frac{\Delta H_v}{2,303RT}$$

de donde

$$\Delta H_v = 2.120 \cdot 2,303 \cdot 8,314 = 40.592 \text{ J/mol}$$

RESPUESTA:

40.592 J/mol

- 11.14.** El punto de ebullición del acetato de etilo,  $C_4H_8O_2$ , es  $77^\circ\text{C}$  a  $760\text{ mmHg}$  y su calor de vaporización  $31.296\text{ J/mol}$ . Si dicho calor permanece constante, calcular: **a)** el punto de ebullición a  $300\text{ mmHg}$ ; **b)** la presión a que herviría a  $80^\circ\text{C}$ .

### Resolución

*Estrategia:* conociendo la presión, la temperatura y el calor de vaporización deducimos, por aplicación de (11), la temperatura de ebullición; a continuación con ella deducimos la nueva presión a la que el compuesto herviría a  $80^\circ\text{C}$ .

Cálculo del punto de ebullición a  $300\text{ mmHg}$

$$\ln \frac{300}{760} = \frac{31.296}{8,314} \frac{(350,1 - T'_e)}{350,1 T'_e} = -0,929$$

de donde  $T'_e = 383,2\text{ K}$  ( $110,1^\circ\text{C}$ )

Cálculo de la presión para que hierva a  $80^\circ\text{C}$

$$\ln \frac{P_2}{760} = \frac{31.296}{8,314} \frac{(353,1 - 350,1)}{353,1 \cdot 350,1} = 0,0913$$

de donde  $P_2 = 833\text{ mmHg}$

RESPUESTA:

**a)**  $383,2\text{ K}$  ( $110,1^\circ\text{C}$ )      **b)**  $833\text{ mmHg}$

## DISOLUCIONES

- 11.15.** El calor latente de fusión del benceno en su punto de fusión a presión normal ( $5,48^\circ\text{C}$ ) es  $30\text{ cal/g}$ . Calcular el descenso molar ( $1\text{ mol por }100\text{ g}$ ) del punto de congelación del benceno.  
 Datos:  $M(C_6H_6) = 78,0$

### Resolución

*Estrategia:* aplicamos la fórmula de cálculo del descenso crioscópico en función de la molalidad (20)

$$\Delta T_c = \frac{RT_c^2 M}{\Delta H^0} m = \frac{(1,98\text{ cal/mol K}) \cdot (278,48\text{ K})^2 \cdot (78\text{ g/mol}) \cdot (10\text{ mol/kg})}{(30\text{ cal/g}) \cdot (78\text{ g/mol}) \cdot (1.000\text{ g/kg})} = 51,2\text{ K}$$

RESPUESTA:

$51,2\text{ K}$

- 11.16.** El calor latente de fusión del benceno en su punto de fusión normal ( $5,48^\circ\text{C}$ ) es  $30,0\text{ cal/g}$ . Calcular la constante crioscópica del benceno.  
 Datos:  $M(C_6H_6) = 78,0$

### Resolución

*Estrategia:* aplicamos la fórmula para el cálculo de la constante

$$K_c = \frac{RT_c^2 M}{\Delta H \cdot 1.000}$$

y sustituyendo valores

$$\therefore K_c = \frac{(1,98\text{ cal/mol K}) \cdot (278,48\text{ K})^2 \cdot (78\text{ g/mol})}{(30,0\text{ cal/g}) \cdot (78,0\text{ g/mol}) \cdot (1.000\text{ g/kg})} = 5,12\text{ K kg/mol}$$

RESPUESTA:

5,12 K kg/mol
---------------

- 11.17.** Una muestra de 0,5307 g de un compuesto A disuelto en 35,61 g de benceno disminuyó el punto de congelación en 0,358 °C. Calcular el peso molecular de A.

Datos: punto de fusión del benceno es 5,48 °C;  $\Delta H_f = 30,0$  cal/g

**Resolución**

*Estrategia:* calculamos en primer lugar la constante crioscópica  $K_c$ ; de ella deducimos la molalidad y finalmente el peso molecular del compuesto

$$K_c = \frac{(1,98 \text{ cal/mol K}) \cdot (278,48 \text{ K})^2 \cdot (78 \text{ g/mol})}{(30,0 \text{ cal/g}) \cdot (78,0 \text{ g/mol}) \cdot (1.000 \text{ g/kg})} = 5,12 \text{ K kg/mol}$$

$$\Delta T_c = K_c m$$

sustituyendo valores

$$0,358 = 5,12m \quad \text{de donde} \quad m = 0,070$$

y ahora

$$m = \frac{0,5307/M}{35,61/1.000} = 0,070$$

de donde  $M = 213,2$

RESPUESTA:

213,2
-------

- 11.18.** A la temperatura de congelación del agua, 273,15 K, el calor de fusión es 1,4363 kcal/mol. Calcular la temperatura de congelación del agua en disoluciones cuyas fracciones molares en agua,  $\chi_1$  son: 1,0; 0,8; 0,6; 0,4; y 0,2.

**Resolución**

*Estrategia:* es preciso aplicar la ecuación que nos da la variación de la temperatura de ebullición de una disolución en función de su fracción molar. En consecuencia, no se puede aplicar la ecuación aproximada (8) que sólo es válida para fracciones molares del soluto  $\chi_2$  pequeñas (0,2 o inferiores).

De 
$$\ln \chi_1 = -\frac{\Delta H}{R} \left( \frac{1}{T_e} - \frac{1}{T} \right)$$

deducimos 
$$\frac{1}{T} = \frac{1}{T_e} - \frac{R \ln \chi_1}{\Delta H}$$

sustituyendo valores en nuestro caso

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{T_e} - \frac{1,987 \ln \chi_1}{1.436,3}$$

$$\chi_1 = 1,0 \quad \ln \chi_1 = 0 \quad 1/T = 1/T_e \quad T = 273,15$$

$$\chi_1 = 0,8 \quad \ln 0,8 = -0,223 \quad 1/T = 3,661 \cdot 10^{-3} + 0,308 \cdot 10^{-3} = 3,969 \cdot 10^{-3} \quad \text{y} \quad T = 252,0 \text{ K}$$

$$\chi_1 = 0,6 \quad \ln 0,6 = -0,51 \quad 1/T = 4,366 \cdot 10^{-3} \quad T = 229,0 \text{ K}$$

$$\chi_1 = 0,4 \quad \ln 0,4 = -0,916 \quad 1/T = 4,928 \cdot 10^{-3} \quad T = 203,0 \text{ K}$$

$$\chi_1 = 0,2 \quad \ln 0,2 = -1,609 \quad 1/T = 5,886 \cdot 10^{-3} \quad T = 170,0 \text{ K}$$

RESPUESTA:

273,15; 252,0 K; 229,0 K; 203,0 K; 170,0 K

- 11.19.** El punto de fusión del benceno puro a la presión normal es 5,48 °C y su calor latente de fusión 30,1 cal/g. ¿Cuál será la temperatura a la que el benceno empezará a cristalizar de una disolución obtenida disolviendo 5,08 g de dinitrobenceno,  $C_6H_4(NO_2)_2$ , en 56,3 g de benceno, suponiendo que el soluto se comporte idealmente?

**Resolución**

*Estrategia:* calculamos la constante molal del punto de congelación y deducimos el descenso crioscópico.

$$K_c = \frac{RT_f^2 M}{\Delta H^\circ} = \frac{(1,98 \text{ cal/mol K}) \cdot (278,48 \text{ K})^2 \cdot (78 \text{ g/mol})}{(30,1 \text{ cal/g}) \cdot (78 \text{ g/mol}) \cdot (1.000 \text{ g/kg})} = 5,10$$

$$\Delta T_c = K_c m = 5,10 \cdot \frac{5,08/168,0}{0,0563} = 2,74 \text{ K}$$

RESPUESTA:

2,74 °C

- 11.20.** El calor latente de vaporización del benceno es 93,0 cal/g y su punto de ebullición es 80,0 °C. Calcular el peso molecular de un compuesto A, sabiendo que 2,58 g del mismo disueltos en 75,6 g de benceno elevaron el punto de ebullición de este en 0,428 °C.

**Resolución**

*Estrategia:* aplicamos la fórmula que nos da la relación entre el aumento ebulloscópico del disolvente y la fracción molar de soluto (16)

$$\Delta T_e = \frac{RT_e^2}{\Delta H} \chi_2$$

sustituyendo valores

$$0,428 = \frac{1,98 \cdot (353)^2}{93 \cdot 78,0} \cdot \frac{2,58/M}{2,58/M + 75,6/78,0}$$

de donde  $M = 209,0$ 

RESPUESTA:

209,0

- 11.21.** La adición de 0,1407 g de mesitileno ( $C_9H_{12}$ ) a 11,375 g de ácido palmítico hicieron disminuir el punto de fusión del último desde 62,25 °C a 61,81 °C. Calcular el calor latente de fusión por gramo del ácido palmítico.

Datos:  $M(\text{ácido palmítico}) = 256,0$ ;  $M(C_9H_{12}) = 120,0$

**Resolución**

*Estrategia:* aplicamos la relación entre el descenso crioscópico de un disolvente y la fracción molar de soluto disuelto, en la que aparece el calor latente de fusión (19)

$$\Delta T_f = \frac{RT_f^2}{\Delta H_f} \chi_2$$

sustituyendo valores

$$0,44 = \frac{1,98 \cdot (335,2)^2}{\Delta H_f} \cdot \frac{0,1407/120,0}{0,1407/120,0 + 11,375/256,0}$$

de la que se deduce

$$\begin{aligned}\Delta H_f &= 1,301 \cdot 10^4 \text{ cal/mol} \\ &= 50,8 \text{ cal/g}\end{aligned}$$

RESPUESTA:

50,8 cal/g
------------

- 11.22.** Una disolución de nitrobenceno en benceno empieza a solidificar, es decir, a depositar benceno sólido, a la temperatura de 0 °C. ¿Cuál es la solubilidad del benceno en nitrobenceno a dicha temperatura, sabiendo que el calor latente de fusión del benceno es 9.791 J/mol y el punto de congelación del benceno puro 5,48 °C?

### Resolución

*Estrategia:* aplicación directa de la relación (22) que da la solubilidad ideal de un soluto (expresada en fracción molar) de temperatura de fusión  $T_f$  y calor latente  $\Delta H_f$  dados

$$\ln \chi = -\frac{\Delta H_f}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_f} \right)$$

sustituyendo valores

$$\ln \chi = -\frac{9.791}{8,314} \left( \frac{1}{273,1} - \frac{1}{278,48} \right) = -0,0824$$

de donde  $\chi = 0,92$

RESPUESTA:

$\chi = 0,92$
---------------

## SOLUBILIDAD Y CRISTALIZACIÓN

- 11.23.** El punto de fusión del naftaleno es 80,2 °C, y su calor molar de fusión a esa temperatura es 4.540 cal/mol. Determinar su solubilidad ideal a 20 °C.

### Resolución

*Estrategia:* se aplica la fórmula general para el cálculo de la solubilidad en función de la temperatura (22)

$$\ln \chi_2 = \frac{\Delta H_f}{R} \left( \frac{T - T_f}{TT_f} \right)$$

sustituyendo valores

$$\ln \chi_2 = \frac{4.540}{1,98} \left( \frac{293 - 353}{293 \cdot 353} \right) = -1,33$$

de donde  $\chi_2 = 0,264$

RESPUESTA:

$\chi_2 = 0,264$
------------------

- 11.24.** El calor latente de fusión del naftaleno,  $C_{10}H_8$ , es 35 cal/g y su punto de fusión es 80°C. Calcular la solubilidad (en gramos por 100 gramos) del naftaleno en benceno a 50°C, suponiendo comportamiento ideal.

Datos:  $M(C_{10}H_8) = 128,0$ ;  $M(C_6H_6) = 78,0$

### Resolución

*Estrategia:* calculamos la solubilidad y de ella deducimos la relación pedida

$$\ln \chi_2 = \frac{35 \cdot 128,0}{1,98} \left( \frac{323 - 353}{323 \cdot 353} \right) = -0,595$$

de donde  $\chi_2 = 0,552$

$$0,552 = \frac{m/128,0}{m/128,0 + 100/78,0}$$

de la cual se deduce  $m = 202 \text{ g}$

RESPUESTA:

La solubilidad es de 202 g en 100 g de benceno

- 11.25.** La solubilidad del yodo en agua es 0,00134M a 25°C y 0,00416M a 60°C. Calcular: **a)** el calor de disolución medio del yodo en agua en dicho intervalo de temperaturas; **b)** la solubilidad del yodo en agua a 40°C.

### Resolución

*Estrategia:* con las solubilidades iniciales y las temperaturas se calcula, usando (23) el calor de disolución; conocido este último se calcula la nueva solubilidad

$$\ln = \frac{S_2}{S_1} = \frac{\Delta H_s}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (23)$$

**a)** Cálculo de  $\Delta H_s$

$$\ln \frac{0,00416}{0,00134} = \frac{\Delta H_s}{8,314} \left( \frac{333 - 298}{333 \cdot 298} \right) = 1,13$$

de donde  $\Delta H_s = 2,66 \cdot 10^4 \text{ J/mol}$

**b)** Cálculo de la nueva solubilidad

$$\ln \frac{0,00416}{S_{40}} = \frac{26.637}{8,314} \left( \frac{333 - 313}{333 \cdot 313} \right)$$

de donde se deduce  $S_{40} = 0,00225M$

RESPUESTA:

**a)** 26.637 J/mol    **b)** 0,00225M

## CRISTALIZACIÓN

- 11.26.** ¿Qué cantidad de  $KNO_3$  precipitará si una disolución saturada de nitrato de potasio en 100 g de agua se enfría de 70°C a 30°C?

Datos: las solubilidades del  $KNO_3$ , expresadas en g por 100 g de agua son: a 70°C 192,3 y a 30°C 61,5

**Resolución**

*Estrategia:* la masa precipitada es la diferencia entre la que existe a 70 °C y la que existe a 30 °C.

$$\text{Masa precipitada: } 192,3 - 61,5 = 130,8$$

RESPUESTA:

Precipitarán 130,8 g de sal

- 11.27.** Una disolución contiene 100 gramos de KBr y 300 g de  $\text{KNO}_3$  disueltos en 200 g de agua a 60 °C. ¿Qué precipitará y cuál será la masa obtenida si se enfría a 20 °C?

Datos: las solubilidades del KBr y  $\text{KNO}_3$ , expresadas en g de sal por 100 g de agua, a 20 °C son: para el KBr 63,5 g; para el  $\text{KNO}_3$  43,4 g

**Resolución**

*Estrategia:* referimos a 100 g de agua y los contenidos son 50 y 150 g de cada sal, respectivamente; es evidente que para que precipite la primera es preciso que la concentración sea superior a 63,5 g/100 g de agua, que no es el caso; en cambio sí precipita el  $\text{KNO}_3$  quedando una concentración de 43,4 g/100 g de agua.

En 100 g de agua quedan en disolución 43,4 g de  $\text{KNO}_3$ ; precipitan por tanto  $(150 - 43,4)\text{g} = 106,6\text{ g}$  y de los 200 g precipitarán  $(2 \cdot 106,6)\text{g} = 213,2\text{ g}$ .

RESPUESTA:

213,2 g de  $\text{KNO}_3$

- 11.28.** 1.000 kg de una disolución saturada a 40 °C de sulfato de sodio en agua se enfrían hasta 10 °C. Calcular: a) la masa de cristales separada en la operación; b) el rendimiento de cristalización.

Datos: la solubilidad del sulfato de sodio, en moles de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  por 1.000 g de agua, es la que sigue:

Temperatura, °C	0	10	20	25	30	32,38	35	40	45	60
Solubilidad	0,342	0,66	1,33	1,96	2,88	3,50	3,45	3,40	3,28	3,19

a temperaturas inferiores a 32,38 °C la sal cristaliza con 10 moléculas de agua:  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ;  $M(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 142$ ;  $M(\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = 322$

**Resolución**

*Estrategia:* calculamos la masa de sal inicialmente en disolución y posteriormente aplicamos un balance de masa para la sal anhidra.

Sal disuelta a 40 °C

Masa de sal disuelta:	$3,40 \cdot 142 = 483\text{ g/1000 g de agua}$
Masa total de la disolución:	1.483
Porcentaje de sal en la disolución inicial:	$(483/1.483) \cdot 100 = 32,6\%$
Masa total de sal disuelta:	$1.000\text{ kg} \cdot 0,326 = 326\text{ kg}$

Situación a 10 °C: ha precipitado una masa de sal hidratada, que contiene una masa  $M$  de sal anhidra y queda en disolución una parte de la masa inicial.

**a)**

Balance de masas aplicada al sulfato de sodio anhidro:

$$\begin{aligned} \text{Sulfato de sodio en la disolución inicial} &= \text{sulfato de sodio en la disolución final} + \\ &+ \text{sulfato de sodio anhidro precipitado} \end{aligned}$$

$$\text{Sulfato de sodio anhidro precipitado: } \frac{142}{322} = 0,441M$$

Masa de sal anhidra:  $0,66 \cdot 142 = 93,7/1.000$  g de agua

Porcentaje de sal:  $(93,7/1093,7) \cdot 100 = 8,57 \%$

Sulfato de sodio en disolución final:  $(1.000 - M) \cdot 0,0857$

$$326 = (1.000 - M) \cdot 0,0857 + 0,441M \quad \text{de donde} \quad M = 675 \text{ kg}$$

**b)**

Masa de sal anhidra:  $675 \cdot 0,441 = 298$  kg

Rendimiento de cristalización:  $(298/326) \cdot 100 = 91 \%$

RESPUESTA:

**a)** 675 kg de  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$     **b)** 91 %

## 11.29.

El KBr se recrystaliza del agua saturando la disolución a  $100^\circ\text{C}$  y luego enfriándola a  $20^\circ\text{C}$ ; los cristales obtenidos se disuelven de nuevo en agua y la disolución se evapora a  $100^\circ\text{C}$  hasta que se satura. Un nuevo enfriamiento a  $20^\circ\text{C}$  produce una segunda cosecha de cristales. ¿Cuál es el rendimiento porcentual en KBr puro después de las dos cristalizaciones?

Datos: las solubilidades del KBr, en kg/kg de agua, en función de la temperatura son:

Temperatura $^\circ\text{C}$	0	20	40	60	80	100
Solubilidad	0,54	0,64	0,76	0,86	0,95	1,04

### Resolución

*Base de cálculo:* masa de disolución en 1.000 kg de agua.

*Estrategia:* después de cada cristalización se aplica un balance de materia a la sal.

#### 1.ª cristalización

a  $100^\circ\text{C}$

Masa de disolución inicial:  $1.040$  kg de sal +  $1.000$  kg de agua =  $2.040$  kg

Porcentaje de sal inicial:  $(1.040/2.040) \cdot 100 = 50,98 \%$

después de precipitación a  $20^\circ\text{C}$

Masa de sal disuelta por  $1.000$  kg de agua:  $640$  kg

Porcentaje de sal:  $(640/1.640) \cdot 100 = 39,0 \%$

Balance de materia: referido a la sal

$$\begin{aligned} \text{Masa inicial de sal (disuelta)} &= \text{Masa final de sal (disuelta)} + \\ &+ \text{Masa de sal precipitada } (M_1) \end{aligned}$$

$$1.040 = (2.040 - M_1) \cdot 0,39 + M_1$$

de donde  $M_1 = 400,7$  kg

*Redisolución de la sal a  $20^\circ\text{C}$ :* los  $400,7$  kg de sal se llevan a saturación a  $20^\circ\text{C}$  con la cantidad precisa de agua, recordando que a esa temperatura el porcentaje de sal es del  $39,0 \%$ .

Masa de disolución:  $M_d \cdot 0,39 = 400,7$  de donde  $M_d = 1.027,3$  kg

Masa de agua:  $(1.027 - 400,7)$  kg =  $626,6$  kg

*Calentamiento y saturación a  $100^\circ\text{C}$ :* los  $1.027,3$  kg de disolución se calientan a  $100^\circ\text{C}$  hasta saturación.

Masa de disolución:  $M'_d \cdot 0,5098 = 400,7$  de donde  $M'_d = 785,9$  kg



2.<sup>a</sup> Cristalización

Enfriamiento a 20 °C: ahora se enfría a 20 °C con lo que precipitará una cantidad de sal de forma que quede el 39,0 % en disolución.

Aplicamos un nuevo balance de materia a la masa de sal

$$\text{Sal disuelta a } 100^\circ\text{C} = \text{Sal disuelta a } 20^\circ\text{C} + \text{Sal precipitada } (M_2)$$

$$400,7 = (785,9 - M_2) \cdot 0,39 + M_2$$

de donde  $M_2 = 154,4 \text{ kg}$ .

$$\text{Rendimiento: } (154,4/1.040) \cdot 100 = 14,85 \%$$

RESPUESTA:

14,85 %
---------

## PROBLEMAS PROPUESTOS

### EQUILIBRIO DE FASES

- 11.1.** Calcular la variación que produce en el punto de congelación del agua un aumento de presión de 1 atmósfera.

RESPUESTA: **-0,0074 K**

- 11.2.** La diferencia entre los volúmenes específicos del azufre monoclinico y del azufre rómbico es  $1,26 \cdot 10^{-5} \text{ l/g}$ . El punto de transición es 95,5 °C a 101.325 N/m<sup>2</sup> y su variación con la presión es de  $3,454 \cdot 10^{-7} \text{ K m}^2/\text{N}$ . Calcular el calor de transición en J/g.

RESPUESTA: **13,45 J/g**

- 11.3.** Si el punto de ebullición normal del benceno es 80,1 °C, deducir su presión de vapor a 60 °C por aplicación de la regla de Trouton.

RESPUESTA: **402,8 mmHg**

- 11.4.** La presión de vapor del acetato de etilo es 72,8 mmHg a 20 °C y su calor latente es 31.296 J/mol. ¿Qué valor de la presión de vapor de dicho compuesto debiera encontrarse a 30 °C?

RESPUESTA: **111 mmHg**

- 11.5.** La presión de vapor del alcohol etílico a 10 °C es 24,1 mmHg y a 20 °C 44,0 mmHg. Calcular la entalpía de vaporización de dicho alcohol en el intervalo de temperaturas dado.

RESPUESTA: **41.392 J/mol**

- 11.6.** La presión de vapor del amoniaco líquido varía conforme a la ecuación:

$$\log P = \frac{1.340}{T}$$

Calcular el calor de vaporización molar.

RESPUESTA: **25.657 J/mol**

- 11.7.** ¿Cuál debe ser la presión para que el agua hierva a 105 °C, sabiendo que su calor de vaporización es 40.635 J/mol?

RESPUESTA: **893,4 mmHg**

## DISOLUCIONES

- 11.8.** El calor molar de vaporización de la anilina es 47.311 J/mol. Calcular la constante ebulloscópica de la misma, si su temperatura de ebullición es 184,1 °C.

RESPUESTA: **3,42 K kg/mol**

- 11.9.** El calor de fusión del ácido acético es de 11.220 J/mol a la temperatura de fusión 16,58 °C. Calcular la constante crioscópica de dicho ácido.

RESPUESTA: **3,73 K kg/mol**

- 11.10.** Calcular la constante molal del punto de ebullición del agua sabiendo que  $T_e = 373$  K y  $\Delta H_v = 9,720$  cal/mol.

RESPUESTA: **0,51 K kg/mol**

- 11.11.** El punto de ebullición de una disolución de 12,83 g de glicerina en 500 g de etanol es 78,74 °C. Calcular el calor de vaporización del etanol, sabiendo que:  $M(C_2H_5OH) = 46,0$ ;  $M(CH_2OH-CHOH-CH_2OH) = 92,0$ ; y la temperatura de ebullición del etanol 78,40 °C.

RESPUESTA: **38.731 J/mol**

- 11.12.** El naftaleno,  $C_{10}H_8$ , funde a 80 °C. Si la presión de vapor del líquido es 10 mmHg a 85,8 °C y la del sólido 1 mmHg a 52,6 °C, calcular: **a)** la entalpía de vaporización del líquido; **b)** la temperatura de ebullición.

RESPUESTA: **a) 48.417 J/mol**  
**b) 490 K**

- 11.13.** Los átomos de azufre sufren asociación en sulfuro de carbono,  $CS_2$ . Se disuelven 3,795 g de azufre en 100 g de sulfuro de carbono y la disolución formada hierve a 46,66 °C. Determinar el grado de asociación del azufre sabiendo que su temperatura de ebullición es 46,3 °C y su calor de vaporización 25.100 J/mol.

RESPUESTA: **El peso molecular hallado es 270,6, lo que significa que la asociación es aproximadamente de 8 átomos.**

- 11.14.** Una disolución de 0,6308 g de acetanilida,  $C_8H_9ON$ , en 26,35 g de etanol mostró un aumento ebulloscópico de 0,204 °C. Calcular el calor molar de vaporización del etanol en su punto de ebullición (78 °C).

RESPUESTA: **40.986 J/mol**

- 11.15.** El calor de fusión del *p*-dibromobenceno,  $C_6H_4Br_2$ , es de 20,5 cal/g y su temperatura de fusión 86 °C. Calcular la solubilidad ideal de dicho compuesto a 25 °C.

RESPUESTA: **0,249**

- 11.16.** El punto de fusión del naftaleno es 80,2 °C y su calor de fusión a dicha temperatura es 18.995 J/mol. Hallar la solubilidad ideal del naftaleno a 20 °C.

RESPUESTA: **0,266**

- 11.17.** ¿Cuál es la solubilidad del *p*-xileno en un líquido de peso molecular 106,0 a 8,56 °C, si esta es la temperatura a la que el *p*-xileno empieza a cristalizar de una disolución del líquido en *p*-xileno?; se sabe que el calor de fusión del *p*-xileno es 17.297 J/mol y su temperatura de congelación es 15,0 °C.

RESPUESTA: **0,85**

- 11.18.** La solubilidad del ácido succínico en agua a 20 °C es 6,90 g/100 ml y a 40 °C 16,2 g/100 ml. Calcular el calor medio de disolución y la solubilidad a 30 °C.

RESPUESTA: **32.405 J/mol; 10,7 g/100 ml**

- 11.19.** 100 moles de una disolución de nitrato de potasio con una fracción molar de esta sal del 0,25 se encuentran a 100 °C. Se enfría la disolución anterior sucesivamente hasta 70, 40 y 10 °C. Calcular el rendimiento de sólidos (relación entre los moles sólidos y los moles totales de sal) a cada una de las temperaturas, sabiendo que sus solubilidades son 0,2, 0,1 y 0,03 respectivamente.

RESPUESTA: **24,8 %; 66,7 %; 90,7 %**

- 11.20.** Una disolución de  $K_2SO_4$  se encuentra saturada a 60 °C. ¿Hasta qué temperatura se debe enfriar para que precipite el 55 % de la sal disuelta?

Datos: las solubilidades del sulfato de potasio, en moles de  $K_2SO_4$ /1.000 g de agua, son:

Temperatura, °C	0	10	20	30	40	60
Solubilidad	0,423	0,530	0,673	0,742	0,848	1,041

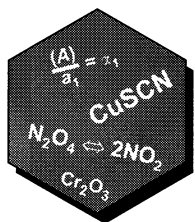
RESPUESTA: **4,5 °C**

- 11.21.** Se quieren obtener dos cosechas de cristales a partir de una disolución saturada de KBr a 100 °C. Se enfría dicha disolución a 10 °C con lo que se obtiene la primera cosecha que se separa por filtración. A continuación la disolución saturada a 10 °C se calienta a 100 °C y se evapora hasta saturación; se enfría a 20 °C con lo que se obtiene la segunda cosecha de cristales. ¿Qué fracción del KBr original se recupera en las dos cosechas?

Datos: las solubilidades del KBr, en kg/kg de agua, en función de la temperatura son:

Temperatura, °C	0	10	20	40	60	80	100
Solubilidad	0,54	0,60	0,64	0,76	0,86	0,95	1,04

RESPUESTA: **Primera cosecha 440 kg; segunda cosecha 231 kg; total recuperado 64,5 %**



# CAPÍTULO 12

## CINÉTICA QUÍMICA

Las reacciones químicas se desarrollan en el tiempo. El estudio de cómo evoluciona la concentración de reaccionantes y productos con el tiempo, así como el camino seguido (mecanismo) para pasar de unos a otros, constituyen el objeto de la Cinética Química.

### 12.1. VELOCIDAD DE REACCIÓN

La velocidad de una reacción se define como: «El cambio de la concentración de un reaccionante o producto con el tiempo»:

$$V = -\frac{dC_A}{dt}$$

donde  $C_A$  es la concentración de la especie química A; el signo menos se introduce para hacer positiva la velocidad.

A fin de que el valor de la velocidad de una reacción dada sea un parámetro no dependiente del reaccionante o producto que tomemos como referencia, su expresión para la ecuación de reacción general:



es de la forma:

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

### 12.2. ORDEN DE UNA REACCIÓN. LEY DE VELOCIDAD

Se denomina ley de velocidad a la expresión que relaciona las concentraciones de uno o más reaccionantes o productos con la velocidad. Se tiene que determinar de forma experimental y adopta la forma general:

$$V = K_v(C_1)^a(C_2)^b$$

indicando  $C_1$  y  $C_2$  las concentraciones que influyen en el desarrollo de la reacción. El exponente de cada concentración es el orden *parcial*, y la suma  $a + b$  el orden *global* de la reacción. Este orden puede ser cero, entero o fraccionario. La constante  $K_v$  es la constante de la reacción (constante específica) y sus dimensiones dependen del orden de la reacción que se considera.

### 12.3. LEYES INTEGRADAS DE VELOCIDAD

Leyes integradas de velocidad son aquellas que muestran la variación de la concentración con el tiempo. Analizaremos las reacciones de orden cero y órdenes enteros.

**Orden cero:** son del tipo



su ley de velocidad, con  $[A] = C$ , es:

$$V = -\frac{dC}{dt} = K_v$$

que integrada da:

$$C = C_0 - K_v t \quad (1)$$

o bien

$$x = kt \quad (2)$$

llamando  $x$  la concentración de  $A$  que ha reaccionado en el tiempo  $t$ .

**Orden uno:** son del tipo



su ley de velocidad, siendo  $[A] = C$

$$V = -\frac{dC}{dt} = K_v C$$

que integrada da:

$$\ln \frac{C_0}{C} = K_v t \quad (3)$$

o en función de  $x$ :

$$\ln \frac{C_0}{C_0 - x} = K_v t \quad (4)$$

**Orden dos:** son del tipo



su ley de velocidad es, suponiendo que  $[A] = [B] = C$

$$V = -\frac{dC}{dt} = K_v C^2$$

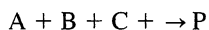
que integrada da:

$$\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} = K_v t \quad (5)$$

o bien

$$\frac{1}{C_0 - x} - \frac{1}{C_0} = K_v t \quad (6)$$

**Orden ( $n$ ):** son del tipo



su ley de velocidad, suponiendo que  $[A] = [B] = [C] = \dots = C$

$$V = -\frac{dC}{dt} = K_v C^n$$

que integrada da:

$$\frac{1}{C^{n-1}} - \frac{1}{C_0^{n-1}} = (n-1)K_v t \quad (7)$$

## 12.4 TIEMPOS DE SEMIRREACCIÓN

Tiempo de semirreacción es el tiempo que tarda la concentración de un reaccionante que interviene en la reacción en convertirse en la mitad. De acuerdo con el orden de reacción los tiempos de semirreacción serán:

**Orden cero** 
$$t_{1/2} = \frac{C_0}{2K_v} \quad (8)$$

**Orden uno** 
$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{K_v} = \frac{0,693}{K_v} \quad (9)$$

**Orden dos** 
$$t_{1/2} = \frac{1}{K_v C_0} \quad (10)$$

**Orden  $n$**  
$$t_{1/2} = \frac{2^{n-1} - 1}{(n-1)K_v C_0^{n-1}} \quad (11)$$

## 12.5. INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA

Es un hecho experimental que un aumento de la temperatura sobre una reacción química tiene como consecuencia un aumento de la velocidad, sin que por otra parte se modifique la ley de velocidad.

Para que se lleve a cabo una reacción química se tiene que producir el choque de las distintas especies. Las especies reaccionantes antes de pasar a productos deben formar un «complejo activado» para posteriormente dar bien productos o bien de nuevo los reaccionantes. La formación de tal complejo requiere que los choques entre las distintas especies sean lo suficientemente energéticos, y la energía necesaria para ello es la *Energía de Activación*,  $E_a$ .

Por tanto un incremento de la temperatura, cuya consecuencia es el incremento energético de las especies químicas, se debe traducir en un aumento de la velocidad de reacción como experimentalmente ocurre.

El efecto de la temperatura sobre la constante de velocidad de una reacción viene recogido en la Ecuación de Arrhenius

$$K_v = A e^{-(E_a/RT)} \quad (12)$$

siendo  $A$  el «factor de colisión»,  $R$  la constante de los gases;  $T$  la temperatura absoluta, y  $E_a$  la energía de activación.

La expresión se transforma en:

$$\ln K_v = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

y para dos temperaturas distintas  $T$  y  $T'$

$$\ln \frac{K'_v}{K_v} = -\frac{E_a}{R} \frac{T' - T}{TT'} \quad (13)$$

con la que podemos calcular la energía de activación de una reacción química si se conocen las constantes de velocidad a dos temperaturas.

## 12.6. INFLUENCIA DE LOS CATALIZADORES

Un catalizador es una especie química que modifica la velocidad de una reacción termodinámicamente posible, sin modificar su ley de velocidad. Su efecto sobre la velocidad se debe a que hace disminuir la energía de activación; en otras palabras hace que los reaccionantes necesiten menos energía para formar el complejo activado. Así que para la reacción catalizada y sin catalizar se verifica:

$$V_1 = K_{v1} C^a$$

$$V_2 = K_{v2} C^a$$

así que dividiendo una por otra, nos queda

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{K_{v1}}{K_{v2}} \quad (14)$$

y para las constantes de velocidad

$$\ln K_{v1} = \ln A - \frac{E_{a1}}{RT}$$

$$\ln K_{v2} = \ln A - \frac{E_{a2}}{RT}$$

y restando ambas ecuaciones

$$\ln \frac{K_{v2}}{K_{v1}} = \frac{E_{a1} - E_{a2}}{RT} \quad (15)$$

y teniendo en cuenta (14)

$$\ln \frac{V_2}{V_1} = \frac{E_{a1} - E_{a2}}{RT} \quad (16)$$

siendo  $E_{a1}$  y  $E_{a2}$  las energías de activación con catalizador y sin catalizador respectivamente.

## 12.7. MECANISMOS DE REACCIÓN

El conjunto de *procesos elementales* que permiten explicar la marcha de una reacción química recibe el nombre de *mecanismo de reacción*. Cada uno de estos procesos elementales puede ser monomolecular, bimolecular o trimolecular según que en el desarrollo de los mismos participen una, dos o tres especies químicas.

En los procesos elementales el orden coincide con la molecularidad, es decir que los procesos moleculares son de orden uno, los bimoleculares de orden dos y los trimoleculares de orden tres. Sin embargo la recíproca no es siempre cierta, por lo que los procesos de orden uno, dos o tres, no tienen por qué ser monomoleculares, bimoleculares o trimoleculares.

De todos los procesos elementales que constituyen el mecanismo de una reacción, el más lento es el que determina la velocidad de reacción.

# PROBLEMAS RESUELTOS

- 12.1.** En una reacción de primer orden el 25 % del reaccionante inicial se transforma en productos en 35 minutos. Calcular el tiempo necesario para que la transformación sea del 98 %.

## Resolución

*Estrategia:* aplicamos la ley integrada de velocidad (LIV) de primer orden (3) con la que calculamos la constante de velocidad y a continuación con la misma ecuación deducimos el nuevo tiempo

$$\ln C_0/0,75C_0 = K_v \cdot 35 \quad \text{de donde} \quad K_v = 0,0082 \text{ min}^{-1}$$

con ello

$$\ln C_0/0,02C_0 = 0,0082t \quad \text{de donde} \quad t = 477 \text{ min}$$

RESPUESTA:

477 min

- 12.2.** Una reacción química es de primer orden y se encuentra que después de pasados 246 segundos ha reaccionado el 40 % del reactivo limitante. Se quiere saber: a) ¿cuál es su constante de velocidad?, b) ¿qué tiempo, contado desde el principio, debería pasar para que reaccionase el 60 % del reactivo limitante?

## Resolución

*Estrategia:* para ambos casos aplicamos directamente la LIV de primer orden (3)

a)  $C = 0,6C_0$

$$\ln C_0/0,6C_0 = K_v \cdot 246 \quad \text{que conduce a} \quad K_v = 2,08 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

b)  $C = 0,4C_0$

$$\ln C_0/0,4C_0 = 2,08 \cdot 10^{-3}t \quad \text{de donde} \quad t = 441 \text{ s}$$

RESPUESTA:

a)  $2,08 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$       b) 441 s

- 12.3.** Un trozo de calcio metálico en forma de cubo sumergido en agua reacciona completamente en 15 minutos. El cubo se divide en 8 cubos iguales. ¿Cuánto tiempo tardaría la reacción en completarse? Si cada cubo se dividiese a su vez en 8 cubos iguales, ¿cuánto tiempo tardaría en producirse la reacción de los 64 cubos?

## Resolución

*Estrategia:* la velocidad de reacción es proporcional a la superficie inicialmente libre

$$V = \frac{dC}{dt} = K S_i \quad \text{de donde} \quad dC = K S_i dt \quad \text{o bien} \quad \Delta C = K S_i \Delta t$$

que aplicada a dos casos con superficies iniciales diferentes y siendo cero el inicio de los tiempos, nos lleva a

$$\frac{S_1^1}{S_1^2} = \frac{t_2}{t_1}$$



Primera situación

Superficie del cubo inicial:  $S_1^I = 6L^2$  (siendo  $L$  la arista del cubo)

Superficie de los 8 cubos:  $S_1^2 = 8[6(L/2)^2]$

dividiendo una por otra tenemos

$$\frac{6L^2}{12L^2} = \frac{t_2}{12} \quad t_2 = 6'$$

Segunda situación

Superficie del cubo inicial:  $S_1^I = 6L^2$

Superficie de los 64 cubos:  $S_1^2 = 64[6(L/4)^2]$

$$\frac{6L^2}{24L^2} = \frac{t_2}{12} \quad t_2 = 3'$$

RESPUESTA:

6'; 3'
--------

- 12.4.** El tiempo de semidesintegración del polonio 210 es de 140 días. Calcular: **a)** la constante de desintegración; **b)** el tiempo necesario para que se desintegre el 70 % de una masa dada de polonio 210. La reacción es de primer orden.

**Resolución**

**a)** Cálculo de  $K_v$

*Estrategia:* se aplica la expresión para el tiempo de semirreacción (9):  $K_v t_{1/2} = 0,693$

$$K_v = \frac{0,693}{140} = 4,95 \cdot 10^{-3} \text{ días}^{-1}$$

**b)** *Estrategia:* se aplica la LIV de primer orden (3) con  $C = 0,3C_0$

$$\ln \frac{C_0}{0,3C_0} = 4,95 \cdot 10^{-3} t \quad \text{de donde} \quad t = 243 \text{ días}$$

RESPUESTA:

<b>a)</b> $4,95 \cdot 10^{-3} \text{ d}^{-1}$	<b>b)</b> 243d
---	----------------

- 12.5.** Una sustancia A se descompone siguiendo una reacción de primer orden. Deducir la ecuación

$$\frac{C}{C_0} = (1/2)^n$$

donde  $C_0$  y  $C$  son las concentraciones de A en el tiempo cero y en el tiempo  $t$ , y  $n$  es el número de vidas medias transcurridas al cabo del tiempo  $t$ .

**Resolución**

*Estrategia:* partiendo de la LIV y de la ecuación del tiempo de semirreacción, y siendo  $n = t/t_{1/2}$  se puede deducir con facilidad

$$\ln C/C_0 = -K_v t$$

en función de la vida media

$$\ln C/C_0 = -kt = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} t = -n \ln 2 = n \ln (1/2) = \ln (1/2)^n$$

RESPUESTA:

Queda deducido

- 12.6.** Una especie química se descompone según una ecuación de velocidad de segundo orden. Si la constante de velocidad es  $4,8 \cdot 10^{-4} \text{ l/mol s}$ , calcular la vida media de dicha especie en los casos: **a)** si su concentración inicial es  $0,100 \text{ M}$ ; **b)** si es  $0,0100 \text{ M}$ .

**Resolución**

*Estrategia:* en los dos casos se trata de una aplicación directa de la relación (10)

$$\text{a)} \quad t_{1/2} = \frac{1}{KC_0} = \frac{1}{4,8 \cdot 10^{-4} \cdot 0,100} = 2,08 \cdot 10^4 \text{ s}$$

$$\text{b)} \quad t_{1/2} = \frac{1}{KC_0} = \frac{1}{4,8 \cdot 10^{-4} \cdot 0,0100} = 2,08 \cdot 10^5 \text{ s}$$

RESPUESTA:

**a)**  $2,08 \cdot 10^4 \text{ s}$     **b)**  $2,08 \cdot 10^5 \text{ s}$ 

- 12.7.** En una reacción a temperatura constante la velocidad solo varía con la concentración del reactivo A, de tal manera que duplicando la concentración inicial de A la velocidad inicial se hace cuatro veces mayor. Calcular el orden de la reacción con respecto a A y el orden global.

**Resolución**

*Estrategia:* se plantean las ecuaciones de velocidad en los dos casos y se relacionan teniendo en cuenta que la  $K_v$  es la misma

$$V = K[A]^a$$

$$4V = K[2A]^a$$

dividiendo ambas expresiones se deduce con facilidad que  $a = 2$ .

RESPUESTA:

2 en ambos casos

- 12.8.** Se midió la velocidad de la reacción:  $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$  para varias concentraciones iniciales de NO y  $\text{O}_2$ , obteniéndose los siguientes resultados:

[NO]	[O <sub>2</sub> ]	Velocidad (mol/l s)
0,020	0,010	0,028
0,020	0,020	0,057
0,020	0,040	0,114
0,040	0,020	0,227
0,040	0,020	0,014

Encontrar el orden de la reacción con respecto a cada reactivo, el orden total y la constante de velocidad.

**Resolución**

*Estrategia:* se plantean las ecuaciones de velocidad y se relacionan teniendo en cuenta que  $K_v$  es la misma

La velocidad de reacción es de la forma:

$$V = K_v[\text{NO}]^a[\text{O}_2]^b$$

siendo a y b los órdenes parciales respecto a NO y  $\text{O}_2$  respectivamente;  $a + b$  es el orden total.

De los dos primeros conjuntos de datos de la tabla se deduce:

$$0,028 = K_v[0,02]^a[0,01]^b$$

$$0,057 = K_v[0,02]^a[0,02]^b$$

y dividiendo ambos:

$$\frac{0,028}{0,057} = \frac{[0,01]^b}{[0,02]^b} \quad \text{de donde} \quad b = 1$$

De los dos últimos conjuntos de datos:

$$0,227 = K_v[0,04]^a[0,02]^b$$

$$0,014 = K_v[0,01]^a[0,02]^b$$

de donde fácilmente se deduce que  $a = 2$ .

Para el cálculo de  $K_v$  tomamos uno cualquiera de los conjuntos de datos:

$$0,028 = K_v[0,02]^a[0,01]^b$$

$$K_v = 7,0 \cdot 10^3 \text{ l}^2 \text{ s}^2/\text{mol}^2$$

RESPUESTA:

De primer orden respecto al  $\text{O}_2$ , de segundo orden respecto al NO, de tercer orden global;  $7,0 \cdot 10^3 \text{ l}^2 \text{ s}^2/\text{mol}^2$

**12.9.** Para la reacción:  $2\text{NO} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ , se obtuvieron los siguientes datos a 1.100 K:

[NO]	[H <sub>2</sub> ]	Velocidad (mol/l s)
$5 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-5}$
$15 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$9 \cdot 10^{-5}$
$15 \cdot 10^{-3}$	$10 \cdot 10^{-3}$	$3,6 \cdot 10^{-4}$

Se pide: **a)** cuál es el orden respecto a NO, cuál respecto al  $\text{H}_2$ , cuál el orden total; **b)** escribir la ley de velocidad; **c)** calcular la constante de velocidad.

**Resolución**

*Estrategia:* la misma que en el problema anterior 12.8

**a)** De los dos primeros conjuntos de datos:

$$3 \cdot 10^{-5} = K_v(5 \cdot 10^{-3})^a(2,5 \cdot 10^{-3})^b$$

$$9 \cdot 10^{-5} = K_v(15 \cdot 10^{-3})^a(2,5 \cdot 10^{-3})^b$$

que, divididas miembro a miembro, nos dan

$$\frac{3}{9} = \frac{(5)^a}{(15)^a} \quad \text{de donde} \quad a = 1$$

de los dos últimos datos

$$9 \cdot 10^{-5} = K_v(15 \cdot 10^{-3})^1(2,5 \cdot 10^{-3})^b$$

$$36 \cdot 10^{-5} = K_v(15 \cdot 10^{-3})^1(10 \cdot 10^{-3})^b$$

que conduce a

$$\frac{9}{36} = \frac{(2,5)^b}{(10)^b} \quad \text{de donde} \quad b = 1$$

b) La ley de velocidad es:  $V = K_v[\text{NO}]^1[\text{H}_2]^1$

c) Para el cálculo de  $K_v$  escogemos un conjunto de valores

$$3 \cdot 10^{-5} = K_v(5 \cdot 10^{-3})^1(2,5 \cdot 10^{-3})^1$$

de donde  $K_v = 2,4 \text{ l s/mol}$

RESPUESTA:

a) 1 respecto del NO, 1 respecto del  $\text{H}_2$ , 2 el total      b)  $V = K_v[\text{NO}]^1[\text{H}_2]^1$       c)  $2,4 \text{ l s/mol}$

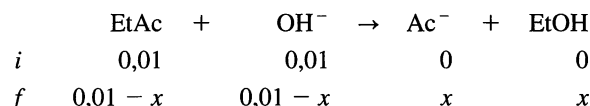
## 12.10.

El proceso de hidrólisis de un éster en medio básico representado por la ecuación simplificada  $\text{EtAc} + \text{OH}^- \rightarrow \text{Ac}^- + \text{EtOH}$  es una reacción de orden total dos (uno para cada reaccionante) regida por la constante:  $K_v = 0,089 \text{ l/mol s}$ . En el instante inicial la concentración de los reaccionantes en la mezcla es  $0,01M$  para cada uno de ellos. Calcular la concentración de ión acetato a los 30 segundos de iniciada la reacción.

### Resolución

*Estrategia:* de acuerdo con la estequiometría se plantea la variación de concentraciones al pasar el tiempo, siendo  $x$  la concentración que ha reaccionado. De la LIV de segundo orden se deduce la concentración final de reaccionantes y de ella la de acetatos formados.

La reacción es:



Al tratarse de una reacción de segundo orden con la concentración inicial de los dos reaccionantes igual:

$$\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} = K_v t$$

sustituyendo valores

$$\frac{1}{C} - \frac{1}{0,01} = 0,089 \cdot 30$$

de donde  $C = 9,74 \cdot 10^{-3}$  y con ello:  $x = 0,01 - 0,00974 = 0,00026$

RESPUESTA:

$2,6 \cdot 10^{-4}M$

## 12.11.

La constante de velocidad de una reacción de orden tres es  $6,4 \cdot 10^{-2} \text{ l}^2/\text{mol}^2 \text{ s}$ . Para una concentración inicial  $0,400M$ , ¿cuál es el tiempo necesario para que el 80 % de la concentración inicial haya desaparecido?

**Resolución**

*Estrategia:* se aplica la LIV para una reacción de orden tres

$$\frac{1}{(C)^2} - \frac{1}{(C_0)^2} = 2K_v t$$

sustituyendo datos, teniendo en cuenta que  $C = 0,20C_0$

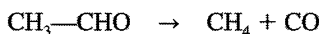
$$\frac{1}{(0,2 \cdot 0,4)^2} - \frac{1}{(0,4)^2} = 2 \cdot 0,064t$$

de donde  $t = 1.172 \text{ s}$

RESPUESTA:

1.172 s

**12.12.** Comprobar que a 518 °C y presión inicial de 363 mmHg la pirólisis del etanal



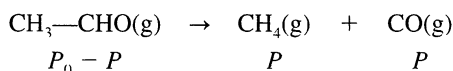
es una reacción de segundo orden. El estudio se hace determinando las variaciones de la presión total habiéndose obtenido los resultados siguientes:

$t(\text{s})$	42	105	242	480	840	1.440
$P(\text{mmHg})$	397	437	497	557	607	647

**Resolución**

*Estrategia:* se trata de encontrar la relación entre las presiones inicial,  $P_0$ , y final,  $P_e$ , de acetaldehído y la total,  $P_T$ , siendo  $P$  la disminución de presión del acetaldehído, y aplicarla para calcular la constante en cada caso.

El equilibrio de disociación es



$$P_0 = 363$$

$$P_e = P_0 - P \quad (1)$$

una vez llegados al equilibrio se verifica

$$P_T = P_e + 2P \quad \text{de donde} \quad P_e = P_T - 2P$$

y de (1)

$$P = P_0 - P_e$$

con lo que

$$P_e = P_T - 2P = P_T - 2(P_0 - P_e) = P_T - 2P_0 + 2P_e$$

de donde  $P_e = 2P_0 - P_T$  (relación buscada).

Con ella aplicamos la ecuación para una reacción de 2.º orden, a los distintos casos:

$$\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} = K_v t$$

$$1) \quad \frac{1}{2 \cdot 363 - 397} - \frac{1}{363} = K_{v1} 42 \quad K_{v1} = 6,90 \cdot 10^{-6}$$

$$2) \quad \frac{1}{2 \cdot 363 - 437} - \frac{1}{363} = K_{v2} 105 \quad K_{v2} = 6,76 \cdot 10^{-6}$$

$$3) \quad \frac{1}{2 \cdot 363 - 497} - \frac{1}{363} = K_{v3} 242 \quad K_{v3} = 6,68 \cdot 10^{-6}$$

$$4) \quad \frac{1}{2 \cdot 363 - 557} - \frac{1}{363} = K_{v4} 480 \quad K_{v4} = 6,60 \cdot 10^{-6}$$

$$5) \quad \frac{1}{2 \cdot 363 - 607} - \frac{1}{363} = K_{v5} 840 \quad K_{v5} = 6,73 \cdot 10^{-6}$$

$$6) \quad \frac{1}{2 \cdot 363 - 647} - \frac{1}{363} = K_{v6} 1.440 \quad K_{v6} = 6,88 \cdot 10^{-6}$$

valor medio  $K_{vm} = 6,76 \cdot 10^{-6}$

RESPUESTA:

$$K_{vm} = 6,76 \cdot 10^{-6} \text{ l/mol s. En efecto, es de segundo orden.}$$

- 12.13.** El éter dimetílico se descompone a temperatura suficientemente elevada según el proceso de primer orden  $\text{CH}_3\text{—CO—CH}_3 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO} + \text{H}_2$ , cuya constante de velocidad a una temperatura dada es  $1,35 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ . Calcular la presión total al cabo de 215 s, si la inicial es de  $5,065 \cdot 10^4 \text{ N/m}^2$  y se parte de éter metílico puro.

### Resolución

*Estrategia:* de la LIV de primer orden deducimos la presión final del éter,  $P_e$ . De la estequiometría deducimos la relación entre  $P_e$ , la inicial  $P_0$ , la disminución,  $P$ , y la total,  $P_T$ , que es la buscada.

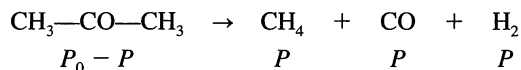
Calculamos la presión final,  $P_e$ , del éter

$$\ln \frac{P_0}{P_e} = kt$$

y sustituyendo valores

$$\ln \frac{5,065 \cdot 10^4}{P_e} = 1,35 \cdot 10^{-3} \cdot 215 \quad P_e = 3,787 \cdot 10^4 \text{ N/m}^2$$

La ecuación, junto con las variaciones de presión, es



con lo que la presión total será

$$P_T = P_e + 3P$$

además (por la ecuación)

$$P_e = P_0 - P$$

con lo que

$$P = P_0 - P_e = (5,065 - 3,787) \cdot 10^4 = 1,278 \cdot 10^4 \text{ N/m}^2$$

y la presión total

$$P_t = (3,787 + 3 \cdot 1,278) \cdot 10^4 = 7,621 \cdot 10^4 \text{ N/m}^2$$

RESPUESTA:

$$7,621 \cdot 10^4 \text{ N/m}^2$$

- 12.14.** Un compuesto químico A se mezcla con cantidades iguales (en moles) de los compuestos B y C. Si al cabo de 50 segundos ha reaccionado la mitad de A, ¿qué fracción de la cantidad inicial permanecerá todavía sin reaccionar al cabo de 100 segundos si la reacción con respecto a A es de: **a)** orden cero; **b)** orden 1; **c)** orden 2?

### Resolución

*Estrategia:* se aplican los datos a las LIV (1), (3) y (5) de los órdenes indicados.

La ecuación la representamos por:  $A + B + C \rightarrow P$

**a)** La LIV es  $C_0 - C = K_v t$  y de ella:

$$C_0 - \frac{C_0}{2} = K_v 50 \quad \text{de donde} \quad K_v = C_0/100 \text{ mol/l s}$$

y al cabo de 100 segundos:

$$C_0 - C = \frac{C_0}{100} 100 \quad \text{con lo que} \quad C = 0$$

**b)** La LIV es:

$$\ln \frac{1/2 C_0}{C_0} = K_v 50 \quad \text{de donde} \quad K_v = 0,0139 \text{ s}^{-1}$$

$$\ln \frac{C_0}{C} = 0,0139 \cdot 100 \quad \text{de donde} \quad C = C_0/4$$

**c)** La LIV es:

$$\frac{1}{C_0/2} - \frac{1}{C_0} = K_v 50 \quad K_v = 1/50 C_0 \text{ l/mol s}$$

para 100 segundos:

$$\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} = \frac{1}{50 C_0} 100$$

de donde  $C = C_0/3$

RESPUESTA:

<b>a)</b> 0	<b>b)</b> $C_0/4$	<b>c)</b> $C_0/3$
-------------	-------------------	-------------------

- 12.15.** Se encontró que una disolución de sacarosa se hidrolizó un 25 % en una hora. Calcular el tiempo necesario para que dicho compuesto se hidrolice un 50 %, en el supuesto de que la reacción sea monomolecular.

### Resolución

*Estrategia:* si la reacción es monomolecular es de primer orden; calculamos  $K_v$  y posteriormente el tiempo correspondiente a los datos aplicando (3).

Cálculo de  $K_v$  (tiempo en minutos):  $C = 0,75 C_0$

$$\ln C_0/0,75 C_0 = K_v 60 \quad \text{de donde} \quad K_v = 4,75 \cdot 10^{-3}$$

Cálculo del tiempo necesario:  $C = 0,5 C_0$

$$\ln C_0/0,5 C_0 = 4,75 \cdot 10^{-3} t \quad \text{de donde} \quad t = 146'$$

RESPUESTA:

146'
------

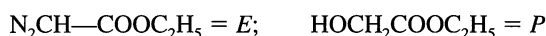
- 12.16.** La descomposición del éster diazoacético en presencia de iones hidrógeno está dada por la ecuación



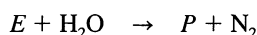
En presencia de un exceso de agua la reacción es de primer orden. La concentración de una disolución acuosa del éster es tal que 50 cc dieron 55,1 cc de nitrógeno en c.n. por descomposición completa del éster. En las mismas condiciones, 50 cc de la disolución dieron 15,6 cc de nitrógeno en 25 minutos. ¿Cuánto tiempo tardaría dicha disolución para dar 31 cc de nitrógeno en c.n.?

### Resolución

*Estrategia:* los moles de nitrógeno formados coinciden con los moles de éster descompuestos; representaremos las especies intervinientes en la forma:



el resto permanecen inalteradas; se aplica la LIV de primer orden en su forma (4)



$$55,1 \text{ cc} \quad \text{son (en mol/l)} \quad 2,460 \cdot 10^{-3} = C_0$$

$$15,6 \text{ cc} \quad \text{son (en mol/l)} \quad 0,696 \cdot 10^{-3} = C_1$$

$$31,0 \text{ cc} \quad \text{son (en mol/l)} \quad 1,384 \cdot 10^{-3} = C_2$$

$$\ln \frac{C_0}{C_0 - x} = K_v t$$

$$\text{Caso 1.}^\circ \quad \ln \frac{2,460 \cdot 10^{-3}}{(2,460 - 0,696) \cdot 10^{-3}} = K_v 25 \quad \text{de donde} \quad K_v = 0,0133$$

y ahora con este valor obtenido para  $K_v$  lo aplicamos al segundo caso.

$$\text{Caso 2.}^\circ \quad \ln \frac{2,460 \cdot 10^{-3}}{(2,460 - 1,384) \cdot 10^{-3}} = 0,0133 t \quad \text{de donde} \quad t = 62,17'$$

RESPUESTA:

62,17 min

- 12.17.** En la hidrólisis del acetato de propilo en presencia de ácido clorhídrico diluido se obtuvieron los siguientes datos:

Tiempo desde el comienzo (min)	60	350
Porcentaje de éster descompuesto	8,17	69,12

Calcular el tiempo necesario para que se descomponga la mitad del éster.

### Resolución

*Estrategia:* se hallan los moles de éster que quedan sin descomponer y a continuación se determina el orden ensayando las LIV correspondientes.

$t$ (min)	% descompuesto	% que queda (C)
60	18,17	81,83
350	69,12	30,88



En primer lugar determinaremos el orden, ensayando con los resultados

1.<sup>er</sup> orden

$$1) \quad \ln \frac{100}{81,83} = K_{v1} 60 \quad K_{v1} = 3,34 \cdot 10^{-3}$$

$$2) \quad \ln \frac{100}{30,88} = K_{v2} 350 \quad K_{v2} = 3,36 \cdot 10^{-3}$$

$$K_{vm} = 3,35 \cdot 10^{-3}$$

$$\ln \frac{C_0}{C_0/2} = 3,35 \cdot 10^{-3} \quad t = 206,9'$$

2.<sup>o</sup> orden

$$1) \quad \frac{1}{81,83} - 0,01 = K_{v1} 60 \quad K_{v1} = 3,67 \cdot 10^{-5}$$

$$2) \quad \frac{1}{30,88} - 0,01 = K_{v2} 350 \quad K_{v2} = 6,40 \cdot 10^{-5}$$

a la vista de estos resultados la reacción parece ser de primer orden.

RESPUESTA:

206,9 min

- 12.18.** La descomposición del peróxido de hidrógeno en presencia de plata coloidal es una reacción monomolecular. Se descompusieron 50 ml de una disolución de peróxido de hidrógeno (que si se convirtieran íntegramente en agua y oxígeno darían 39,56 cc de oxígeno en c.n.) mediante plata coloidal y dieron 12,81 cc de oxígeno en c.n. al cabo de 6 minutos. Determinese el tiempo necesario para desprender igual cantidad de oxígeno, si previamente se dejan desprender 12,00 cc del mismo.

### Resolución

*Estrategia:* al ser monomolecular es de primer orden; podemos pues suponer que inicialmente hay 39,56 cc de oxígeno que van progresivamente disminuyendo. El tiempo se refiere al transcurrido entre el desprendimiento de (12,0 + 12,81) cc = 24,81 cc de oxígeno y el de 12,0 cc de oxígeno.

Cálculo de  $K_v$

$$\ln \frac{C_0}{C} = K_v t \quad \ln \frac{39,56}{(39,56 - 12,81)} = K_v 6 \quad \text{de donde} \quad K = 6,52 \cdot 10^{-2}$$

tiempo total para 24,81 cc quedan (39,56 - 24,81) cc = 14,75 cc

$$\ln \frac{39,56}{14,75} = 0,0652 t_2 \quad t_2 = 15,1$$

tiempo para sólo 12 cc quedan (39,56 - 12,0) cc = 27,56 cc

$$\ln \frac{39,56}{27,56} = 0,0652 t_1 \quad t_1 = 5,54$$

tiempo  $15,1 - 5,54 = 9,6$  min

RESPUESTA:

9,6 min

- 12.19.** Una muestra de 4,4 gramos de acetato de etilo y otra de 500 ml de hidróxido de sodio 0,10N (que son cantidades exactamente equivalentes) se mezclaron para que reaccionaran a 25 °C. Después de 30 minutos se encontró que 100 ml de la mezcla necesitaron 72,8 ml de ácido clorhídrico 0,10N para la neutralización. Sabiendo que la reacción es de segundo orden, calcular: **a)** la constante de velocidad de la reacción, expresando el tiempo y las concentraciones en mol/litro; **b)** el tiempo necesario para que la mitad del éster sufra saponificación.

### Resolución

*Estrategia:* seguimos la marcha de la reacción por el consumo de hidróxido de sodio, siendo por tanto la concentración inicial 0,10M.

- a)** *Estrategia:* la cantidad que queda de NaOH es la que se obtiene por neutralización.

Cantidad presente:

$$100N = 72,8 \cdot 0,1 \quad \text{de donde} \quad N = C = 0,0728$$

con ella y la ecuación de segundo orden

$$\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} = K_v t \quad \frac{1}{0,0728} - \frac{1}{0,1} = K_v 30 \quad \text{de donde} \quad K_v = 0,125$$

- b)** *Estrategia:* ello significa que la concentración del éster es 0,05

$$\frac{1}{0,05} - \frac{1}{0,1} = 0,125t \quad \text{de donde} \quad t = 80 \text{ min.}$$

RESPUESTA:

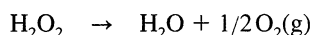
<b>a)</b> $0,125 \text{ s}^{-1}$ <b>b)</b> 80 min
---

- 12.20.** Una cierta cantidad de peróxido de hidrógeno, al descomponerse en presencia de un catalizador dio 23,5 cc de oxígeno en 10 minutos y 37,0 cc en 20 minutos. En el supuesto de que la reacción sea monomolecular, ¿qué volumen de oxígeno se desprendería en 15 minutos?

### Resolución

*Estrategia:* se calcula una hipotética concentración de peróxido de hidrógeno que potencialmente produzca tales desprendimientos de oxígeno (de acuerdo con la estequiometría) y con ello se calcula  $K_v$  y de ella el nuevo volumen de oxígeno en el tiempo pedido.

Ecuación de reacción:



Estequiometría  $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{O}_2$ . 1 : 1/2

Cantidad de oxígeno inicialmente desprendido (23,5 ml)

Cantidad de peróxido que lo produce: 23,5/2 cc

Ecuación de primer orden:

$$\ln \frac{C_0}{C_0 - 23,5/2} = K_v 10 \quad \ln \frac{C_0}{C_0 - 37,0/2} = K_v 20$$

dividiendo ambas expresiones nos quedaría:

$$\frac{\ln \frac{C_0}{C_0 - 11,75}}{\ln \frac{C_0}{C_0 - 18,5}} = \frac{1}{2} \quad \text{de donde} \quad \ln \frac{C_0}{C_0 - 11,75} = \ln \left( \frac{C_0}{C_0 - 18,5} \right)^{1/2}$$

con lo que

$$\frac{C_0}{C_0 - 11,75} = \left( \frac{C_0}{C_0 - 18,75} \right)^{1/2}$$

elevando ambos miembros al cuadrado y operando adecuadamente se obtiene  $C_0 = 26,62$ ; así que aplicando de nuevo este valor a una de las expresiones tenemos

$$\ln \frac{27,62}{27,62 - 11,75} = K_v \cdot 10 \quad \text{de donde} \quad K_v = 0,0554$$

y con este valor

$$\ln \frac{27,62}{27,62 - x} = 0,0554 \cdot 15 \quad \text{de donde} \quad x = 15,6$$

y la concentración de oxígeno será:  $2 \cdot 15,6 = 31,2$  cc

RESPUESTA:

31,2 cc
---------

- 12.21.** Una especie química se descompone lentamente cuando se disuelve en agua. Se encontró que una disolución tenía las concentraciones normales que siguen en los tiempos que se indican, contados desde el momento de prepararla:

$t$ (minutos)	0	10	50	100	150
$N$	1,0000	0,9616	0,8235	0,6776	0,5572

Calcular el orden de la reacción y el tiempo necesario para que la descomposición alcanzase el 50%.

### Resolución

*Estrategia:* usaremos el método de sustitución, suponiendo un orden hasta que se produzca invariabilidad en la  $K_v$ . Deducido el orden se aplica la ecuación correspondiente para calcular el tiempo de semirreacción.

*Orden cero:* LIV  $C_0 - C = K_v t$

$$t \text{ de } 0 \text{ a } 10 \quad 1,0000 - 0,9616 = K_v \cdot 10 \quad K_v = 0,00384$$

$$t \text{ de } 10 \text{ a } 50 \quad 0,9616 - 0,8235 = K_v \cdot 40 \quad K_v = 0,0485 \Rightarrow \text{no es de orden cero}$$

*Orden uno:* LIV  $\ln \frac{C_0}{C} = K_v t$

$$t \text{ de } 0 \text{ a } 10 \quad \ln \frac{1,0000}{0,9616} = K_v \cdot 10 \quad K_v = 3,922 \cdot 10^{-3}$$

$$t \text{ de } 10 \text{ a } 50 \quad \ln \frac{0,9616}{0,8235} = K_v \cdot 40 \quad K_v = 3,883 \cdot 10^{-3}$$

$$t \text{ de } 50 \text{ a } 100 \quad \ln \frac{0,8235}{0,6776} = K_v \cdot 50 \quad K_v = 3,894 \cdot 10^{-3} \Rightarrow \text{es de orden uno}$$

$$K_v t_{1/2} = 0,6936$$

$$3,90 \cdot 10^{-3} t_{1/2} = 0,6936 \quad \text{de donde} \quad t_{1/2} = 178'$$

RESPUESTA:

Orden uno; 178 min

- 12.22.** Un compuesto químico A se está descomponiendo de acuerdo con la ecuación  $2A \rightarrow B + C$ , es decir, que la descomposición es de segundo orden. Transcurridos 20 minutos desde el comienzo de la reacción, se encuentra que se ha descompuesto un 35,6 % de A. ¿Cuál debiera ser el porcentaje de descomposición después de transcurridos otros 20 minutos?

**Resolución**

*Estrategia:* se aplica la LIV de segundo orden

$$\frac{1}{[C]} - \frac{1}{[C]_0} = K_v t$$

sabemos que  $[C] = [C]_0 - [C]_0 0,356 = [C]_0 (1 - 0,356)$ , así que

$$\frac{1}{[C]_0 (1 - 0,356)} - \frac{1}{[C]_0} = K_v t \quad \frac{1}{[C]_0} \left\{ \frac{1}{(1 - 0,356)} - 1 \right\} = K_v t$$

Caso 1.º

$$\frac{1}{[C]_0} (1,553 - 1) = K_v 20$$

Caso 2.º

$$\frac{1}{[C]_0} \left\{ \frac{1}{(1 - x')} - 1 \right\} = K_v 40 \quad \text{de donde} \quad x' = 0,525$$

RESPUESTA:

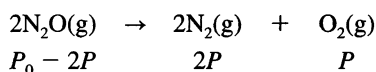
Se descompondría el 52,5 %

- 12.23.** Suponiendo que la descomposición del monóxido de dinitrógeno,  $N_2O$ , sea bimolecular y que en una experiencia la presión, a volumen constante, de una cantidad de dicho óxido que sufre descomposición aumenta desde 536 hasta 685 mmHg en 15', calcular la presión, al cabo de 30' de una cantidad de  $N_2O$  que se descompone a la misma temperatura, pero que tiene una presión inicial de 400 mmHg.

**Resolución**

*Estrategia:* un proceso bimolecular es de orden dos, en consecuencia, aplicamos la ecuación correspondiente. Se establece la relación entre la presión inicial,  $P_0$ , y final,  $P_e$ , de  $N_2O$ , la de oxígeno,  $P$ , y la total,  $P_T$ ; con los datos iniciales se calcula  $K$  y posteriormente la presión total al cabo de 30 minutos.

Cálculo de la constante de velocidad



$$P_0 = 536$$

$$P_T = 685$$

$$P_T = P_0 - 2P + 2P + P = P_0 + P$$

$$P = P_T - P_0 = 685 - 536 = 149$$

$$P_e = P_0 - 2P = 536 - 2 \cdot 149 = 238$$

aplicamos la ecuación

$$\frac{1}{238} - \frac{1}{536} = 15K_v \quad \text{de donde} \quad K_v = 1,55 \cdot 10^{-4}$$

Cálculo de la presión total

$$P'_0 = 400$$

$$P'_e = P'_0 - 2P' = 400 - 2P'$$

$$P_T = P'_0 + P'$$

Aplicando de nuevo la ecuación

$$\frac{1}{400 - 2P'} - \frac{1}{400} = 1,55 \cdot 10^{-4} \cdot 30 \quad \text{de donde} \quad P' = 130$$

y con ello  $P_T = 400 + 130 = 530$ .

RESPUESTA:

530 mmHg

## INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA

- 12.24.** Las constantes de velocidad para una reacción de primer orden son:  $4,60 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  a  $350^\circ\text{C}$  y  $8,80 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  a  $370^\circ\text{C}$ . Calcular la energía de activación.

### Resolución

*Estrategia:* se aplica la relación a dos temperaturas entre las  $K_v$  y la  $E_a$  correspondiente (13)

$$\ln \frac{8,8 \cdot 10^{-4}}{4,60 \cdot 10^{-4}} = \frac{E_a}{8,314} \frac{(643 - 623)}{643 \cdot 623} \quad \text{de donde} \quad E_a = 1,08 \cdot 10^5 \text{ J} = 108 \text{ kJ}$$

RESPUESTA:

108 kJ

- 12.25.** La constante de velocidad para temperaturas próximas a  $298 \text{ K}$  se duplica por cada 10 grados de temperatura. ¿Cuál debería ser la energía de activación si se pasa de dicha temperatura hasta  $309 \text{ K}$ ?

### Resolución

*Estrategia:* se aplica la relación a dos temperaturas entre las  $K_v$  y la  $E_a$  correspondiente (13)

$$\ln \frac{2K_{v1}}{K_{v1}} = \frac{E_a}{8,314} \frac{(308 - 298)}{308 \cdot 298} \quad \text{de donde} \quad E_a = 5,29 \cdot 10^4 \text{ J} = 52,9 \text{ kJ}$$

RESPUESTA:

52,9 kJ

- 12.26.** La reacción  $2A + B \rightarrow C$  es de primer orden respecto a A y B. Cuando las condiciones iniciales son  $[A] = 1,6 \cdot 10^{-2} \text{ M}$  y  $[B] = 2,4 \cdot 10^{-3} \text{ M}$  la velocidad es  $4,1 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l s}$ . Calcular la constante de velocidad.

**Resolución**

*Estrategia:* aplicación de la ecuación de velocidad

$$V = K[A][B]$$

$$4,1 \cdot 10^{-4} = K_v(1,6 \cdot 10^{-2}) \cdot (2,4 \cdot 10^{-3}) \quad \text{de donde} \quad K = 10,7 \text{ l/mol s}$$

RESPUESTA:

10,7 l/mol s

- 12.27.** Una reacción tiene a 400 °C una  $K = 0,0232 \text{ l/mol s}$  y a 508 °C una de  $K = 0,95$ . Calcular la energía de activación y el factor de colisión.

**Resolución**

*Estrategia:* aplicación de la relación (13) para el cálculo de  $E_a$  y la (12) para el de A

$$\ln \frac{0,95}{0,0232} = \frac{E_a}{8,314} \frac{(781 - 673)}{673 \cdot 781} \quad \text{de donde} \quad E_a = 1,50 \cdot 10^5 \text{ J} = 150 \text{ kJ}$$

cálculo de A

$$0,0232 = A e^{-1,50 \cdot 10^5 / 8,314 \cdot 673} \quad \text{de donde} \quad A = 1,01 \cdot 10^{10} \text{ l/mol s}$$

RESPUESTA:

150 kJ;  $1,01 \cdot 10^{10} \text{ l/mol s}$

- 12.28.** Una reacción tiene a 80 °C una energía de activación de 50 kJ/mol y una velocidad de  $1,3 \cdot 10^{-5} \text{ l/mol s}$ . ¿Cuál sería su velocidad si se añadiera un catalizador que redujera la velocidad en 2/3 de la original?

**Resolución**

*Estrategia:* aplicación directa de la relación (16)

$$\ln \frac{V_2}{V_1} = \frac{E_a^1 - E_a^2}{RT}$$

sustituyendo valores

$$\ln \frac{V_2}{1,3 \cdot 10^{-5}} = \frac{(50 - 50/3) \cdot 10^3}{8,314 \cdot 353} = 11,36 \quad \text{de donde} \quad V_2 = 1,12 \text{ mol/l s}$$

RESPUESTA:

1,12 mol/l s

- 12.29.** Una reacción tiene una energía de activación de 80 kJ/mol a 35 °C. ¿Cuál sería su energía de activación en presencia de un catalizador que aumenta su velocidad en  $10^4$  veces?

**Resolución**

*Estrategia:* aplicación directa de la relación (16)

$$\ln \frac{V_2}{V_1} = \frac{E_a^1 - E_a^2}{RT}$$

sustituyendo valores

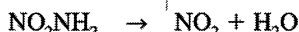
$$\ln \frac{10^8 V_1}{V_1} = \frac{(80 - E_a^2) \cdot 10^3}{8,314 \cdot 308} = 18,42 \quad \text{de donde} \quad E_a^2 = 61,58 \text{ kJ/mol}$$

RESPUESTA:

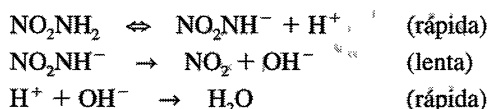
61,58 kJ/mol

## MECANISMOS DE REACCIÓN

**12.30.** Deducir la ley de velocidad para la descomposición de la nitramida de acuerdo con la reacción:



en el supuesto de que el mecanismo sea:



### Resolución

*Estrategia:* la reacción lenta es la determinante de la velocidad de reacción.

De la reacción lenta

$$V = K'[\text{NO}_2\text{NH}^-]$$

de la primera rápida, habida cuenta que es una reacción en equilibrio

$$K_e = \frac{[\text{NO}_2\text{NH}^-][\text{H}^+]}{[\text{NO}_2\text{NH}_2]}$$

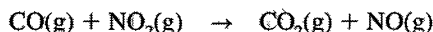
así que despejando  $[\text{NO}_2\text{NH}^-]$  y sustituyendo su expresión en la  $V$  obtenemos

$$V = K'[\text{NO}_2\text{NH}^-] = K'K_e \frac{[\text{NO}_2\text{NH}_2]}{[\text{H}^+]} = K[\text{NO}_2\text{NH}_2][\text{H}^+]^{-1}$$

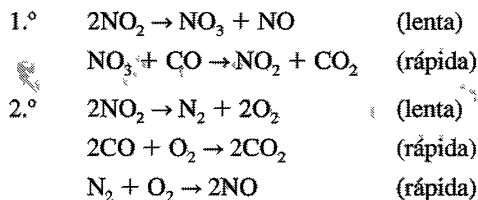
RESPUESTA:

$V = K[\text{NO}_2\text{NH}_2][\text{H}^+]^{-1}$

**12.31.** Deducir la ley de velocidad para la ecuación:



si se ha sugerido que puede seguir cualquiera de los dos mecanismos:



### Resolución

*Estrategia:* en ambos casos la etapa lenta es la determinante de la velocidad.

$$1.^{\circ} \quad V = K[\text{NO}_2]^2$$

$$2.^{\circ} \quad V = K[\text{NO}_2]^2$$

que es la ecuación de velocidad.

RESPUESTA:

$$V = K[\text{NO}_2]^2$$

**12.32.** Deducir para la ecuación de reacción general:  $\text{A}_2 + \text{B}_2 \rightarrow 2\text{AB}$ , un mecanismo que esté de acuerdo con la ley de velocidad:

$$V = K[\text{A}_2]^{1/2}[\text{B}_2]^{1/2}$$

### Resolución

*Estrategia:* el mecanismo debe ser tal que la reacción lenta sea de orden 1/2 respecto de A y 1/2 respecto de B



de acuerdo con la ecuación lenta

$$V = K'[\text{A}][\text{B}]$$

y de acuerdo con los equilibrios rápidos

$$K_e = \frac{[\text{A}]^2}{[\text{A}_2]} \quad K'_e = \frac{[\text{B}]^2}{[\text{B}_2]}$$

de las cuales

$$[\text{A}] = K_e[\text{A}_2]^{1/2} \quad [\text{B}] = K'_e[\text{B}_2]^{1/2}$$

con las que

$$V = K'[\text{A}][\text{B}] = K'K_e[\text{A}_2]^{1/2}K'_e[\text{B}_2]^{1/2} = K[\text{A}_2]^{1/2}[\text{B}_2]^{1/2}$$

RESPUESTA:

$$\text{En efecto } V = K[\text{A}_2]^{1/2}[\text{B}_2]^{1/2}$$

## PROBLEMAS PROPUESTOS

**12.1.** En una reacción química de primer orden la concentración del reactivo limitante se reduce sucesivamente al 20, 50 y 90 %. Calcular los distintos tiempos en que se producirán las anteriores situaciones sabiendo que la constante de la reacción es  $0,600 \text{ s}^{-1}$ .

RESPUESTA: **0,37''; 1,16''; 3,84''**

**12.2.** El cobre 64 emite radiaciones beta con un tiempo de semidesintegración de 12,8 horas. Se recibe en un laboratorio una muestra de dicho isótopo con un actividad dada al objeto de realizar un experimento. Si la actividad no puede ser menor de 2 % de la inicial, ¿en cuánto tiempo se debe completar el experimento?

RESPUESTA: **Se debe llevar a cabo antes de 72,24 horas**



- 12.3.** La constante de velocidad de una reacción de primer orden es  $0,0231 \text{ min}^{-1}$ ; calcular: **a)** la vida media, **b)** la fracción de reaccionante que queda después de 50 minutos.

RESPUESTA: **a)** 30 min  
**b)** 31,5 %

- 12.4.** La concentración de un reaccionante A cambia desde  $0,0350M$  a  $0,0285M$  en 23 minutos. ¿Cuál es la velocidad de reacción media durante dicho intervalo de tiempo?

RESPUESTA:  $2,83 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l min}$

- 12.5.** Un compuesto A se descompone a 310 K según  $A \rightarrow B + C$ . Partiendo de una disolución  $0,1M$  del compuesto A se observa en 15 minutos una disminución del 25 % de su concentración. Calcular la constante de velocidad en el caso de que el proceso sea: **a)** se orden uno; **b)** de orden dos.

RESPUESTA: **a)**  $3,19 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$   
**b)**  $3,7 \cdot 10^{-3} \text{ l/mol s}$

- 12.6.** La vida media de una reacción de tercer orden es 80 minutos, cuando la concentración de reaccionante es  $0,10M$ . Calcular: **a)** la constante de velocidad; **b)** el tiempo que tardará para que la concentración de reaccionante sea el 20 % de la inicial.

RESPUESTA: **a)**  $1,88 \text{ l}^2/\text{mol}^2 \text{ s}$   
**b)** 638 min

- 12.7.** Dada la ecuación de reacción  $2A + 2B \rightarrow C + 3D$ , se obtienen los siguientes datos experimentales para la aparición del producto C:

[A]	[B]	[C]
$6,0 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	0,012
$6,0 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$	0,024
$2,0 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	0,0020
$4,0 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	0,0080

Determinar: **a)** el orden de la reacción con respecto a A y B; **b)** el orden global; **c)** la constante de velocidad.

RESPUESTA: **a)** 2 respecto de A, 1 respecto de B  
**b)** 3  
**c)**  $3,33 \cdot 10^5$

- 12.8.** En una reacción a temperatura constante si se duplica la concentración del reaccionante A la velocidad se hace doble; si la concentración de A permanece constante y la de B se triplica, la velocidad se multiplica por 9. Por último, si la concentración de A se triplica y la de B se duplica, la velocidad se hace 12 veces mayor. Calcular los distintos órdenes de reacción.

RESPUESTA: De primer orden respecto a A, de segundo respecto a B, el orden total es 3

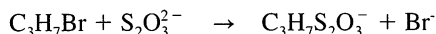
- 12.9.** En un experimento sobre la descomposición del peróxido de hidrógeno por medio de plata coloidal como catalizador, se descompusieron 15 ml de disolución de peróxido y el oxígeno desprendido se recogió y se midió a intervalos de tiempo apropiados. La concentración del peróxido de hidrógeno era tal que la descomposición completa de los 15,0 ml en agua y oxígeno dio 16,1 cc de este último medido en condiciones normales. Los valores de volúmenes y tiempos obtenidos fueron:

$t$ (minutos)	2	4	6	8	14
volumen de oxígeno en c.n. (cc)	1,24	2,36	3,36	3,98	5,23

Demostrar por medio de cálculos que la reacción es de primer orden. Calcular la constante de velocidad media expresando el tiempo en segundos y el volumen en cc de oxígeno disponible.

RESPUESTA:  $K = 1,22 \cdot 10^{-3}$

**12.10.** Calcular la vida media para la siguiente reacción



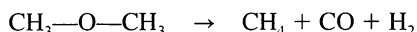
sabiendo que es de orden dos (orden uno para cada reaccionante) y que se parte de una mezcla que contiene cada uno de los reaccionantes a la concentración  $0,093M$  y que la constante de velocidad a la temperatura de reacción es  $k = 1,6 \cdot 10^{-3} \text{ l/mol s}$ .

RESPUESTA: **6.720 s**

**12.11.** El compuesto A se descompone a 310 K según  $A \rightarrow B + C$ . Partiendo de una disolución del compuesto A  $0,10M$  se observa en 15 minutos una disminución del 25 % de su concentración. Calcular la constante de velocidad en los dos supuestos: **a)** que siga un proceso de orden uno; **b)** que siga un proceso de orden dos.

RESPUESTA: **a)**  $3,19 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$   
**b)**  $3,7 \cdot 10^{-3} \text{ l/mol s}$  (cambiar datos)

**12.12.** El éter dimetílico, a temperaturas elevadas, se disocia según la ecuación



Para seguir el proceso de descomposición y determinar el orden de la reacción, se registran las variaciones de la presión a partir de un tiempo  $t = 0$ , en un recipiente lleno de éter a temperatura constante. Los valores obtenidos son:

$t$ (minutos)	2,5	6,5	13,0	26,5	52,6
$P$ (mmHg)	352	410	490	630	780

Al cabo de un tiempo suficientemente grande se observa que la presión alcanza un valor constante de 930 mmHg. Determínese si la reacción es de primer orden.

RESPUESTA: **Efectivamente es de primer orden**

**12.13.** Una cierta cantidad de acetato de etilo se mezcla con un exceso de hidróxido de sodio a  $25^\circ\text{C}$ . Inmediatamente se valoraron 100 ml de la mezcla con ácido clorhídrico  $0,05N$  y se necesitaron 68,2 ml para la neutralización. Transcurridos 30 minutos, 100 ml de la mezcla necesitaron 49,7 ml de ácido. Y cuando la reacción se completó, 100 ml de la mezcla necesitaron 15,6 ml de ácido. Sabiendo que la reacción es de segundo orden, calcular su constante de velocidad.

RESPUESTA: **0,66 l/mol s**

**12.14.** En un experimento sobre la descomposición del peróxido de hidrógeno por medio de plata amoniacal que actúa de catalizador se descompusieron 15,0 ml de disolución de peróxido de hidrógeno y el oxígeno desprendido se recogió y midió a intervalos de tiempo apropiados. La concentración del peróxido era tal que la descomposición completa de los 15 ml en agua y oxígeno dieron 6,18 cc de oxígeno medido en c.n. Se obtuvieron los siguientes valores:

tiempo (min)	2	4	6	8	14
volumen de oxígeno en c.n. (ml)	1,24	2,36	3,36	3,98	5,23

Demostrar que la reacción es monomolecular.

RESPUESTA: **Queda demostrado**

- 12.15.** Un compuesto orgánico se descompone de forma homogénea en fase gaseosa según  $A \rightarrow 2B + C$ . Se han obtenido los siguientes datos para la presión total (en mmHg) y los tiempos (en minutos), a temperatura constante:

$t$ (minutos)	0	6	12	21
$P$ (mmHg)	169,3	207,1	240,2	282,6

Calcular su constante de velocidad.

RESPUESTA:  $1,9 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$

- 12.16.** Una disolución de sacarosa se hidroliza hasta un 20 % al cabo de 30 minutos siguiendo un proceso unimolecular. ¿Durante cuánto tiempo, contado desde el inicio de la reacción, debería mantenerse la hidrólisis para que alcanzase el 75 %, suponiendo que las condiciones del experimento no cambian?

RESPUESTA: **186,3 min**

### INFLUENCIA DE TEMPERATURA. CATÁLISIS

- 12.17.** La velocidad de descomposición del  $N_2O_5$  en  $NO_2$  y oxígeno se hace 3,17 veces mayor al pasar de 55 a 65 °C. Calcular la energía de activación del proceso.

RESPUESTA: **106,3 kJ**

- 12.18.** ¿Qué efecto tendría sobre la velocidad de una reacción a 200 °C un catalizador que disminuye la energía de activación desde 104,6 a 41,8 kJ/mol. VIN 41,331?

RESPUESTA: **La aumenta  $8,9 \cdot 10^6$  veces**

- 12.19.** ¿Cuál sería la diferencia entre las energías de activación de una reacción con y sin catalizador para que la velocidad de hiciera 100 veces mayor a 600 K?

RESPUESTA: **0,043 kJ/mol**

- 12.20.** Calcular la energía de activación del complejo intermedio para la reacción de primer orden:



sabiendo que el valor de la constante de velocidad es  $1,44 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  a 420,4 K y  $3,30 \cdot 10^{-4}$  a 428,1 K

RESPUESTA: **161 kJ/mol**

- 12.21.** Para la reacción de formación del yoduro de hidrógeno a 400 °C a partir de sus elementos, la energía de activación es de 41 kcal/mol. Calcular el aumento que experimentará la velocidad de dicha reacción al elevar la temperatura desde 400 a 500 °C.

RESPUESTA: **53,7 veces mayor**

### MECANISMOS DE REACCIÓN

- 12.22.** La reacción  $\text{CO(g)} + \text{Cl}_2\text{(g)} \rightarrow \text{COCl}_2\text{(g)}$  se cree que transcurre por medio del siguiente mecanismo:



deducir la ley de velocidad para la misma (VIN 44,331).

RESPUESTA:  **$V = K[\text{Cl}_2]^{3/2}[\text{CO}]$**

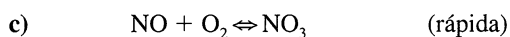
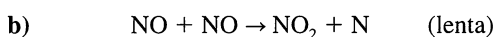
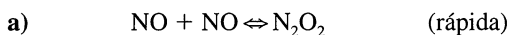
**12.23.** El mecanismo aceptado para la ecuación  $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{HI}(\text{g})$  es el siguiente:



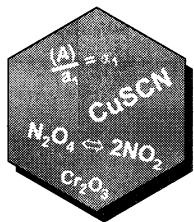
deducir la ley de velocidad de acuerdo con dicho mecanismo.

RESPUESTA:  $V = KK_{e1}K_{e2}[\text{I}_2][\text{H}_2]$

**12.24.** Se ha demostrado experimentalmente que la reacción  $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$  obedece la ley  $V = K[\text{NO}]^2[\text{O}_2]$ . Decidir cuáles de los mecanismos siguientes son compatibles con dicha ley:



RESPUESTA: **El a) y el c)**



## UNIDADES, EQUIVALENCIAS Y FACTORES DE CONVERSIÓN

### APÉNDICE A

#### UNIDADES BÁSICAS DEL SISTEMA INTERNACIONAL (SI)

El sistema internacional de unidades, SI, adoptado en la XI Conferencia Internacional de Pesos y Medidas en 1960 está constituido por 7 unidades básicas que son las de la Tabla 1

**Tabla 1.** Unidades básicas del sistema internacional (SI)

Magnitud física	Nombre de la unidad	Símbolo
1. Longitud	metro	m
2. Masa	kilogramo	kg
3. Tiempo	segundo	s
4. Temperatura	kelvin	K
5. Cantidad de materia	mol	mol
6. Intensidad de corriente	amperio	A
7. Intensidad de luz	candela	Cd

De ellas las cinco primeras son de especial utilidad en química general, y se definen en la forma:

1. El *metro* se redefinió en 1983 como la distancia que recorre la luz en el vacío en  $1/299,792.458$  segundos.
2. El *kilogramo* es una masa igual a la de un cilindro de platino-iridio que se conserva en la Oficina Internacional de Pesos y Medidas de Sèvres (Francia).
3. El *segundo* se redefinió en 1967 como la duración de  $9.192,631.770$  ciclos de la radiación correspondiente a una cierta transición del cesio-133.

4. El *kelvin* es  $1/273,16$  del intervalo de temperaturas existente entre el cero absoluto y el punto triple del agua.
5. El *mol* es la cantidad de materia de un sistema material que contiene tantas unidades elementales como hay en 12 gramos de carbono-12.

## PREFIJOS USADOS CON UNIDADES DEL SISTEMA INTERNACIONAL

Las potencias y fracciones del SI se designan usando los prefijos de la Tabla 2.

**Tabla 2.** Prefijos de las fracciones y múltiplos del SI

Fracción	Prefijo	Símbolo	Múltiplo	Prefijo	Símbolo
$10^{-1}$	deci	d	10	deca	da
$10^{-2}$	centi	c	$10^2$	hecto	h
$10^{-3}$	mili	m	$10^3$	kilo	k
$10^{-6}$	micro	$\mu$	$10^6$	mega	M
$10^{-9}$	nano	n	$10^9$	giga	G
$10^{-12}$	pico	p	$10^{12}$	tera	T
$10^{-15}$	femto	f			
$10^{-18}$	ato	a			

## UNIDADES DERIVADAS EN EL SISTEMA INTERNACIONAL

En el sistema internacional las magnitudes físicas se expresan mediante combinaciones apropiadas de las unidades básicas de la Tabla 1. Las más frecuentes son las de la Tabla 3.

**Tabla 3.** Algunas unidades derivadas del SI

Magnitud física	Nombre	Símbolo	Definición
Fuerza	newton	N	$\text{kg m s}^{-2}$
Presión	pascal	Pa	$\text{N/m}^2$
Energía	julio	J	$\text{kg m}^2/\text{s}^2$
Potencia	watio	W	J/s
Carga eléctrica	culombio	C	A s
Diferencia de potencial	voltio	V	J/C
Resistencia eléctrica	ohmio	$\Omega$	V/A
Frecuencia	herzio	Hz	$\text{s}^{-1}$

## FACTORES DE CONVERSIÓN DE UNIDADES

Se supone que en un futuro más o menos próximo todas las cantidades se expresarán en unidades del sistema internacional. No obstante ello, la evidencia es que muchos investigadores se resisten a los cambios de unidades; por otra parte es evidente que una parte importante de información está expresada en otras unidades. Por todo ello es preciso disponer de unos factores que permitan la interconversión entre distintas unidades. En la Tabla 4 se dan algunos factores de conversión usuales para la transformación correspondiente.

**Tabla 4.** Factores de conversión de unidades

Magnitud	Unidad (SI)	Otras unidades	Factor
Área	m <sup>2</sup>	pie cuadrado (ft) <sup>2</sup> hectárea	1 ft <sup>2</sup> = 0,929 m <sup>2</sup> 1 ha = 10 <sup>4</sup> m <sup>2</sup>
Carga eléctrica	Culombio (C)	mol de electrones franklin faraday	1 mol e <sup>-</sup> = 9,6485 · 10 <sup>4</sup> C 1 Fr = 3,33 · 10 <sup>-10</sup> C 1 F = 96.481 C
Densidad	kg/m <sup>3</sup>	g/cm <sup>3</sup> lb/ft <sup>3</sup>	1 g/cm <sup>3</sup> = 10 <sup>3</sup> kg/m <sup>3</sup> 1 lb/ft <sup>3</sup> = 16,01846 kg/m <sup>3</sup>
Energía	julio (J)	caloría 1 atm erg kilowatio h BTU	1 cal = 4,184 J 1 l atm = 101,3 J 1 erg = 10 <sup>-7</sup> J 1 kWh = 3,6 · 10 <sup>6</sup> J 1 BTU = 1,055 · 10 <sup>3</sup> J
Entropía	J/K	cal/K	1 cal/K = 4,184 J/K
Fuerza	newton (N)	din	1 din = 10 <sup>-5</sup> N
Longitud	metro (m)	pulgada (in) milla angstrom micra	1 in = 0,0254 m 1 milla = 1.609,344 m 1 Å = 10 <sup>-10</sup> m 1 μ = 10 <sup>-6</sup> m
Masa	kilogramo (kg)	libra (lb) tonelada métrica unidad de masa atómica	1 lb = 0,45359 kg 1 t = 10 <sup>3</sup> kg 1 u.m.a = 1,66024 · 10 <sup>-27</sup> kg
Potencia	watio (W)	julio/segundo	1 J/s = 1 W
Potencial eléctrico	voltio (V)	julio/culombio ergio/franklin	1 J/C = 1 V 1 erg/Fr = 300 V
Presión	pascal (Pa)	atmósfera  bar mmHg lb/in <sup>2</sup> baria	1 atm = 101.325 Pa 1 atm = 101,325 kPa 1 bar = 10 <sup>5</sup> Pa 1 mmHg = 133,322 Pa 1 lb/in <sup>2</sup> = 6894.757 Pa 1 baria = 0,1 Pa
Temperatura	kelvin (K)	grado Celsius grado Fahrenheit	1 °C = 1 K 1 °F = 5/9 K
Tensión superficial	N/m	dina/cm	1 din/cm = 10 <sup>-3</sup> N/m
Volumen	m <sup>3</sup>	litro ft <sup>3</sup> galón (EUA)	1 l = 1 dm <sup>3</sup> = 10 <sup>-3</sup> m <sup>3</sup> 1 ft <sup>3</sup> = 28,316 · 10 <sup>-3</sup> m <sup>3</sup> 1 gal = 3,785 · 10 <sup>-3</sup> m <sup>3</sup>

## APÉNDICE B

## CONSTANTES FÍSICAS

Aceleración de la gravedad (g)	9,8066 m/s 980,66 cm/s
Carga del electrón (e)	$1,6022 \cdot 10^{-19}$ C $4,8030 \cdot 10^{-23}$ Fr
Constante de Boltzmann (k)	$1,3805 \cdot 10^{-23}$ J/K $1,3805 \cdot 10^{-15}$ erg/K
Constante de Faraday (F)	96.487 C/mol
Constante de los gases (R)	0,08205 atm l/mol K 8,3143 J/mol K 1,9872 cal/mol K
Constante de Planck ( $\hbar$ )	$6,6256 \cdot 10^{-34}$ J s $6,6256 \cdot 10^{-27}$ erg s
Masa del electrón ( $m_e$ )	$9,1091 \cdot 10^{-31}$ kg $9,1091 \cdot 10^{-28}$ g
Número de Avogadro ( $N_a$ )	$6,0225 \cdot 10^{23}$ part/mol
Radio de Bohr ( $r_0$ )	$5,2917 \cdot 10^{-11}$ m $5,2917 \cdot 10^{-9}$ cm 0,52917 Å
Velocidad de la luz en el vacío (c)	$2,9979 \cdot 10^8$ m/s
Volumen molar (gas ideal en condiciones normales)	$22,414 \cdot 10^{-3}$ m <sup>3</sup> /mol 22,414 l/mol
Unidad de masa atómica (uma)	$1,6606 \cdot 10^{-27}$ kg $1,6606 \cdot 10^{-24}$ g



## APÉNDICE C

## PRESIONES DE VAPOR DEL AGUA

t (°C)	P (mmHg)	t (°C)	P (mmHg)	t (°C)	P (mmHg)
-7	2,72	26	25,21	82	384,9
-6	2,93	27	26,74	84	416,8
-5	3,16	28	28,35	86	450,9
-4	3,41	29	30,04	88	487,1
-3	3,67	30	31,82	90	525,76
-2	3,96	32	35,66	92	566,99
-1	4,26	34	39,90	94	610,90
0	4,58	35	42,18	96	657,62
1	4,93	36	44,56	98	707,27
2	5,29	38	49,69	100	760,00
3	5,69	40	55,32	102	815,86
4	6,10	42	61,50	104	875,06
5	6,54	44	68,26	106	937,92
6	7,01	45	71,88	108	1.004,42
7	7,51	46	75,65	110	1.074,56
8	8,04	48	83,71	115	1.267,98
9	8,61	50	92,51	120	1.489,14
10	9,21	52	102,09	130	2.026,16
11	9,84	54	112,51	140	2.710,92
12	10,52	55	118,04	150	3.570,48
13	11,23	56	123,80	200	11.659,16
14	11,99	58	136,08	250	29.817,84
15	12,79	60	149,38	300	64.432,8
16	13,63	62	163,77	350	124.001,6
17	14,53	64	179,31	374	165.467,2
18	15,48	66	196,09		
19	16,48	68	214,17		
20	17,54	70	233,7		
21	18,65	72	254,6		
22	19,83	74	277,2		
23	21,07	76	301,4		
24	22,39	78	327,3		
25	23,76	80	355,1		

## APÉNDICE D

## CONSTANTES DE IONIZACIÓN DE ÁCIDOS DÉBILES, a 298 K

Ácido	Fórmula y ecuación de ionización	$K_a$
Acético	$\text{HCH}_3\text{COO} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+$	$K = 1,8 \cdot 10^{-5}$
Arsénico	$\text{H}_3\text{AsO}_4 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{AsO}_4^- + \text{H}^+$	$K_1 = 2,5 \cdot 10^{-4}$
	$\text{H}_2\text{AsO}_4^- \rightleftharpoons \text{HAsO}_4^{2-} + \text{H}^+$	$K_2 = 5,6 \cdot 10^{-8}$
	$\text{HAsO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{AsO}_4^{3-} + \text{H}^+$	$K_3 = 3,0 \cdot 10^{-11}$
Arsenioso	$\text{H}_3\text{AsO}_3 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{AsO}_3^- + \text{H}^+$	$K_1 = 6,0 \cdot 10^{-1}$
	$\text{H}_2\text{AsO}_3^- \rightleftharpoons \text{HAsO}_3^{2-} + \text{H}^+$	$K_2 = 3,0 \cdot 10^{-1}$
Benzoico	$\text{HC}_6\text{H}_5\text{COO} \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^- + \text{H}^+$	$K = 6,6 \cdot 10^{-5}$
Bórico	$\text{H}_3\text{BO}_3 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{BO}_3^- + \text{H}^+$	$K_1 = 5,8 \cdot 10^{-10}$
	$\text{H}_2\text{BO}_3^- \rightleftharpoons \text{HBO}_3^{2-} + \text{H}^+$	$K_2 = 1,8 \cdot 10^{-13}$
	$\text{HBO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{BO}_3^{3-} + \text{H}^+$	$K_3 = 1,6 \cdot 10^{-14}$
Carbónico	$\text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{H}^+$	$K_1 = 4,2 \cdot 10^{-7}$
	$\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+$	$K_2 = 4,8 \cdot 10^{-11}$
Cítrico	$\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^- + \text{H}^+$	$K_1 = 7,4 \cdot 10^{-3}$
	$\text{H}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^- \rightleftharpoons \text{HC}_6\text{H}_5\text{O}_7^{2-} + \text{H}^+$	$K_2 = 1,7 \cdot 10^{-5}$
	$\text{HC}_6\text{H}_5\text{O}_7^{2-} \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-} + \text{H}^+$	$K_3 = 4,0 \cdot 10^{-7}$
Fórmico	$\text{HCOOH} \rightleftharpoons \text{HCOO}^- + \text{H}^+$	$K = 1,8 \cdot 10^{-4}$
Cianhídrico	$\text{HCN} \rightleftharpoons \text{CN}^- + \text{H}^+$	$K = 4,0 \cdot 10^{-10}$
Fluorhídrico	$\text{HF} \rightleftharpoons \text{F}^- + \text{H}^+$	$K = 7,0 \cdot 10^{-4}$
Sulfhídrico	$\text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{HS}^- + \text{H}^+$	$K_1 = 1,0 \cdot 10^{-7}$
	$\text{HS}^- \rightleftharpoons \text{S}^{2-} + \text{H}^+$	$K_2 = 1,0 \cdot 10^{-13}$
Hipobromoso	$\text{HBrO} \rightleftharpoons \text{BrO}^- + \text{H}^+$	$K = 2,5 \cdot 10^{-9}$
Hipocloroso	$\text{HClO} \rightleftharpoons \text{ClO}^- + \text{H}^+$	$K = 3,5 \cdot 10^{-8}$
Nitroso	$\text{HNO}_2 \rightleftharpoons \text{NO}_2^- + \text{H}^+$	$K = 4,5 \cdot 10^{-4}$
Oxálico	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons \text{HC}_2\text{O}_4^- + \text{H}^+$	$K_1 = 5,9 \cdot 10^{-2}$
	$\text{HC}_2\text{O}_4^- \rightleftharpoons \text{C}_2\text{O}_4^{2-} + \text{H}^+$	$K_2 = 6,4 \cdot 10^{-5}$
Fenol	$\text{HC}_6\text{H}_5\text{O} \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_5\text{O}^- + \text{H}^+$	$K = 1,3 \cdot 10^{-10}$
Fosfórico	$\text{H}_3\text{PO}_4 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{H}^+$	$K_1 = 7,5 \cdot 10^{-3}$
	$\text{H}_2\text{PO}_4^- \rightleftharpoons \text{HPO}_4^{2-} + \text{H}^+$	$K_2 = 6,2 \cdot 10^{-8}$
	$\text{HPO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{PO}_4^{3-} + \text{H}^+$	$K_3 = 4,4 \cdot 10^{-13}$
Fosforoso	$\text{H}_3\text{PO}_3 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{PO}_3^- + \text{H}^+$	$K_1 = 1,6 \cdot 10^{-2}$
	$\text{H}_2\text{PO}_3^- \rightleftharpoons \text{HPO}_2^{2-} + \text{H}^+$	$K_2 = 2,6 \cdot 10^{-7}$
Sulfuroso	$\text{H}_2\text{SO}_3 \rightleftharpoons \text{HSO}_3^- + \text{H}^+$	$K_1 = 1,7 \cdot 10^{-2}$
	$\text{HSO}_3^- \rightleftharpoons \text{SO}_3^{2-} + \text{H}^+$	$K_2 = 6,2 \cdot 10^{-8}$

**APÉNDICE E**
**CONSTANTES DE IONIZACIÓN DE BASES DÉBILES, a 298 K**

Base	Fórmula y ecuación de ionización	$K_b$
Amoniaco	$\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$	$K = 1,8 \cdot 10^{-5}$
Anilina	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+ + \text{OH}^-$	$K = 4,2 \cdot 10^{-10}$
Dimetilamina	$(\text{CH}_3)_2\text{NH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons (\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+ + \text{OH}^-$	$K = 7,4 \cdot 10^{-4}$
Hidracina	$\text{N}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{N}_2\text{H}_5^+ + \text{OH}^-$ $\text{N}_2\text{H}_5^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{N}_2\text{H}_6^{2+} + \text{OH}^-$	$K_1 = 8,5 \cdot 10^{-7}$ $K_2 = 8,9 \cdot 10^{-16}$
Hidroxilamina	$\text{NH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3\text{OH}^+ + \text{OH}^-$	$K = 6,6 \cdot 10^{-9}$
Metilamina	$\text{CH}_3\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{NH}_3^+ + \text{OH}^-$	$K = 5,0 \cdot 10^{-4}$
Piridina	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{C}_5\text{H}_5\text{NH}^+ + \text{OH}^-$	$K = 1,5 \cdot 10^{-9}$
Trimetilamina	$(\text{CH}_3)_3\text{N} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons (\text{CH}_3)_3\text{NH}^+ + \text{OH}^-$	$K = 7,4 \cdot 10^{-5}$

**APÉNDICE F**
**CONSTANTES DE DISOCIACIÓN DE IONES COMPLEJOS, a 298 K**

Equilibrio de disociación	$K_d$
$[\text{AgBr}_2]^- \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + 2\text{Br}^-$	$7,8 \cdot 10^{-8}$
$[\text{AgCl}_2]^- \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + 2\text{Cl}^-$	$4,6 \cdot 10^{-6}$
$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^- \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + 2\text{CN}^-$	$1,8 \cdot 10^{-19}$
$[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	$5,0 \cdot 10^{-14}$
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + 2\text{NH}_3$	$6,3 \cdot 10^{-8}$
$[\text{AlF}_6]^{-3} \rightleftharpoons \text{Al}^{3+} + 6\text{F}^-$	$2,0 \cdot 10^{-24}$
$[\text{Al}(\text{OH})_4]^- \rightleftharpoons \text{Al}^{3+} + 4\text{OH}^-$	$1,3 \cdot 10^{-34}$
$[\text{Au}(\text{CN})_2]^- \rightleftharpoons \text{Au}^+ + 2\text{CN}^-$	$5,0 \cdot 10^{-39}$
$[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-} \rightleftharpoons \text{Cd}^{2+} + 4\text{CN}^-$	$7,8 \cdot 10^{-18}$
$[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+} \rightleftharpoons \text{Cd}^{2+} + 4\text{NH}_3$	$1,0 \cdot 10^{-7}$
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+} \rightleftharpoons \text{Co}^{2+} + 6\text{NH}_3$	$1,3 \cdot 10^{-5}$
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+} \rightleftharpoons \text{Co}^{3+} + 6\text{NH}_3$	$2,2 \cdot 10^{-34}$
$[\text{Cu}(\text{CN})_2]^- \rightleftharpoons \text{Cu}^+ + 2\text{CN}^-$	$1,0 \cdot 10^{-16}$
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2] \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 2\text{NH}_3$	$1,4 \cdot 10^{-11}$
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 4\text{NH}_3$	$8,5 \cdot 10^{-13}$
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + 6\text{CN}^-$	$1,3 \cdot 10^{-37}$
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + 6\text{CN}^-$	$1,3 \cdot 10^{-44}$
$[\text{HgCl}_4]^{2-} \rightleftharpoons \text{Hg}^{2+} + 4\text{Cl}^-$	$8,3 \cdot 10^{-16}$
$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-} \rightleftharpoons \text{Ni}^{2+} + 4\text{CN}^-$	$1,0 \cdot 10^{-31}$
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+} \rightleftharpoons \text{Ni}^{2+} + 6\text{NH}_3$	$1,8 \cdot 10^{-9}$
$[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + 4\text{OH}^-$	$3,5 \cdot 10^{-16}$
$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + 4\text{NH}_3$	$3,4 \cdot 10^{-10}$

## APÉNDICE G

**PRODUCTOS DE SOLUBILIDAD DE ALGUNOS COMPUESTOS  
QUÍMICOS, a 298 K**

Compuesto	Fórmula	$K_{ps}$
Hidróxido de aluminio	$\text{Al}(\text{OH})_3$	$2,0 \cdot 10^{-32}$
Carbonato de bario	$\text{BaCO}_3$	$5,1 \cdot 10^{-9}$
Cromato de bario	$\text{BaCrO}_4$	$1,2 \cdot 10^{-10}$
Yodato de bario	$\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$	$1,57 \cdot 10^{-9}$
Manganato de bario	$\text{BaMnO}_4$	$2,5 \cdot 10^{-10}$
Oxalato de bario	$\text{BaC}_2\text{O}_4$	$2,3 \cdot 10^{-8}$
Sulfato de bario	$\text{BaSO}_4$	$1,3 \cdot 10^{-10}$
Carbonato de cadmio	$\text{CdCO}_3$	$2,5 \cdot 10^{-14}$
Hidróxido de cadmio	$\text{Cd}(\text{OH})_2$	$5,9 \cdot 10^{-15}$
Oxalato de cadmio	$\text{CdC}_2\text{O}_4$	$9,0 \cdot 10^{-8}$
Sulfuro de cadmio	$\text{CdS}$	$2,0 \cdot 10^{-28}$
Carbonato de calcio	$\text{CaCO}_3$	$4,8 \cdot 10^{-9}$
Fluoruro de calcio	$\text{CaF}_2$	$4,9 \cdot 10^{-11}$
Oxalato de calcio	$\text{CaC}_2\text{O}_4$	$2,3 \cdot 10^{-9}$
Sulfato de calcio	$\text{CaSO}_4$	$2,6 \cdot 10^{-5}$
Hidróxido de cinc	$\text{Zn}(\text{OH})_2$	$1,2 \cdot 10^{-17}$
Oxalato de cinc	$\text{ZnC}_2\text{O}_4$	$7,5 \cdot 10^{-9}$
Sulfuro de cinc	$\text{ZnS}$	$4,5 \cdot 10^{-24}$
Bromuro de cobre (I)	$\text{CuBr}$	$5,2 \cdot 10^{-9}$
Cloruro de cobre (I)	$\text{CuCl}$	$1,2 \cdot 10^{-6}$
Yoduro de cobre (I)	$\text{CuI}$	$1,1 \cdot 10^{-12}$
Sulfocianuro de cobre (I)	$\text{CuSCN}$	$4,8 \cdot 10^{-15}$
Hidróxido de cobre (II)	$\text{Cu}(\text{OH})_2$	$1,6 \cdot 10^{-19}$
Sulfuro de cobre (II)	$\text{CuS}$	$6,0 \cdot 10^{-36}$
Oxalato de estroncio	$\text{SrC}_2\text{O}_4$	$5,6 \cdot 10^{-8}$
Sulfato de estroncio	$\text{SrSO}_4$	$3,2 \cdot 10^{-7}$
Hidróxido de hierro (II)	$\text{Fe}(\text{OH})_2$	$8,0 \cdot 10^{-16}$
Sulfuro de hierro (II)	$\text{FeS}$	$6,0 \cdot 10^{-18}$
Hidróxido de hierro (III)	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	$4,0 \cdot 10^{-38}$
Carbonato de magnesio	$\text{MgCO}_3$	$1,0 \cdot 10^{-5}$
Hidróxido de magnesio	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	$1,8 \cdot 10^{-11}$
Oxalato de magnesio	$\text{MgC}_2\text{O}_4$	$8,6 \cdot 10^{-5}$
Hidróxido de manganeso (II)	$\text{Mn}(\text{OH})_2$	$1,9 \cdot 10^{-13}$
Sulfuro de manganeso (II)	$\text{MnS}$	$3,0 \cdot 10^{-13}$
Bromuro de mercurio (I)	$\text{Hg}_2\text{Br}_2$	$5,8 \cdot 10^{-23}$
Cloruro de mercurio (I)	$\text{Hg}_2\text{Cl}_2$	$1,3 \cdot 10^{-18}$
Yoduro de mercurio (I)	$\text{Hg}_2\text{I}_2$	$4,5 \cdot 10^{-29}$
Arseniato de plata	$\text{Ag}_3\text{AsO}_4$	$1,0 \cdot 10^{-22}$
Bromuro de plata	$\text{AgBr}$	$5,2 \cdot 10^{-13}$

Compuesto	Fórmula	$K_{ps}$
Carbonato de plata	$\text{AgCO}_3$	$8,1 \cdot 10^{-12}$
Cloruro de plata	$\text{AgCl}$	$1,8 \cdot 10^{-10}$
Cromato de plata	$\text{Ag}_2\text{CrO}_4$	$1,1 \cdot 10^{-12}$
Cianuro de plata	$\text{AgCN}$	$7,2 \cdot 10^{-11}$
Oxalato de plata	$\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$	$3,5 \cdot 10^{-11}$
Sulfuro de plata	$\text{Ag}_2\text{S}$	$6,0 \cdot 10^{-50}$
Sulfocianuro de plata	$\text{AgSCN}$	$1,1 \cdot 10^{-12}$
Yodato de plata	$\text{AgIO}_3$	$3,0 \cdot 10^{-8}$
Yoduro de plata	$\text{AgI}$	$8,3 \cdot 10^{-17}$
Carbonato de plomo	$\text{PbCO}_3$	$3,3 \cdot 10^{-14}$
Cloruro de plomo	$\text{PbCl}_2$	$1,6 \cdot 10^{-5}$
Cromato de plomo	$\text{PbCrO}_4$	$1,8 \cdot 10^{-14}$
Hidróxido de plomo	$\text{Pb(OH)}_2$	$2,5 \cdot 10^{-16}$
Oxalato de plomo	$\text{PbC}_2\text{O}_4$	$4,8 \cdot 10^{-10}$
Sulfato de plomo	$\text{PbSO}_4$	$1,6 \cdot 10^{-8}$
Sulfuro de plomo	$\text{PbS}$	$7,0 \cdot 10^{-28}$
Yoduro de plomo	$\text{PbI}_2$	$7,1 \cdot 10^{-9}$
Cloruro de talio	$\text{TlCl}$	$1,7 \cdot 10^{-4}$
Sulfuro de talio	$\text{Tl}_2\text{S}$	$1,0 \cdot 10^{-22}$

## APÉNDICE H

### POTENCIALES ESTÁNDAR DE REDUCCIÓN

(Forma oxidada + ne $\rightleftharpoons$ Forma reducida)	$E^0$ (volts.), a 298 K
$\text{Li}^+(\text{ac}) + 1e \rightleftharpoons \text{Li(s)}$	-3,045
$\text{K}^+(\text{ac}) + 1e \rightleftharpoons \text{K(s)}$	-2,925
$\text{Ba}^{2+}(\text{ac}) + 2e \rightleftharpoons \text{Ba(s)}$	-2,90
$\text{Sr}^{2+}(\text{ac}) + 2e \rightleftharpoons \text{Sr(s)}$	-2,89
$\text{Ca}^{2+}(\text{ac}) + 2e \rightleftharpoons \text{Ca(s)}$	-2,87
$\text{Na}^+(\text{ac}) + 1e \rightleftharpoons \text{Na(s)}$	-2,714
$\text{Mg}^{2+}(\text{ac}) + 2e \rightleftharpoons \text{Mg(s)}$	-2,37
$\text{H}_2(\text{s}) + 2e \rightleftharpoons 2\text{H}^-$	-2,25
$\text{Al}^{3+}(\text{ac}) + 3e \rightleftharpoons \text{Al(s)}$	-1,66
$\text{Zr}^{4+}(\text{ac}) + 4e \rightleftharpoons \text{Zr(s)}$	-1,53
$\text{ZnS(s)} + 2e \rightleftharpoons \text{Zn(s)} + \text{S}^{2-}(\text{ac})$	-1,44
$\text{V}^{2+}(\text{ac}) + 2e \rightleftharpoons \text{V(s)}$	-1,18
$\text{Mn}^{2+}(\text{ac}) + 2e \rightleftharpoons \text{Mn(s)}$	-1,18
$\text{Cr}^{2+}(\text{ac}) + 2e \rightleftharpoons \text{Cr(s)}$	-0,91
$\text{Zn}^{2+}(\text{ac}) + 2e \rightleftharpoons \text{Zn(s)}$	-0,763
$\text{Cr}^{3+}(\text{ac}) + 3e \rightleftharpoons \text{Cr(s)}$	-0,74
$\text{HgS(s)} + 2\text{H}^+(\text{ac}) + 2e \rightleftharpoons \text{Hg(l)} + \text{H}_2\text{S(g)}$	-0,72

(Forma oxidada + ne $\rightleftharpoons$ Forma reducida)	E <sup>0</sup> (volts.), a 298 K
$\text{Fe}^{2+}(\text{ac}) + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{s})$	-0,44
$\text{Cr}^{3+}(\text{ac}) + 1\text{e} \rightleftharpoons \text{Cr}^{2+}(\text{ac})$	-0,41
$\text{Cd}^{2+}(\text{ac}) + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Cd}(\text{s})$	-0,403
$\text{PbSO}_4(\text{s}) + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Pb}(\text{s}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{ac})$	-0,356
$\text{Tl}^+(\text{ac}) + 1\text{e} \rightleftharpoons \text{Tl}(\text{s})$	-0,34
$\text{Co}^{2+}(\text{ac}) + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Co}(\text{s})$	-0,28
$\text{Ni}^{2+}(\text{ac}) + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{s})$	-0,25
$\text{Sn}^{2+}(\text{ac}) + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Sn}(\text{s})$	-0,14
$\text{Pb}^{2+}(\text{ac}) + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Pb}(\text{s})$	-0,126
$2\text{H}^+(\text{ac}) + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{g})$	0,0000
$\text{AgBr}(\text{s}) + 1\text{e} \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{s}) + \text{Br}^-(\text{ac})$	0,10
$\text{S}(\text{s}) + 2\text{H}^+(\text{ac}) + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S}(\text{ac})$	0,14
$\text{Sn}^{4+}(\text{ac}) + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+}(\text{ac})$	0,15
$\text{Cu}^{2+}(\text{ac}) + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Cu}^+(\text{ac})$	0,153
$\text{SO}_4^{2-}(\text{ac}) + 4\text{H}^+(\text{ac}) + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SO}_3(\text{ac}) + \text{H}_2\text{O}$	0,17
$\text{AgCl}(\text{s}) + 1\text{e} \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{s}) + \text{Cl}^-(\text{ac})$	0,222
$\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) + 2\text{e} \rightleftharpoons 2\text{Hg}(\text{l}) + 2\text{Cl}^-(\text{ac})$	0,27
$\text{Cu}^{2+}(\text{ac}) + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{s})$	0,337
$\text{Cu}^+(\text{ac}) + 1\text{e} \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{s})$	0,521
$\text{I}_2(\text{s}) + 2\text{e} \rightleftharpoons 2\text{I}^-(\text{ac})$	0,535
$\text{O}_2(\text{g}) + 2\text{H}^+(\text{ac}) + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_2(\text{ac})$	0,682
$\text{Fe}^{3+}(\text{ac}) + 1\text{e} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}(\text{ac})$	0,771
$\text{Hg}_2^{2+}(\text{ac}) + 2\text{e} \rightleftharpoons 2\text{Hg}(\text{l})$	0,789
$\text{Ag}^+(\text{ac}) + 1\text{e} \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{s})$	0,7994
$\text{Hg}^{2+}(\text{ac}) + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Hg}(\text{s})$	0,855
$\text{NO}_3^-(\text{ac}) + 4\text{H}^+(\text{ac}) + 3\text{e} \rightleftharpoons \text{NO}(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}$	0,96
$\text{Pd}^{2+}(\text{ac}) + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Pd}(\text{s})$	0,987
$\text{Br}_2(\text{l}) + 2\text{e} \rightleftharpoons 2\text{Br}^-(\text{ac})$	1,08
$\text{Pt}^{2+}(\text{ac}) + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Pt}(\text{s})$	1,2
$\text{O}_2(\text{g}) + 4\text{H}^+(\text{ac}) + 4\text{e} \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$	1,229
$\text{MnO}_2(\text{s}) + 4\text{H}^+(\text{ac}) + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+}(\text{ac}) + 2\text{H}_2\text{O}$	1,23
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{ac}) + 14\text{H}^+(\text{ac}) + 6\text{e} \rightleftharpoons 2\text{Cr}^{3+}(\text{ac}) + 7\text{H}_2\text{O}$	1,33
$\text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{e} \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-(\text{ac})$	1,36
$\text{ClO}_3^-(\text{ac}) + 6\text{H}^+(\text{ac}) + 5\text{e} \rightleftharpoons 1/2\text{Cl}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2\text{O}$	1,47
$\text{Au}^{3+}(\text{ac}) + 3\text{e} \rightleftharpoons \text{Au}(\text{s})$	1,50
$\text{MnO}_4^-(\text{ac}) + 8\text{H}^+(\text{ac}) + 5\text{e} \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+}(\text{ac}) + 4\text{H}_2\text{O}$	1,51
$\text{Ce}^{4+}(\text{ac}) + 1\text{e} \rightleftharpoons \text{Ce}^{3+}$	1,61
$2\text{HClO}(\text{ac}) + 2\text{H}^+(\text{ac}) + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}$	1,63
$\text{Au}^+(\text{ac}) + 1\text{e} \rightleftharpoons \text{Au}(\text{s})$	1,68
$\text{PbO}_2(\text{s}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{ac}) + 4\text{H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{PbSO}_4(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}$	1,685
$\text{H}_2\text{O}_2(\text{ac}) + 2\text{H}^+(\text{ac}) + 2\text{e} \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$	1,77
$\text{Pb}^{4+}(\text{ac}) + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+}(\text{ac})$	1,8
$\text{Co}^{3+}(\text{ac}) + 1\text{e} \rightleftharpoons \text{Co}^{2+}(\text{ac})$	1,82
$\text{F}_2(\text{g}) + 2\text{e} \rightleftharpoons 2\text{F}^-(\text{ac})$	2,87

## APÉNDICE I

## ALGUNAS PROPIEDADES TERMODINÁMICAS, a 298,15 K

Especie	$\Delta H_f^\circ$ (kJ/mol)	$S^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta G_f^\circ$ (kJ/mol)
<b>A. Gases</b>			
CH <sub>4</sub> (g)	-74,81	0,186	-50,75
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (g)	226,70	0,200	209,20
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (g)	52,26	0,210	68,12
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (g)	-84,86	0,230	-32,90
CHCl <sub>3</sub> (g)	-103,10	0,296	-70,37
CH <sub>3</sub> OH(g)	-201,17	0,238	-161,88
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH(g)	-235,10	0,283	-168,60
O <sub>2</sub> (g)	0,00	0,205	0,00
O <sub>3</sub> (g)	143,00	0,239	163,00
H <sub>2</sub> (g)	0,00	0,131	0,00
H <sub>2</sub> O(g)	-241,80	0,189	-228,60
Cl <sub>2</sub> (g)	0,00	0,223	0,00
HCl(g)	-92,31	0,187	-95,30
N <sub>2</sub> (g)	0,00	0,192	0,00
NO(g)	90,25	0,211	86,57
NO <sub>2</sub> (g)	33,20	0,240	51,30
N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (g)	9,16	0,304	97,82
NH <sub>3</sub> (g)	-46,11	0,192	-16,50
CO(g)	-110,50	0,198	-137,20
CO <sub>2</sub> (g)	-393,50	0,214	-394,40
SO <sub>2</sub> (g)	-296,80	0,248	-300,20
SO <sub>3</sub> (g)	-395,60	0,257	-371,10
<b>B. Líquidos</b>			
H <sub>2</sub> O(l)	-285,80	0,070	-237,20
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (l)	-187,80	0,110	-120,40
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (l)	-814,00	0,157	-690,10
HNO <sub>3</sub> (l)	-174,10	0,156	-80,79
N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (l)	50,63	0,121	149,20
SOCl <sub>2</sub> (l)	-206,00	—	—
CH <sub>3</sub> OH(l)	-238,57	0,127	-166,23
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH(l)	-277,70	0,161	-174,90
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (l)	49,03	0,173	124,50
HCl(ac)	-167,40	0,055	-131,20
HNO <sub>3</sub> (ac)	-206,60	0,146	-110,50
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (ac)	-907,50	0,017	-742,00
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> (ac)	-339,36	—	—
NH <sub>3</sub> (ac)	-80,84	0,110	-26,65
KOH(ac)	-481,20	0,092	-439,60

Especie	$\Delta H_f^\circ$ (kJ/mol)	$S^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta G_f^\circ$ (kJ/mol)
<b>B. Líquidos</b>			
NaOH(ac)	-469,60	0,050	-419,20
$\text{Cu}^{2+}$ (ac)	64,39	-0,099	64,98
$\text{Fe}^{2+}$ (ac)	-87,86	-0,113	-84,94
$\text{Zn}^{2+}$ (ac)	-152,42	-0,106	-147,21
<b>C. Sólidos</b>			
Al(s)	0,00	0,028	0,00
C diamante(s)	1,90	0,002	2,90
C grafito(s)	0,00	0,006	0,00
Cr(s)	0,00	0,024	0,00
Cu(s)	0,00	0,033	0,00
Fe(s)	0,00	0,027	0,00
S(s)	0,00	0,032	0,00
Zn(s)	0,00	0,042	0,00
$\text{Al}_2\text{O}_3$ (s)	-1.676,00	0,051	-1.582,00
$\text{Fe}_2\text{O}_3$ (s)	-824,20	0,087	-742,20
$\text{Cr}_2\text{O}_3$ (s)	-1.128,40	0,081	-1.046,80
CaO(s)	-635,50	0,040	-604,20
$\text{Li}_2\text{O}$ (s)	-595,80	—	—
MgO(s)	-601,80	0,027	-569,60
$\text{FeS}_2$ (s)	-177,50	0,122	-166,70
$\text{CaC}_2$ (s)	-62,80	0,070	-67,80
$\text{CaCO}_3$ (s)	-1.207,00	0,093	-1129,00
KOH(s)	-424,70	0,079	-378,90
NaOH(s)	-426,70	—	—
$\text{NH}_4\text{NO}_3$ (s)	-365,60	0,151	-184,00

## APÉNDICE J

**TABLA INTERNACIONAL DE PESOS ATÓMICOS RELATIVOS ( $C^{12} = 12$ ).  
INCLUYE LA REVISIÓN DE 1989**

Elemento	Símbolo	Número atómico	Peso atómico	Elemento	Símbolo	Número atómico	Peso atómico
Actinio	Ac	89	(227)	Litio	Li	3	6,941
Aluminio	Al	13	26,9815	Lawrencio	Lr	103	(257)
Americio	Am	95	(243)	Lutecio	Lu	71	174,967
Antimonio	Sb	51	121,75	Magnesio	Mg	12	24,3050
Argón	Ar	18	39,948	Manganeso	Mn	25	54,93805
Arsénico	As	33	74,9216	Mendelevio	Md	101	(256)
Astato	At	85	(210)	Mercurio	Hg	80	200,59



Elemento	Símbolo	Número atómico	Peso atómico	Elemento	Símbolo	Número atómico	Peso atómico
Azufre	S	16	32,066	Molibdeno	Mo	42	95,94
Bario	Ba	56	137,327	Neodimio	Nd	60	144,24
Berkelio	Bk	97	(247)	Neón	En	10	29,1797
Berilio	Be	4	9,012182	Neptunio	Np	93	(237)
Bismuto	Bi	83	208,98037	Niobio	Nb	41	92,90638
Boro	B	5	10,811	Níquel	Ni	28	58,6934
Bromo	Br	35	79,904	Nitrógeno	N	7	14,00674
Cadmio	Cd	48	112,411	Nobelio	No	102	(256)
Calcio	Ca	20	40,078	Oro	Au	79	196,96654
Californio	Cf	98	(249)	Osmio	Os	76	190,2
Carbono	C	6	12,011	Oxígeno	O	8	15,9994
Cerio	Ce	58	140,115	Paladio	Pd	46	106,42
Cesio	Cs	55	132,90543	Plata	Ag	47	107,8682
Cinc	Zn	30	65,39	Platino	Pt	78	195,08
Circonio	Zr	40	91,224	Plomo	Pb	82	207,2
Cloro	Cl	17	35,4527	Plutonio	Pu	94	(242)
Cobalto	Co	27	58,93320	Polonio	Po	84	(210)
Cobre	Cu	29	63,546	Potasio	K	19	39,0983
Criptón	Kr	36	83,80	Praseodimio	Pr	59	140,90765
Cromo	Cr	24	51,996	Promecio	Pm	61	(147)
Curio	Cm	96	(247)	Protactinio	Pa	91	(231)
Disprosio	Dy	66	162,50	Radio	Ra	88	(226)
Einstenio	Es	99	(254)	Radón	Rn	86	(222)
Erbio	Er	68	167,26	Renio	Re	75	186,207
Escandio	Sc	21	44,955910	Rodio	Rh	45	102,90550
Estaño	Sn	50	118,710	Rubidio	Rb	37	85,4678
Estroncio	Sr	38	87,62	Rutenio	Ru	44	101,07
Europio	Eu	63	151,965	Samario	Sm	62	150,36
Fermio	Fm	100	(253)	Selenio	Se	34	78,96
Flúor	F	9	18,9984032	Silicio	Si	14	28,0855
Fósforo	P	15	30,973762	Sodio	Na	11	22,989768
Francio	Fr	87	(223)	Talio	Tl	81	204,3733
Gadolinio	Gd	64	157,25	Tantalio	Ta	73	180,9479
Galio	Ga	31	69,723	Tecnecio	Tc	43	(99)
Germanio	Ge	32	72,61	Teluro	Te	52	127,60
Hafnio	Hf	72	178,49	Terbio	Tb	65	158,92534
Helio	He	2	4,002602	Titanio	Ti	22	47,88
Hidrógeno	H	1	1,00794	Torio	Th	90	232,0381
Hierro	Fe	26	55,847	Tulio	Tm	69	168,93421
Holmio	Ho	67	164,93032	Uranio	U	92	238,0289
Indio	In	49	114,82	Vanadio	V	23	50,9415
Iridio	Ir	77	192,22	Volframio	W	74	183,85
Iterbio	Yb	70	173,04	Xenón	Xe	54	131,29
Itrio	Y	39	88,90585	Yodo	I	53	126,90447
Lantano	La	57	138,9055				