PROBLEMA 1

Considere la siguiente reacción:

$$C(s) + CO_2(g) \rightleftarrows 2CO(g)$$

a) ¿A partir de qué temperatura es espontánea o dejará de serlo? Suponga que $\Delta_r H^o$ y $\Delta_r S^o$ no dependen de la temperatura.

b) Calcule el valor de K_p y K_c a 1200 K.

c) En un recipiente de 1L se introducen 20,83 g de C(s), 26,8 g de $CO_2(g)$ y 21,36 g de CO(g) y se calienta a 1200 K. ¿En qué sentido se producirá la reacción? Calcule el valor de la presión parcial de cada uno de los gases y la masa de C(s) presente en el recipiente cuando se alcance el equilibrio.

d) En un recipiente de 1L se introducen 2 g de C(s) y 22 g de $CO_2(g)$ y se calienta a 1200 K. ¿Qué sucederá? Calcule la cantidad (en gramos) de todas las sustancias presentes en el recipiente.

e) Si en las condiciones anteriores se añaden otros 3 g de C(s), calcule la cantidad (en gramos) de todas las sustancias presentes en el recipiente cuando se alcance el equilibrio.

Datos:

	C(s)	$CO_2(g)$	CO(g)
$\Delta_f H^o$ ($kJ \cdot mol^{-1}$)	0,0	– 393,5	– 110,5
S^o ($J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$)	5,7	213,6	197,9

$R = 8{,}314\ J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1} = 0{,}082\ atm \cdot L \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$

A_r: C = 12; O = 16

Considere la siguiente reacción:

$$C(s) + CO_2(g) \rightleftarrows 2CO(g)$$

a) ¿A partir de qué temperatura es espontánea o dejará de serlo? Suponga que $\Delta_r H^o$ y $\Delta_r S^o$ no dependen de la temperatura.

Solución:

Dado que $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$, la reacción será espontánea cuando $\Delta G^0<0$, es decir cuando $\Delta H^0 < T\Delta S^0$, por tanto procedemos a calcular ΔH^0 y ΔS^0 de la reacción:

$$\Delta_r H^0 = 2\Delta H_f^0(CO) - \Delta H_f^0(CO_2) - \Delta H_f^0(C) = 172{,}5 \ \ kJ{\cdot}mol^{-1}$$

$$\Delta_r S^0 = 2S^0(CO) - S^0(CO_2) - S^0(C) = 176{,}5 \ \ J{\cdot}mol^{-1}{\cdot}K^{-1} = 0{,}1765 \ \ kJ{\cdot}mol^{-1}{\cdot}K^{-1}$$

$$172{,}5 < T \times 0{,}1765 \quad \rightarrow \quad T_{esp} > 977{,}3 \ K$$

b) Calcule el valor de K_p y K_c a 1200 K.

Solución:

La relación entre K_P y ΔG^0 es:

$$\Delta G^0 = -RT\ln K_P \quad \rightarrow \quad \Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \rightarrow \Delta G^0 = 172{,}5 - 1200 \times 0{,}1765 = -39{,}3 \text{ kJ}$$

luego: $-39{,}3 = -8{,}314.10^{-3} \times 1200 \times \ln K_P \quad \rightarrow \quad K_p = 51{,}37$

La relación entre K_p y K_C es:

$$K_P = K_C(RT)^{\Delta n} \rightarrow \quad 51{,}37 = K_C(0{,}082 \times 1200)^1 \quad \rightarrow \quad K_C = 0{,}522$$

c) En un recipiente de 1L se introducen 20,83 g de C(s), 26,8 g de CO_2(g) y 21,36 g de CO(g) y se calienta a 1200 K. ¿En qué sentido se producirá la reacción? Calcule el valor de la presión parcial de cada uno de los gases y la masa de C(s) presente en el recipiente cuando se alcance el equilibrio.

Solución:

datos iniciales: $n_{C(s)}$ =1,736 mol; $n_{CO2(g)}$ =0,610 mol; $n_{CO(g)}$ =0,763 mol

V=1 L; T=1200 K

$$Q_C = \frac{[CO]_0^2}{[CO_2]_0} = \frac{n^2_{(CO)_0}/V^2}{n_{(CO2)_0}/V} = \frac{0,763^2}{0,610} = 0,954$$

como $Q_C > K_C$, <u>la reacción va hacia reactivos</u>.

	C(s) +	CO_2(g) $\rightleftarrows$	2CO(g)
n_0	1,736	0,610	0,763
n_{eq}	$1,736 + x$	$0,610 + x$	$0,763 - 2x$

$K_C = \frac{(0,763 - 2x)^2}{(0,610 + x)V} = 0,522$ al resolver la ecuación de segundo grado, la solución correcta es: x=0,081 mol, y por tanto en el equilibrio los moles de gases son: $n_{CO2(g)}$ =0,691 mol; $n_{CO(g)}$ =0,601 mol, y sus presiones parciales:

$$P_{CO_2} = \frac{n_{CO_2}RT}{V} = 68,01\,atm \quad \text{y} \quad P_{CO} = \frac{n_{CO}RT}{V} = 59,14\ atm$$

La masa de carbono en equilibrio será: $m_C = n_C \times A_r(C) = (1,736 + x) \times 12 = 21,80\ g$

d) En un recipiente de 1L se introducen 2 g de C(s) y 22 g de $CO_2(g)$ y se calienta a 1200 K. ¿Qué sucederá? Calcule la cantidad (en gramos) de todas las sustancias presentes en el recipiente.

Solución:

datos iniciales: $n_{C(s)}$ =0,167 mol; $n_{CO2(g)}$ =0,500 mol

V=1 L; T=1200 K

inicialmente la reacción sólo puede avanzar hacia productos:

	C(s) +	$CO_2(g)$ ⇄	2CO(g)
n_0	0,167	0,500	–
n_{eq}	0,167 – x	0,500 – x	2x

$K_C = \frac{(2x)^2}{(0,500 - x)V} = 0,522$ al resolver la ecuación de segundo grado, las soluciones son: x = –0,329 mol y x = 0,198 mol; ambas imposibles. Por tanto la reacción no alcanza el equilibrio; se consumirá todo el carbono inicial (**x = 0,167 mol**), y de acuerdo con la estequiometría de la reacción, la cantidad de todas las sustancias presentes en el recipiente será:

n_C = 0 mol; $n_{CO2(g)}$ = 0,500 – n_C(reac) = 0,333 mol; $n_{CO(g)}$ = 2n_C(reac) = 0,334 mol

y expresadas en gramos:

m_C = 0 g $m_{CO2(g)}$ = 14,652 g $m_{CO(g)}$ = 9,352 g

e) Si en las condiciones anteriores se añaden otros 3 g de C(s), calcule la cantidad (en gramos) de todas las sustancias presentes en el recipiente cuando se alcance el equilibrio.

Solución:

datos iniciales: ahora hay $n_{C(s)}$ =0,417 mol; $n_{CO2(g)}$ =0,500 mol

V=1 L; T=1200 K

inicialmente la reacción sólo puede avanzar hacia productos, como el carbono no interviene en la expresión de la constante de equilibrio, ahora sí hay una solución válida:

las dos soluciones son: x = – 0,329 mol y **x = 0,198 mol** (válida). Por tanto, la cantidad de todas las sustancias presentes en el recipiente en equilibrio será:

$n_{C(s)}$ = 0,417 – x = 0,219 mol; $n_{CO2(g)}$ = 0,500 – x = 0,302 mol; $n_{CO(g)}$ = 2x = 0,396 mol

y expresadas en gramos:

m_C = 2,628 g $m_{CO2(g)}$ = 13,288 g $m_{CO(g)}$ = 11,088 g

Año Internacional de la QUÍMICA 2011

PROBLEMA 2

Los sulfitos, en bajas concentraciones, forman parte de la composición natural de los vinos. No obstante, dicho componente se añade con frecuencia desde hace siglos, en forma de dióxido de azufre, para potenciar su efecto conservante y/o antioxidante, que preserva el aroma y frescor al vino; ello permite garantizar la calidad del producto. Sin embargo, por indicación de la Directiva Comunitaria desde 2003, en la etiqueta del vino debe figurar la leyenda "contiene sulfitos", cuando el dióxido de azufre se encuentre en una concentración superior a 10 ppm (ppm significa partes por millón y equivale a mg por litro). Esta información es necesaria porque la presencia del aditivo puede ocasionar riesgos para la salud, principalmente por su capacidad alergénica, especialmente en personas que padecen asma. Así pues, determinar su concentración en los vinos comercializados constituye una tarea obligada en enología. Uno de los procedimientos para su análisis se basa en la reacción del sulfito con yodo que produce sulfato y yoduro.

a) Para disponer de la disolución de yodo como reactivo, se parte de una mezcla de yodato de potasio y de yoduro de potasio que reaccionan entre sí, en medio ácido (HCl), para formar yodo molecular. Escriba y ajuste la reacción que tiene lugar.

b) Para solubilizar el yodo insoluble se añade un exceso de yoduro de potasio a la disolución, con lo que se forma el ión triyoduro ($I_2 + I^- \rightarrow I_3^-$) que es fácilmente soluble. Teniendo en cuenta esta información, escriba la reacción (en forma iónica) entre el sulfito y el triyoduro (I_3^-) debidamente ajustada.

c) Calcule las cantidades de yodato y de yoduro de potasio necesarios para obtener 500 mL de disolución de I_3^- de concentración 0,005 M.

d) Con el fin de determinar el contenido en sulfitos que posee un vino embotellado, se tomó una muestra de 10 mL del mismo y, después de su debida preparación, se necesitó un volumen de 2,25 mL de la disolución de I_3^- anterior hasta el final de la reacción de valoración. En esta valoración se utiliza almidón como indicador. Otra muestra de vino que no contiene sulfitos, tras el mismo tratamiento, requirió 0,15 mL de la misma disolución de I_3^- para producir idéntico cambio de color del indicador (ensayo en blanco). Calcule la cantidad de sulfito (en gramos) encontrado en la muestra analizada y exprese dicho resultado en ppm de dióxido de azufre.

Datos: A_r,: H = 1; O = 16; S = 32; I = 126,9; K = 39,1

a) Para disponer de la disolución de yodo como reactivo, se parte de una mezcla de yodato de potasio y de yoduro de potasio que reaccionan entre sí, en medio ácido (HCl), para formar yodo molecular. Escriba y ajuste la reacción que tiene lugar.

Solución:

Las semireacciones y la reacción global ajustada, son:

reducción: $IO_3^- + 6\ H^+ + 5\ e^- \rightarrow \frac{1}{2}\ I_2 + 3\ H_2O$

oxidación: $[\ I^- \rightarrow \frac{1}{2}\ I_2 + 1\ e^-\ ]$ **x5**

---

global iónica: $IO_3^- + 6\ H^+ + 5\ I^- \rightarrow 3\ I_2 + 3\ H_2O$

global: $KIO_3 + 6\ HCl + 5\ KI \rightarrow 3\ I_2 + 6\ KCl + 3\ H_2O$

b) Para solubilizar el yodo insoluble se añade un exceso de yoduro de potasio a la disolución, con lo que se forma el ión triyoduro ($I_2 + I^- \rightarrow I_3^-$) que es fácilmente soluble. Teniendo en cuenta esta información, escriba la reacción (en forma iónica) entre el sulfito y el triyoduro (I_3^-) debidamente ajustada.

Solución:

La reacción global en forma iónica es:

reducción: $I_3^- + 2\,e^- \rightarrow 3\,I^-$

oxidación: $SO_3^{2-} + H_2O \rightarrow SO_4^{2-} + 2\,H^+ + 2\,e^-$

global iónica: $SO_3^{2-} + I_3^- + H_2O \rightarrow SO_4^{2-} + 3\,I^- + 2\,H^+$

c) Calcule las cantidades de yodato y de yoduro de potasio necesarios para obtener 500 mL de disolución de I_3^- de concentración 0,005 M.

Solución:

Para calcular las cantidades que nos piden hemos de encontrar la reacción final entre el yodato de potasio y el yoduro de potasio para dar yodo, y el yodo y el yoduro de potasio para dar ión triyoduro:

$$KIO_3 + 6\ HCl + 5\ KI \rightarrow 3\ I_2 + 6\ KCl + 3\ H_2O$$
$$3\ I_2 + 3\ KI \rightarrow 3\ I_3^- + 3\ K^+$$

$$KIO_3 + 8\ KI + 6\ HCl \rightarrow 3\ I_3^- + 6\ KCl + 3\ K^+ + 3\ H_2O$$

Los moles de triyoduro son: $n_{(I_3^-)} = V \times M = 0{,}5 \times 0{,}005 = 2{,}5 \cdot 10^{-3}$ mol, y según la relación estequiométrica:

$$n_{(KIO_3)} = \frac{1}{3} n_{(I_3^-)} = \frac{1}{3} \times 2{,}5 \cdot 10^{-3}\ \text{mol} = 0{,}833 \cdot 10^{-3}\ \text{mol} \qquad m_{(KIO_3)} = n_{(KIO_3)} \times M_{(KIO_3)} = 0{,}1783\ \text{g}$$

$$n_{(KI)} = \frac{8}{3} n_{(I_3^-)} = \frac{8}{3} \times 2{,}5 \cdot 10^{-3}\ \text{mol} = 6{,}67 \cdot 10^{-3}\ \text{mol} \qquad m_{(KI)} = n_{(KI)} \times M_{(KI)} = 1{,}1067\ \text{g}$$

d) Con el fin de determinar el contenido en sulfitos que posee un vino embotellado, se tomó una muestra de 10 mL del mismo y después de la debida preparación de la muestra, se necesitó un volumen de 2,25 mL de la disolución de I_3^- anterior hasta el final de la reacción de valoración cuando se utiliza almidón como indicador. Otra muestra de vino que no contiene sulfitos, tras el mismo tratamiento, requirió 0,15 mL de la misma disolución de I_3^- para producir idéntico cambio de color del indicador (ensayo en blanco). Calcule la cantidad de sulfito (en gramos) encontrado en la muestra analizada y exprese dicho resultado en ppm de dióxido de azufre.

Solución:

($M_r(SO_3^{2-})$ = 80; $M_r(SO_2)$ = 64)

Primero calcularemos la masa de ión sulfito en la muestra de vino (restándole a la valoración la prueba en blanco), y después pasaremos este dato a concentración de dióxido de azufre expresado en ppm:

$$m_{(SO_3^{2-})} = (2{,}25 - 0{,}15)\,\text{mL} \times 0{,}005\,\frac{\text{mmol } I_3^-}{\text{mL}}\,\frac{1\text{ mmol } SO_3^{2-}}{1\text{ mmol } I_3^-} \times 80 \cdot 10^{-3}\,\frac{\text{g}}{1\text{ mmol } SO_3^{2-}} =$$

$$= 0{,}84.10^{-3}\text{ g } SO_3^{2-}/10\,\text{mL vino}$$

$$m_{(SO_2)} = 0{,}84.10^{-3}\,\frac{\text{g}\,SO_3^{2-}}{10\text{mL vino}} \times \frac{1}{80}\,\frac{\text{mol}\,SO_3^{2-}}{\text{g}\,SO_3^{2-}} \times 64\,\frac{\text{g}\,SO_2}{\text{mol}\,SO_2} \times 1\,\frac{\text{mol}\,SO_2}{\text{mol}\,SO_3^{2-}} = 0{,}672.10^{-3}\,\text{g}\,SO_2/10\text{mL vino}$$

como 1 ppm = 1 mg/L, entonces: $[SO_2]$ = 67,2 ppm

PROBLEMA 3

Una pila galvánica consta de dos electrodos: el primero está formado por una lámina de platino sumergida en una disolución 1M de dicromato potásico, 1 M de cloruro de cromo(III) y de pH = 0; y el segundo electrodo es una lámina de cobalto sumergida en una disolución 1 M de nitrato de cobalto(II). Entre las dos disoluciones se coloca un puente salino.

a) Dibuje el esquema completo de la pila que funciona en condiciones estándar.

b) Escriba las dos semireacciones y la reacción global de dicha pila.

c) Calcule la variación de la energía libre de Gibbs estándar, ΔG^o de la reacción global.

En otro experimento, se sumerge la lámina de platino en una disolución 0,05 M de dicromato potásico, 0,1 M de cloruro de cromo(III) y de pH = 3; y la lámina de cobalto en una disolución 0,001 M de nitrato de cobalto(II).

d) Calcule la fuerza electromotriz de la pila (f.e.m.) a 25 °C.

e) Calcule la variación de la energía libre de Gibbs, ΔG, en estas nuevas condiciones.

f) Si la disolución de $Co^{2+}(aq)$ se sustituye por otra de concentración desconocida, la fuerza electromotriz de la pila vale 1,41 V. ¿Qué concentración de $Co^{2+}(aq)$ habrá en esta nueva disolución?

<u>Datos</u>: $E°(Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+})$= 1,33 V; $E°(Co^{2+}/Co)$= - 0,28 V

$\mathcal{F}$ = 96485 $C \cdot mol^{-1}$

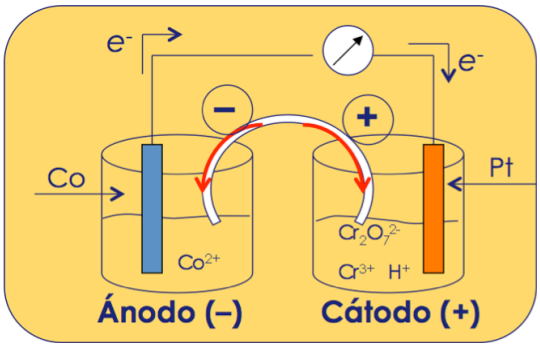
R = 8,314 $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$

Una pila galvánica consta de dos electrodos: el primero está formado por una lámina de platino sumergida en una disolución 1M de dicromato potásico, 1 M de cloruro de cromo(III) y de pH = 0; y el segundo electrodo es una lámina de cobalto sumergida en una disolución 1 M de nitrato de cobalto(II). Entre las dos disoluciones se coloca un puente salino.

a) Dibuje el esquema completo de la pila que funciona en condiciones estándar.

Solución:
en condiciones estándar la pila funcionará si $\Delta E^0 > 0$, es decir si $E^0_{cátodo} > E^0_{ánodo}$, por tanto en el cátodo estará el par $Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$ y en el ánodo el par Co^{2+}/Co.

El esquema de la pila será:



b) Escriba las dos semireacciones y la reacción global de dicha pila.

Solución:

las semireacciones y la reacción global ajustada, son:

reducción: $Cr_2O_7^{2-} + 14\ H^+ + 6\ e^- \rightarrow 2\ Cr^{3+} + 7\ H_2O$

oxidación: $[\ Co(s) \rightarrow Co^{2+} + 2\ e^-\ ]$ **x3**

global: $Cr_2O_7^{2-}(aq) + 14\ H^+(aq) + 3\ Co(s) \rightarrow 2\ Cr^{3+}(aq) + 3\ Co^{2+}(aq) + 7\ H_2O(l)$

c) Calcule la variación de la energía libre de Gibbs estándar, ΔG^o de la reacción global.

Solución:

en condiciones estándar: $\Delta G^0 = -nF\Delta E^0$ por tanto, en primer lugar hay que calcular ΔE^0:

$$\Delta E^0 = E^0_{cátodo} - E^0_{ánodo} = 1{,}33 - (-0{,}28) = 1{,}61\ V$$

$$\Delta G^0 = -nF\Delta E^0 = -6 \times 96485 \times 1{,}61 = -932045\ J = -932{,}0\ kJ$$

En otro experimento, se sumerge la lámina de platino en una disolución 0,05 M de dicromato potásico, 0,1 M de cloruro de cromo(III) y de pH = 3; y la lámina de cobalto en una disolución 0,001 M de nitrato de cobalto(II).

d) Calcule la fuerza electromotriz de la pila (f.e.m.) a 25 °C.

Solución:

condiciones no estándar: $[K_2Cr_2O_7]=[Cr_2O_7^{2-}]=0{,}05$ M; $[CrCl_3]=[Cr^{3+}]=0{,}1$ M;

$pH=3 \rightarrow [H^+]=10^{-3}$ M;

$[Co(NO_3)_2]=[Co^{2+}]=0{,}001$ M.

Hay que aplicar la ecuación de Nernst, a 25 ºC:

$$\Delta E = \Delta E^0 - \frac{0{,}0592}{n}\log Q = \Delta E^0 - \frac{0{,}0592}{6}\log\frac{[Cr^{3+}]^2[Co^{2+}]^3}{[Cr_2O_7^{2-}][H^+]^{14}} =$$

$$\Delta E = 1{,}61 - \frac{0{,}0592}{6}\log\frac{[0{,}1]^2[0{,}001]^3}{[0{,}05][0{,}001]^{14}} = 1{,}29 \text{ V}$$

e) Calcule la variación de la energía libre de Gibbs, ΔG, en estas nuevas condiciones.

Solución:

en condiciones no estándar $\Delta G = -nF\Delta E$

$$\Delta G = -nF\Delta E = -6 \times 96485 \times 1{,}29 = -746794 \text{ J} = -746{,}8 \text{ kJ}$$

f) Si la disolución de Co^{2+}(aq) se sustituye por otra de concentración desconocida, la fuerza electromotriz de la pila vale 1,41 V. ¿Qué concentración de Co^{2+}(aq) habrá en esta nueva disolución.

Solución:

la fem de la pila aumenta a 1,41 V porque cambia la concentración de ión Co^{2+}, que será:

$$\Delta E = \Delta E^0 - \frac{0{,}0592}{6} \log \frac{[Cr^{3+}]^2[Co^{2+}]^3}{[Cr_2O_7^{2-}][H^+]^{14}} ;$$

$$1{,}41 = 1{,}61 - \frac{0{,}0592}{6} \log \frac{[0{,}1]^2[x]^3}{[0{,}05][0{,}001]^{14}} \quad \rightarrow \quad [Co^{2+}]=9{,}76.10^{-8} \text{ M}$$

PROBLEMA 4

La solubilidad del hidróxido de calcio en agua cambia mucho con la temperatura, teniendo un valor de 1,85 $g \cdot L^{-1}$ a 0 ºC y de 0,77 $g \cdot L^{-1}$ a 100 ºC.

a) La reacción de disolución del $Ca(OH)_2$, ¿es exotérmica o endotérmica? Justifique su respuesta.

b) Calcule el valor de K_{ps} a ambas temperaturas.

c) Calcule el $\Delta_r H^o$.

d) Calcule el pH de la disolución saturada de este hidróxido a 25 ºC.

e) Si se mezclan 40,0 mL de NH_3 1,5 M con 10,0 mL de $CaCl_2$ 0,1 M a 25 ºC ¿Precipitará $Ca(OH)_2$?

Datos:

A_r: Ca = 40; O = 16; H = 1
R = 8,314 $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$
$K_b(NH_3) = 1{,}81 \cdot 10^{-5}$

La solubilidad del hidróxido de calcio en agua cambia mucho con la temperatura, teniendo un valor de 1,85 $g \cdot L^{-1}$ a 0 ºC y de 0,77 $g \cdot L^{-1}$ a 100 ºC.

a) La reacción de disolución del $Ca(OH)_2$ ¿es exotérmica o endotérmica? Justifique su respuesta.

Solución:

$Ca(OH)_2$, compuesto poco soluble de M_r = 74.

A la temperatura T_1 = 273 K, su solubilidad es: s_1 = 1,85 g/L = 0,025 M, mientras que a la temperatura T_2 = 373 K, su solubilidad es: s_2 = 0,77 g/L = 0,0104 M.

Una disminución de la solubilidad al aumentar la temperatura denota un proceso que se desfavorece al calentar, es decir un proceso en el que el calor de reacción aparece en los productos. Por tanto, se trata de un <u>proceso exotérmico</u>.

b) Calcule el valor de K_{ps} a ambas temperaturas.

Solución:

Planteamos el equilibrio de solubilidad:

	$Ca(OH)_2(s)$	$Ca^{2+}(aq)$	+	$2\,OH^-(aq)$
c_0	a	—		—
c_{eq}	a – s	s		2s

La relación entre K_{ps} y la solubilidad, s, para este equilibrio es:

$$K_{ps} = [Ca^{2+}][OH^-]^2 = s(2s)^2 = 4s^3$$

por tanto: $K_{ps1}(273) = 4(0{,}025)^3 = 6{,}25 \cdot 10^{-5}$ y $K_{ps2}(373) = 4(0{,}0104)^3 = 4{,}49 \cdot 10^{-6}$

c) Calcule el $\Delta_r H^o$.

Solución:

La entalpía de la reacción se obtiene a partir de la ecuación de Van't Hoff:

$$\ln\left(\frac{K_{ps2}}{K_{ps1}}\right) = -\frac{\Delta_r H^0}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \rightarrow \ln\left(\frac{4,49.10^{-6}}{6,25.10^{-5}}\right) = -\frac{\Delta_r H^0}{8,314}\left(\frac{1}{373} - \frac{1}{273}\right) \rightarrow$$

$\Delta_r H^0 = -22293,7\ J{\cdot}mol^{-1} = -22,3\ kJ{\cdot}mol^{-1}$ < 0, <u>es exotérmica como se dijo en (a).</u>

d) Calcule el pH de la disolución saturada de este hidróxido a 25 ºC.

Solución:

Para calcular el pH a 25 ºC (nueva temperatura), necesitamos calcular primero el K_{ps3} a dicha temperatura (T_3 = 298 K), mediante la ecuación de Van't Hoff de nuevo:

$$\ln\left(\frac{K_{ps3}}{6,25.10^{-5}}\right) = -\frac{-22293,7}{8,314}\left(\frac{1}{298}-\frac{1}{273}\right) \quad \rightarrow \quad K_{ps3}(298) = 2,74\cdot 10^{-5}$$

y la solubilidad a esta temperatura:

$$K_{ps3}(298) = 4(s)^3 = 2,74.10^{-5} \rightarrow \quad s_3(298) = \sqrt[3]{\frac{K_{ps3}}{4}} = 0,019\,M$$

luego:

$[OH^-]$ = 2s = 0,038 M pOH = –log $[OH^-]$=1,42 pH = 12,58

e) Si se mezclan 40,0 mL de NH_3 1,5 M con 10,0 mL de $CaCl_2$ 0,1 M a 25 ºC ¿Precipitará $Ca(OH)_2$?

Solución:

Datos iniciales: a 25 ºC, $K_{ps3}(298) = 2{,}74 \cdot 10^{-5}$

En primer lugar, calculamos las concentraciones de ambas sustancias después de mezclar sus disoluciones:

$$[NH_3]_m = \frac{40 \times 1{,}5}{50} = 1{,}2\,M \qquad \text{y} \qquad [CaCl_2]_m = \frac{10 \times 0{,}1}{50} = 0{,}02\,M$$

Para saber si precipita el $Ca(OH)_2$, tenemos que calcular las concentraciones disponibles de los respectivos iones, Ca^{2+} y OH^-. El ión Ca^{2+} procede de la disociación total del $CaCl_2$, por tanto su concentración es: $[Ca^{2+}]_m = 0{,}02\,M$. En cambio, el ión OH^- deberá calcularse del equilibrio ácido-base del NH_3, es decir:

$$NH_3(aq) + H_2O \underset{}{\overset{K_b}{\rightleftharpoons}} NH_4^+(aq) + OH^-(aq)$$

c_0	1,2	—	—
c_{eq}	$1{,}2 - x$	x	x

$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} = \frac{x \cdot x}{1{,}2 - x} = 1{,}81 \cdot 10^{-5}$, resolviendo la ecuación se obtiene: $x=[OH^-]= 4{,}65 \cdot 10^{-3}$ M . Ahora podemos hacer el cociente de reacción Q, correspondiente al equilibrio de solubilidad, y compararlo con el $K_{ps}(298)$:

$$Q_m = [Ca^{2+}][OH^-]^2 = 0{,}02 \times (4{,}65 \cdot 10^{-3})^2 = 4{,}33 \cdot 10^{-7}$$

como $Q_m < K_{ps}$, podemos concluir que **NO se obtiene precipitado de $Ca(OH)_2$.**