

$$X_{(N_2O_4)} = \frac{n_o \cdot (1-\alpha)}{n_o \cdot (1+\alpha)} = \frac{1-\alpha}{1+\alpha}, \text{ y } \chi_{(NO_2)} = \frac{2 \cdot n_o \cdot \alpha}{n_o \cdot (1+\alpha)} = \frac{\alpha}{1+\alpha}, \text{ llevándolas a las presiones parciales, y estas}$$

a la constante de equilibrio, sustituyendo valores y operando, se obtiene una ecuación de segundo grado, que resuelta proporciona el valor de α , a partir del cuál, se determinan las presiones parciales de los gases.

$$P_{N_2O_4} = P_t \cdot \frac{1-\alpha}{1+\alpha}; \quad P_{NO_2} = P_t \cdot \frac{\alpha}{1+\alpha} \Rightarrow 2,49 = \frac{P_{NO_2}^2}{P_{N_2O_4}} = \frac{1^2 \cdot \left(\frac{\alpha}{1+\alpha}\right)^2}{1 \cdot \frac{1-\alpha}{1+\alpha}}, \text{ que al operar sale la}$$

ecuación de segundo grado: $4 \cdot \alpha^2 + 2,49 \cdot \alpha - 2,49 = 0$, que resuelta proporciona los valores $\alpha = 0,54$, que expresada en tanto por ciento sería $\alpha = 54 \%$.

Sustituyendo valores en la expresión de las presiones parciales se tiene para estas el valor:

$$P_{N_2O_4} = 1 \cdot \frac{1-0,54}{1+0,54} = 0,3 \text{ atm}; \quad P_{NO_2} = 1 \cdot \frac{2 \cdot 0,54}{1+0,54} = 0,7 \text{ atm}.$$

b) De la relación entre K_p y K_c , siendo $\Delta n = 2 - 1 = 1$, se determina el valor de K_c :

$$K_c = K_p \cdot (R \cdot T)^{-\Delta n} = 2,49 \text{ atm} \cdot (0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 333 \text{ K})^{-1} = 9,1 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

Resultado: a) $\alpha = 0,54 = 54 \%$; $P_{N_2O_4} = 0,3 \text{ atm}$; $P_{NO_2} = 0,7 \text{ atm}$; b) $K_c = 9,1 \cdot 10^{-2} \text{ M}$.

PROBLEMA 2.- Una disolución saturada de yoduro de plomo (II), PbI_2 , en agua tiene una concentración de $0,56 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$. Calcula:

a) El producto de solubilidad K_{ps} del yoduro de plomo (II).

b) La solubilidad del PbI_2 a la misma temperatura, en una disolución $0,5 \text{ M}$ de yoduro de potasio, KI .

DATOS: $A_r(I) = 127 \text{ u}$; $A_r(Pb) = 207 \text{ u}$.

Solución:

a) Si la concentración de la disolución saturada de PbI_2 en agua es $0,56 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ igual a $1,2 \cdot 10^{-3}$ moles $\cdot \text{L}^{-1}$ (M), del equilibrio de disociación iónica: $PbI_2(s) \rightleftharpoons Pb^{2+}(aq) + 2 I^{-}(aq)$, se deduce que al ser la solubilidad de la sal $1,2 \cdot 10^{-3}$ moles $\cdot \text{L}^{-1}$, esa es también la solubilidad del ión Pb^{2+} , siendo la solubilidad del anión yoduro, I^{-} , el doble, es decir, $2 \cdot 1,2 \cdot 10^{-3}$ moles $\cdot \text{L}^{-1} = 2,4 \cdot 10^{-3}$ moles $\cdot \text{L}^{-1}$, siendo el producto de solubilidad e la sal: $K_{ps} = [I^{-}]^2 \cdot [Pb^{2+}] = (2,4 \cdot 10^{-3})^2 \cdot 1,2 \cdot 10^{-3} = 6,91 \cdot 10^{-9}$.

b) Al añadir al equilibrio de solubilidad de la sustancia volúmenes de otra disolución de KI , sal soluble en agua, la concentración de los iones I^{-} en la nueva disolución que se forma es la suma de la procedente de la solubilidad del PbI_2 más la añadida, y como la concentración del ión yoduro procedente de la solubilidad del compuesto poco soluble es muchísimo inferior a la que se ha añadido de disolución de KI , se tiene que si S es la solubilidad del catión Pb^{2+} de la sal poco soluble, y es $0,5 \text{ M}$ la solubilidad del anión común, es fácil comprender que la solubilidad del ión común es mucho mayor que la del catión

de la sal poco soluble en agua, luego: $K_{ps} = [Pb^{2+}] \cdot [I^{-}]^2 = s \cdot 0,5^2 \rightarrow s = \frac{k_{ps}}{0,5^2} = \frac{6,91 \cdot 10^{-9}}{0,25} = 27,64 \cdot 10^{-9} \text{ M}$.

Resultado: a) $K_{ps} = 6,91 \cdot 10^{-9}$; b) $S = 27,64 \cdot 10^{-9} \text{ M}$.

PROBLEMA 3.- Se preparan 250L de una disolución acuosa de HCl a partir de 2 mL de disolución de HCl comercial de densidad $1,38 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ y 33% de riqueza en masa.

a) ¿Cuál es la molaridad y el pH de la disolución que se ha preparado?

b) ¿Qué volumen de una disolución de $Ca(OH)_2$ $0,02 \text{ M}$ es necesario añadir para neutralizar 100 mL de la disolución que se ha preparado?

DATOS: $A_r(Cl) = 35,5 \text{ u}$; $A_r(H) = 1 \text{ u}$.

Solución:

a) La disolución de partida de ácido clorhídrico tiene una concentración molar:

$$1,38 \frac{\text{g disolución}}{\text{mL disolución}} \cdot \frac{1000 \text{ mL disolución}}{\text{L disolución}} \cdot \frac{33 \text{ g HCl}}{100 \text{ g disolución}} \cdot \frac{1 \text{ mol HCl}}{36,5 \text{ g HCl}} = 12,48 \text{ M}.$$

Los moles de HCl contenidos en los 2 mL de esta disolución son:

$$n(\text{HCl}) = M \cdot V = 12,48 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,002 \text{ L} = 0,025 \text{ moles, que al diluirlos hasta 250 mL}$$

$$\text{forma una disolución de concentración: } M = \frac{n(\text{moles})}{V(\text{L})} = \frac{0,025 \text{ moles}}{0,25 \text{ L}} = 0,1 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} (M).$$

Como el ácido clorhídrico es muy fuerte, se encuentra totalmente ionizado en disolución, por lo que, la concentración de iones oxonios, H_3O^+ , es la misma que la de la disolución del ácido, es decir, $[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,1 \text{ M}$, por lo que el pH de la disolución es: $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 0,1 = 1$.

b) La reacción de neutralización ajustada es: $2 \text{HCl} + \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{CaCl}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$, en la que se observa que 2 moles de HCl reaccionan con 1 mol de $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

En los 100 mL de disolución preparada de HCl se encuentran disueltos los moles:

$n(\text{HCl}) = M \cdot V = 0,1 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,1 \text{ L} = 0,01 \text{ moles}$, siendo necesarios la mitad de estos moles para la neutralización, es decir moles de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ para la neutralización 0,005 moles, que son los que han de encontrarse disueltos en el volumen de disolución de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ que se utilice:

$$v = \frac{\text{moles}}{\text{molaridad}} = \frac{0,005 \text{ moles}}{0,02 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1}} = 0,25 \text{ L} = 250 \text{ mL}.$$

Resultado: a) $[\text{HCl}] = 0,1 \text{ M}$; $\text{pH} = 1$; b) $V = 250 \text{ mL Ca}(\text{OH})_2$.

PROBLEMA 4.- Una muestra de 3,25 g de nitrito de potasio impuro, disuelta en agua acidificada con ácido sulfúrico, se hace reaccionar con permanganato de potasio:



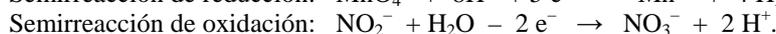
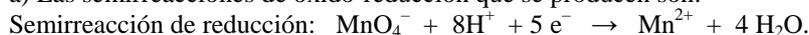
a) Ajusta la ecuación iónica y molecular por el método del ión-electrón.

b) Calcula la riqueza en KNO_2 de la muestra inicial si se han consumido 50 mL de la disolución de KMnO_4 0,2 M.

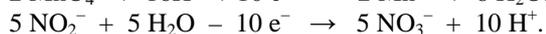
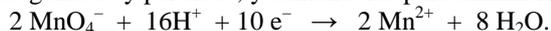
DATOS: $A_r(\text{K}) = 39 \text{ u}$; $A_r(\text{N}) = 14 \text{ u}$; $A_r(\text{O}) = 16 \text{ u}$.

Solución:

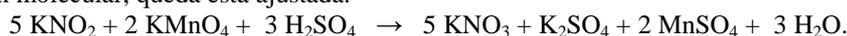
a) Las semirreacciones de oxido-reducción que se producen son:



Multiplicando la semirreacción de oxidación por 5 y la de reducción por 2 para igualar los electrones ganados y perdidos, y sumándolas para eliminarlos, queda la reacción iónica ajustada:



$5 \text{NO}_2^- + 2 \text{MnO}_4^- + 6 \text{H}^+ \rightarrow 5 \text{NO}_3^- + 2 \text{Mn}^{2+} + 3 \text{H}_2\text{O}$. Llevando estos coeficientes a la ecuación molecular, queda esta ajustada.



b) Los moles de permanganato consumidos en la reacción son:

$n(\text{KMnO}_4) = M \cdot V = 0,2 \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,05 \text{ L} = 0,01 \text{ moles}$, y al ser la estequiometría de la reacción 5 a 2, es decir, 5 moles de KNO_2 por 2 moles de KMnO_4 , ello indica que los moles de nitrito de potasio de partida han sido:

$$0,01 \text{ moles KMnO}_4 \cdot \frac{5 \text{ moles KNO}_2}{2 \text{ moles KMnO}_4} = 0,025 \text{ moles, a los que corresponden la masa:}$$

$$0,025 \text{ moles KNO}_2 \cdot \frac{85 \text{ g KNO}_2}{1 \text{ mol KNO}_2} = 2,125 \text{ g}.$$

La riqueza en KNO_2 de la muestra es:

$$\% \text{ riqueza} = \frac{\text{gramos puro}}{\text{gramos muestra}} \cdot 100 = \frac{2,125 \text{ g}}{3,25 \text{ g}} \cdot 100 = 65,38 \% \text{ riqueza}.$$

Resultado: b) 65,38 % de riqueza.