AULA POLITÈCNICA
/ QUÍMICA

M Aguilar - I Casas - JL Cortina - A Farran
A Florido - J Giménez - M Martínez
N Miralles - J de Pablo - AM Sastre

Equilibris químics en dissolució

EDICIONS UPC

AULA POLITÈCNICA 98

Equilibris químics en dissolució

AULA POLITÈCNICA
/ QUÍMICA

Equilibris químics en dissolució

Manuel Aguilar Sanjuan
Ignasi Casas Pons
J. Luis Cortina Pallás
Adriana Farran Marsà
Antonio Florido Pérez
Javier Giménez Izquierdo
María Martínez Martínez
Núria Miralles Esteban
Joan de Pablo Ribas
Ana M. Sastre Requena

EDICIONS UPC

Primera edició: setembre de 2005

Aquest llibre s'ha publicat amb la col·laboració
de la Generalitat de Catalunya

En col·laboració amb el Servei de Llengües i Terminologia de la UPC.

Disseny de la coberta: Jordi Calvet

© Els autors, 2005

© Edicions UPC, 2005
Edicions de la Universitat Politècnica de Catalunya, SL
Jordi Girona Salgado 31, 08034 Barcelona
Tel.: 93 401 68 83 Fax: 93 401 58 85
Edicions Virtuals: www.edicionsupc.es
A/e: edicions-upc@upc.edu

ISBN: 978-84-9880-110-1

Són rigorosament prohibides, sense l'autorització escrita dels titulars del copyright, sota les sancions establertes a la llei, la reproducció total o parcial d'aquesta obra per qualsevol procediment, inclosos la reprografia i el tractament informàtic, i la distribució d'exemplars mitjançant lloguer o préstec públics.

Índex

1 Termodinàmica química i cinètica química

Termodinàmica química i equilibri químic

1.1 Termodinàmica química 9
1.2 Energia lliure i equilibri químic 12
1.3 Apèndix. Taules termodinàmiques 18

Cinètica química

1.4 Càlculs cinètics 35
1.5 Efecte de la temperatura sobre la velocitat de reacció 39

2 Equilibri àcid-base

2.1 Conceptes bàsics 47
2.2 Àcids i bases forts 48
2.3 Àcids i bases febles monopròtics 48
2.4 Àcids i bases febles polipròtics 49
2.5 Mescles de protòlits 50
Apèndix. Constants d'acidesa. Indicadors 53

3 Equilibris de complexació

3.1 Reaccions de complexació. Constants d'equilibri 61
3.2 Grau de formació dels complexos 63
3.3 Càlculs d'equilibris de complexació 65

4 Equilibris de solubilitat

4.1 Solubilitat, producte de solubilitat i precipitació 71
4.2 Efecte d'ió comú 72
4.3 Solubilitat i acidesa 74

4.4 Solubilitat i complexos 76
Apèndix. Taula de productes de solubilitat 79

5 Equilibris d'oxidació-reducció

5.1 Reaccions d'oxidació-reducció 85
5.2 pe estàndards i constants d'equilibri 86
5.3 Equació de Nernst 89
5.4 Càlculs d'equilibris redox 90
Apèndix. Taules de pe estàndards 100

Capítol 1 Termodinàmica química i cinètica química

Termodinàmica química i equilibri químic

1.1 Termodinàmica química

1.1.1 Quan es crema carbur de tungstè (WC) amb un excés d'oxigen en una bomba calorimètrica a 300 K, es troba que per a la reacció:

$$WC\,(s) + 5/2\,O_2\,(g) \Leftrightarrow WO_3\,(s) + CO_2\,(g)$$

tenim: $\Delta E = -1191{,}4$ kJ

a) Calculeu l'increment d'entalpia a 300 K.

b) Les calors produïdes en el mateix calorímetre quan es cremen 1 mol de C (grafit), per donar CO_2(g), i 1 mol de W(s), per donar WO_3(s), són, respectivament, de 393,5 i 818 kJ. Calculeu l'entalpia de formació del carbur de tungstè sòlid.

1.1.2 Calculeu la quantitat de calor desenvolupada a 25°C quan es forma 1 mol d'età segons la reacció:

$$C_2H_4\,(g) + H_2\,(g) \Leftrightarrow C_2H_6\,(g)$$

a) A pressió constant

b) A volum constant

coneixent les entalpies de combustió dels compostos següents:

C_2H_4 (g)	-1411,20 kJ·mol^{-1}
H_2 (g)	-285,80 kJ·mol^{-1}
C_2H_6 (g)	-1564,00 kJ·mol^{-1}

i sabent que els productes de combustió són CO_2(g) i H_2O(l).

© Els autors, 2006; © Edicions UPC, 2006

1.1.3 Les entalpies de formació del metà, del diòxid de carboni i de l'aigua (en estat gasós) són: -74,50, -393,51 i -241,81 kJ·mol^{-1}, respectivament. Calculeu, a la mateixa temperatura (298 K), la calor necessària per cremar 1 m^3 de metà mesurat en condicions normals (273 K, 1 atm) segons la reacció:

$$CH_4\,(g) + 2\,O_2\,(g) \Leftrightarrow CO_2\,(g) + 2\,H_2O\,(g)$$

1.1.4 Calculeu l'entalpia de formació de l'etanol líquid a 25°C, basant-vos en les dades següents:

Entalpia de combustió del CH_3CH_2OH (l)	=	-1366,90 kJ· mol^{-1}
Entalpia de formació del CO_2(g)	=	- 393,51 kJ· mol^{-1}
Entalpia de formació de l'H_2O(l)	=	- 285,83 kJ· mol^{-1}

1.1.5 Calculeu l'increment d'entalpia de la reacció corresponent a l'obtenció del tetraclorur de carboni segons:

$$CS_2\,(l) + 3\,Cl_2\,(g) \Leftrightarrow CCl_4\,(l) + S_2Cl_2\,(l)$$

Entalpies de formació:

CS_2(l)	=	89,00 kJ· mol^{-1}
CCl_4(l)	=	-129,60 kJ· mol^{-1}
S_2Cl_2(l)	=	- 59,83 kJ· mol^{-1}

1.1.6 Calculeu l'increment d'entalpia a 900 K per a la reacció següent:

$$Fe_2O_3\,(s) + 3\,C\,(s) \Leftrightarrow 2\,Fe\,(s) + 3\,CO\,(g)$$

A 25°C, les entalpies de formació del Fe_2O_3(s) i el CO(g) són, respectivament, de -824,0 kJ· mol^{-1} i -110,5 kJ· mol^{-1}.
Capacitats calorífiques molars:

C (graf)	C^o_p =	0,109 +	38,94 x 10^{-3} T	J· K^{-1}· mol^{-1}
CO(g)	C^o_p =	28,40 +	4,10 x 10^{-3} T	J· K^{-1}· mol^{-1}
Fe(s)	C^o_p =	17,50 +	24,80 x 10^{-3} T	J· K^{-1}· mol^{-1}
Fe_2O_3(s)	C^o_p =	98,28 +	77,00 x 10^{-3} T	J· K^{-1}· mol^{-1}

1.1.7 Trobeu una expressió matemàtica que indiqui la variació d'entalpia amb la temperatura per a la reacció:

$$CO\,(g) + 1/2\,O_2\,(g) \Leftrightarrow CO_2\,(g)$$

Calculeu també la calor per mol de CO produïda si la reacció anterior tingués lloc a 1400°C.

© Els autors, 2006; © Edicions UPC, 2006

Entalpies de formació a 25°C:

$$CO\ (g) \quad = \quad -110{,}52\ kJ\cdot mol^{-1}$$
$$CO_2(g) \quad = \quad -393{,}51\ kJ\cdot mol^{-1}$$

Capacitats calorífiques molars a 1 atm:

$CO(g)$	$C^o_p =$	$28{,}4$	$+$	$4{,}10 \times 10^{-3}\ T$	$J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$
$CO_2(g)$	$C^o_p =$	$36{,}0$	$+$	$8{,}79 \times 10^{-3}\ T$	$J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$
$O_2(g)$	$C^o_p =$	$30{,}0$	$-$	$4{,}18 \times 10^{-3}\ T$	$J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$

1.1.8 Calculeu la temperatura que es pot assolir en el centre d'una flama d'acetilè ($C_2H_2(g)$) quan es crema a pressió constant.
Suposeu que la reacció és completa, que els reactius es troben inicialment a la temperatura de 298 K i que no hi ha pèrdues d'energia des de la flama.
$\Delta H^0_f\ (C_2H_2(g)) = 228{,}00\ kJ\cdot mol^{-1}$
$\Delta H^0_f\ (CO_2(g)) = -393{,}51\ kJ\cdot mol^{-1}$ $\qquad C^o_p\ (CO_2(g)) = 37{,}10\ J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$
$\Delta H^0_f\ (H_2O(g)) = -241{,}81\ kJ\cdot mol^{-1}$ $\qquad C^o_p\ (H_2O(g)) = 33{,}58\ J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$

1.1.9 A la reacció:

$$CO\ (g) \ + \ 1/2\ O_2(g) \ \Leftrightarrow \ CO_2(g)$$

a 25^oC es produeixen 283 kJ. Calculeu la calor produïda per mol de CO(g) si els reactius es troben a 20^oC i els productes arriben a la temperatura de 130^oC.
$C^o_p\ (O_2(g)) = C^o_p\ (CO(g)) = 29{,}0\ J\cdot K^{-1}.mol^{-1}$ $\qquad C^o_p\ (CO_2(g)) = 37{,}1\ J\cdot K^{-1}.mol^{-1}$

1.1.10 L'entropia molar del $Na_2SO_4\cdot 10H_2O$ (s), emprant l'expressió:

$$\Delta S^o_{298} = \int_0 C^o_p.\ dT/T \ = \ 585{,}6\ J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$$

A 298 K, la variació d'entropia de la reacció és:

$$Na_2SO_4\ (s) \ + \ 10\ H_2O\ (g) \ \Leftrightarrow \ Na_2SO_4\cdot 10H_2O\ (s) \ ; \ \ \Delta S^o = -1444{,}8\ J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$$

Les entropies molars del sulfat sòdic sòlid i de l'aigua gas són de 149,5 i 188,72 $J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$, respectivament.
Empreu aquesta informació per comprovar si el sulfat sòdic decahidratat (sòlid) és un cristall perfecte a 0 K.

1.1.11 Calculeu les variacions d'entropia per a les reaccions químiques següents a 298 K , utilitzant les dades de l'apèndix:
a) $Ba\ (s) \ + \ 1/2\ O_2\ (g) \Leftrightarrow \ BaO\ (s)$
b) $BaCO_3\ (s) \ \Leftrightarrow \ BaO\ (s) \ + \ CO_2\ (g)$
c) $Br_2\ (g) \ \Leftrightarrow \ 2Br\ (g)$

© Els autors, 2006; © Edicions UPC, 2006

Expliqueu el signe obtingut en cada cas, tenint en compte la pròpia definició de l'entropia.

1.2 Energia lliure i equilibri químic

1.2.1 Amb la taula de dades següent a 298 K:

	CO(g)	CO_2(g)	Pb(s)	PbO(s)
ΔH^o_f ($kJ \cdot mol^{-1}$)	-110,54	-393,51	0	-219,24
ΔG^o_f ($kJ \cdot mol^{-1}$)	-137,28	-394,38	0	-189,33
C^o_p ($J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$)	29,08	36,65	26,53	46,32

Calculeu per a la reacció:

$$PbO\ (s)\ +\ CO\ (g) \Leftrightarrow Pb\ (s)\ +\ CO_2\ (g)$$

a) ΔH^o, ΔG^o i K a 25 ^oC
b) ΔH^o i ΔS^o a 127 ^oC
c) K a 127 ^oC

1.2.2 Calculeu per a la reacció:

$$C\ (grafit)\ +\ 1/2\ O_2\ (g)\ \Leftrightarrow\ CO\ (g)$$

a) La constant d'equilibri a 1200 K, tenint en compte que a aquesta temperatura:

$$C\ (grafit)\ +\ CO_2\ (g) \Leftrightarrow\ 2\ CO\ (g) \qquad \Delta G^o_R = -41{,}32\ kJ.mol^{-1}$$

$$CO_2\ (g)\ +\ H_2\ (g) \Leftrightarrow CO\ (g)\ +\ H_2O\ (g) \qquad \Delta G^o_R = -3{,}35\ kJ.mol^{-1}$$

$$\Delta G^o_f\ (H_2O\ (g)) = -188{,}52\ kJ.mol^{-1}$$

b) Si ΔG^o_f (CO(g)) = -137,15 $kJ.mol^{-1}$ a 298 K, calculeu ΔH^o per a la reacció de formació del CO(g).
c) Calculeu ΔS^o per a la mateixa reacció.

(Considereu en tots els casos que la variació d'entalpia i d'entropia són independents de la temperatura.)

© Els autors, 2006; © Edicions UPC, 2006