



CANTABRIA 2018

OPCIÓN 2 · EJERCICIO 6

R. ALCARAZ DE LA OSA · J. SÁNCHEZ MAZÓN

La solubilidad del hidróxido de calcio en agua cambia mucho con la temperatura, teniendo un valor de 1.85 g L^{-1} a 0°C y de 0.77 g L^{-1} a 100°C .

- La reacción de disolución del Ca(OH)_2 , ¿es exotérmica o endotérmica? Justifica tu respuesta.
- Calcula los valores de K_{ps} y de pH a ambas temperaturas.
- Calcula el ΔH_f° .
- Sabiendo que el valor del producto de solubilidad del hidróxido de calcio a 25°C es 2.74×10^{-5} , determina si precipitará el hidróxido al mezclar 40.0 mL de NH_3 1.5 M con 10.0 mL de CaCl_2 0.1 M a 25°C .

Solución

Lo primero que hacemos es formular el hidróxido de calcio, Ca(OH)_2 , y convertir la solubilidad a concentración molar (mol/L):

$$0^\circ\text{C} \rightarrow 1.85 \frac{\text{g}}{\text{L}} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{74.1 \text{ g}} = 2.50 \times 10^{-2} \text{ M}$$

$$100^\circ\text{C} \rightarrow 0.77 \frac{\text{g}}{\text{L}} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{74.1 \text{ g}} = 1.04 \times 10^{-2} \text{ M}$$

- Una disminución de la solubilidad al aumentar la temperatura denota un proceso que se desfavorece al calentar, es decir, en el que el calor de reacción aparece en los productos, por lo que la reacción será EXOTÉRMICA¹.
- El EQUILIBRIO DE SOLUBILIDAD del hidróxido de calcio viene dado por:

	$\text{Ca(OH)}_2(\text{s})$	\rightleftharpoons	$\text{Ca}^{2+}(\text{ac})$	+	$2 \text{ OH}^-(\text{ac})$
Inicial	a		0		0
Reaccionan	$-s$		s		$2s$
Equilibrio	$a - s$		s		$2s$

El producto de solubilidad, K_{ps} , viene dado por:

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

Sustituyendo valores:

$$\begin{aligned} K_{\text{ps}}(0^\circ\text{C}) &= 6.22 \times 10^{-5} \\ K_{\text{ps}}(100^\circ\text{C}) &= 4.49 \times 10^{-6} \end{aligned}$$

Para calcular el pH utilizamos la concentración de iones OH^- :

$$\text{pOH} = -\log([\text{OH}^-]) = -\log(2s) \rightarrow \text{pH} = 14 - \text{pOH}$$

Sustituyendo de nuevo valores:

$$\begin{aligned} \text{pH}(0^\circ\text{C}) &= 12.7 \\ \text{pH}(100^\circ\text{C}) &= 12.3 \end{aligned}$$

¹ Esto puede justificarse a partir de la ECUACIÓN DE VAN'T HOFF:

$$\ln\left(\frac{K_2}{K_1}\right) = \frac{\Delta H_f^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right),$$

donde efectivamente la entalpía estándar de reacción, ΔH_f° , será NEGATIVA si $K_2 < K_1$.

- c) Como conocemos los productos de solubilidad a dos temperaturas distintas, podemos utilizar la ECUACIÓN DE VAN'T HOFF² para obtener la entalpía estándar de reacción, ΔH_r^0 :

² Asumiendo que ΔH_r^0 no varía con la temperatura.

$$\ln\left(\frac{K_2}{K_1}\right) = \frac{\Delta H_r^0}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right),$$

donde K_i es el producto de solubilidad a la temperatura T_i (en K) y $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ es la constante de los gases ideales. Despejamos ΔH_r^0 :

$$\Delta H_r^0 = R \ln\left(\frac{K_2}{K_1}\right) \frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1},$$

Sustituyendo valores:

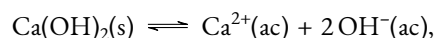
$$\Delta H_r^0 = -2.23 \times 10^4 \text{ J},$$

que al ser NEGATIVA confirma que la reacción de disolución del Ca(OH)_2 es EXOTÉRMICA.

- d) Para saber si precipitará el Ca(OH)_2 tenemos que calcular el cociente (producto) de reacción, Q , y compararlo con el producto de solubilidad, K_{ps} :

$$\begin{cases} Q < K_{ps} & \text{NO precipita} \\ Q > K_{ps} & \text{sí precipita} \end{cases}$$

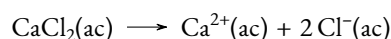
El equilibrio de solubilidad del hidróxido de calcio es:



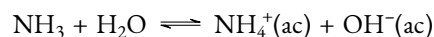
donde el producto de reacción se calcula como:

$$Q = [\text{Ca}^{2+}][\text{OH}^{-}]^2$$

El Ca^{2+} provendrá de la disociación completa del CaCl_2 :



y el OH^{-} provendrá del equilibrio del amoníaco:



Como tenemos 10 mL de CaCl_2 0.1 M, tenemos por tanto

$$n = MV = 0.1 \cdot 10 = 1 \text{ mmol}_{\text{CaCl}_2}$$

que produce 1 mmol_{Ca²⁺}, disuelto en un volumen total³

³ Suponemos volúmenes aditivos.

$$V = 40 \text{ mL}_{\text{NH}_3} + 10 \text{ mL}_{\text{CaCl}_2} = 50 \text{ mL}$$

La concentración de calcio(2+) es por tanto

$$[\text{Ca}^{2+}] = \frac{1 \text{ mmol}}{50 \text{ mL}} = 0.02 \text{ M}$$

Del equilibrio del NH_3 sacamos la concentración de OH^- :

	NH_3	+	H_2O	\rightleftharpoons	$\text{NH}_4^+(\text{ac})$	+	$\text{OH}^-(\text{ac})$
Inicial	c_0		–		0		0
Reaccionan	$-x$		–		x		x
Equilibrio	$c_0 - x$		–		x		x

con

$$c_0 = \frac{1.5 \text{ M} \cdot 40 \text{ mL}}{50 \text{ mL}} = 1.2 \text{ M}$$

Escribimos la expresión de la constante de basicidad del amoníaco⁴:

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = \frac{x \cdot x}{c_0 - x} = \frac{x^2}{c_0 - x}$$

⁴ Entendemos que en el enunciado esta constata se daba como dato:

$$K_b = 1.8 \times 10^{-5}$$

Despejamos x de la ECUACIÓN DE SEGUNDO GRADO:

$$x^2 + K_b x - c_0 K_b = 0,$$

obteniendo

$$x = [\text{OH}^-] = 4.64 \times 10^{-3} \text{ M}$$

El cociente de reacción será por tanto:

$$Q = [\text{Ca}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = 4.30 \times 10^{-7} < K_{\text{ps}}$$

por lo que el hidróxido de calcio **NO PRECIPITARÁ**.