

Bloc 8: Equilibris en solució

Bloc 8.1 Introducció. Dissolucions.

Unitats de concentració

- 8.1.1** Si barregem 10.0 ml de HCl 0.10 M, 23.5 ml de HCl 0.25 M i 8.6 ml de HCl 0.32 M, quina serà la molaritat de la solució resultant? (suposar volums additius).
- 8.1.2** L'àcid sulfúric concentrat es ven com a dissolució del 95% en pes de H_2SO_4 . Si la seva densitat és 1.834 g/ml, quina és la molaritat?
- 8.1.3** 70.00 ml de CH_3OH ($d = 0.7958 \text{ g/ml}$) s'enrasen a 100 ml amb H_2O . La solució resultant té una densitat de 0.8866 g/ml. Calculeu la concentració de la solució en molaritat i % en pes.
- 8.1.4** Expresseu en ppm (parts per milió) la concentració de vanadi en un petroli si l'anàlisi va donar un 0.0003% (pes/volum) de V. Feu el mateix en el cas que el resultat de l'anàlisi hagués donat un 0.0003% (pes/pes). La densitat del petroli és de 0.85 g/mL.
- 8.1.5** Calculeu la molaritat d'una dissolució aquosa que conté 27 g de sacarosa ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$) en cada 200 ml de dissolució. Densitat de la dissolució 1.050 g/ml.
- 8.1.6** Quins volums de les dissolucions 6M i 1.5 M de H_2SO_4 s'han de barrejar per preparar 1 litre de dissolució 3 M en H_2SO_4 .
- 8.1.7** Es dissolen 198 g de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, 208 g de K_2SO_4 i 318 g de $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ en aigua suficient per fer 12.6 l de solució. Suposant que la dissociació sigui completa i que no es donin d'altres reaccions, quines seran les concentracions finals de K^+ , Al^{3+} i SO_4^{2-} ?
- 8.1.8** Si afegim 0.269 g de HNO_3 a 36.3 ml de HNO_3 1.18 M, quina serà la concentració final de H^+ i NO_3^- suposant que no varia el volum de la solució?
- 8.1.9** Una dissolució aquosa d'àcid sulfúric te una densitat d'1.86 g/ml i una riquesa del 96%. Calcular la fracció molar de sulfúric i d'aigua a la dissolució.

Electròlits

- 8.1.10** Tenim dues dissolucions, una de CaCl_2 0.15 M i l'altra de HgCl_2 0.15 M. Considerant que CaCl_2 és un electròlit fort i que HgCl_2 és feble, amb $K_{\text{dis}} = 3.3 \cdot 10^{-7}$ ($\text{HgCl}_2 \leftrightarrow \text{HgCl}^+ + \text{Cl}^-$), calcular la relació entre les concentracions de Cl^- en les dues dissolucions.

- 8.1.11 Suposem que barrejem 0.1 mols de $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$ i 0.08 mols de NaCl en aigua per fer 1.25 l de dissolució. Sabent que tots dos són electròlits forts, però que per a la reacció



$K_{\text{dis}} = 1.8 \times 10^{-7}$, calculeu la concentració final d'ió clorur.

- 8.1.12 Determina el grau de dissociació d'una dissolució 0.15 M d'hidrogen fosfat de magnesi:



- 8.1.13 Sabent que el grau de dissociació d'una dissolució 0.01 M de CdSO_4 en Cd^{+2} i SO_4^{-2} és del 53,9 %. Determina la constant d'aquesta reacció de dissociació.

BLOC 8.2 Equilibris de transferència de protons. Concepte d'àcid i de base. Constant d'acidesa. Concepte de pH.

- 8.2.1. A partir de les definicions de Lewis d'àcid i de base, explicar les reaccions següents:



- 8.2.2. En dissolució 0,01 M l'àcid acètic està ionitzat en un 4,11%. Calcular la constant d'ionització de l'àcid acètic.

- 8.2.3 La constant d'ionització de l'àcid acètic és $1,77 \cdot 10^{-5}$. Determinar el grau d'ionització i el pH d'una dissolució: a) 1 M i b) 0,0001 M.

- 8.2.4 Calcular la constant d'ionització per a les substàncies que segueixen:

a) Una dissolució 0,10 M de NH_3 que està ionitzada al 1,3 %

b) Una dissolució 0,0010 M de NH_3 que està ionitzada al 12,6%

c) Una dissolució 0,01 M de HCN ionitzada al 0,02 %.

- 8.2.5. La constant d'ionització de l'àcid salicílic (o-hidroxibenzoic) és $1,06 \cdot 10^{-3}$. Calcular:

a) el grau de dissociació i el pH d'una dissolució que conté 1 g de l'àcid per litre

b) el grau de dissociació de l'àcid quan es dissol 1 g d'aquest en 1 litre de HCl 0,1N.

Bloc 8.3 Equilibris de transferència de protons. Càlcul del pH.

8.3.1 Calcular el pH d'una solució

- a) 10^{-2} M HCl
- b) 10^{-4} M NaOH
- c) $1 \cdot 10^{-8}$ M de HClO_4
- d) $1 \cdot 10^{-7}$ M de $\text{Ba}(\text{OH})_2$
- e) $1 \cdot 10^{-4}$ M de HNO_2

8.3.2 Calculeu el pH de les dissolucions següents:

- a) NH_4NO_3 0.1 M
- b) NaAcO 0.1 M
- c) NH_3 0.1 M + NH_4Cl 0.1 M
- d) Cl_2CHCOOH 10^{-2} M
- e) CH_3COOH 0.025 M

8.3.3 Una dissolució conté 0.1 mmols de HClO_4 en 100 ml. Calculeu:

- a) pH de la dissolució.
- b) pH de la dissolució resultant en prendre 10 μl de la inicial i diluir a 1 litre.
- c) Quin volum s'ha de prendre de la dissolució inicial per a preparar 250 ml de solució de HClO_4 de pH=4.00?

8.3.4 Disposem d'una dissolució equimolar de Na_2CO_3 i NaHCO_3 . Quines característiques té aquesta dissolució? a) Quin és el seu pH? b) Com variarà el pH si diluïm la dissolució a la meitat? Dades: $\text{pK}_a(\text{H}_2\text{CO}_3) = 6.36$, $\text{pK}_a(\text{HCO}_2^-) = 10.33$.

8.3.5 El pH d'una dissolució 1.0 M de ftalat àcid de potassi (KHA) és 4.01 i el d'una dissolució 0.05 M de ftalat potàssic és 9.1. Quin serà el pH d'una dissolució d'àcid ftàlic (H_2A) 0.1 M?

8.3.6 L'àcid fosfòric és un àcid tripròtic que s'ionitza en tres etapes. Les seves constants d'ionització respectives són $7,52 \cdot 10^{-3}$, $6,22 \cdot 10^{-8}$ i $4,8 \cdot 10^{-13}$. Calcular les concentracions dels ions H_3O^+ , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} , PO_4^{3-} en una dissolució 1 M d'àcid fosfòric.

8.3.7 Calcular el pH de les dissolucions següents:

- a) NaCN 0,100 M
- b) NaClO_4 0,020 M

Dades: $\text{pK}_a(\text{HCN}) = 9.21$

8.3.8 Un àcid acètic 0,01 M es va neutralitzant amb NaOH. Trobar el pH de la dissolució:

- a) quan s'ha neutralitzat el 90% de l'àcid
- b) quan s'ha afegit un excés de NaOH d'un 10%

(Suposar que el volum de líquid no varia a l'afegir la dissolució de NaOH).

Dades: $\text{pK}_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 4.75$

- 8.3.9** a) Calcular el pH d'una solució amb una concentració analítica d'àcid acètic 0,03 M i una concentració analítica d'acetat sòdic 0,02 M ($pK_a(\text{CH}_3\text{COOH})=4.74$).
b) Si agafem 200 mL de la solució i es dilueixen fins a 500 mL, quant val el pH?
c) Calcular el pH de 200 mL de la solució després d'haver afegit $1 \cdot 10^{-4}$ mols de NaOH sòlid (considerar que no hi ha canvi de volum).
d) Calcular el pH de 200 mL de la solució a després d'haver afegit $1 \cdot 10^{-4}$ mols de HCl sense canvi de volum.
e) Si es barregen 100 mL d'acètic 0,01 M i 100 mL de NaOH 0,005 M, quant val el pH? (considerar volums additius)
- 8.3.10** Es vol preparar una dissolució reguladora de pH = 8,50.
a) Amb 0,0100 mols de KCN i els reactius que podem trobar al laboratori, com prepararies 1 litre de dissolució tampó?
b) Calcular la variació del pH a l'addicionar $5 \cdot 10^{-5}$ mols de HClO_4 a 100 cc de dissolució tampó
c) Quina és la variació si addicionem la mateixa quantitat de NaOH a 100 mL de dissolució tampó?
- 8.3.11** Una mostra de 40,0 mL d'àcid acètic 0,0100 M es valoren amb NaOH 0,0200 M. Calcular el pH després de l'addició de a) 3,0 mL, b) 10,0 mL, c) 20,0 mL i d) 30,0 mL de la dissolució de NaOH.
Dibuixar la corba de valoració.
- 8.3.12** En la valoració de 50,0 mL d'àcid β -hidroxibutíric ($\text{HC}_4\text{H}_7\text{O}_3$, $pK_a=4,39$) 0,1 M amb NaOH 0,100 M.
a) calcular el pH després de l'addició de 20,0; 30,0; i 70,0 mL de base.
b) dibuixar la corba de valoració, indicant el punt d'equivalència i el punt inicial de la valoració.
c) escolliu de la taula de l'Annex 1 els indicadors més adients per aquesta valoració.
- 8.3.13** En una valoració de 50 mL de hidrazina (N_2H_4) 0,2 M amb HNO_3 0,5 M, calcula: el pH inicial, el pH en el punt d'equivalència i el pH quant hi ha un excés de 10 mL de HNO_3 .
Dels indicadors de la taula, quin utilitzaries per marcar el punt final de la valoració? Quin canvi de color observaries? Utilitza la taula de l'Annex 1.
Dades: $pK_a(\text{N}_2\text{H}_5^+)= 8,11$
- 8.3.14** En la valoració de 100,0 mL d'una dissolució de cocaïna 0,100 M ($pK_b=5,58$) amb HNO_3 0,200 M.
a) calcular el pH després de l'addició de 5,0; 10,0; 35,0; i 70,0 mL de l'àcid.
b) dibuixar la corba de valoració, indicant el punt d'equivalència i el punt inicial de la valoració.
c) escolliu de la taula de l'Annex 1, els indicadors més adients per aquesta valoració.

Bloc 8.4 Complexació i Solubilitat.

Equilibris de complexació. Definicions.

- 8.4.1** Calculeu la concentració de Ag^+ en una dissolució que s'obté en mesclar 0.01 mols de AgNO_3 i 0.1 mols de NH_3 i diluir a 1 litre. $K_1 = 10^{3.32}$; $K_2 = 10^{3.39}$.

- 8.4.2** Quines són les concentracions de les diferents espècies químiques quan es prepara 1 L de dissolució barrejant 0.001 mols de ferro(III) i 0.1 mols de SCN^- ?
Dades: $\text{FeSCN}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$: $\log \beta = 2.1$.
- 8.4.3** El complex format per Ba^{+2} i EDTA ($[\text{Ba}(\text{EDTA})^{2-}]$) té una constant de dissociació de $10^{-7.8}$. Calculeu les concentracions de les diferents espècies químiques quan es prepara 1 litre de dissolució mesclant:
a) 0.01 mols de Ba^{+2} i 0.01 mols d'EDTA
b) 0.01 mols de Ba^{+2} i 0.1 mols d'EDTA
c) 10^{-3} mols de Ba^{+2} i 0.1 mols d'EDTA
- 8.4.4** Quina és la concentració de metall lliure si barregen $\text{Cu}(\text{II})$ 0.01 M i NH_3 , si la concentració de lligand en excés (lliure) és 2M.
Dades: $\log \beta([\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}) = 11.8$

Solubilitat i producte de solubilitat

- 8.4.5** Tenim un sistema en equilibri format per $\text{Mg}(\text{OH})_2$ i MgF_2 sòlids, en contacte amb una dissolució saturada que conté Mg^{+2} , OH^- i F^- . Una anàlisi de la solució mostra que: $[\text{Mg}^{2+}] = 0.0027 \text{ mol/l}$, $[\text{OH}^-] = 5.75 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$ i $[\text{F}^-] = 0.0054 \text{ mol/l}$. Calculeu K_{ps} per $\text{Mg}(\text{OH})_2$ i MgF_2 .
- 8.4.6** Coneixent els K_{ps} dels següents sulfurs:
- | | |
|--------------------------|------------|
| Sulfur de plata (I) | 10^{-50} |
| Sulfur de mercuri (II) | 10^{-52} |
| Sulfur de antimoni (III) | 10^{-93} |
- L'ordenació de més a menys soluble és:
- Mercuri > antimoni > plata
 - Antimoni > plata > mercuri
 - Antimoni > mercuri > plata
 - Plata > mercuri > antimoni
 - Plata > antimoni > mercuri.
- 8.4.7** Molt sovint apareixen en els vins precipitats formats per hidrogentartrat de potassi ($\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$). La solubilitat d'aquesta sal a 15°C és de 0.42 g/100g de vi. Suposant que la densitat del vi és 1 g/ml, calculeu la constant del producte de solubilitat.
(PM ($\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$) = 188 g/mol).
- 8.4.8** La solubilitat del $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (PM 74.1) en aigua es de 0.371 g/l. Quin és el pH d'una solució saturada d'aquest hidròxid?

Factors que afecten la solubilitat

- 8.4.9** Quants grams de AgCl es dissoldran en 1 litre de MgCl_2 0.200 M a 298 K?
 $K_{\text{ps}} = 1.78 \times 10^{-10}$, PM(AgCl) = 143 g/mol.
- 8.4.10** Quina serà la concentració de Ag^+ , NO_3^- , H^+ , Cl^- i OH^- en una dissolució que es prepara afegint 0.5 g de AgNO_3 a 25 ml de HCl 0.1 M. $K_{\text{ps}} = 1.7 \times 10^{-10}$. Pesos atòmics: Ag=107.9 g/mol; N=14 g/mol; O=16 g/mol.

8.4.11 Quants grams d'hidròxid de ferro (III) trobarem dissolts, com a màxim, en dos litres de dissolució de pH = 2?. $K_{ps} = 1.1 \times 10^{-36}$; Pesos atòmics: Fe= 55.8g/mol, O=16 g/mol, H= 1 g/mol.

8.4.12 Hom ha d'escollir les condicions experimentals necessàries per precipitar $Zn^{+2}(aq)$ quantitativament amb $Na_2S(aq)$ com a $ZnS(s)$. Digues si són certes o falses les següents afirmacions:

- a) La precipitació serà més quantitativa en condicions àcides ja que els ions S^{2-} són bases fortes.
- b) Un pH alt és l'adequat ja que el producte iònic $[Zn^{+2}] [S^{2-}]$ serà més gran que a pH baixos.
- c) Un pH alt és l'adequat ja que $[S^{2-}]$ disminueix a mesura que el pH augmenta.
- d) Un pH àcid és l'adequat ja que s'evita la dissociació del ZnS .

Reaccions de precipitació. Aplicacions i càlculs.

8.4.13 Es va voler preparar una solució fertilitzant per a un cultiu de flor en hivernacle dissolent 3 g de K_2HPO_4 per litre d'aigua de pou, però en fer-la s'observà que apareixia un precipitat blanc. Se suposà que la causa de la formació d'aquest precipitat era l'aigua del pou. Se'n va realitzar una anàlisi, i es determinà que contenia entre altres, els següents ions: 2.5×10^{-3} M de Mg^{+2} ; 5×10^{-3} M de Ca^{+2} ; 2×10^{-7} M de Fe^{+2} .

a) Indicar quin compost va precipitar. Justificar-ho numèricament.

b) Quina quantitat de substància va precipitar?

Dades: $K_{ps}(MgHPO_4) = 1.5 \times 10^{-4}$; $K_{ps}(CaHPO_4) = 2.2 \times 10^{-7}$; $K_{ps}(FeHPO_4) = 1.7 \times 10^{-8}$

Estabilitat dels complexos. Aplicacions.

8.4.14 S'ha produït un abocament d'un metall tòxic, Hg^{2+} en un llac, a una concentració de metall inicial 10^{-3} M. Es proposen dues estratègies per a la seva eliminació:

a) Portar l'aigua fins a pH = 9 afegint una base

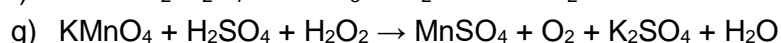
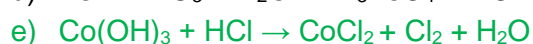
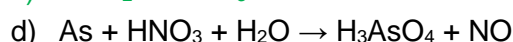
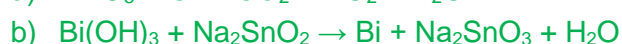
b) Afegir EDTA a una concentració total de 1 M

Quina de les dues estratègies aconsegueix disminuir en major extensió la quantitat de metall en solució? Raoneu la resposta.

Dades: $pK_{ps}(Hg(OH)_2)=25.6$; $\log\beta(HgEDTA^{2-})=20.4$

Bloc 8.5 Equilibris de transferència d'electrons

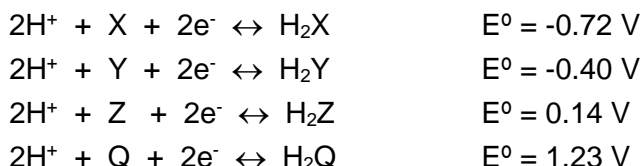
8.5.1 Igualar les equacions redox següents:



8.5.2 Escriure una equació química ajustada per a la reacció total de la cel·la representada per:

- a) $\text{Pt} | \text{H}_2 | \text{H}^+ || \text{Fe}^{3+} | \text{Fe}^{2+} | \text{Pt}$
- b) $\text{Cd} | \text{Cd}^{2+} || \text{Ni}^{2+} | \text{Ni}$
- c) $\text{Pt} | \text{Cl}^- | \text{Cl}_2 || \text{MnO}_4^- | \text{Mn}^{2+} | \text{Pt}$

8.5.3 Partint de:



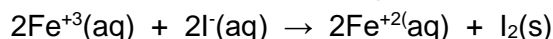
Quina reacció tindrà lloc si totes les espècies estan en estat estàndard?

- a) X oxidarà a H_2Y per formar Y
- b) Y oxidarà a H_2Z per formar Z
- c) Z oxidarà a H_2Q per formar Q
- d) Q oxidarà a H_2Y per formar Y

8.5.4 Partint dels valors de potencials normals de reducció, quina de les següents espècies reduirà el Cu^{2+} a Cu però no reduirà el Fe^{2+} a Fe?

- a) Ag^+ b) H^+ c) Cd d) Zn e) Fe^{2+}

8.5.5 Emprant la Taula de potencials estàndard en dissolució aquosa a 25°C, i sabent que el corresponent a la parella $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ és de 0.77 V, calcular E^0 per a una cel·la voltaica la reacció de la qual és



8.5.6 Emprant la Taula de potencials estàndard en dissolució aquosa a 25°C, determinar si, a concentracions estàndard,

- a) el Fe(s) s'oxidarà a Fe^{2+} per tractament amb àcid clorhídric.
- b) el Cu(s) s'oxidarà a Cu^{2+} per tractament amb àcid clorhídric.
- c) el Cu(s) s'oxidarà a Cu^{2+} per tractament amb àcid nítric.

8.5.7 La fem de la pila $\text{Zn} | \text{Zn}^{2+}(0.001 \text{ M}) || \text{Cu}^{2+}(2 \text{ M}) | \text{Cu}$ a 25°C

($E^0(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0.76 \text{ V}$; $E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0.34 \text{ V}$) és:

- a) entre 0.76 i 1.10 V; b) $> 1.10 \text{ V}$; c) entre 0.34 i 0.76 V;
- d) $< 0.42 \text{ V}$; e) entre 0.00 i 0.76 V.

8.5.8 La pila $\text{Fe} | \text{Fe}^{3+}(0.010 \text{ M}) || \text{Cl}_2(0.1 \text{ atm}) | \text{Cl}^-(0.020 \text{ M}) | \text{Pt}$ dona un fem de 1.51 V a 25°C. Partint d'aquestes dades, la E^0 de la pila, en V, és:

- a) 1.37; b) 1.40; c) 1.16; d) 1.31; e) 1.28

Electròlisi. Lleis de Faraday

8.5.9 Quina quantitat de metall es dipositarà en una cel·la electrolítica que conté Al^{3+} , en forma de sal fosa, després de haver-hi passat una càrrega elèctrica de $5 \cdot 10^2 \text{ F}$?. Suposar que el rendiment és del 100%.

- 8.5.10** Es fa passar un corrent elèctric de 2.68 A durant 1h per una cel·la electrolítica que conté ions ferro i es dipositen 2.792 g de Fe metàl·lic. Quina és la càrrega dels ions ferro de la dissolució?
- 8.5.11** Quants Coulombs calen per transformar 0.4 mols de Cl_2 en ió Cl^- ? Quants grams de Fe^{3+} es poden transformar en Fe amb aquesta quantitat de corrent elèctric?
- 8.5.12** Quant temps caldrà per dipositar 5 g de Cd a partir d'una dissolució de CdSO_4 si s'utilitza un corrent elèctric constant de 2.5 A?

Annex 1.

Indicadors àcid-base amb els seus intervals de viratge i color de les formes àcides i bàsiques.

Indicador	Interval de viratge (pH)	Color forma àcida	Color forma bàsica
Violeta de metil	0.0 - 1.6	Groc	Blau
Vermell de cresol	0.2 - 1.8	Vermell	Groc
Blau de timol	1.2 - 1.8	Vermell	Groc
Porpra de cresol	1.2 - 2.8	Vermell	Groc
Eritrosina disòdica	2.2 - 3.6	Taronja	Vermell
Taronja de metil	3.1 - 4.4	Vermell	Taronja
Vermell Congo	3.0 - 5.0	Violeta	Vermell
Taronja d'etil	3.4 - 4.8	Vermell	Groc
Verd de bromocresol	3.8 - 5.4	Groc	Blau
Vermell de metil	4.8 - 6.0	Vermell	Groc
Vermell de clorofenol	4.8 - 6.4	Groc	Vermell
Porpra de bromocresol	5.2 - 6.8	Groc	Porpra
<i>p</i> -Nitrofenol	5.6 - 7.6	Incolor	Groc
Blau de bromotimol	6.0 - 7.6	Groc	Blau
Vermell de fenol	6.4 - 8.0	Groc	Vermell
Vermell neutre	6.8 - 8.0	Vermell	Taronja
Vermell de cresol	7.2 - 8.8	Groc	Vermell
α -Naftolftaleïna	7.3 - 8.7	Groc	Blau
Porpra de cresol	7.6 - 9.2	Groc	Porpra
Blau de timol	8.0 - 9.6	Groc	Blau
Fenolftaleïna	8.0 - 9.6	Incolor	Vermell
Timolftaleïna	8.3 - 10.5	Incolor	Blau
Groc d'alizarina	10.1 - 12.0	Groc	Taronja-vermell
Nitramina	10.8 - 13.0	Incolor	Taronja-cafè
Tropeolina O	11.1 - 12.7	Groc	Taronja