

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

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

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

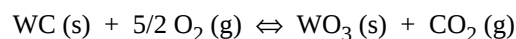
5.1	Reaccions d'oxidació-reducció.....	85
5.2	pe estàndards i constants d'equilibri.....	86
5.3	Equació de Nernst.....	89
5.4	Càlculs d'equilibris redox.....	90
	Apèndix. Taules de pe estàndards.....	100

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:

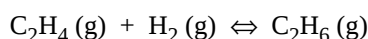


tenim: $\Delta E = -1191,4 \text{ kJ}$

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 $\text{CO}_2\text{(g)}$, i 1 mol de W(s), per donar $\text{WO}_3\text{(s)}$, 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:



a) A pressió constant

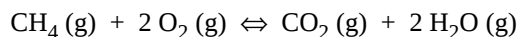
b) A volum constant

coneixent les entalpies de combustió dels compostos següents:

$\text{C}_2\text{H}_4 \text{ (g)}$	$-1411,20 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
$\text{H}_2 \text{ (g)}$	$-285,80 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
$\text{C}_2\text{H}_6 \text{ (g)}$	$-1564,00 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

i sabent que els productes de combustió són $\text{CO}_2\text{(g)}$ i $\text{H}_2\text{O(l)}$.

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 m³ de metà mesurat en condicions normals (273 K, 1 atm) segons la reacció:



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 ₃ CH ₂ OH (l)	=	-1366,90 kJ·mol ⁻¹
Entalpia de formació del CO ₂ (g)	=	- 393,51 kJ·mol ⁻¹
Entalpia de formació de l'H ₂ O(l)	=	- 285,83 kJ·mol ⁻¹

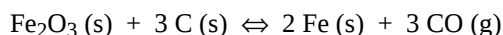
1.1.5 Calculeu l'increment d'entalpia de la reacció corresponent a l'obtenció del tetraclorur de carboni segons:



Entalpies de formació:

CS ₂ (l)	=	89,00 kJ·mol ⁻¹
CCl ₄ (l)	=	-129,60 kJ·mol ⁻¹
S ₂ Cl ₂ (l)	=	- 59,83 kJ·mol ⁻¹

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

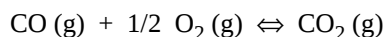


A 25°C, les entalpies de formació del Fe₂O₃(s) i el CO(g) són, respectivament, de -824,0 kJ·mol⁻¹ i -110,5 kJ·mol⁻¹.

Capacitats calorífiques molars:

C (graf)	C _p ^o	=	0,109	+	38,94 x 10 ⁻³ T	J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹
CO(g)	C _p ^o	=	28,40	+	4,10 x 10 ⁻³ T	J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹
Fe(s)	C _p ^o	=	17,50	+	24,80 x 10 ⁻³ T	J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹
Fe ₂ O ₃ (s)	C _p ^o	=	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:



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

Capítol 2 Equilibri àcid-base

2.1 Conceptes bàsics

2.1.1 Indiqueu quines de les substàncies següents són àcides o bàsiques quan es dissolen en aigua:

- a) àcid clorhídric
- b) àcid acètic
- c) clorur d'amoni
- d) acetat sòdic
- e) cianur sòdic
- f) fosfat sòdic
- g) hidrogencarbonat de sodi
- h) clorur de sodi

2.1.2 Indiqueu quines espècies (ions o molècules) són responsables del caràcter àcid-base i escriviu les reaccions corresponents als equilibris àcid-base de les dissolucions següents:

- a) clorur d'amoni
- b) amoníac
- c) acetat de potassi
- d) cianur de sodi
- e) hidrogencarbonat de sodi
- f) fosfat de sodi
- g) tiocianat d'amoni
- h) sulfat d'hidrogen i amoni

2.1.3 Escriviu les equacions del balanç de masses i del balanç de càrrega per a cadascuna de les dissolucions següents:

- a) àcid acètic $0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
- b) cianur sòdic $0,01 \cdot \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
- c) àcid fosfòric $0,01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
- d) mescla d'àcid acètic $0,1 \cdot \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ i hidròxid sòdic $0,08 \cdot \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ (es negligeixen les variacions de volum)

- e) 100 cm^3 d'acetat sòdic $0,15\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ i 10 cm^3 d'àcid clorhídric $0,5\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$
- f) volums iguals d'àcid perclòric $0,1\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ i Na_2HPO_4 $0,2\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$

2.1.4 Escriviu les equacions del balanç de masses i del balanç de càrrega per a cadascuna de les dissolucions següents:

- a) $0,1\text{ mol}$ d'àcid acètic i $0,08\text{ mol}$ d'hidròxid sòdic en 1 dm^3 d'aigua
- b) $0,2\text{ mol}$ de NH_4Cl i $0,3\text{ mol}$ d' NaOH en $0,5\text{ dm}^3$ d'aigua
- c) 100 cm^3 d' NaAc , $0,15\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ i 10 cm^3 d' HCl $0,5\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$
- d) volums iguals d' HClO_4 , $0,1\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ i NaH_2PO_4 , $0,2\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$

2.2 Àcids i bases forts

2.2.1 Calculeu el pH i la concentració d'ions OH^- en cadascuna de les dissolucions següents (considereu que són àcids i bases forts):

- a) $0,05\text{ dm}^3$ d' HNO_3 , $0,016\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ en 1 dm^3 d'aigua
- b) hidròxid de potassi $0,03\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$
- c) $0,1\text{ mg}$ de TlOH en 174 cm^3 d'aigua
- d) $\text{Ba}(\text{OH})_2$, $1,4 \times 10^{-7}\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$
- e) 150 cm^3 de NaCl , $1,3 \times 10^{-4}\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ i 100 cm^3 d' HCl , $5,8 \times 10^{-8}\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$

2.3 Àcids i bases febles monopròtics

2.3.1 Quin valor tindrà la concentració total d'àcid fluoroacètic (HA) en una dissolució en la qual la concentració de l'ió hidrogen lliure és $2,0 \times 10^{-3}\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$?

2.3.2 Calculeu les concentracions de cadascuna de les espècies existents en cadascuna de les dissolucions següents:

- a) àcid acètic $0,01\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$
- b) cianur sòdic $0,01\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$

2.3.3 Calculeu numèricament i gràficament el pH d'una dissolució d' HCOOH $0,001\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$

2.3.4 Determineu numèricament i gràficament el pH d'una dissolució d' NH_4NO_3 $0,1\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$.

2.4 Àcids i bases febles polipròtics

2.4.1 Calculeu el pH i la concentració de cada una de les espècies existents en una dissolució de carbonat de sodi $0,1 \cdot \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$.

2.4.2 Calculeu el pH i les concentracions dels ions H_2PO_4^- i HPO_4^{2-} en una dissolució d'àcid fosfòric (H_3PO_4) $0,1 \cdot \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$.

2.4.3 Calculeu el pH de les dissolucions següents:

- a) carbonat d'hidrogen i sodi $0,1 \cdot \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
- b) fosfat de sodi $0,01 \cdot \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
- c) fosfat de dihidrogen i sodi $0,1 \cdot \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

2.4.4 El diagrama logarítmic d'un sistema àcid-base presenta dos punts característics (S_1 i S_2) corresponents a pH 5 i 10, respectivament. Al valorar 10 cm^3 d'una dissolució de NaHA amb NaOH $0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ se'n consumeixen 5 cm^3 .

- a) Calculeu la concentració de la dissolució de NaHA.
- b) Dibuixeu el diagrama logarítmic.
- c) Determineu gràficament el pH i la concentració de totes les espècies de la dissolució inicial de NaHA.

2.4.5 L'anàlisi d'una aigua mineral indica que els components majoritaris són el Na^+ ($0,174 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$) i el HCO_3^- ($0,459 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$).

- a) Dibuixeu el diagrama logarítmic del sistema àcid-base que regula el pH d'aquesta aigua.
- b) Calculeu gràficament i numèrica el pH de l'aigua mineral.

2.4.6 Els refrescos de cola tenen un contingut total en àcid fosfòric de $0,98 \text{ g L}^{-1}$.

- a) Dibuixeu el diagrama logarítmic corresponent al sistema.
- b) Determineu el pH de les begudes de cola.
- c) Calculeu les concentracions de les dues espècies majoritàries de l'àcid fosfòric en l'equilibri.

2.4.7 L'aigua de pluja, normalment conté una petita quantitat de diòxid de carboni dissolt ($\text{CO}_2(\text{aq})$), el qual reacciona totalment amb l'aigua per donar H_2CO_3 .

- a) Calculeu els mols de $\text{CO}_2(\text{aq})$ que s'hauran de dissoldre en 1 litre de aigua de pluja per tal que el pH sigui 4.
- b) Construïu el diagrama logarítmic del sistema àcid-base corresponent.

Capítol 3 Equilibris de complexació

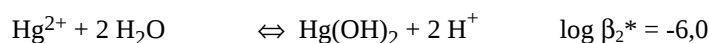
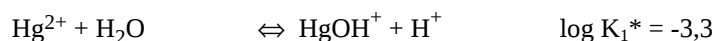
3.1 Reaccions de complexació. Constants d'equilibri

3.1.1 L'ió Cu^{2+} forma amb el lligand NH_3 quatre complexos de fórmula general: $\text{Cu}(\text{NH}_3)_n^{2+}$. Si les constants de formació dels diferents complexos són:

$$\beta_1 = 10^{1,3} ; \beta_2 = 10^{7,9} ; \beta_3 = 10^{10,5} ; \beta_4 = 10^{13}$$

- Escriuiu les reaccions que representen la formació de cada complex.
- Escriuiu les reaccions de formació consecutives.
- Calculeu el valor de les constants de formació consecutives, K_n , dels diferents complexos.

3.1.2 L'ió mercuri (II), com molts altres cations metàl·lics forma hidroxocomplexos. Si les reaccions de formació dels hidroxocomplexos són :

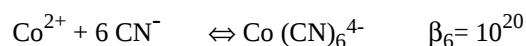
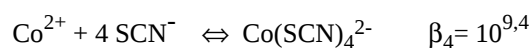


- Calculeu el valor que tindrien les constants de formació si les relacions anteriors s'escrivissin:



- Calculeu les constants successives de formació del complex $\text{Hg}(\text{OH})_2$ en aquest darrer cas.

3.1.3 L'ió Co^{2+} forma complexos amb els ions Cl^- , SCN^- i CN^- segons les reaccions:



Si a una dissolució que conté $10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ d'ió Co^{2+} se li afegeix:

1. $\text{NaCl } 1,0 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$
2. $\text{NaSCN } 1,0 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$
3. $\text{NaCN } 1,0 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$

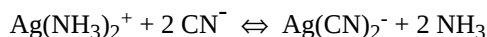
- a) En quina de les tres situacions la concentració d'ió Co^{2+} és menor?
- b) En quins casos es pot utilitzar l'aproximació: $[\text{Co}]_{\text{tot}} = [\text{CoX}_n]$ essent CoX_n la fórmula que representa els diferents complexos?

3.1.4 Tenim una dissolució que conté $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ d'ió Ag^+ , i se li afegeix:

1. $\text{CN}^- 1,0 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$
2. $\text{NH}_3 1,0 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$

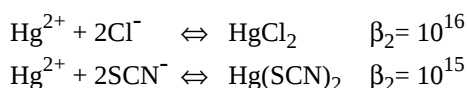
essent 10^{20} i $10^{7,2}$ els valors de les constants de formació dels complexos dicianoplatà(I) i diaminaplatà(I).

- a) En quin cas la concentració lliure d' Ag^+ és menor?
- b) Quin és el valor de la concentració del complex format en cada cas?
- c) Si afegim simultàniament les dissolucions 1 i 2 sobre la dissolució de plata (I), suposant que les concentracions de metall i lligand no han variat, quin complex predominarà?
- d) Quin valor tindria la constant de l'equilibri següent?



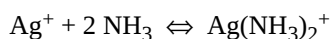
- e) Es podria afegir una dissolució del complex $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ per descontaminar una aigua que tingués residus de l'ió CN^- ?

3.1.5 En general, podem considerar que totes les sals metàl·liques formades per anions procedents de la dissociació d'àcids forts estan totalment dissociades en aigua. Si consultem una taula de constants d'equilibri podrem veure



- a) ¿Es podria considerar que els compostos $\text{HgCl}_2(\text{s})$ i $\text{Hg}(\text{SCN})_2(\text{s})$ es dissocien quan es dissolen en aigua?
- b) Si preparem una dissolució amb $0,1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ de $\text{HgX}_2(\text{s})$ en aigua, determineu la quantitat lliure d'ió Hg^{2+} que hi ha a la dissolució en ambdós casos.

3.1.6 S'ha preparat una dissolució mesclant volums iguals d' $\text{NH}_3 0,2 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ i nitrat de plata (I) $0,02 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$. Quan la dissolució assoleix l'equilibri, la concentració d' Ag^+ és de $9,4 \times 10^{-8} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$. Sabent que a la dissolució es produeix la reacció següent:



3.2.7 $\beta_1 = 10^{11}$; $\beta_2 = 10^{22}$; $K_2 = 10^{11}$

3.3 Càlculs d'equilibris de complexació

3.3.1 $[\text{Ni}^{2+}] = 3,3 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $[\text{CN}^-] = 1,3 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

3.3.2 $[\text{Hg}^{2+}] = 3,15 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $[\text{HgCl}_4^{2-}] = 1,0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$,
 $[\text{Cl}^-] = 1,26 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $[\text{K}^+] = 2,0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

3.3.3 b) $[\text{Cd}^{2+}] = 8,8 \times 10^{-22} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $[\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}] = 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$,
 $[\text{CN}^-] = 2,0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $[\text{K}^+] = 2,4 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $[\text{NO}_3^-] = 0,2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

3.3.4 b) $[\text{Fe}^{3+}] = 7,4 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $[\text{SCN}^-] = 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$,
 $[\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}] = 9,3 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

3.3.5 $[\text{NH}_3] = 0,098 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] = 9,98 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$,
 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)^+] = 1,6 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $[\text{Ag}^+] = 6,3 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

3.3.6 a) $10^{38,9}$

b) $[\text{Hg}(\text{CN})_3^-] = 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $[\text{Hg}(\text{CN})_2] = 4 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$,
 $[\text{HgCN}^+] = 5,1 \times 10^{-24} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $[\text{Hg}^{2+}] = 10^{-41} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$,
 $[\text{CN}^-] = 0,497 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
 c) 99.96 %

3.3.7 0,65 g KCN

3.3.8 $[\text{Cl}^-]_{\text{tot}} = 4,54 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

3.3.9 $[\text{Fe}^{2+}] = 1,5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $[\text{FeCl}^+] = 1,34 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $[\text{FeCl}_2] = 1,34 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

3.3.10 a) $[\text{SCN}^-] = 0,126 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ b) $\beta_2 = 62,98$

3.3.11 $[\text{FeF}_2^+] = 5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $[\text{F}^-] = 0,2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $[\text{HF}] = 3,2 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$,
 $[\text{Fe}^{3+}] = 7,89 \times 10^{-13} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $[\text{FeF}^{2+}] = 2,5 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

3.3.12 a) pH = 4,57 b) 98,24%

3.3.13 a) $[\text{CN}^-]_{\text{TOT}} = 4 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

b) $[\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}] = 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $[\text{CN}^-] = 0,046 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $[\text{HCN}] = 9,17 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$,
 $[\text{Ni}^{2+}] = 5,6 \times 10^{-30} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

Capítol 4 Equilibris de solubilitat

4.1 Solubilitat, producte de solubilitat i precipitació

4.1.1 En dissoldre sulfat de bari (sòlid) en aigua, es determina que, quan el volum d'aigua és de 187 cm³, s'han dissolt 0,0017 g de BaSO₄(s).

- Escriuiu la reacció de dissolució del sòlid.
- Calculeu el producte de solubilitat del BaSO₄(s).

4.1.2 La solubilitat de l'Ag₂CrO₄(s) en aigua és de 0,043 g·dm⁻³.

- Escriuiu la reacció que presenta el procés de dissolució.
- Calculeu el producte de solubilitat de l'Ag₂CrO₄(s).

4.1.3 Per obtenir una dissolució saturada de fluorur de calci a 30°C és necessari dissoldre 0,0068 g de CaF₂(s) en 0,25 dm³ d'aigua.

- Escriuiu les reaccions que es donaran.
- Calculeu el producte de solubilitat del CaF₂(s).

4.1.4 Tenim un sistema en equilibri format per Mg(OH)₂(s) i MgF₂(s) en contacte amb una dissolució saturada que conté ions Mg²⁺, F⁻ i OH⁻.

Una anàlisi de la dissolució indica que les concentracions dels diferents ions són:

$$\begin{aligned}[\text{Mg}^{2+}] &= 2,70 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \\ [\text{F}^{-}] &= 5,40 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \\ [\text{OH}^{-}] &= 5,75 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}\end{aligned}$$

- Escriuiu les reaccions que representen l'equilibri de solubilitat.
- Calculeu els productes de solubilitat dels compostos Mg(OH)₂(s) i MgF₂(s).

4.1.5 Emprant la taula de productes de solubilitat, calculeu quants grams de $\text{BaSO}_4(\text{s})$ es poden dissoldre en 1 dm^3 d' H_2O a 298 K.

4.1.6 Es mesclen 10 cm^3 de nitrat de magnesi $0,25 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ amb 25 cm^3 de fluorur sòdic $0,2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$.

- a) Es formarà algun precipitat quan la dissolució assoleixi l'equilibri?
- b) Quines seran les concentracions dels ions Mg^{2+} i F^- a l'equilibri?

4.1.7 Es mesclen 10 cm^3 de clorur de calci (II) $0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ amb 20 cm^3 de nitrat de plata $0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$.

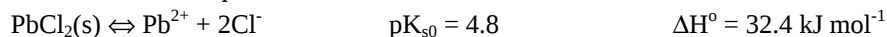
- a) Es formarà algun precipitat quan la mescla assoleixi l'equilibri?
- b) Calculeu les concentracions de tots els ions que hi ha a la dissolució en equilibri.

4.1.8 Suposant que els productes de solubilitat dels compostos de fórmules $\text{AB}(\text{s})$ i $\text{A}_2\text{C}(\text{s})$ tenen el mateix valor numèric, quina relació existeix entre les solubilitats S i S' d'ambdós compostos?

4.1.9 Tenim una dissolució saturada del compost $\text{M}_2\text{Z}_3(\text{s})$ de $330 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ de pes molecular. Si la concentració de l'ió M^{3+} és de $2,4 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, calculeu:

- a) La concentració de l'ió Z^{2-} .
- b) La solubilitat del compost en $\text{g}/100 \text{ cm}^3$.
- c) El producte de solubilitat del compost $\text{M}_2\text{Z}_3(\text{s})$.

4.1.10 El $\text{PbCl}_2(\text{s})$ és un compost insoluble a temperatura ambient (25°C). Atenent a les següents dades termodinàmiques de la seva reacció de solubilitat:



- a) Calculeu quin serà el valor de la constant de solubilitat del $\text{PbCl}_2(\text{s})$ a 100°C .
 - b) Calculeu la solubilitat del $\text{PbCl}_2(\text{s})$ a 25 i a 100°C i comenteu els resultats obtinguts.
- (Suposeu que ΔH° de la reacció de solubilitat és independent de la temperatura en l'interval 25 - 100°C).

4.2 Efecte d'ió comú

4.2.1 Calculeu la solubilitat del sulfat de plom en:

- a) aigua pura
- b) una dissolució de nitrat de plom de $0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
- c) una dissolució de Na_2SO_4 de $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

Capítol 5 Equilibris d'oxidació-reducció

5.1 Reaccions d'oxidació-reducció

5.1.1 Les reaccions següents tenen lloc en medi àcid:

1. $\text{Ag}^+ + \text{S}_2\text{O}_8^{2-} \rightleftharpoons \text{Ag}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$
2. $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 (\text{s}) + \text{Cl}_2 (\text{g}) \rightleftharpoons \text{HgCl}_4^{2-}$
3. $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{HCOOH} \rightleftharpoons \text{Cr}^{3+} + \text{CO}_2 (\text{g})$
4. $\text{Cr}^{3+} + \text{S}_2\text{O}_8^{2-} \rightleftharpoons \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{SO}_4^{2-}$
5. $\text{Mn}^{2+} + \text{BiO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{MnO}_4^- + \text{Bi}^{3+}$
6. $\text{MnO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{O}_2 (\text{g}) + \text{Mn}^{2+}$

- a) Indiqueu quines espècies s'oxiden i quines es redueixen.
- b) Escriviu les semireaccions d'oxidació i de reducció en cada cas.
- c) Escriviu la reacció total ajustada.

5.1.2 Les reaccions següents tenen lloc en medi bàsic:

1. $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+ + \text{N}_2\text{H}_4 \rightleftharpoons \text{Ag} (\text{s}) + \text{N}_2 (\text{g})$
2. $\text{HgO} (\text{s}) + \text{HCOH} \rightleftharpoons \text{Hg} (\text{l}) + \text{HCOOH}$
3. $\text{HgCl}_4^{2-} + \text{SnO}_2^{2-} \rightleftharpoons \text{Hg} (\text{l}) + \text{SnO}_3^{2-}$
4. $\text{Pb}(\text{OH})_3^- + \text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{PbO}_2 (\text{s}) + \text{H}_2\text{O}$
5. $\text{Cr}(\text{OH})_4^- + \text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CrO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$

- a) Indiqueu quines espècies s'oxiden i quines es redueixen.
- b) Escriviu, en cada cas, les semireaccions que representen aquests processos.
- c) Escriviu la reacció total.

5.1.3 El peròxid d'hidrogen (aigua oxigenada), de fórmula $\text{H}_2\text{O}_2(\text{l})$, es dismuta i dona $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ i $\text{O}_2(\text{g})$.

- Escriviu les semireaccions d'oxidació i de reducció.
- Escriviu la reacció que representa el procés total.

5.1.4 L'ió MnO_4^{2-} (manganat) es dismuta en medi àcid i dona l'ió permanganat i l'òxid de manganès (IV) sòlid.

- Escriviu les semireaccions d'oxidació i de reducció.
- Escriviu la reacció que representa el procés total.

5.1.5 L'etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l})$) s'oxida a diòxid de carboni (estat gasós) en reaccionar amb l'ió MnO_4^- en medi alcalí. A la reacció s'observa la formació d'òxid de manganès (IV).

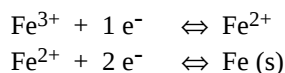
- Escriviu les semireaccions d'oxidació i de reducció.
- Escriviu la reacció que representa el procés total.
- Quins factors externs poden posar de manifest que la reacció s'ha produït?

5.1.6 Es fa passar una dissolució de $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2$ a través d'una columna reblerta de ferro en pols.

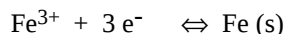
- Com es podria determinar si s'ha produït reacció?
- Escriviu les semireaccions d'oxidació i de reducció.
- Escriviu la reacció que representa el procés total.

5.2 pe estàndard i constants d'equilibri

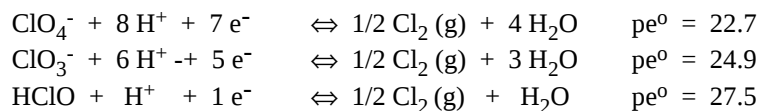
5.2.1 Basant-vos en els pe estàndard de les semireaccions:



calculeu el pe estàndard corresponent a la semireacció:



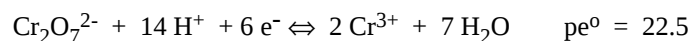
5.2.2 Basant-vos en les dades següents:



calculeu el pe estàndard de les semireaccions:

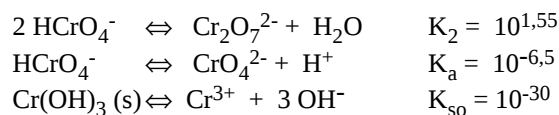
- a) $\text{ClO}_3^- + 5 \text{H}^+ + 4 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{HClO} + 2 \text{H}_2\text{O}$
 b) $\text{ClO}_4^- + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{ClO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$

5.2.3 El pe estàndard del parell Cr (VI) - Cr (III) en medi àcid, representat per la semireacció:

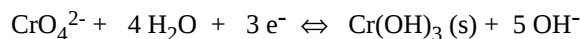


indica que l'ió dicromat és un oxidant fort.

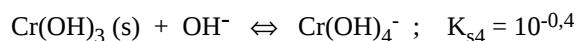
Basant-vos en les reaccions següents:



a) Calculeu el pe estàndard del parell:

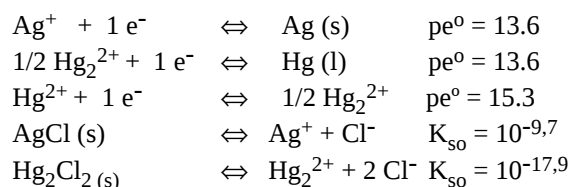


- b) Augmenta o disminueix la capacitat oxidant del Cr (VI) en medi bàsic?
 c) Si tenim en compte que en medis molt bàsics es produeix totalment la reacció:

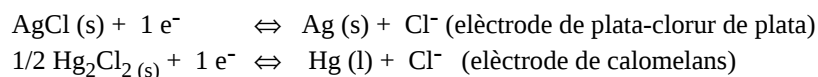


indiqueu quina seria la semireacció de reducció del Cr(VI) en el medi esmentat i calculeu el pe estàndard corresponent.

5.2.4 A partir de les dades següents:



calculeu els pe estàndard dels parells:



5.2.5 A partir dels valors dels pe estàndard recollits a les taules, calculeu la constant d'equilibri de cadascuna de les reaccions següents: