

SOLUCIONES ELECTROLITICAS

**SE1: DETERMINACIÓN DE COEFICIENTES DE ACTIVIDAD.
EQUILIBRIO QUIMICO.
CONDUCTIVIDAD Y TRANSPORTE.**

SE2: PILAS.

SE 1.1

DETERMINACION DE COEFICIENTES DE ACTIVIDAD

Calcular la fuerza iónica y el coeficiente de actividad de los iones presentes en cada solución (Considerar volúmenes aditivos y el término a.B de la ecuación de Debye-Huckel = 1).

- La solución se forma con 5 ml de una solución 10^{-3} molar de KCl y 3 ml de una solución 10^{-3} molar de KNO_3 a $25\text{ }^\circ\text{C}$.
- Se mezclaron 10 ml de una solución 10^{-2} molar de H_2SO_4 con 10 ml de una solución 10^{-2} molar de $KNaSO_4$ a $45\text{ }^\circ\text{C}$ (suponer que el ácido sulfúrico está totalmente disociado).
- Se disolvió en 750 ml de metanol, 0,206 g de $Al_2(SO_4)_3$ a $25\text{ }^\circ\text{C}$.

SE 1.2

EQUILIBRIO QUÍMICO SIMULTÁNEO

Calcular el pH de una solución de Na_3AsO_4 10^{-3} M a $25\text{ }^\circ\text{C}$.

DATOS:

Constantes de disociación del H_3AsO_4 : $K_1 = 5 \times 10^{-3}$ $K_2 = 4 \times 10^{-5}$ $K_3 = 6 \times 10^{-10}$

SE 1.3

EQUILIBRIO QUÍMICO

Calcular la solubilidad del $PbCl_2$ en los siguientes casos:

- en agua pura.
- en solución de $NaNO_3$ 0,1 N.
- en solución de KCl 0,1 N.

DATO: $K_{ps} (20\text{ }^\circ\text{C}) = 1,7 \times 10^{-5}$

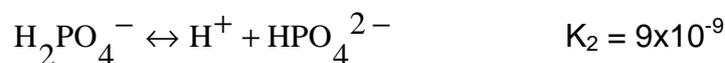
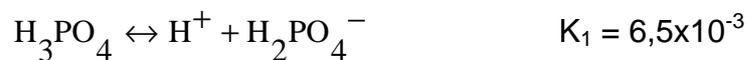
SE 1.4

EQUILIBRIO QUÍMICO SIMULTÁNEO

Calcular el pH y la composición de equilibrio que resultan de mezclar 10^{-4} moles de NaH_2PO_4 , 10^{-4} moles de NaAc y 10^{-3} moles de NaCl con agua a $25\text{ }^\circ\text{C}$, hasta obtener 1 litro de solución.

DATOS:

Considerar que se verifican los siguientes equilibrios:



SE 1.5

EQUILIBRIO QUÍMICO SIMULTÁNEO

Calcular la composición de equilibrio que resulta de saturar con $SO_2(g)$ una solución acuosa 10^{-3} M de $NaHSO_3$ ($\bar{P}_{SO_2} = 0,4\text{ atm.}$)

DATOS: Se determinó la variación de la concentración total de SO_2 en agua, a diferentes \bar{P}_{SO_2} en presencia de un electrolito inerte de concentración tal que se cumpla que $\gamma_{\pm}^{\circ} \Big|_{\text{H}_2\text{SO}_3} = 1$

\bar{P}_{SO_2}	C_{SO_2}
0.0104	0.0271
0.0450	0.0854
0.0971	0.1664
0.1790	0.2873
0.3330	0.5014

Usar todos los datos. Suponer despreciable la disociación de HSO_3^- .

SE1.6

EQUILIBRIO QUÍMICO SIMULTÁNEO

Se ponen en contacto 100 ml de agua que contiene 6 gr de ácido benzoico (BH) y 0,51 moles de cafeína (C) con 100 ml de solvente orgánico (SO), en el que no se disuelve la cafeína y en el que el ácido benzoico existe solo como dímero $(\text{BH})_2$. La cafeína en agua forma un complejo con el ácido benzoico:



Luego de alcanzado el equilibrio, se separa la fase orgánica y se pone en contacto con 100 ml de agua pura. El pH de la fase acuosa en el equilibrio es 2,97 y la cantidad total de BH (en ambas fases y bajos todas las formas) es $1,45 \times 10^{-2}$ moles.

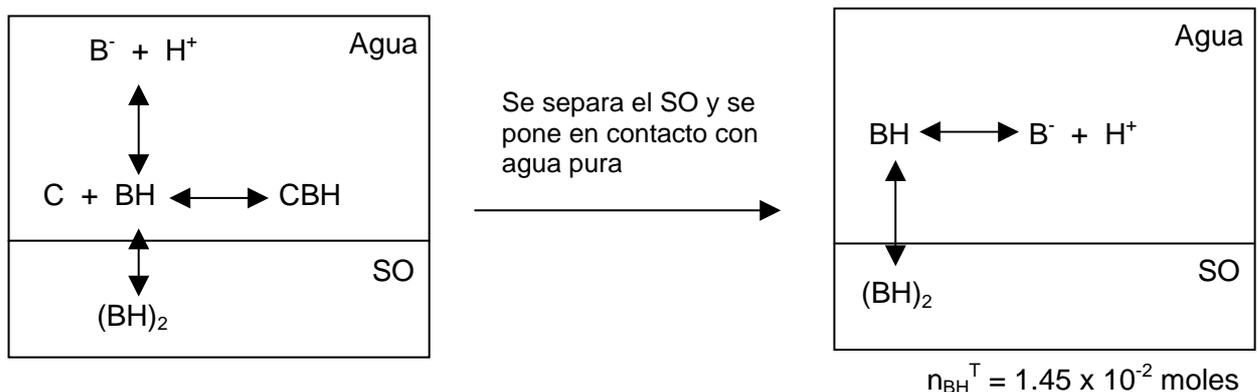
Calcular:

- a) La constante del equilibrio, tomando ERSI - EC molaridad: $2\text{BH}_{(aq)} \leftrightarrow (\text{BH})_2^{(so)}$
- b) La constante del equilibrio, tomando ERSI - EC molaridad: $C + \text{BH} \leftrightarrow \text{CBH}$

DATOS:



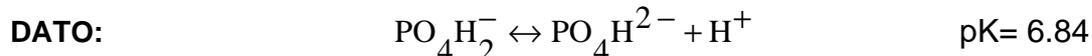
- Suponer comportamiento ideal de especies moleculares.
- Suponer volúmenes de soluciones iguales a volúmenes de solventes.



SE 1.7

EQUILIBRIO QUÍMICO SIMULTÁNEO

- a) Calcular las concentraciones de Na_2HPO_4 y NaH_2PO_4 que deben utilizarse para preparar una solución reguladora de $\text{pH} = 7,3$ con una fuerza iónica de 10^{-2} .
- b) Calcular el pH resultante cuando a 1 litro de la solución anterior se le agregan 10^{-3} moles de HCl.



SE 1.8

EQUILIBRIO QUÍMICO

Calcular las concentraciones en el equilibrio de una solución saturada de SO_2 a 25°C .

DATOS:

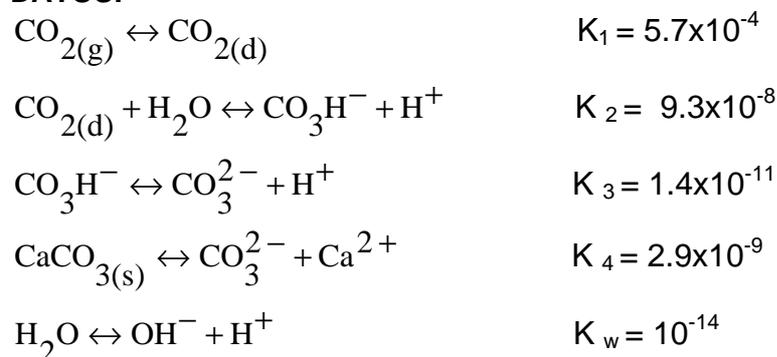
- Solubilidad del $\text{SO}_2 = 9,41 \text{ g}/100 \text{ g}$ de H_2O
- $\text{SO}_{2(d)} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{SO}_3\text{H}^- + \text{H}^+$ $K = 1.2 \times 10^{-2}$

SE1.9

EQUILIBRIO QUÍMICO SIMULTÁNEO

Calcular la composición de equilibrio cuando se satura con CaCO_3 una solución acuosa de CO_2 con $\bar{P}_{\text{CO}_2} = 1 \text{ atm}$ a 25°C .

DATOS:



SE 1.10

EQUILIBRIO QUÍMICO - CONDUCTIVIDAD

Calcular la composición de todas las especies en equilibrio presentes en una solución acuosa que contiene: [Acido benzoico] = 10^{-3} M [Benzoato de sodio] = 10^{-3} M [Cloruro de sodio] = $2 \times 10^{-3} \text{ M}$, usando todos los datos que se proporcionan ($T = 25^\circ\text{C}$).

DATOS:

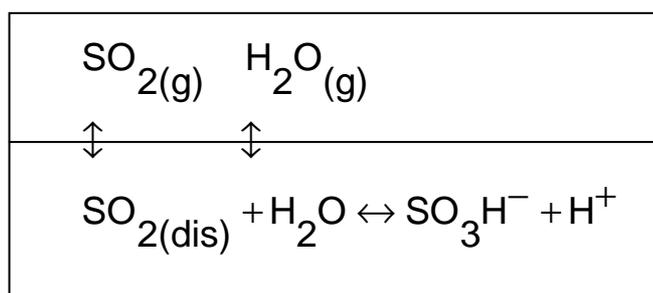
- Conductividad equivalente de soluciones acuosas de ácido benzoico a 25°C :

$C_B^0 \times 10^3$	$\Lambda_{\text{exp}} [\text{cm}^2 / \Omega\text{eq}]$
0.095887	209.32
0.191120	166.03
0.26281	147.66
0.38101	127.85
0.75122	96.679

SE 1.11

EQUILIBRIO QUÍMICO - CONDUCTIVIDAD

El estudio experimental del sistema $\text{SO}_2 - \text{H}_2\text{O}$



permitió acceder, a una T y P determinada, a la siguiente información:

$\bar{P}_{\text{SO}_2} \times 10^3 [\text{atm}]$	$m_{\text{SO}_2}^\circ \times 10^3$
0.27	2.484
1.20	6.203
2.29	9.546

	$\kappa/m_i^\circ (\text{cm}^2/\Omega \text{ mol})$			
$m_i^\circ \times 10^2$	HNa SO_3	HCl	NaCl	SO_2 (dis)
0.5	96.7	414.7	121.1	290.0
1.0	95.2	411.5	119.1	257.0
1.5	94.0	409.1	117.6	235.5

- La disociación del SO_3H^- es despreciable.

- Usar exclusivamente los datos proporcionados, sin recurrir a otra fuente de información.

a) Determinar lo más exactamente posible, y usando todos los datos, la constante de Henry (K_H) del SO_2 de H_2O .

b) Determinar si la actividad del agua en dicho sistema se puede aproximar a la unidad. Justifique matemáticamente la respuesta.

SE 1.12

EQUILIBRIO QUÍMICO - CONDUCTIVIDAD

A partir de mediciones de conductividades equivalentes de soluciones de ácido acético se obtuvo la siguiente información:

$\Lambda = \kappa/N^\circ$	C (mol/l)
210.32	0.00002801
127.71	0.00011135
98.47	0.00021844
48.13	0.0010283
32.21	0.0024140
16.367	0.0098421
11.567	0.0200000

Estimar la conductividad equivalente a dilución infinita y la constante de disociación del ácido acético. Comparar con los valores tabulados.

RESULTADOS: $\Lambda_0 = 116,07$ $K_d = 5,17 \times 10^{-5}$

SE 1.13 EQUILIBRIO QUÍMICO - CONDUCTIVIDAD - ECUACION DE ONSAGER

Haciendo uso de la ecuación de Onsager, estimar la constante de equilibrio de la disociación del ácido acético sabiendo que a 25 °C y $C^{\circ}_{\text{HAc}} = 0,02 \text{ M}$, la conductividad equivalente experimental es $\Lambda = \kappa/C = 11,567$.

RESULTADOS: $\gamma_{\pm}^{\circ} = 0,9723$ $K_d = 1,79 \times 10^{-5}$

SE 1.14 EQUILIBRIO QUÍMICO - CONDUCTIVIDAD - ECUACION DE ONSAGER

Para una solución de $[\text{Co}(\text{CN})_6]\text{La}$ (hexacianocobaltato de lantano), se tienen los siguientes datos experimentales de conductividad equivalente en función de la concentración a 25 °C.

$N^{\circ} [eq/l]$	$\Lambda_{\text{exp}} [cm^2 / \Omega eq] \equiv \kappa / N^{\circ}$
7.196×10^{-4}	103.6
5.479×10^{-4}	109.8

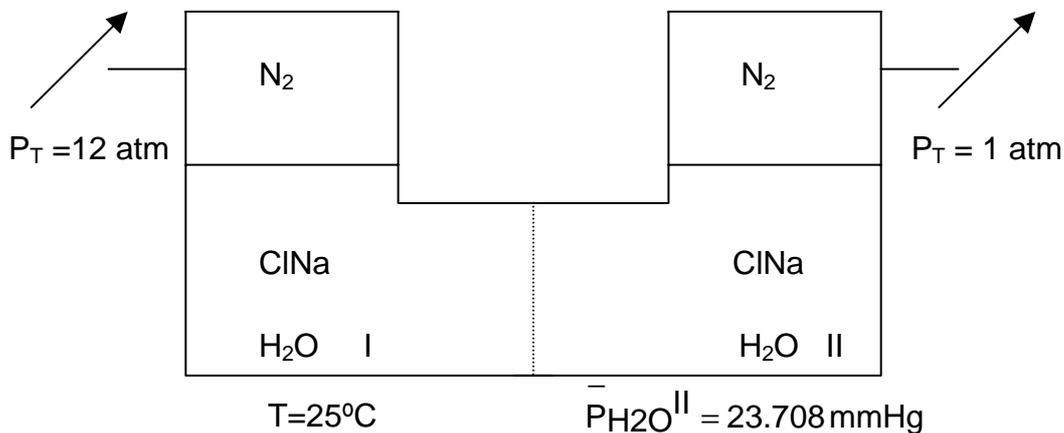
Determinar el valor exacto de la constante del siguiente equilibrio:



DATO: $\Lambda_o [\text{Co}(\text{CN})_6]\text{La} = 168,5 \text{ cm}^2/\Omega \text{ eq}$.

SE 1.15 PRESION OSMÓTICA - CONDUCTIVIDAD - ECUACION DE ONSAGER

En el siguiente dispositivo se tienen dos soluciones de CNa separadas por una membrana semipermeable al agua:



Si se mezcla un volumen de la solución I con 1 volumen de la II y 10 volúmenes de agua, ¿Cuál será la conductividad específica de la solución resultante?

SE 1.16 NÚMERO DE TRANSPORTE

Calcular el N° de transporte del Br^- y Na^+ en una solución de NaBr, que además contenía Br_2 . Después de la electrólisis, en un dispositivo Hittorf, el compartimento anódico contenía 100 grs. de H_2O , 0,11 moles de Br_2 y 0,092 moles de NaBr, y el compartimento catódico, 100 grs de H_2O , 0,09

moles de Br_2 y 0,108 moles de NaBr. No se produjeron pérdidas de Br_2 de la solución. La concentración de Br_2 siempre fue menor que la de saturación. Se usaron electrodos de Pt.
Reacciones que ocurren:



SE 1.17

NÚMERO DE TRANSPORTE

Calcular el número de transporte del ion Cl^- en una solución de CaCl_2 1×10^{-3} M.

SE 1.18

CONDUCTIVIDAD

Determinar la solubilidad del PbCl_2 a 25°C sabiendo que la conductividad específica de la solución es igual a $2.976 \times 10^{-3} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$.

SE 1.19

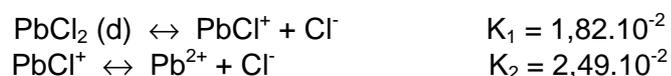
NUMERO DE TRANSPORTE - HITTORF

Se electrolizó una solución con 185,2 gr de CsCl/1000 gr de agua, con un ánodo de plata y un cátodo de AgCl, en un aparato de Hittorf. En un coulombímetro de plata en serie con el dispositivo se depositaron 5,48 gr de plata durante el periodo de electrólisis. Al finalizar, la porción catódica en el aparato de Hittorf pesaba 117,22 gr y contenía 21,88 gr de CsCl. Calcular el número de transporte del ión Cesio en esta solución.

SE 1.20

EQUILIBRIO QUÍMICO - CONDUCTIVIDAD

Calcular los gramos de PbCl_2 utilizados para preparar 200 ml de una solución cuya conductividad específica es $1,13 \cdot 10^{-3} \text{cm}^{-1} \Omega^{-1}$ y donde ocurren los siguientes equilibrios a 25°C :



DATOS: Considerar $\lambda_i = \lambda_i^0$; $\lambda_{\text{PbCl}^+}^0 = 40,4 \text{cm}^2 \Omega^{-1} \text{eq}^{-1}$.