0105.-La presión de vapor de una disolución obtenida al disolver 11.346 g de colofonia en 100 g de éter etílico puro vale 0.4 atmósferas a una temperatura determinada. Teniendo en cuenta que a esa misma temperatura la presión de vapor del éter puro vale 0.50 atmósferas y que la de la colofonia es despreciable: calcule: a), la fracción molar de la colofonia y la molalidad de la disolución; b), la masa molecular de la colofonia.

DATOS: las masas atómicas del oxígeno, hidrógeno y carbono son respectivamente 16.00 u, 1.00 u y 12.00 u.

Vamos a por los datos:

Disolución de colofonia en éter (disolvente volátil)

$m_c = 11.346\,g$, $m_e = 100\,g$ $\Rightarrow$ $P_e = 0.47$ atm, $P_e^\circ = 0.50$ atm

	M(u)
O	16.00
H	1.00
C	12.00

a) X_c, m; b), M_c

a.-El descenso de la presión de vapor en un disolvente volátil cuando añadimos un soluto viene descrito por la ley de Raoult, y es una propiedad coligativa. Planteemos la ley de Raoult para el éter (el disolvente), y luego planteamos la variación de la presión de vapor.

$$P_e = X_e P_e^\circ \qquad X_e = \frac{n_e}{n_T} = \frac{n_e}{n_e + n_c} \Rightarrow P_e = \frac{n_e}{n_e+n_c} P_e^\circ$$

$$\Delta P_e = P_e^\circ - P_e \Rightarrow \Delta P_e = P_e^\circ - \frac{n_e}{n_e+n_c} P_e^\circ =$$

$$= \frac{(n_e+n_c)P_e^\circ - n_e P_e^\circ}{n_e+n_c} = \frac{n_e P_e^\circ + n_c P_e^\circ - n_e P_e^\circ}{n_e+n_c} = \frac{n_c P_e^\circ}{n_e+n_c} = \Delta P_e$$

Y es que si lo planteamos en base a la <u>disminución de la presión de vapor del **disolvente**, siempre nos saldrá una expresión en función de la **fracción molar del soluto**</u>.

Por lo tanto:

$$\left.\begin{array}{l} \dfrac{n_c}{n_c+n_e} P_e^o = \Delta P_e \\ X_c = \dfrac{n_c}{n_c+n_e} \end{array}\right\} \Rightarrow X_c P_e^o = \Delta P_e \; ; \; X_c = \frac{\Delta P_e}{P_e^o} = \frac{|0{,}50\,atm - 0{,}47\,atm|}{0{,}50\,atm} = \boxed{0{,}06 = X_c}$$

Ahora, para el cálculo de la molalidad vamos a jugar con la información que la que disponemos.

Lo primero que debemos saber es que en la molalidad relacionamos soluto y disolvente, por lo que podríamos empezar dividiendo las fracciones molares de soluto y disolvente (colofonia y éter).

$$\frac{\text{mol soluto}}{\text{mol disolvente}} \qquad \frac{X_c}{X_e} = \frac{X_c}{1-X_c}$$

Pero en el denominador de la molaridad debe haber masa de disolvente, y no moles, por lo que multiplicaremos en el denominador por el peso molecular del disolvente.

$$\frac{\text{mol soluto}}{g \text{ disolvente}} \qquad \frac{X_c}{M_e(1-X_c)}$$

Pero en el denominador de la molalidad debe estar kg de disolvente y no gramos de disolvente. Por lo que la fracción debe ser 1000 veces superior, así que sólo tendremos que multiplicar por 1000 en numerador.

$$\frac{\text{mol soluto}}{\text{Kg disolvente}} \qquad \frac{1000\,X_c}{M_e(1-X_c)}$$

Esa expresión que hemos deducido ya es la de la molalidad así que sólo nos queda sustituir. Antes calcularemos la masa molecular del éter etílco.

$$(CH_3CH_2)_2O$$

$$M_e = 4\times 12u + 10\times 1u + 1\times 16u = 74u$$

$$m = \frac{1000\,X_c}{M_e(1-X_c)} = \frac{1000\times 0{,}06}{74\times(1-0{,}06)} = \boxed{0.86\ \frac{\text{mol soluto}}{\text{Kg disolv}} = m}$$

b.-En el apartado b sólo hay que despejar la masa molecular de la colofonia de la clásica fórmula de la molalidad.

$$m = \frac{\frac{m_s}{M_c}}{m_D} = \frac{m_s}{M_c\, m_D}\ ;\ m_s = m\, M_c\, m_D\ ;\ M_c = \frac{m_s}{m\, m_D} =$$

$$= \frac{11.346\,g}{100\,g\,\frac{1Kg}{1000g}\cdot 0.86\,\frac{mol}{Kg}} = \boxed{131.93\,u = M_c}$$

0106.- Una disolución de $KMnO_4$ se prepara disolviendo 3.16 g de la sal en H_2O y llevando la disolución a 1 litro. Calcule: a), el volumen de dicha disolución que será necesario para neutralizar 12.00 ml de H_2O_2 de 5.60 volúmenes; b), la masa de NaBr que se podría oxidar a bromo con los 12.00 ml de H_2O_2.

$M(KMnO_4)$ = 158.0, M(NaBr) = 102.9

Empecemos por los datos.

$m_{KMnO_4} = 3.16\,g \rightarrow a\ V_{KMnO_4} = 1\,l$

a) $V_{KMnO_4} = ?$ neutralizar 12.00 ml H_2O_2 5.60 vol

b) $m_{NaBr} = ?$ a Br_2

con 12.00 ml H_2O_2 5.60 vol

$M_{KMnO_4} = 158.0\,u$, $M_{NaBr} = 102.9\,u$

a.-Primero voy a calcular las concentraciones que "están en juego".

$$[KMnO_4] = \frac{\frac{3.16\,g}{158.0\,\frac{g}{mol}}}{1\,l} = 0.02M$$

Para el peróxido de hidrógeno, debemos pensar que una disolución 1 M se corresponde a 22.4 volúmenes, por lo que para 5.60 volúmenes:

$$5{,}60 \text{ volúmenes} \cdot \frac{1\,M}{22{,}4 \text{ volúmenes}} = 0{,}25M$$

Planteamos ahora la reacción química, reacción química que tendremos que ajustar por el método de ion electrón.

$$KMnO_4 + H_2O_2 + H_2SO_4 \rightarrow MnSO_4 + H_2O + O_2 + K_2SO_4$$

¿Cómo se deduce la ecuación química? Lo primero es que hay que saber que la reacción del permanganato de potasio con el peróxido de hidrógeno es catalizada por el ácido sulfúrico. Por otro lado, el anión es el sulfato que necesitamos para acoger al manganeso (II) en el que ha quedado convertido el permanganato después de reducirse, y para acoger también al potasio que estaba como invitado, primero siendo catión del permanganato, y luego, si no fuera por el sulfato, no habría anión que lo cogiera.

A continuación, realizamos el ajuste como lo hemos explicado en un problema anterior.

$$\overset{7+}{KMnO_4} + \overset{1-}{H_2O_2} + H_2SO_4 \rightarrow \overset{2+}{MnSO_4} + H_2O + \overset{0}{O_2} + K_2SO_4$$

Semirreacciones ajustadas:

$$(MnO_4^{1-} + 8H^{1+} + 5e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O) \times 2$$

$$(H_2O_2 \rightarrow O_2 + 2H^+ + 2e^-) \times 5$$

$$2MnO_4^{1-} + 16H^+ + 5H_2O_2 \rightarrow 2Mn^{2+} + 5O_2 + 10H^+ + 8H_2O$$

La reacción química quedaría:

$$2KMnO_4 + 3H_2SO_4 + 5H_2O_2 \rightarrow 2MnSO_4 + 5O_2 + 8H_2O + K_2SO_4$$

Iniciamos el problema, y como siempre, trabajamos con factores de conversión, pensando que tenemos que neutralizar 12.00 ml de peróxido de hidrógeno 0.25 M.

$$12.00\,ml\ H_2O_2 \cdot \frac{1\,l}{10^3\,ml} \cdot \frac{0.25\,mol}{1\,l} \cdot \frac{2\,mol\ KMnO_4}{5\,mol\ H_2O_2} \cdot \frac{1\,l}{0.02\,mol} \cdot \frac{10^3\,ml}{1\,l} =$$

$$= \frac{12.00 \cdot 0.25 \cdot 4}{5 \cdot 0.02}\ ml\ KMnO_4 = \boxed{60\ ml = V_{KMnO_4}}$$

b.-En este segundo apartado, tenemos bromuro que se reduce a bromo, por lo tanto no hay generación de oxígeno a partir del peróxido sino que se transforma en agua, por lo que la ecuación quedaría:

$$\overset{1-}{H_2O_2} + \overset{1-}{NaBr} + H_2SO_4 \rightarrow \overset{0}{Br_2} + H_2\overset{2-}{O} + Na_2SO_4$$

Ajustamos como hicimos anteriormente.

$$\begin{array}{l} H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O \\ 2Br^{1-} \qquad -2e^- \rightarrow Br_2 \\ \hline H_2O_2 + 2H^+ + 2Br^{1-} \rightarrow 2H_2O + Br_2 \end{array}$$

La reacción química quedaría:

$$H_2O_2 + 2NaBr + H_2SO_4 \rightarrow 2Br_2 + 2H_2O + Na_2SO_4$$

Iniciamos y terminamos el problema.

$$12.00\ ml\ H_2O_2 \cdot \frac{1\ l}{10^3\ ml} \cdot \frac{0.25\ mol}{1\ l} \cdot \frac{2\ mol\ NaBr}{1\ mol\ H_2O_2} \cdot \frac{102.9\ g}{1\ mol} =$$

$$= \frac{617.4}{10^3}\ g\ NaBr = \boxed{0.6129\ g = m_{NaBr}}$$