

Nivel 2 - Serie 4

En los problemas de esta serie, utiliza una tabla de potenciales estándar de electrodo cuando lo consideres necesario.

Ejercicio 1. Aunque los sólidos NaOH y CaO puros poseen características distintivas, las de sus soluciones tienen aspectos en común. Cita algunas propiedades generales de estas soluciones y explica en qué se parecen. Escribe las ecuaciones correspondientes a las reacciones de disolución de ambas sustancias.

R: ambos son electrolitos, sus soluciones son alcalinas y son bases fuertes.

Ejercicio 2. La disociación del dióxido de nitrógeno, NO₂, en óxido nítrico, NO, y oxígeno, O₂, tiene lugar en un recipiente cerrado a 327 °C. Las concentraciones en mol L⁻¹ de los tres gases en el equilibrio son [NO₂]=0,0146; [NO]=0,00382 y [O₂]=0,00191. Halla K_c y K_p para la disociación del NO₂ a 327 °C.

R: K_c = 1,308×10⁻⁴ M y K_p =6,44×10⁻³ atm.

Ejercicio 3. Indica para cada sustancia si sus disoluciones acuosas son ácidas, neutras o alcalinas. Escribe las ecuaciones de las reacciones correspondientes. a) KC₂H₃O₂; b) NaHCO₃; c) CH₃NH₃Br; d) KNO₂; e) Al(NO₃)₃; f) NH₄CN.

Nota: utiliza como dato los valores de pK_a que consideres necesarios.

Ejercicio 4. El colorante azul de bromotimol (HAB) es un ácido débil cuya ionización se puede representar según:



Explica en qué dirección se desplazará el equilibrio cuando a una solución acuosa de HAB se agrega NaOH. La forma ácida del colorante es amarilla mientras que su base conjugada es azul. ¿De qué color será una solución 0,01 mol/L de NaOH que contenga una pequeña cantidad de colorante?

Ejercicio 5. El envenenamiento por cadmio produce problemas pulmonares, óseos, etc. debido a que interfiere en el metabolismo de metales tales como Zn, Cu, Fe y Ca. Este metal se vierte en descargas de diferentes tipos de industrias (baterías, pigmentos, semiconductores, estabilizadores de PVC, etc.) ¿Cuál es la composición de un agua residual a la que se arrojó 3,00×10⁻² moles de sulfato de cadmio por litro de solución, si el pH de la misma es 6,2? Datos: pK_s (CdSO₄) = 1,59; pK_s (Cd(OH)₂) = 13,8.

R: En las condiciones dadas, el CdSO₄ se disuelve completamente y no precipita el Cd(OH)₂, por lo que excluyendo las concentraciones de otras especies en solución y desestimando los equilibrios de acidez del ion SO₄²⁻, [H⁺]=6,31×10⁻⁷ mol/L; [OH⁻]=1,585×10⁻⁸ mol/L; [Cd²⁺]=[SO₄²⁻]= 3,00×10⁻² mol/L

Ejercicio 6. Suponiendo que todos los iones tienen una concentración 1 mol/L y utilizando los potenciales de reducción que consideres necesarios, predice si las siguientes reacciones son posibles:

- (a) Oxidación de bromuro a bromo por acción de Fe(III);
- (b) Dismutación de Tl(I) a Tl(0) y Tl(III);
- (c) Dismutación de Cu(I) a Cu(0) y Cu(II).

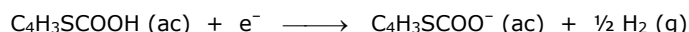
R: (a) no ocurre; (b) no ocurre; (c) posible.

Ejercicio 7. Los electrodos de un acumulador de plomo están constituidos, respectivamente, por láminas de plomo recubiertas por plomo esponjoso y por PbO₂, sumergidos en H₂SO₄ 4,1 mol/L.

- (a) Escribe las ecuaciones de las reacciones que ocurren sobre cada electrodo tanto en el proceso de descarga como en el de carga del acumulador, indicando respectivamente la polaridad de cada electrodo en cada uno de los procesos.
- (b) Si dicho acumulador suministra durante su descarga 10 A h, calcula la cantidad de PbO₂ transformado a Pb²⁺ luego de una hora de descarga.

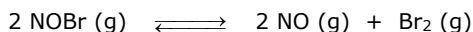
R: (b) 44,6 g

Ejercicio 8. La constante de ionización del ácido 2-tiofenocarboxílico (C_4H_3SCOOH) es $K_a = 3,30 \times 10^{-4}$ a 298 K. Calcula el potencial estándar E° para la hemireacción:



R: -0,206 V.

Ejercicio 9. Una muestra de bromuro de nitrosilo, NOBr, se descompone de acuerdo con la ecuación siguiente:

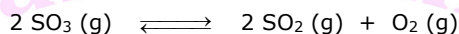


Una mezcla en equilibrio en un recipiente de 5,00 L contiene 3,22 g de NOBr, 3,08 g de NO y 4,19 g de Br_2 .

- (a) Calcula K_c
- (b) Calcula K_p
- (c) ¿Cuál es la presión total que ejerce la mezcla de gases?

R: (a) 0,0643; (b) 1,97; (c) 0,971 atm

Ejercicio 10. Una muestra de 0,831 g de SO_3 se coloca en un recipiente de 1,00 L y se calienta a 1100 K. El SO_3 se descompone según:



En el equilibrio, la presión total dentro del recipiente es de 1,30 atm. Halla los valores de K_p y de K_c para la reacción a 1100 K.

R: $K_p = 4,3$; $K_c = 0,047$

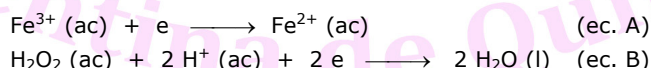
Ejercicio 11. Una celda voltaica utiliza la reacción siguiente (*no balanceada*) y opera a 298 K:



- (a) ¿Cuál es la fem de esta celda en condiciones estándar? (Utiliza los datos de tablas que consideres necesarios).
- (b) ¿Cuál es la fem de esta celda cuando $[Fe^{2+}] = 2,00 M$; $[Fe^{3+}] = 0,00100 M$, $p(O_2) = 0,500 atm$ y el pH de la solución en el compartimiento catódico es 3,00?

R: (a) $E = 0,46 V$; (b) $E = 0,47 V$

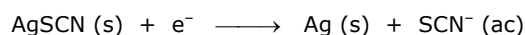
Ejercicio 12. Las hemirreacciones (escritas de forma directa o inversa) de una celda voltaica son las siguientes:



- (a) Consulta una tabla de potenciales de reducción y selecciona el proceso de reducción que se lleva a cabo con mayor facilidad.
- (b) En la celda voltaica, ¿qué reacción se produce en el cátodo?
- (c) ¿Qué reacción se produce en el ánodo?
- (d) ¿Cuál es el potencial estándar de la celda?

R: (a) reacción B; (b) reacción B; (c) la inversa de la reacción A; (d) 1,005 V

Ejercicio 13. El potencial de reducción estándar para la reducción del AgSCN (s) es 0,0895 V:



Utilizando los datos de tablas que estimes necesarios, calcula el valor del K_s ($\equiv K_{ps}$) para el AgSCN.

R: $K_s = 1 \times 10^{-12}$

Ejercicio 14. El superóxido de potasio, KO_2 , se usa como fuente de oxígeno en máscaras empleadas en tareas de rescate. La humedad del aliento hace que el compuesto se descomponga para generar O_2 , H_2O_2 y KOH. Este último

sirve para eliminar el CO_2 del aire exhalado. Escribe las ecuaciones balanceadas involucradas en los dos procesos anteriores.

Ejercicio 15. Durante varios años no se tuvo claro si los iones mercurio(I) existían en solución como Hg^+ o como Hg_2^{2+} . Para distinguir entre estas dos posibilidades se podría montar el siguiente sistema:



donde la solución A contiene 0,263 g de nitrato de mercurio(I) por litro y la solución B contiene 2,63 g de nitrato de mercurio(I) por litro. Si la fem medida para esta celda es 0,0289 V a 18°C , ¿qué se podría concluir acerca de la naturaleza de los iones mercurio(I)?

R: dichos iones existen en solución como Hg_2^{2+} (ac).

Ejercicio 16.

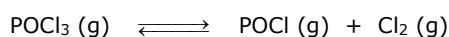
(a) Calcula la solubilidad (expresada en g L^{-1}) del $\text{Cu}(\text{OH})_2$ sabiendo que su $K_s = 2,2 \times 10^{-20}$.

(b) El K_s del PbBr_2 es $8,90 \times 10^{-6}$. Calcula su solubilidad molar en (i) agua pura; (ii) en una solución de KBr 0,200 M; (iii) en una solución de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 0,200 M.

(c) Calcula la solubilidad molar del $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ($K_s = 1,6 \times 10^{-14}$) a (i) un $\text{pH} = 8,00$; (ii) un $\text{pH} = 10,0$.

R: (a) $1,8 \times 10^{-5} \text{ g L}^{-1}$; (b) (i) 0,013 M, (ii) $2,2 \times 10^{-4} \text{ M}$, (iii) $3,3 \times 10^{-3} \text{ M}$; (c) (i) 0,016 M, (ii) $1,6 \times 10^{-6} \text{ M}$.

Ejercicio 17. A una determinada temperatura, K_c para la reacción vale 0,450:



Si se colocan 0,600 moles de POCl_3 en un recipiente cerrado de 2,00 L a esta temperatura, ¿qué porcentaje del mismo estará disociado cuando se establezca el equilibrio?

R: 68,7 %

Ejercicio 18. En un futuro lejano, cuando el hidrógeno sea más barato que el carbón, los altos hornos podrán fabricar hierro mediante la reacción:



Para esta reacción, $\Delta_r H = 96 \text{ kJ mol}^{-1}$ y $K_c = 8,11$ a 1000 K.

(a) ¿Qué porcentaje del H_2 queda sin reaccionar después de que la reacción haya alcanzado el equilibrio a 1000 K?

(b) Si la temperatura desciende por debajo de 1000 K, ¿el porcentaje hallado en (a) será más grande o más pequeño?

R: (a) 33,2 %.

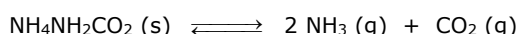
Ejercicio 19.

(a) Considera la reacción: $\text{CaCO}_3 (\text{s}) \longrightarrow \text{CaO} (\text{s}) + \text{CO}_2 (\text{g})$. Indica si en el equilibrio la masa de CaCO_3 aumentará, disminuirá o permanecerá igual si (a) se adiciona CO_2 al sistema en equilibrio; (b) disminuye la presión; (c) se elimina $\text{CaO} (\text{s})$.

(b) Un indicador del estado del tiempo se puede construir con cloruro de cobalto(II) hidratado, que cambia de color como resultado de la siguiente reacción:

(c) $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2 (\text{s}, \text{rosa}) \longrightarrow [\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_2 (\text{s}, \text{azul}) + 2 \text{H}_2\text{O} (\text{g})$. ¿El color azul indica aire "seco" o "húmedo"? Explícalo.

Ejercicio 20. El carbamato de amonio se descompone de acuerdo con la siguiente reacción:



Si la presión parcial de $\text{CO}_2 (\text{g})$ es 0,300 atm después de que una muestra de carbamato de amonio puro alcanza el equilibrio en un recipiente cerrado, ¿cuál es el valor de K_p ?

R: 0,108.

Ejercicio 21.

- (a) Se añade lentamente nitrato de plata sólido a una solución acuosa que es 0,0010 mol/L en NaCl, NaBr y NaI, cada una. Calcula la $[Ag^+]$ requerida para iniciar la precipitación de cada uno de los haluros de plata.
 (b) Calcula el porcentaje de AgI precipitado antes de que precipite el AgBr.
 (c) Calcula los porcentajes de AgI y AgBr precipitados antes de que precipite el AgCl.

Datos (a 298,15 K): $K_s (AgI) = 1,5 \times 10^{-16}$; $K_s (AgBr) = 3,3 \times 10^{-13}$; $K_s (AgCl) = 1,8 \times 10^{-10}$.

R: (a) $[Ag^+] > 1,5 \times 10^{-16}$ mol/L para que precipite yoduro; $[Ag^+] > 3,3 \times 10^{-10}$ mol/L para que precipite bromuro; $[Ag^+] > 1,8 \times 10^{-7}$ mol/L para que precipite cloruro; (b) 99,955 %; (c) 99,999917% de yoduro y 99,82% de bromuro.

Ejercicio 22. Consulta una tabla de potenciales estándar de reducción y determina cuáles de las siguientes reacciones son espontáneas en condiciones electroquímicas estándar:

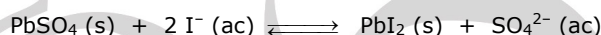
- (a) $Mn (s) + 2 H^+ (ac) \longrightarrow H_2 (g) + Mn^{2+} (ac)$
 (b) $2 Al^{3+} (ac) + 3 H_2 (g) \longrightarrow 2 Al (s) + 6 H^+ (ac)$
 (c) $H_2 (g) \longrightarrow H^+ (ac) + H^- (ac)$
 (d) $Cl_2 (g) + 2 Br^- (ac) \longrightarrow Br_2 (l) + 2 Cl^- (ac)$

Ejercicio 23. El elemento iterbio forma cationes 2+ y 3+ en solución acuosa. ¿Cuál es el potencial de reducción estándar para la cupla Yb^{3+}/Yb^{2+} ?

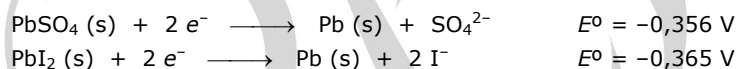
Datos: $E^0(Yb^{2+}/Yb) = -2,797$ V; $E^0(Yb^{3+}/Yb) = -2,267$ V

R: $E^0(Yb^{3+}/Yb^{2+}) = -1,207$ V

Ejercicio 24. Calcula la constante de equilibrio de la reacción

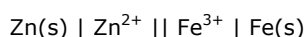


sabiendo que



R: $K = 2$.

Ejercicio 25. Considera la celda electroquímica representada por



- (a) Escribe ecuaciones balanceadas para las hemirreacciones y para la reacción global de la celda.
 (b) Los potenciales de reducción estándar a 298,15 K para las cuplas Fe^{3+}/Fe y Zn^{2+}/Zn valen $-0,036$ V y $-0,763$ V, respectivamente. Determina la f.e.m. estándar para la reacción.
 (c) Determina la f.e.m. de la celda cuando la concentración de Fe^{3+} es de $10,0$ mol L^{-1} y la de Zn^{2+} es de $1,00 \times 10^{-3}$ mol L^{-1} .
 (d) Si con esta celda se quieren obtener 150 mA durante un tiempo de 15,0 min, ¿cuál deberá ser la masa mínima del electrodo de Zn?

R: (b) 0,727 V; (c) 0,836 V; (d) 0,0457 g

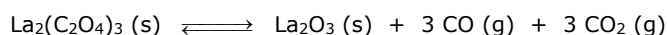
Ejercicio 26.

- (a) ¿Cuál de las siguientes reacciones en equilibrio *no* se afecta (es decir, la posición del equilibrio no se desplaza) por un cambio de presión, consecuencia de un cambio de volumen a T constante? Y las que sí se afectan, ¿en qué dirección lo hacen?
 i. $2 NaCl (s) \longrightarrow 2 Na (s) + Cl_2 (g)$
 ii. $2 NO_2 (g) \longrightarrow N_2O_4 (g)$
 iii. $PCl_5 (g) \longrightarrow PCl_3 (g) + Cl_2 (g)$
 iv. $H_2 (g) + I_2 (g) \longrightarrow 2 HI (g)$
 v. $2 O_3 (g) \longrightarrow 3 O_2 (g)$
 (b) Considera la reacción: $2 A (g) + B (g) \longrightarrow 3 C (g) + D (g)$. Si se añaden en un matraz vacío cantidades iguales de A y de B, ¿cuál de las siguientes relaciones *debe* ser verdadera cuando se alcance el equilibrio?:
 (i) $[D] = [B]$; (ii) $[B] = [A]$; (iii) $[B] < [A]$; (iv) $[A] < [B]$; (v) $[A] + [B] > [C] + [D]$

Ejercicio 27. A una temperatura T , el sistema $\text{NH}_3(\text{g}) + \text{H}_2\text{S}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{NH}_4\text{HS}(\text{s})$ tiene un valor de $K_c = 400 \text{ L/mol}$. Si en un recipiente de 10,0 L, a esa temperatura, se introducen 1,00 mol de NH_3 y 1,00 mol de H_2S , ¿qué cantidad de NH_4HS estará presente en el equilibrio?

R: 0,500 mol.

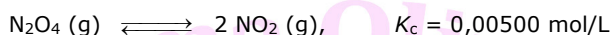
Ejercicio 28. Supón que introduces 0,1000 mol de $\text{La}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{s})$ en un recipiente vacío de 10,0 L mantenido a la temperatura T y dejas que se establezca el siguiente equilibrio:



Si en el equilibrio la presión total dentro del recipiente es de 0,200 atm, ¿cuál es el valor de K_p ?

R: $1,00 \times 10^{-6} \text{ atm}^6$.

Ejercicio 29. Supón que introduces 0,125 mol de N_2O_4 en un recipiente cuyo volumen puede ser alterado manteniendo $T = \text{cte.} = 303 \text{ K}$. Esta sustancia se descompone según la ecuación siguiente:



A dicha temperatura, ¿qué volumen deberá tener el recipiente para que en el equilibrio se haya disociado el 80,0% del N_2O_4 original?

R: $3,2 \times 10^2 \text{ L}$

Ejercicio 30. Una solución es $2,0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ en los iones Co^{2+} , Fe^{2+} y La^{3+} . El volumen de la solución se duplica exactamente al añadir un regulador de $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ que mantenga el pH de la solución en 8,00. Los valores de K_s de los hidróxidos son: $\text{Co}(\text{OH})_2$, $2,0 \times 10^{-16}$; $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $7,9 \times 10^{-15}$ y $\text{La}(\text{OH})_3$, $1,0 \times 10^{-19}$. ¿Cuál/es hidróxido/s debería/n precipitar?

R: $\text{Co}(\text{OH})_2$.

Ejercicio 31. Considera la celda electroquímica construida introduciendo un electrodo de Cd dentro de una solución de sus iones, $[\text{Cd}^{2+}] = 1,0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ en un compartimiento, y un electrodo de níquel sumergido en una solución de sus iones, $[\text{Ni}^{2+}] = 0,100 \text{ mol/L}$, en el compartimiento restante.

- ¿Cuál es el valor de E^0 para esta celda y cuál electrodo es el positivo?
- ¿Cuál es la f.e.m. de la celda en las condiciones dadas?
- ¿Cuál es la constante de equilibrio de la reacción espontánea de la celda?

Ejercicio 32. Construimos una celda en la cual se colocan electrodos idénticos de cobre en dos soluciones. La solución A contiene $\text{Cu}^{2+} 0,75 \text{ mol/L}$. La solución B contiene Cu^{2+} a una concentración que sabemos es menor a la de la solución A. Observamos que el potencial de la celda es de 0,045 V. ¿Cuál es la concentración de Cu^{2+} en la solución B?

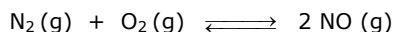
R: 0,023 mol/L

Ejercicio 33. Un químico desea preparar una serie de compuestos de Ag(II). ¿Podría utilizar solución acuosa de persulfato de sodio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$) para oxidar a un compuesto de Ag(I) a Ag(II)? Si así fuera, ¿cuál sería la constante de equilibrio para la correspondiente reacción?

Datos: potenciales de reducción estándar de electrodo a 298,15 K

- $E^0(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) = -0,23 \text{ V}$
- $E^0(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}) = -0,40 \text{ V}$
- $E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = +0,34 \text{ V}$
- $E^0(\text{Ag}^{2+}/\text{Ag}^+) = +1,98 \text{ V}$
- $E^0(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = +0,80 \text{ V}$
- $E^0(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SO}_4^{2-}) = +2,05 \text{ V}$

Ejercicio 34. Para la reacción :

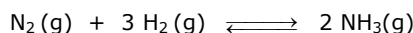


la constante de equilibrio expresada en concentraciones K_c es 1×10^{-30} a 25°C y $0,10$ a 2000°C . Predice el efecto de cada uno de los siguientes cambios sobre la concentración de equilibrio del monóxido de nitrógeno:

- (a) Disminución de la temperatura.
- (b) Aumento de la presión parcial de O_2 .
- (c) Agregado de gas Ar.

R: (a) decrece; (b) aumenta y (c) no la modifica.

Ejercicio 35. El amoníaco es un valioso fertilizante que a veces se agrega directamente al suelo. Éste se sintetiza por medio de la siguiente reacción:

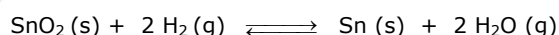


Cuando 1,97 moles de H_2 y 1,36 moles de N_2 se introducen en un recipiente previamente evacuado de 1,00 L a 500°C , la concentración en el equilibrio de NH_3 es $0,412 \text{ mol/L}$. Calcula:

- (a) Las concentraciones en el equilibrio de N_2 y H_2 .
- (b) K_c a 500°C .

R: (a) $[\text{N}_2] = 1,15 \text{ mol/L}$; $[\text{H}_2] = 1,35 \text{ mol/L}$; (b) $K_c = 6,00 \times 10^{-2}$.

Ejercicio 36. Para la siguiente reacción:



la constante de equilibrio expresada en presiones K_p a 27°C es $1,0 \times 10^{-11}$.

- (a) Si en un recipiente previamente evacuado se introducen suficiente SnO_2 sólido e hidrógeno a 1 atm, calcula las presiones parciales de agua e hidrógeno una vez que la reacción alcanza el equilibrio.
- (b) Calcula K_c .

R: (a) $p(\text{H}_2) = 1 \text{ atm}$; $p(\text{H}_2\text{O}) = 3 \times 10^{-6} \text{ atm}$; (b) $K_c = K_p = 1 \times 10^{-11}$.

Ejercicio 37. Se piensa que el gas NO, producido en la estratosfera por los jets supersónicos, contribuye a la destrucción de la capa de ozono mediante la reacción:

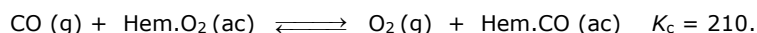


La reacción es exotérmica. Predice el efecto de cada uno de los siguientes cambios sobre la concentración de O_3 estratosférico:

- (a) Mayor cantidad de vuelos de jets supersónicos.
- (b) Descomposición del NO_2 por acción de la luz solar.
- (c) Disminución de la temperatura en la estratosfera durante la noche.
- (d) Aumento de la concentración de gases contaminantes no reactivos en la estratosfera.

R: (a) Disminuye; (b) Disminuye; (c) Disminuye y (d) No produce efecto

Ejercicio 38. La inhalación de monóxido de carbono reduce la capacidad de transporte de oxígeno en la sangre ya que este gas forma un complejo con la hemoglobina. La reacción que interpreta el proceso es:

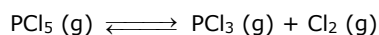


Calcula:

- (a) La concentración de CO cuando la concentración de Hem.CO es el 2,0% de la concentración de Hem.O₂. Sugerencia: utiliza $[\text{O}_2] = 8,2 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ (concentración de oxígeno en el aire). *Importante: La actividad mental es impedida significativamente a esta concentración de CO. En la mayoría de las áreas urbanas las concentraciones de este gas son mayores.*
- (b) La concentración de CO cuando la concentración de Hem.CO es el 5,0% de la concentración de Hem.O₂. (Estos son los niveles en el humo de cigarrillo, por lo cual y entre otras múltiples razones para no adquirir ese hábito, deberías notar lo inadecuado que resulta fumar mientras se resuelven problemas de química!)

R: (a) $[\text{CO}] = 7,8 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$; (b) $[\text{CO}] = 2,0 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$.

Ejercicio 39. Dada la ecuación



calcula:

- (a) $\Delta_r H_m^\circ$ y $\Delta_r G_m^\circ$ a 298,15 K.
 (b) K_p a 298,15 K.
 (c) El grado de disociación a 600 K del $\text{PCl}_5(\text{g})$ a una presión total de 1 bar y a una presión total de 5 bar, sabiendo que K_p a 600 K vale 27,73.

Datos (a 298,15 K): $\Delta_f H_m^\circ(\text{PCl}_5, \text{g}) = -398,94 \text{ kJ mol}^{-1}$; $\Delta_f H_m^\circ(\text{PCl}_3, \text{g}) = -306,35 \text{ kJ mol}^{-1}$; $\Delta_f G_m^\circ(\text{PCl}_5, \text{g}) = -324,64 \text{ kJ mol}^{-1}$; $\Delta_f G_m^\circ(\text{PCl}_3, \text{g}) = -286,27 \text{ kJ mol}^{-1}$.

R: (a) $\Delta_r H_m^\circ = 92,59 \text{ kJ mol}^{-1}$; $\Delta_r G_m^\circ = 38,37 \text{ kJ mol}^{-1}$; (b) $1,875 \times 10^{-7}$ bar; (c) $\alpha(1 \text{ bar}) = 0,982$ y $\alpha(5 \text{ bar}) = 0,920$.

Ejercicio 40. ¿Cuál de las siguientes afirmaciones con respecto a la electrolisis de una solución acuosa 1 mol/L de KI a la cual se le ha agregado fenolftaleína es falsa?

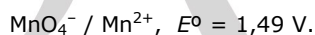
- Se forma potasio metálico.
- Aparece un color amarillo en el ánodo.
- Aparece un color rosado en el cátodo.
- Se desprende un gas en el cátodo.

Ejercicio 41. Verifica que el agregado de un trozo de manganeso a una solución acuosa de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 1 mol/L provoca la disolución de aquel. ¿Qué concentración de Pb^{2+} quedará en solución, suponiendo que el Mn no es el reactivo limitante?

Datos a 298,15 K: $E^\circ(\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}) = -1,18 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = -0,12 \text{ V}$.

R: se disuelve el manganeso; $[\text{Pb}^{2+}] = 10^{-36} \text{ M}$

Ejercicio 42. Calcula la f.e.m. de la pila formada por los pares:



a 25 °C siendo la presión del $\text{Cl}_2(\text{g}) = 1 \text{ bar}$ y las concentraciones de las especies iónicas = 1 mol/L

R: 0,07 V.

Ejercicio 43. Calcula el pH de una solución en la que se halla sumergido un electrodo de hidrógeno ($p(\text{H}_2) = 1 \text{ bar}$), sabiendo que una pila formada con dicho electrodo y con una celda estándar de Cu^{2+}/Cu tiene un potencial de 0,8138 V a 298,15 K.

Dato: $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$.

R: pH = 8,0.

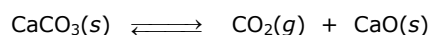
Ejercicio 44. A una dada temperatura, el valor de la constante de equilibrio expresada en concentraciones para la reacción $\text{NH}_3(\text{g}) + \text{H}_2\text{S}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{NH}_4\text{HS}(\text{s})$ es 400,0. Si en un recipiente de 10,0 L a dicha temperatura se introducen 1,00 mol de NH_3 y 1,00 mol de H_2S , ¿qué cantidad de sólido se habrá formado cuando el sistema alcance el equilibrio?

R: 0,500 mol de $\text{NH}_4\text{HS}(\text{s})$.

Ejercicio 45. Una mezcla en equilibrio de N_2 , H_2 y NH_3 gaseosos en un recipiente de 3,00 L contiene 0,150 mol de N_2 , 0,600 mol de H_2 y 0,300 mol de NH_3 . Suponiendo que la temperatura y el volumen permanecen constantes, ¿qué cantidad de N_2 deben introducirse en el recipiente para duplicar la concentración de NH_3 en el equilibrio?

R: 38,4 mol de N_2 .

Ejercicio 46. El valor de K_c es $2,70 \times 10^{-3}$ a 800 °C para la reacción:

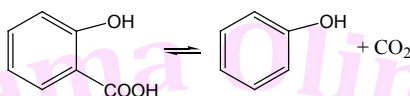


Se introduce una muestra de 1,00 g de carbonato de calcio en cada uno de tres recipientes cuyos volúmenes respectivos son 1,00 L, 2,00 L y 4,00 L y se calientan a 800 °C. ¿Cuál de las siguientes afirmaciones es verdadera?:

- La $[\text{CO}_2]$ es $0,0027 \text{ mol L}^{-1}$ en todos los recipientes.
- La $[\text{CO}_2]$ es $0,0027 \text{ mol L}^{-1}$ en los 2 recipientes más pequeños y mayor que la del recipiente de 4,00 L.
- La $[\text{CO}_2]$ es $0,0027 \text{ mol L}^{-1}$ en los 2 recipientes más pequeños y menor que la del recipiente de 4,00 L.
- La $[\text{CO}_2]$ es $0,0027 \text{ mol L}^{-1}$ sólo en el recipiente de 1,00 L.
- La $[\text{CO}_2]$ es menor que $0,0027 \text{ mol L}^{-1}$ en todos los recipientes.

R: iii.

Ejercicio 47. La descomposición del ácido salicílico en fenol y dióxido de carbono se llevó a cabo a 200,0 °C, temperatura a la que todos los reactivos y productos son gases. Se introdujo una muestra de 0,300 g de ácido salicílico en un recipiente de 50,0 mL y se alcanzó el equilibrio. Rápidamente se enfrió la mezcla de reacción para condensar como sólidos al ácido salicílico y al fenol; el $\text{CO}_2(\text{g})$ se recogió sobre mercurio a 20,0 °C y 97,33 kPa. En dos experimentos idénticos se recogieron 48,2 y 48,5 mL, respectivamente, de $\text{CO}_2(\text{g})$. Calcula K_p para la reacción:



R: 12,1.

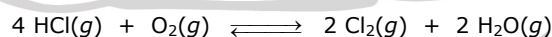
Ejercicio 48. El naftaleno sólido (C_{10}H_8) sublima en condiciones ambientales de temperatura y presión, por lo que sus vapores pueden usarse para fumigar espacios cerrados. Sabiendo que:



y suponiendo que se introduce una masa de 1,00 g de sólido en un recipiente de 10,0 L a 25 °C, ¿aproximadamente qué porcentaje de naftaleno habrá sublimado una vez establecido el equilibrio?

R: aprox. 0,5 %.

Ejercicio 49. Calcula la constante de equilibrio estándar a 25 °C correspondiente a la reacción,

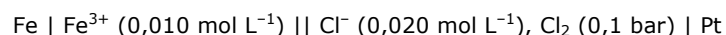


utilizando los datos siguientes:

	$(G^\circ - H^\circ)/T / \text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$	$\Delta_f H^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$
$\text{O}_2(\text{g})$	-176,0	0
$\text{Cl}_2(\text{g})$	-192,2	0
$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	-155,5	-238,94
$\text{HCl}(\text{g})$	-157,8	-92,127

R: 2×10^{13} .

Ejercicio 50. Responde los ítems siguientes, los cuales se refieren a la celda



en la que se midió una fem de 1,51 V a 25 °C.

- (a) A medida que la celda se descarga,
- los electrones fluyen del electrodo de Pt al electrodo de Fe
 - se forma hidrógeno y se mezcla con el cloro
 - el platino se oxida
 - el hierro(III) se reduce a hierro metálico
 - no ocurre ninguno de los eventos anteriores
- (b) ¿Cuál es el valor de la fem estándar de esta celda?

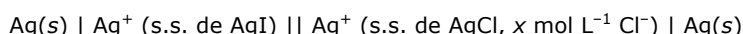
- (c) ¿Cuál es el valor de E^0 de la hemirreacción $\text{Fe}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}$?
 (d) ¿Cuál es el valor de la constante de equilibrio de la reacción de descarga de la celda?

R: (a) v; (b) 1,40 V; (c) -0,04 V; (d) $\sim 10^{142}$.

Ejercicio 51. Una importante fuente de plata es su recuperación como un subproducto de la metalurgia del plomo. El porcentaje de plata en una muestra de plomo impurificado se determinó como sigue. Una muestra de 1,050 g se disolvió en ácido nítrico, produciéndose iones $\text{Pb}^{2+}(\text{aq})$ y iones $\text{Ag}^+(\text{aq})$. La solución se diluyó hasta 500,00 mL con agua. Luego se introdujo un electrodo de plata en su seno y se encontró que la diferencia de potencial entre este electrodo y un electrodo estándar de hidrógeno fue de 0,503 V. Calcula el porcentaje de plata en masa en el plomo metálico.

R: 0,051 %.

Ejercicio 52. Se desea construir una celda voltaica con $E = 0,0860$ V a 25 °C. ¿Cuál debe ser el valor de $[\text{Cl}^-]$ en la hemicelda catódica para conseguir este resultado?:



R: $6,9 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$

Ejercicio 53. Si la constante de equilibrio expresada en concentraciones, K_c , para el equilibrio establecido entre el benceno líquido y su vapor a 25 °C vale $5,12 \times 10^{-3}$, ¿cuál será la presión de vapor del benceno a 25 °C?

R: 12,7 kPa.

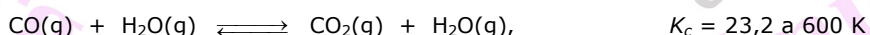
Ejercicio 54. Se introducen en un matraz de 250,0 mL $1,00 \times 10^{-3}$ mol de PCl_5 y se establece el equilibrio a 284 °C:



Se encuentra que la cantidad de $\text{Cl}_2(\text{g})$ en el equilibrio es $9,65 \times 10^{-4}$ mol. ¿Cuál es el valor de K_c para la reacción de disociación a 284 °C?

R: 0,106.

Ejercicio 55. Se encierran en un recipiente de 1,41 L: 1,00 g de $\text{CO}(\text{g})$, 1,00 g de $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ y 1,00 g de $\text{H}_2(\text{g})$ a 600 K. Se deja que el sistema alcance el equilibrio. ¿Que masa de $\text{CO}_2(\text{g})$ habrá en la mezcla en equilibrio?



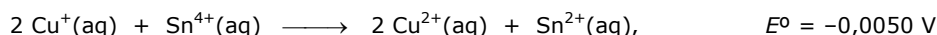
R: 0,949 g.

Ejercicio 56. Para la disociación de $\text{I}_2(\text{g})$ a aproximadamente 1200 °C,



¿Qué volumen deberá tener el matraz si queremos que en el equilibrio haya 0,37 mol de $\text{I}(\text{g})$ por cada 1,00 mol de $\text{I}_2(\text{g})$?

Ejercicio 57. Para la reacción a 298 K:



¿Puede prepararse una solución a 298 K que sea 0,500 mol/L en cada uno de los iones? En caso negativo, ¿en qué sentido transcurrirá la reacción?

R: No. Hacia la izquierda.

Ejercicio 58. Para la celda galvánica

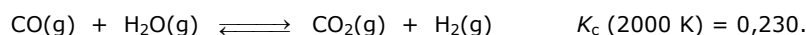


- (a) ¿Cuál será el valor inicial de la fem?
 (b) Si se permite que la celda opere espontáneamente, ¿la fem aumentará, disminuirá o permanecerá constante con el tiempo? Fundamenta tu respuesta.
 (c) ¿Cuál será el valor de la fem cuando $[Pb^{2+}]$ haya disminuido hasta 0,500 mol/L?
 (d) ¿Cuál será el valor de $[Sn^{2+}]$ cuando $E = 0,020$ V?
 (e) ¿Cuáles serán las concentraciones de los iones cuando $E = 0$ V?

R: (a) 0,039 V; (b) disminuye; (c) 0,025 V; (d) 0,237 mol/L; (e) $[Sn^{2+}] = 0,50$ mol/L, $[Pb^{2+}] = 0,18$ mol/L.

Ejercicio 59. Según sus potenciales de reducción estándar, tanto el sodio como el aluminio deberían desplazar al zinc de las soluciones acuosas de Zn^{2+} . Sin embargo, lo que se observa es que el aluminio desplaza al Zn^{2+} , pero el sodio no. Explica esta diferencia de comportamiento.

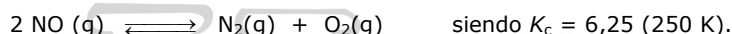
Ejercicio 60. En un recipiente cerrado y rígido de 1,00 L se introducen 2,40 mol de $H_2O(g)$ y una cierta cantidad de $CO(g)$, estableciéndose el equilibrio siguiente:



Calcula la masa de $CO(g)$ que debe introducirse para que en el equilibrio haya reaccionado el 25 % del agua.

R: 41,2 g.

Ejercicio 61. En un recipiente rígido de 5,00 L se introducen 180 g de $NO(g)$. A 250 K el sistema alcanza el equilibrio representado por:



- (a) Calcula la concentración de equilibrio de cada uno de los gases.
 (b) Calcula K_p .

R: (a) $[NO] = 0,17$ mol/L; $[N_2] = [O_2] = 1,03$ mol/L. (b) 128 atm.

Ejercicio 62. ¿Está en equilibrio a 25 °C una mezcla de 0,0205 mol de $NO_2(g)$ y 0,750 mol de $N_2O_4(g)$ contenida en un matraz de 5,25 L? En caso negativo, ¿en qué sentido procederá la reacción hasta alcanzarlo y cuáles serán las concentraciones de los gases en el equilibrio?



R: No, hacia productos. $[NO_2] = 0,026$ mol/L; $[N_2O_4] = 0,132$ mol/L.

Ejercicio 63. Para la celda galvánica



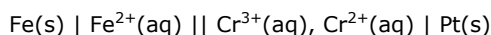
- (a) ¿Cuál será el valor de E_{celda} inicialmente?
 (b) Según funciona la celda, ¿ E_{celda} aumentará, disminuirá o permanecerá constante con el tiempo? Razona tu respuesta.
 (c) ¿Cuál será el valor de E_{celda} cuando $[Ag^+]$ haya aumentado hasta 0,020 mol/L?
 (d) ¿Cuál será el valor de $[Ag^+]$ cuando $E_{\text{celda}} = 0,010$ V?
 (e) ¿Cuáles serán las concentraciones de los iones cuando $E_{\text{celda}} = 0,00$ V?

R: (a) 0,084 V; (b) disminuye; (c) 0,072 V; (d) 0,051 mol/L; (e) $[Ag^+] = 0,0554$ mol/L, $[Fe^{2+}] = 0,0854$ mol/L, $[Fe^{3+}] = 0,0146$ mol/L.

Ejercicio 64. Escribe una ecuación para representar la oxidación del cloruro acuoso a $Cl_2(g)$ mediante $PbO_2(s)$ en medio ácido. ¿Tendrá lugar espontáneamente esta reacción en sentido directo si todos los otros reactivos y productos están en sus estados estándar y (a) $[H^+] = 6,0$ mol/L, (b) $[H^+] = 1,2$ mol/L, (c) $pH = 4,25$? Justifica tu respuesta.

R: (a) sí, $E = 0,189$ V; (b) sí, $E = 0,106$ V; (c) no, $E = -0,406$ V.

Ejercicio 65. Para la celda galvánica a 25 °C,

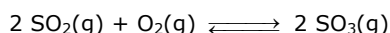


determina:

- (a) La ecuación para la reacción de la celda
- (b) E°_{celda}
- (c) ΔG°
- (d) K
- (e) Si la reacción transcurre por completo cuando los reactivos y productos están inicialmente en sus estados estándar.

R: (b) 0,016 V; (c) -3,087 kJ; (d) 3,48; (e) no.

Ejercicio 66. Se mantiene en un matraz de 2,05 dm³ una mezcla de los gases SO₂, SO₃ y O₂ en equilibrio a una temperatura en la que $K_c = 35,5$ para la reacción:



- (a) Si las cantidades de SO₂ y SO₃ en el matraz fueran iguales, ¿cuánto O₂ habría?
- (b) Si la cantidad de SO₃ en el matraz fuera el doble de la de SO₂, ¿cuánto O₂ habría?
- (c) Calcular el valor de K_c para la reacción $\text{SO}_2(\text{g}) + (1/2) \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{SO}_3(\text{g})$
- (d) Calcular el valor de K_c para la reacción $2 \text{SO}_3(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$

R: (a) 0,0578 mol; (b) 0,232 mol.

Ejercicio 67. Para la reacción $2 \text{CH}_4(\text{g}) \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2(\text{g})$ a 2000 K, $K_c = 0,154$. Si en un volumen de 1,00 dm³ de una mezcla en equilibrio a 2000 K hay 0,100 moles de CH₄(g) y 0,100 moles de H₂(g),

- (a) ¿Cuál es la fracción molar de C₂H₂(g)?
- (b) Si la mezcla en equilibrio a 2000 K se traslada del recipiente de 1,00 dm³ a otro de 2,00 dm³, ¿aumentará, disminuirá o permanecerá constante la cantidad de C₂H₂(g)?
- (c) Si a la mezcla en equilibrio original (en el volumen fijo de 1,00 dm³ a 2000 K) se agregan 0,10 moles de CH₄(g), determinar si la cantidad de C₂H₂(g) aumentará, disminuirá o permanecerá constante.

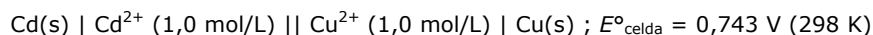
R: (a) 0,987; (b) aumentará; (c) aumentará.

Ejercicio 68. A 21,5 °C y una presión total de 0,0787 atm el 48,3 % de una cierta cantidad inicial de N₂O₄ está disociado en moléculas de NO₂.

- (a) Calcular K_p para la reacción $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NO}_2(\text{g})$.
- (b) ¿A qué presión total el porcentaje de disociación será del 10%?

R: (a) 0,0972; (b) 2,16 bar.

Ejercicio 69. El cadmio se encuentra en pequeñas cantidades acompañando al zinc. Al contrario que el zinc, que en pequeñas cantidades es un elemento esencial, el cadmio es un veneno para el medio ambiente. Para determinar las concentraciones de iones cadmio por medidas de propiedades eléctricas, se necesita el potencial de reducción estándar del electrodo Cd²⁺/Cd. Se mide la diferencia de potencial eléctrico de la celda siguiente:



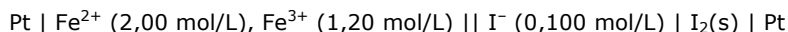
¿Cuál es el potencial de reducción estándar del electrodo Cd²⁺/Cd a 298K?

R: -0,404 V

Ejercicio 70. En medio ácido el O₂(g) oxida al Cr²⁺(aq) a Cr³⁺(aq). El O₂(g) se reduce a H₂O(l). El valor de E°_{celda} para la reacción resulta ser 1,653 V a 25 °C. ¿Cuál es el potencial estándar del electrodo del par Cr³⁺/Cr²⁺ a dicha temperatura?

R: -0,424 V.

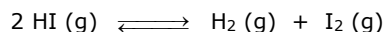
Ejercicio 71. Para la celda:



- (a) Escribir la reacción neta.
 (b) Calcular E_{celda} a 298,15.
 (c) ¿Cuál de las terminales está a mayor potencial?
 (d) Cuando la celda se conecta a una fuente de tensión, ¿hacia cuál terminal fluyen los electrones de la fuente?

R: (a) $2 \text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + \text{I}_2(\text{s}) \longrightarrow 2 \text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + 2 \text{I}^{-}(\text{aq})$; (b) $-0,164 \text{ V}$; (c) la izquierda; (d) la izquierda.

Ejercicio 72. En un recipiente evacuado de 1 dm^3 se introduce $0,01 \text{ mol}$ de $\text{HI}(\text{g})$ a 600K . Una vez alcanzado el equilibrio:



Calcula la presión total y las fracciones molares de todas las especies presentes en el equilibrio en las siguientes condiciones:

- (a) 600K .
 (b) La temperatura se eleva a 700K (realice las aproximaciones necesarias).
 (c) Se reduce el volumen del recipiente a $0,4 \text{ dm}^3$ a 600K .

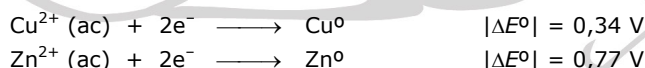
	HI(g)	I₂(g)	H₂(g)
ΔH°_f (kJ/mol)	34,8	75,4	8,7
ΔS°_f (J/K.mol)	226,7	286,4	150,8

R: (a) $p = 0,498 \text{ bar}$; $x_{\text{I}_2} = x_{\text{H}_2} = 0,075$; $x_{\text{HI}} = 0,85$; (b) $p = 0,574 \text{ bar}$; $x_{\text{I}_2} = x_{\text{H}_2} = 0,089$; (c) $p = 1,24 \text{ bar}$; idem (a) para fracciones molares.

Ejercicio 73. Se construyeron dos semipilas, consistentes en:

- *Semipila A:* Tira de Cobre sumergida en una solución $1,0 \text{ M}$ de $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$.
- *Semipila B:* Tira de Zinc sumergida en una solución $1,0 \text{ M}$ de $\text{Zn}^{2+}(\text{aq})$.

Se conectó cada semipila de manera independiente y sucesivamente a un electrodo estándar de hidrógeno, y se determinaron los valores absolutos de sus potenciales individuales a $285,15 \text{ K}$.

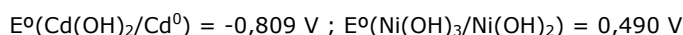


Se sabe también que cuando las semipilas se conectaron al electrodo normal de hidrógeno, en ambos casos el electrodo metálico era negativo.

- (a) ¿Cuál será el electrodo negativo si las pilas se conectan entre sí? Determine ΔE y ΔG .
 (b) Determina la fuerza electromotriz de la pila si ahora la concentración de Cu^{2+} es 10 veces mayor que la de Zn^{2+} .
 (c) Sabiendo que el Zn^{2+} es un catión anfótero, que forma complejos en medio básico como por ejemplo $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$, determina cómo afecta al potencial de la semipila B el agregado de NaOH .
 (d) Qué sucederá si una vez conectadas las dos semipilas, se agrega amoníaco a la solución de cobre, formando la especie $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.

R: (a) ánodo: electrodo de zinc, $\Delta E = 0,43\text{V}$, $\Delta G = -82,97 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; (b) $0,4595 \text{ V}$; (c) aumenta ΔE ; (d) disminuye ΔE

Ejercicio 74. Una batería de Niquel-Cadmio (Ni-Cd) está formada por un electrodo de Cd en medio alcalino y un electrodo de $\text{Ni}(\text{OH})_3$ sólido. Esta batería puede recargarse cuando se agota, es decir que puede funcionar como celda electrolítica al entregarle trabajo eléctrico desde el exterior. Los potenciales de reducción de las cuplas redox que participan en la batería son a 25°C .



Donde todos los hidróxidos se encuentran en estado sólido. Suponga que el electrolito de la batería es de $\text{pH} 13$.

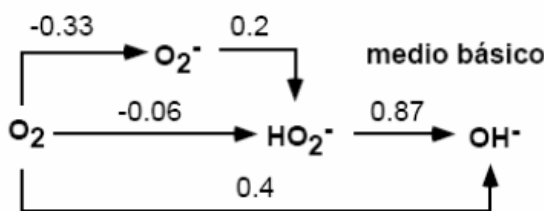
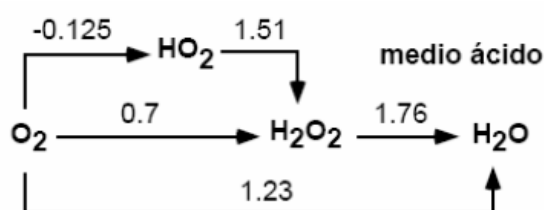
- (a) Escribe simbólicamente la pila y las reacciones electroquímicas espontáneas que ocurren durante el funcionamiento de la batería y las que ocurren durante la recarga de la misma. En ambos casos indica cuál es el cátodo y cuál es el ánodo y sus respectivos signos.

- (b) El voltaje de funcionamiento de una filmadora debe ser de alrededor de 9,0V. ¿Cuántas celdas de Ni-Cd deben conectarse en serie para lograr aproximadamente una batería con dicho voltaje?
- (c) ¿Cuál es el trabajo eléctrico máximo que puede extraerse de una celda de Ni-Cd? ¿En qué condiciones de funcionamiento pueden obtenerse este trabajo?
- (d) Una batería de Ni-Cd contiene 0,1 mol de los reactivos correspondientes. Si esta batería se considera agotada cuando el 80% del reactivo limitante se transforma en productos, ¿durante cuánto tiempo deberá circular una corriente de 0,5 A para recuperar el 100% de los reactivos, es decir, para cargar completamente la batería?

R: (a) 1,3 V ; (b) 7 pilas ; (c) -250,9 kJ/mol, reversiblemente ; (d) t= 4hr 17 minutos.

Ejercicio 75. Los diagramas que se presentan a continuación (Diagramas de Latimer) son muy útiles en el sentido de que presentan en forma compacta diferentes especies de un mismo elemento en distintos estados de oxidación (desde el más reducido a la derecha hasta el más oxidado a la izquierda), junto con los potenciales estándar de reducción para las cuplas correspondientes. Los mismos se presentan en medio ácido (a pH=0) y en medio básico (a pH=14).

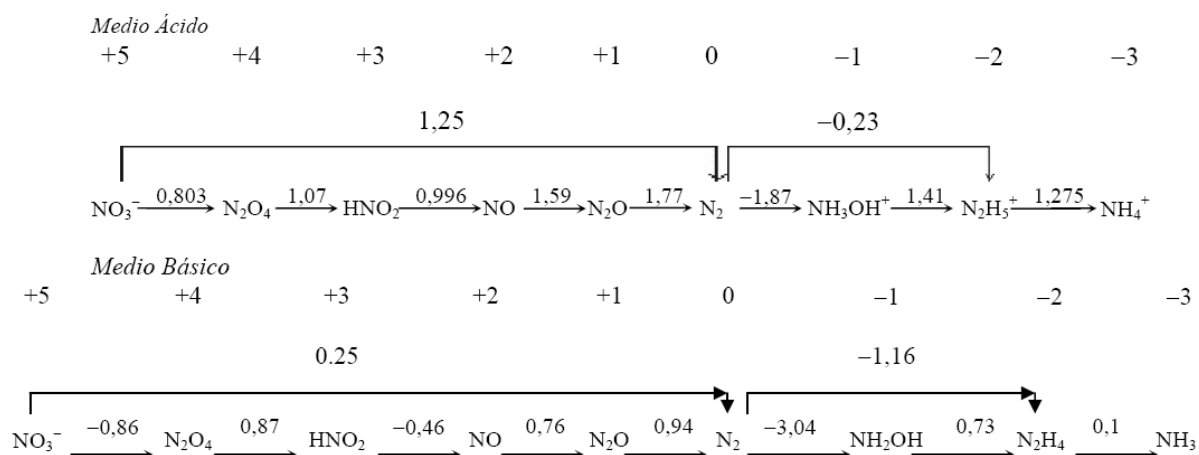
A continuación, se muestran los diagramas de Latimer para el O:



- (a) Dibuja la estructura de Lewis del agua oxigenada y dibuja su estructura espacial.
- (b) Haciendo uso del diagrama de Latimer, muestra que el agua oxigenada es una especie inestable frente a la dismutación (la dismutación de una especie es un proceso por el cual la misma especie se descompone generando una especie en un estado de oxidación más alto y otra especie en un estado de oxidación más bajo, por ej.: $\text{Cl}_2 + 2\text{OH}^- \longrightarrow \text{ClO}^- + \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$)
- (c) Empleando los datos del diagrama anterior, calcula la K_a del agua oxigenada.
- (d) Basándose en sus propiedades moleculares, compara las propiedades ácido-base y redox del agua oxigenada con las del agua.

R: (b) Se observa que la reacción $\text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2} \text{O}_2$ es espontánea, al igual que $\text{HO}_2^- \longrightarrow \text{OH}^- + \frac{1}{2} \text{O}_2$;
(c) $K_a = 1,18 \times 10^{-13}$

Ejercicio 76. Utilizando exclusivamente la información contenida en los siguientes diagramas de Latimer, calcule las constantes de basicidad (K_b) del amoníaco (NH_3), la hidracina (N_2H_4) y la hidroxilamina (NH_2OH).



Ejercicio 77.

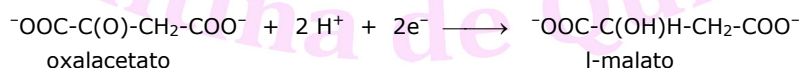
Comentario Introductorio: Muchas de las reacciones que ocurren en organismos vivos son reacciones redox. Los potenciales estándar de electrodo (E°) que hemos utilizado hasta ahora son los potenciales de electrodo cuando las concentraciones (en realidad actividades) de **todos** los reactivos y productos son iguales a la unidad (en el caso de protones, $[\text{H}^+] = 1\text{M}$ y consecuentemente $\text{pH} = 0$). Siempre que H^+ aparezca en una reacción redox los potenciales de reducción dependerán del pH. Como el pH en el interior de una célula viva es cercano a 7, el potencial definido a pH 7 (y no a $\text{pH} = 0$) es el que tiene relevancia en la química de una célula. Además, normalmente es imposible medir estos potenciales a pH cero porque muchas sustancias biológicas se alteran considerablemente. Un **potencial formal** es el potencial de reducción válido en condiciones específicas. En bioquímica se designa como E°' ("E cero prima") al potencial formal a pH 7.

El llamado Ciclo de Krebs es la vía final común para la oxidación de las moléculas combustibles (azúcares, ácidos grasos, aminoácidos). Las reacciones del ciclo de Krebs se producen en el interior de la mitocondria de las células animales. Una de las reacciones del ciclo es la oxidación de l-malato a oxalacetato por NAD^+ (nicotinamida-adenina-dinucleótido, forma oxidada), según:



Para esta reacción, $\Delta G^\circ = 29,7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

- (a) ¿Es la reacción espontánea en esas condiciones?
- (b) Calcula E°' para la hemireacción:



Conociendo el potencial de la restante hemireacción.



- (c) Suponiendo $[\text{NAD}^+]/[\text{NADH}] = 8$ en condiciones fisiológicas a pH 7, ¿Cuál será la relación $[\text{l-malato}]/[\text{oxalacetato}]$ para que la reacción ocurra?

R: (a) No; (b) -0,166V; (c) 2×10^4

Ejercicio 78. Una muestra de agua tiene una concentración de fluoruro total ($[\text{F}^-] + [\text{HF}]$) a 0,05 mM.

- (a) ¿Precipitará CaF_2 a pH 7 si $[\text{Ca}^{2+}] = 2 \times 10^{-2} \text{ M}$?
- (b) Calcula el pH necesario para que bajo la misma concentración de calcio que el ítem a, se disuelva el CaF_2 .

Datos: $\text{p}K_{ps}(\text{CaF}_2) = 10,40$; $\text{p}K_a(\text{HF}) = 3,20$.

R: (a) Si ; (b) para $\text{pH} < 4,11$ no precipita CaF_2 .

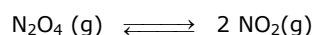
Ejercicio 79. En un vaso de precipitados conteniendo ácido nítrico diluido se sumergen un alambre de platino (Pt, metal inerte) ubicado dentro de una bureta invertida para recoger gases y una barra de plata (Ag). Los metales se

conectan exteriormente a una fuente de corriente continua y se hace circular por el sistema una corriente constante de 0,5 amperios durante un cierto tiempo t . Al cabo de ese tiempo se recogen en la bureta de gases 11 cm³ de hidrógeno (H₂) medidos en CNPT.

- Dibuja un esquema del sistema utilizado indicando: i) signo y nombre de cada electrodo; ii) sentido de circulación de los electrones.
- Escribe las ecuaciones de las hemirreacciones que ocurren en cada electrodo indicando si corresponden a una oxidación o a una reducción. Escribe la reacción química total.
- Calcula el tiempo t de duración de la electrólisis.
- Calcula el número de moles de plata disueltos.

R: (c) 189,6 segs ; (d) $9,8 \times 10^{-4}$ moles

Ejercicio 80. A 21,5 °C y una presión total de 0,0787 atm el N₂O₄ esta disociado en un 48,3% en NO₂. Calcular K_p para la reacción:



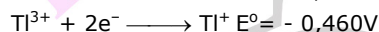
¿A qué presión total el porcentaje de disociación será del 10%?

R: K_p=0,0972 ; p=2,16 bar

Ejercicio 81. Calcule ΔG° para la reacción en solución acuosa:



sabiendo que:

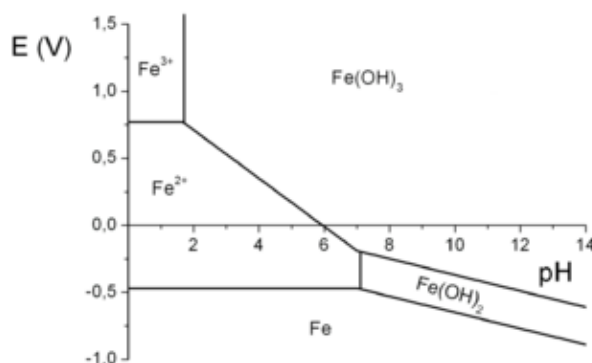


¿Es posible construir una celda galvánica en base a la reacción anterior a fin de medir ΔE° y así calcular el valor de ΔG° directamente?

Ejercicio 82.

- Calcula mediante la ecuación de Nernst el potencial del electrodo de H₂ a diferentes pH's desde 0 hasta 14 (variando de a una unidad). Construye un gráfico a escala de E (V) vs. pH. Asume que la concentración de todas las especies en solución es 1M (excepto H⁺ y OH⁻) y la presión de todos los gases es 1 atm.
- Haciendo uso del gráfico anterior, predice lo que ocurriría en caso de poner en contacto una solución de HCl 1 M con Cu, Zn y Fe.
- Calcula los potenciales de electrodo que corresponden a la liberación de oxígeno a diferentes pH's desde 0 hasta 14. Incluye en el gráfico del ítem (a) una curva análoga a la de ese ítem para el proceso de liberación de oxígeno.
- En qué región del gráfico es estable el agua frente a la oxidación y la reducción.
- ¿Qué ocurriría si pone en contacto Zn con una solución neutra?

Ejercicio 83. Considera el siguiente diagrama de E vs pH para especies de hierro (calculado para concentración de especies 1 M en los rangos de pH en que la precipitación no determina concentraciones):



Responde las siguientes preguntas que te orientarán a comprender la utilidad de estos diagramas (diagramas de Pourbaix):

- ¿Por qué la recta que separa Fe^{3+} de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ es vertical?
- ¿Por qué la recta que separa Fe^{3+} de Fe^{2+} es horizontal?
- ¿Cuánto vale la pendiente de la recta que separa las especies $\text{Fe}(\text{OH})_3$ y Fe^{2+} ?
- Estima empleando el gráfico el $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})$
- Estima empleando el gráfico el $K_{ps}(\text{Fe}(\text{OH})_3)$ y $K_{ps}(\text{Fe}(\text{OH})_2)$.
- Superpón el diagrama de Pourbaix del hierro con el diagrama calculado en el problema anterior. En solución acuosa, ¿pueden coexistir Fe^{2+} y O_2 ?

Ejercicio 84. Se prepara una celda de concentración, usando dos electrodos de plata metálica. Uno de los electrodos está sumergido en una solución de Ag^+ 0,050M, y el otro, recubierto de $\text{AgBr}(\text{s})$, está sumergido en una solución de Br^- 0,010M. Si el voltaje de la celda es 0,53V, determina el K_{ps} del $\text{AgBr}(\text{s})$ y compara con bibliografía.

Ejercicio 85. Una hemicelda A está formada por una tira de cadmio sumergida en una solución de Cd^{2+} 1M, y una hemicelda B está formada por una tira de cinc sumergida en una solución de Zn^{2+} 1M. Las dos hemiceldas se conectan sucesivamente con una hemicelda de hidrógeno. Los valores de los voltajes de hemicelda individuales fueron, en módulo

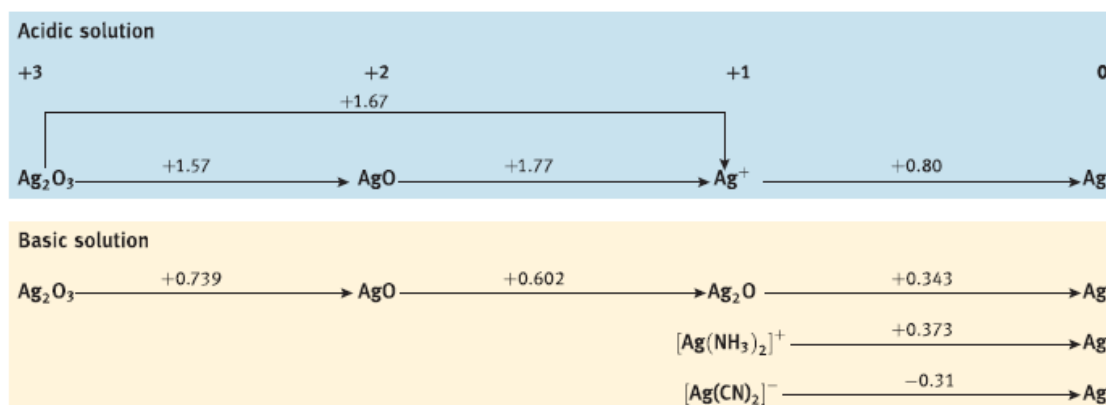


- Cuando se conectaron los electrodos de Cd y de Zn a la hemicelda de hidrógeno, se observó en el voltímetro que ambos eran negativos. ¿Cuáles son los signos correctos de ambos valores de E?
- De las especies Cd, Cd^{2+} , Zn y Zn^{2+} , ¿cuál es el oxidante más fuerte y el reductor más fuerte?
- ¿Se producirá una reacción perceptible si se coloca Cd metálico en una solución de Zn^{2+} o si se coloca Zn metálico en una solución de Cd^{2+} ?
- Si a la hemicelda B se le agrega OH^- , ¿se hará más positivo, menos positivo o quedará inalterado el potencial de reducción? Supóngase que Zn^{2+} forma con OH^- el complejo $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^-$.
- Si las hemiceldas A y B se conectan para formar una pila, ¿cuál será el voltaje de ésta? ¿Cuál de los dos electrodos sería negativo para el voltímetro?

Ejercicio 86. ¿Cuáles de los siguientes oxidantes se hacen más fuertes a medida que disminuye el pH? ¿Cuáles no se modifican y cuáles se hacen más débiles? Determina la dependencia funcional de sus potenciales de reducción con el pH. Asume concentraciones de todas las especies disueltas (excepto H^+ y OH^- obviamente) 1M y en caso de trabajar con gases, 1 atm para todas las presiones parciales.

- Cl_2
- O_2
- $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$
- Ag^+

Ejercicio 87. A partir de los siguientes diagramas de Latimer para la plata,



Responde las siguientes preguntas:

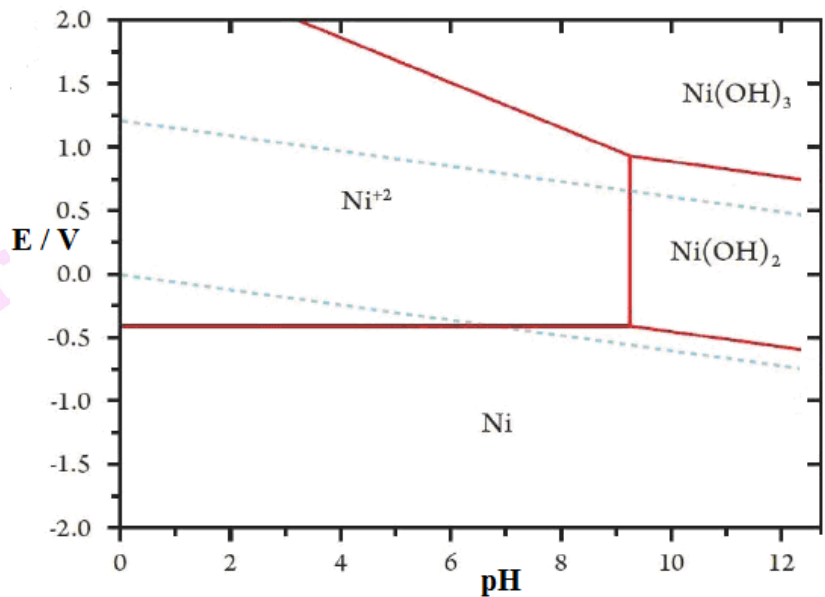
- ¿Por qué el potencial de la cupla $\text{Ag}_2\text{O}_3/\text{AgO}$ posee diferentes valores de potencial en medio ácido y básico, siendo que las especies de plata involucradas en ambos medios son las mismas?

- (b) Calcula el potencial de la cupla AgO/Ag en medio ácido.
- (c) Calcula $K_f([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+)$

Ejercicio 88. ¿Cuáles de los siguientes reductores se hacen más fuertes a medida que disminuye el pH? ¿Cuáles no se modifican y cuáles se hacen más débiles? Determina la dependencia funcional de sus potenciales de reducción con el pH. Asume concentraciones de 1 M para todas las especies disueltas (excepto H^+ y OH^- obviamente) y en caso de trabajar con gases, 1 atm para todas las presiones parciales.

- (a) Zn
- (b) Cu
- (c) N_2H_4 (se oxida a N_2)
- (d) NO_2^- (se oxida a NO_3^-)

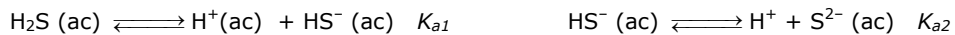
Ejercicio 89. Se presenta a continuación el diagrama de Pourbaix para el Níquel ($C_0=10^{-6}\text{M}$).



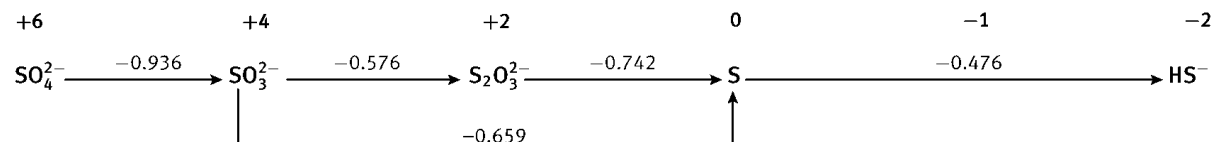
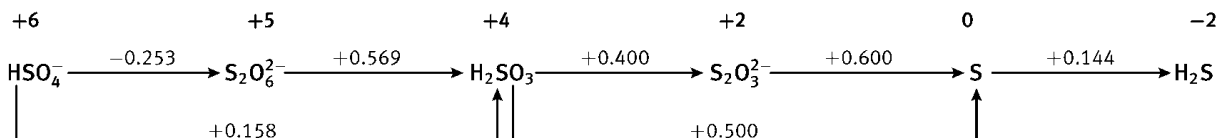
En base a este diagrama responde:

- (a) ¿Por qué la línea que describe el límite Ni^{2+}/Ni es horizontal?
- (b) ¿Por qué en el caso $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}(\text{OH})_2$ es vertical?
- (c) ¿Por qué son distintas las pendientes que separan las regiones $\text{Ni}(\text{OH})_3/\text{Ni}^{2+}$ y $\text{Ni}(\text{OH})_3/\text{Ni}(\text{OH})_2$?

Ejercicio 90. En el estado de oxidación -2, tanto el oxígeno como el azufre poseen como hidruros más estables las moléculas H_2O y H_2S . Estas se comportan como ácidos de Brönsted, siendo el ácido sulfhídrico un ácido diprótico como muestran las siguientes ecuaciones:



- (a) Determina, empleando los siguientes diagramas de Látimer, el valor de $K_{a1}(\text{H}_2\text{S})$.

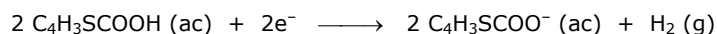


(b) ¿Es espontánea la dismutación del tiosulfato ($[S_2O_3]^{2-}$) en algún medio?

Dato: $K_w = 1,0 \times 10^{-14}$.

R: (a) $K_{a1}(H_2S) = 1,1 \times 10^{-7}$; (b) dismuta en medio ácido

Ejercicio 91. La constante de ionización del ácido 2-tiofenocarboxílico (C_4H_3SCOOH) es $3,3 \times 10^{-4}$ a 298 K. Calcula el potencial estándar E° para la hemirreacción:



R: $E^\circ = -0,206V$

Ejercicio 92. Se construye una celda en la cual se colocan electrodos idénticos de cobre en dos soluciones. La solución A contiene Cu^{2+} 0,75 M. La solución B contiene Cu^{2+} a una concentración que sabemos es menor a la de la solución A. Si el potencial de la celda es de 0,045 V ($E^\circ Cu^{2+}/Cu = 0,34$ V), ¿cuál es la concentración de Cu^{2+} en la solución B?

R: $2,24 \times 10^{-2}$ M

Ejercicio 93. Para construir un electrodo de referencia de calomel, se pone en contacto una capa de mercurio con una pasta hecha con cloruro de mercurio (I), Hg_2Cl_2 (calomel), mercurio y cloruro de potasio. Sobre este preparado se vierte luego una solución acuosa de cloruro de potasio (las concentraciones habituales que pueden utilizarse son 0,1 mol/L, 1,0 mol/L o solución saturada). En la Tabla siguiente se informan los potenciales de reducción estándar de algunas hemirreacciones de interés:

i	Hemirreacción	E°_i / V
1	$Hg_2Cl_2(s) + 2e^- \longrightarrow 2Hg(l) + 2Cl^-$	0,2676
2	$Hg^{2+} + 2e^- \longrightarrow Hg$	0,8540
3	$Hg_2^{2+} + 2e^- \longrightarrow 2Hg$	0,7986

(a) Calcula el potencial del electrodo de calomel, construido utilizando una solución acuosa 0,1 mol/L de KCl.

(b) Calcula el producto de solubilidad del calomel a 25 °C.

(c) Calcula E° para la hemirreacción: $2Hg^{2+} + 2e^- \longrightarrow Hg_2^{2+}$

(d) Calcula la constante de equilibrio para la reacción: $Hg_2^{2+} \longrightarrow Hg^{2+} + Hg$

Ejercicio 94. En un volumen de 1,00 L de agua, se disolvieron 0,0335 mol de CO_2 a 25,0 °C y a una presión de CO_2 de 1,00 bar.

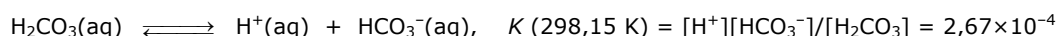
(a) Calcula la constante de Henry del CO_2 en agua a 25,0 °C.

(b) Calcula la concentración (mol/L) del CO_2 disuelto en agua de lluvia, si la fracción en volumen de CO_2 en la atmósfera hoy en día es 0,038 % cuando la presión atmosférica tiene un valor de 1,00 bar.

Una parte del CO_2 disuelto reacciona con agua para dar ácido carbónico. La constante de equilibrio para esta reacción es $K = 1,67 \times 10^{-3}$, en la cual la concentración de agua ya está incluida en el valor de K .

(c) Calcula la concentración del ácido carbónico disuelto en agua de lluvia. Puedes considerar que la concentración de CO_2 permanece constante.

A su vez, el ácido carbónico formado se ioniza parcialmente según:

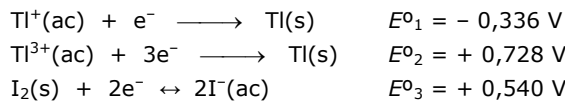


(d) Calcula el pH del agua de lluvia. Puedes considerar que la concentración de H_2CO_3 permanece constante y despreciar la autoprotólisis del agua.

En 1960 la fracción volumétrica de CO_2 en nuestra atmósfera era de sólo 0,032 %.

(e) Calcula el pH del agua de lluvia de aquella época. Puedes considerar que la concentración de H_2CO_3 de aquel entonces permanecía constante y despreciar la autoprotólisis del agua.

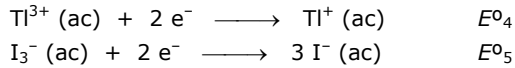
Ejercicio 95. El talio existe en dos diferentes estados de oxidación: Tl^+ y Tl^{3+} . En solución acuosa, los iones yoduro se combinan con el yodo para formar iones triioduro (I_3^-). Los potenciales redox estándar para algunas reacciones relevantes son:



La constante de equilibrio de la reacción $\text{I}_2(\text{s}) + \text{I}^-(\text{ac}) \rightleftharpoons \text{I}_3^-(\text{ac})$ es: $K_1 = 0,459$.

Usa $T = 25^\circ\text{C}$ para este problema.

(a) Calcula el potencial rédox para las siguientes reacciones:



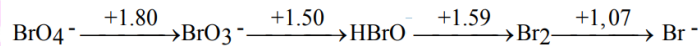
(b) Escribe las fórmulas empíricas de todos los compuestos neutros teóricamente posibles que contienen un ion talio y cualquier número de iones yoduro y/o triioduro como aniones.

(c) Una de las fórmulas empíricas puede corresponder a dos compuestos diferentes. ¿Cuál es?

Si la solución de la especie más estable de fórmula TlI_3 se trata con un reactivo fuertemente básico, se observa la precipitación de una sustancia negra. Cuando se elimina el contenido de agua del precipitado, el material remanente contiene 89,5% de talio (en masa).

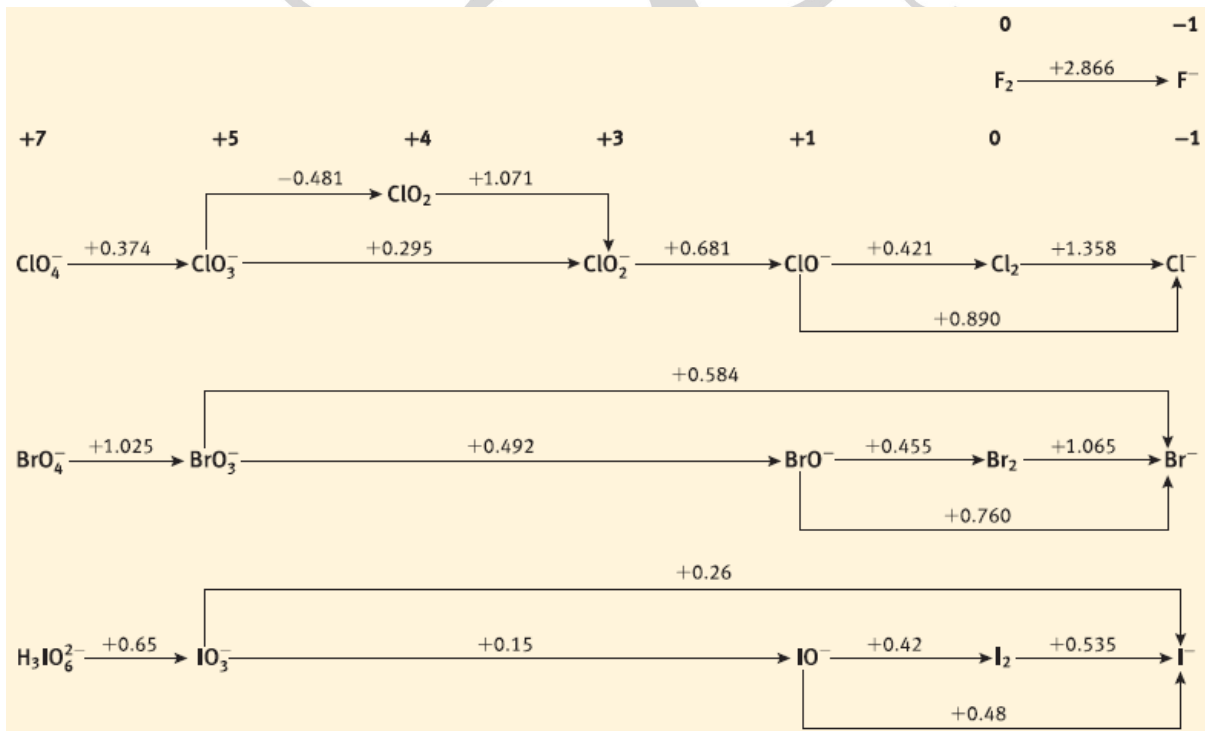
(d) ¿Cuál es la fórmula empírica de este compuesto? Muestra tus cálculos. Escribe una ecuación balanceada para su formación.

Ejercicio 96. Se presenta a continuación el diagrama de Latimer para el Br a $\text{pH}=0$:



- (a) Identifica las especies inestables frente a la dismutación a $\text{pH}=0$.
- (b) Calcula el $E^\circ(\text{HBrO}/\text{Br}^-)$.
- (c) Calcula el potencial de la cupla $\text{BrO}_3^-/\text{HBrO}$ a $\text{pH}=2$ y $\text{pH}=4$ (supón que $\text{p}K_a(\text{HBrO}) > 7$) (supón que las concentración de todas las especies de bromo en solución es 1 M).
- (d) Representa los valores de $E(\text{BrO}_3^-/\text{HBrO})$ en función del pH , y en base al gráfico, indica cómo cambia el poder oxidante del BrO_3^- con el pH del medio.

Ejercicio 97. Se presentan a continuación los diagramas de Latimer de los halógenos en medio básico:



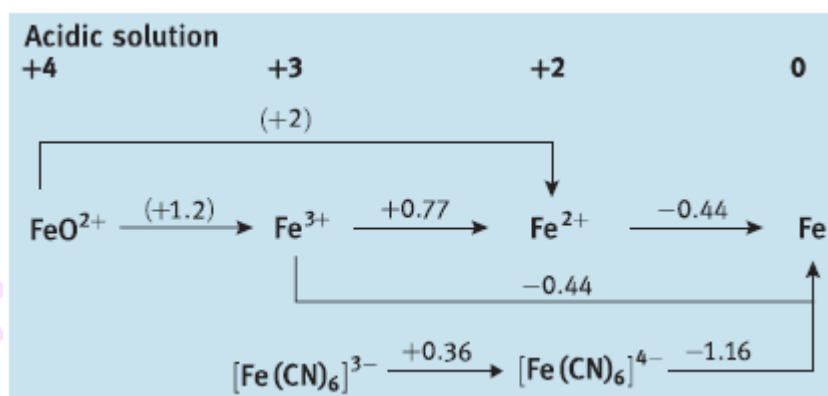
A partir del mismo indica:

- (a) Los productos de dismutación de Cl_2 en medio básico.
 (b) El potencial de reducción de la cupla $\text{ClO}_4^-/\text{ClO}_3^-$ en medio ácido ($\text{pH}=0$). Ten en cuenta que tanto HClO_4 como HClO_3 son ácidos fuertes.
 (c) ¿Qué sucede si se burbujea Cl_2 en una solución de Br^- a pH neutro? (supón que a dicho pH los bihalógenos no dismutan).

Ejercicio 98. El pH de una solución acuosa que contiene 3% en masa de ácido fórmico ($\delta = 1,0049 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) es igual a 1,97. ¿Cuántas veces será necesario diluir la solución para aumentar 10 veces el grado de disociación (α) del ácido?

$$\text{Datos: } \alpha = \frac{[\text{A}^-]_{\text{eq}}}{[\text{A}^-]_{\text{eq}} + [\text{HA}]_{\text{eq}}} = \frac{[\text{A}^-]_{\text{eq}}}{C_{\text{TOTAL}}}$$

Ejercicio 99. Se presenta a continuación un diagrama de Latimer en medio ácido para especies de Hierro:



A partir del mismo responde (asume condiciones estándar en todos los casos):

- (a) ¿Sucede algo si sumerges un clavo de Fe en una solución de Fe^{3+} ?
 (b) Calcula la constante de equilibrio de formación del complejo $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$
 (c) ¿Es más fácil reducir Fe^{3+} a Fe^{2+} en presencia o ausencia de CN^- ?

Ejercicio 100.

- (a) Se dispone de una solución 0,1 M AlCl_3 . Calcula a qué pH empezará a precipitar $\text{Al}(\text{OH})_3$ sabiendo que su K_{ps} es $3,5 \times 10^{-34}$.
 (b) Se desea preparar una solución donde la concentración de Fe^{2+} sea $1,25 \times 10^{-3}$ M. Determina el pH máximo que podrá tener dicha solución ($K_{\text{ps}}\text{Fe}(\text{OH})_2 = 8 \times 10^{-16}$).