

## Ejercicios de Entrenamiento

### Nivel 2 - Serie 4

**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.

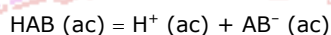
**R.:** ambos son electrolitos, sus soluciones son alcalinas y son bases fuertes.

**Ejercicio 2.** La disociación del dióxido de nitrógeno, NO<sub>2</sub>, en óxido nítrico, NO, y oxígeno, O<sub>2</sub>, tiene lugar en un recipiente cerrado a 327 °C. Las concentraciones en mol L<sup>-1</sup> de los tres gases en el equilibrio son [NO<sub>2</sub>]=0,0146; [NO]=0,00382 y [O<sub>2</sub>]=0,00191. Halla K<sub>c</sub> y K<sub>p</sub> para la disociación del NO<sub>2</sub> a 327 °C.

**R.:** K<sub>c</sub> = 1,308×10<sup>-4</sup> M y K<sub>p</sub> = 6,44×10<sup>-3</sup> atm.

**Ejercicio 3.** Indica para cada sustancia si sus disoluciones acuosas son ácidas, neutras o alcalinas. Escribe las ecuaciones de las reacciones correspondientes. a) KC<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>; b) NaHCO<sub>3</sub>; c) CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>Br; d) KNO<sub>2</sub>; e) Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>; f) NH<sub>4</sub>CN. Nota: utiliza como dato los valores de pK<sub>a</sub> 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<sup>-2</sup> moles de sulfato de cadmio por litro de solución, si el pH de la misma es 6,2? Datos: pK<sub>s</sub> (CdSO<sub>4</sub>) = 1,59; pK<sub>s</sub> (Cd(OH)<sub>2</sub>) = 13,8.

**R.:** En las condiciones dadas, el CdSO<sub>4</sub> se disuelve completamente y no precipita el Cd(OH)<sub>2</sub>, por lo que excluyendo las concentraciones de otras especies en solución y desestimando los equilibrios de acidez del ion SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, [H<sup>+</sup>]=6,31×10<sup>-7</sup> mol/L; [OH<sup>-</sup>]=1,585×10<sup>-8</sup> mol/L ; [Cd<sup>2+</sup>]=[SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>]= 3,00×10<sup>-2</sup> 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:

- oxidación de bromuro a bromo por acción de Fe(III);
- dismutación de Tl(I) a Tl(0) y Tl(III);
- 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 PbO<sub>2</sub>, sumergidos en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4,1 mol/L.

- 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.
- Si dicho acumulador suministra durante su descarga 10 A h, calcula la cantidad de PbO<sub>2</sub> transformado a Pb<sup>2+</sup> luego de una hora de descarga.

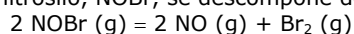
**R.:** b) 44,6 g

**Ejercicio 8.** La constante de ionización del ácido 2-tiofenocarboxílico (C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>SCOOH) es K<sub>a</sub> = 3,30×10<sup>-4</sup> 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<sub>2</sub>.

- Calcula K<sub>c</sub>
- Calcula K<sub>p</sub>
- ¿cuál es la presión total que ejerce la mezcla de gases?

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



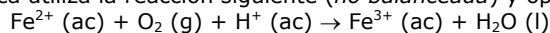
**Ejercicio 10.** Una muestra de 0,831 g de  $\text{SO}_3$  se coloca en un recipiente de 1,00 L y se calienta a 1100 K. El  $\text{SO}_3$  se descompone según:



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.:**  $K_p = 4,3$ ;  $K_c = 0,047$

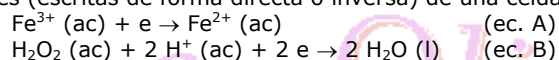
**Ejercicio 11.** Una celda voltaica utiliza la reacción siguiente (*no balanceada*) y opera a 298 K:



(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  $[\text{Fe}^{2+}] = 2,00 \text{ M}$ ;  $[\text{Fe}^{3+}] = 0,00100 \text{ M}$ ,  $p(\text{O}_2) = 0,500 \text{ atm}$  y el pH de la solución en el compartimiento catódico es 3,00?

**R.:** (a)  $E = 0,46 \text{ V}$ ; (b)  $E = 0,47 \text{ V}$

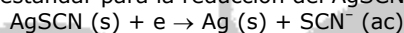
**Ejercicio 12.** Las hemirreacciones (escritas de forma directa o inversa) de una celda voltaica son las siguientes:



(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  $\text{AgSCN}$  (s) es 0,0895 V:



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

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

**Ejercicio 14.** El superóxido de potasio,  $\text{KO}_2$ , 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  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  y  $\text{KOH}$ . Este último sirve para eliminar el  $\text{CO}_2$  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  $\text{Hg}^+$  o como  $\text{Hg}_2^{2+}$ . 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  $\text{Hg}_2^{2+} (\text{ac})$ .

**Ejercicio 16.** (a) Calcula la solubilidad (expresada en  $\text{g L}^{-1}$ ) del  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  sabiendo que su  $K_s = 2,2 \times 10^{-20}$ .

(b) El  $K_s$  del  $\text{PbBr}_2$  es  $8,90 \times 10^{-6}$ . Calcula su solubilidad molar en (i) agua pura; (ii) en una solución de  $\text{KBr}$  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 pH = 8,00; (ii) un 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:

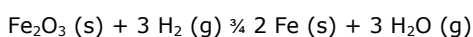


vale 0,450.

Si se colocan 0,600 moles de  $\text{POCl}_3$  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  $1000 \text{ K}$ .

(a) ¿Qué porcentaje del  $\text{H}_2$  queda sin reaccionar después de que la reacción haya alcanzado el equilibrio a  $1000 \text{ K}$ ?

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

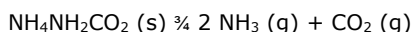
**R.:** (a) 33,2 %.

**Ejercicio 19.** (a) Considera la reacción:  $\text{CaCO}_3 (\text{s}) \rightleftharpoons \text{CaO} (\text{s}) + \text{CO}_2 (\text{g})$ . Indica si en el equilibrio la masa de  $\text{CaCO}_3$  aumentará, disminuirá o permanecerá igual si (a) se adiciona  $\text{CO}_2$  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:

$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2 (\text{s}, \text{rosa}) \rightleftharpoons [\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_2 (\text{s}, \text{azul}) + 2 \text{H}_2\text{O} (\text{g})$ . ¿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  $0,300 \text{ atm}$  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  $0,0010 \text{ mol/L}$  en  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaBr}$  y  $\text{NaI}$ , cada una. Calcula la  $[\text{Ag}^+]$  requerida para iniciar la precipitación de cada uno de los haluros de plata.

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

(b) Calcula el porcentaje de  $\text{AgI}$  precipitado antes de que precipite el  $\text{AgBr}$ .

(c) Calcula los porcentajes de  $\text{AgI}$  y  $\text{AgBr}$  precipitados antes de que precipite el  $\text{AgCl}$ .

**R.:** (a)  $[\text{Ag}^+] > 1,5 \times 10^{-16} \text{ mol/L}$  para que precipite yoduro;  $[\text{Ag}^+] > 3,3 \times 10^{-10} \text{ mol/L}$  para que precipite bromuro;  $[\text{Ag}^+] > 1,8 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$  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)  $\text{Mn} (\text{s}) + 2 \text{H}^+ (\text{ac}) \rightarrow \text{H}_2 (\text{g}) + \text{Mn}^{2+} (\text{ac})$

(b)  $2 \text{Al}^{3+} (\text{ac}) + 3 \text{H}_2 (\text{g}) \rightarrow 2 \text{Al} (\text{s}) + 6 \text{H}^+ (\text{ac})$

(c)  $\text{H}_2 (\text{g}) \rightarrow \text{H}^+ (\text{ac}) + \text{H}^- (\text{ac})$

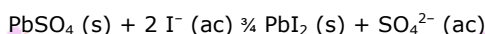
(d)  $\text{Cl}_2 (\text{g}) + 2 \text{Br}^- (\text{ac}) \rightarrow \text{Br}_2 (\text{l}) + 2 \text{Cl}^- (\text{ac})$

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

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

**R.:**  $E^\circ(\text{Yb}^{3+}/\text{Yb}^{2+}) = -1,207 \text{ V}$

**Ejercicio 24.** Calcula la constante de equilibrio de la reacción



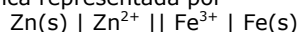
sabiendo que

$\text{PbSO}_4 (\text{s}) + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Pb} (\text{s}) + \text{SO}_4^{2-} \quad E^\circ = -0,356 \text{ V}$

$\text{PbI}_2 (\text{s}) + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Pb} (\text{s}) + 2 \text{I}^- \quad E^\circ = -0,365 \text{ V}$

**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  $298,15 \text{ K}$  para las cuplas  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}$  y  $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$  valen  $-0,036 \text{ V}$  y  $-0,763 \text{ V}$ , respectivamente. Determina la f.e.m. estándar para la reacción.

(c) Determina la f.e.m. de la celda cuando la concentración de  $\text{Fe}^{3+}$  es de  $10,0 \text{ mol L}^{-1}$  y la de  $\text{Zn}^{2+}$  es de  $1,00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ .

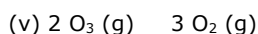
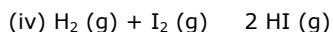
(d) Si con esta celda se quieren obtener  $150 \text{ mA}$  durante un tiempo de  $15,0 \text{ min}$ , ¿cuál deberá ser la masa mínima del electrodo de  $\text{Zn}$ ?

**R.:** (b)  $0,727 \text{ V}$ ; (c)  $0,836 \text{ V}$ ; (d)  $0,0457 \text{ g}$

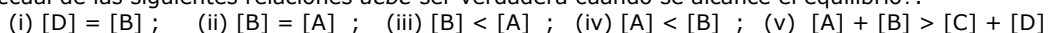
**Ejercicio 26.** (a) ¿Cuál de las siguientes reacciones en equilibrio *no* se afecta (es decir, la posición del equilibrio *no* se desplaza) por un cambio de presión, consecuencia de un cambio de volumen a  $T$  constante? Y las que sí se afectan, ¿en qué dirección lo hacen?

(i)  $2 \text{NaCl} (\text{s}) \rightleftharpoons 2 \text{Na} (\text{s}) + \text{Cl}_2 (\text{g})$

(ii)  $2 \text{NO}_2 (\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4 (\text{g})$



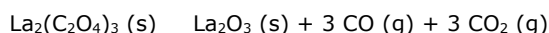
(b) Considera la reacción:  $2 \text{A}(\text{g}) + \text{B}(\text{g}) \rightleftharpoons 3 \text{C}(\text{g}) + \text{D}(\text{g})$ . Si se añaden en un matraz vacío cantidades iguales de A y de B, ¿cuál de las siguientes relaciones *debe* ser verdadera cuando se alcance el equilibrio?:



**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  $\text{NH}_3$  y 1,00 mol de  $\text{H}_2\text{S}$ , ¿qué cantidad de  $\text{NH}_4\text{HS}$  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  $\text{N}_2\text{O}_4$  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  $\text{N}_2\text{O}_4$  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  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{La}^{3+}$ . 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.

(a) ¿Cuál es el valor de  $E^0$  para esta celda y cuál electrodo es el positivo?

(b) ¿Cuál es la f.e.m. de la celda en las condiciones dadas?

(c) ¿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 mol/L. La solución B contiene  $\text{Cu}^{2+}$  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  $\text{Cu}^{2+}$  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 útiles: potenciales de reducción estándar de electrodo a 298,15 K**

$$E^0(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) = -0,23 \text{ V}$$

$$E^0(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}) = -0,40 \text{ V}$$

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

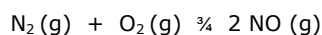
$$E^0(\text{Ag}^{2+}/\text{Ag}^+) = +1,98 \text{ V}$$

$$E^0(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = +0,80 \text{ V}$$

$$E^0(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SO}_4^{2-}) = +2,05 \text{ V}$$

---

**Ejercicio 34.** Para la reacción :



la constante de equilibrio expresada en concentraciones  $K_c$  es  $1 \times 10^{-30}$  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:

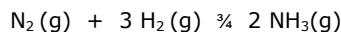
a) disminución de la temperatura.



- b) aumento de la presión parcial de O<sub>2</sub>.
- 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:

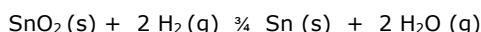


Cuando 1,97 moles de H<sub>2</sub> y 1,36 moles de N<sub>2</sub> se introducen en un recipiente previamente evacuado de 1,00 L a 500 °C, la concentración en el equilibrio de NH<sub>3</sub> es 0,412 mol/L. Calcula:

- a) Las concentraciones en el equilibrio de N<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>.
- b) K<sub>c</sub> a 500 °C.

**R:** a) [N<sub>2</sub>] = 1,15 mol/L; [H<sub>2</sub>] = 1,35 mol/L; b) K<sub>c</sub> = 6,00 × 10<sup>-2</sup>.

**Ejercicio 36.** Para la siguiente reacción:

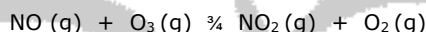


la constante de equilibrio expresada en presiones K<sub>p</sub> a 27°C es 1,0 × 10<sup>-11</sup>.

- a) Si en un recipiente previamente evacuado se introducen suficiente SnO<sub>2</sub> 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<sub>c</sub>.

**R:** a) p(H<sub>2</sub>) = 1 atm; p(H<sub>2</sub>O) = 3 × 10<sup>-6</sup> atm; b) K<sub>c</sub> = K<sub>p</sub> = 1 × 10<sup>-11</sup>.

**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:

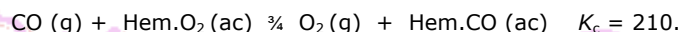


La reacción es exotérmica. Predice el efecto de cada uno de los siguientes cambios sobre la concentración de O<sub>3</sub> estratosférico:

- a) Mayor cantidad de vuelos de jets supersónicos.
- b) Descomposición del NO<sub>2</sub> 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:

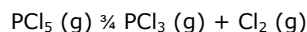


Calcula:

- a) La concentración de CO cuando la concentración de Hem.CO es el 2,0% de la concentración de Hem.O<sub>2</sub>. Sugerencia: utiliza [O<sub>2</sub>] = 8,2 × 10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup> (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.O<sub>2</sub>. *(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) [CO] = 7,8 × 10<sup>-7</sup> mol/L; b) [CO] = 2,0 × 10<sup>-6</sup> mol/L.

**Ejercicio 39.** Dada la ecuación



calcula:

- a) Δ<sub>r</sub>H<sup>0</sup><sub>m</sub> y Δ<sub>r</sub>G<sup>0</sup><sub>m</sub> a 298,15 K.
- b) K<sub>p</sub> a 298,15 K.
- c) el grado de disociación a 600 K del PCl<sub>5</sub> (g) a una presión total de 1 bar y a una presión total de 5 bar, sabiendo que K<sub>p</sub> a 600 K vale 27,73.

Datos (a 298,15 K): Δ<sub>r</sub>H<sup>0</sup><sub>m</sub> (PCl<sub>5</sub>, g) = -398,94 kJ mol<sup>-1</sup>; Δ<sub>r</sub>H<sup>0</sup><sub>m</sub> (PCl<sub>3</sub>, g) = -306,35 kJ mol<sup>-1</sup>; Δ<sub>r</sub>G<sup>0</sup><sub>m</sub> (PCl<sub>5</sub>, g) = -324,64 kJ mol<sup>-1</sup>; Δ<sub>r</sub>G<sup>0</sup><sub>m</sub> (PCl<sub>3</sub>, g) = -286,27 kJ mol<sup>-1</sup>.

**R:** a) Δ<sub>r</sub>H<sup>0</sup><sub>m</sub> = 92,59 kJ mol<sup>-1</sup>; Δ<sub>r</sub>G<sup>0</sup><sub>m</sub> = 38,37 kJ mol<sup>-1</sup>; b) 1,875 × 10<sup>-7</sup> bar; c) α (1 bar) = 0,982 y α (5 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?

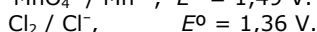
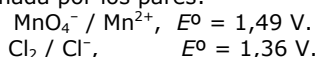
- (A) Se forma potasio metálico.
- (B) Aparece un color amarillo en el ánodo.
- (C) Aparece un color rosado en el cátodo.
- (D) Se desprende un gas en el cátodo.

**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  $\text{Pb}^{2+}$  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  $\text{Cl}_2$  (g) = 1 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  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$  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.

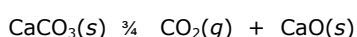
**Ejercicio 44.** A una dada temperatura, el valor de la constante de equilibrio expresada en concentraciones para la reacción  $\text{NH}_3(\text{g}) + \text{H}_2\text{S}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{NH}_4\text{HS}(\text{s})$  es 400,0. Si en un recipiente de 10,0 L a dicha temperatura se introducen 1,00 mol de  $\text{NH}_3$  y 1,00 mol de  $\text{H}_2\text{S}$ , ¿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  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2$  y  $\text{NH}_3$  gaseosos en un recipiente de 3,00 L contiene 0,150 mol de  $\text{N}_2$ , 0,600 mol de  $\text{H}_2$  y 0,300 mol de  $\text{NH}_3$ . Suponiendo que la temperatura y el volumen permanecen constantes, ¿qué cantidad de  $\text{N}_2$  deben introducirse en el recipiente para duplicar la concentración de  $\text{NH}_3$  en el equilibrio?

**R:** 38,4 mol de  $\text{N}_2$ .

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

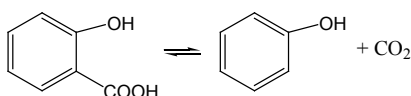


Se introduce una muestra de 1,00 g de carbonato de calcio en cada uno de tres recipientes cuyos volúmenes respectivos son 1,00 L, 2,00 L y 4,00 L y se calientan a 800 °C. ¿Cuál de las siguientes afirmaciones es verdadera?:

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

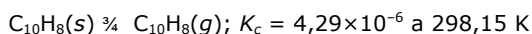
**R.:** C.

**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.

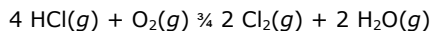
**Ejercicio 48.** El naftaleno sólido ( $\text{C}_{10}\text{H}_8$ ) sublima en condiciones ambientales de temperatura y presión, por lo que sus vapores pueden usarse para fumigar espacios cerrados. Sabiendo que:



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,



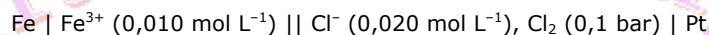
utilizando los datos siguientes:

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

**R.:**  $2 \times 10^{13}$ .

(En lo que sigue, utiliza una tabla de potenciales estándar de electrodo cuando lo consideres necesario).

**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.

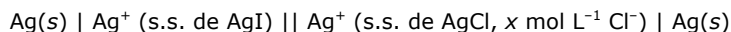
- (1) A medida que la celda se descarga,
  - (a) los electrones fluyen del electrodo de Pt al electrodo de Fe
  - (b) se forma hidrógeno y se mezcla con el cloro
  - (c) el platino se oxida
  - (d) el hierro(III) se reduce a hierro metálico
  - (e) no ocurre ninguno de los eventos anteriores
- (2) ¿Cuál es el valor de la fem estándar de esta celda?
- (3) ¿Cuál es el valor de  $E^\circ$  de la hemirreacción  $\text{Fe}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}$ ?
- (4) ¿Cuál es el valor de la constante de equilibrio de la reacción de descarga de la celda?

**R.:** (1) (e); (2) 1,40 V; (3) -0,04 V; (4)  $\sim 10^{142}$ .

**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  $E = 0,0860 \text{ V}$  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  $1,00 \times 10^{-3} \text{ mol}$  de  $\text{PCl}_5$  y se establece el equilibrio a 284 °C:

$$\text{PCl}_5(\text{g}) \rightleftharpoons \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$$

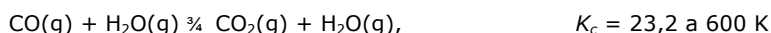
Se encuentra que la cantidad de  $\text{Cl}_2(\text{g})$  en el equilibrio es  $9,65 \times 10^{-4} \text{ mol}$ . ¿Cuál es el valor de  $K_c$  para la reacción de disociación a 284 °C?

**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.

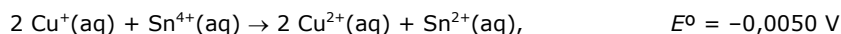
**Ejercicio 56.** Para la disociación de  $\text{I}_2(\text{g})$  a aproximadamente 1200 °C,



¿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  $\text{I}_2(\text{g})$ ?

(En lo que sigue, utiliza una tabla de potenciales estándar de electrodo cuando lo consideres necesario).

**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

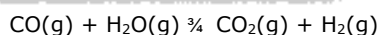


- (a) ¿Cuál será el valor inicial de la fem?  
(b) Si se permite que la celda opere espontáneamente, ¿la fem aumentará, disminuirá o permanecerá constante con el tiempo? Fundamenta tu respuesta.  
(c) ¿Cuál será el valor de la fem cuando  $[\text{Pb}^{2+}]$  haya disminuido hasta 0,500 mol/L?  
(d) ¿Cuál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

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

**Ejercicio 59.** Según sus potenciales de reducción estándar, tanto el sodio como el aluminio deberían desplazar al zinc de las soluciones acuosas de  $\text{Zn}^{2+}$ . Sin embargo, lo que se observa es que el aluminio desplaza al  $\text{Zn}^{2+}$ , 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  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  y una cierta cantidad de  $\text{CO}(\text{g})$ , estableciéndose el equilibrio siguiente:



$K_c (2000 \text{ K}) = 0,230$ .

Calcula la masa de  $\text{CO}(\text{g})$  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  $\text{NO}(\text{g})$ . A 250 K el sistema alcanza el equilibrio representado por:



siendo  $K_c = 6,25 (250 \text{ K})$ .

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

R: (a)  $[\text{NO}] = 0,17 \text{ mol/L}$ ;  $[\text{N}_2] = [\text{O}_2] = 1,03 \text{ mol/L}$ . (b) 128 atm.

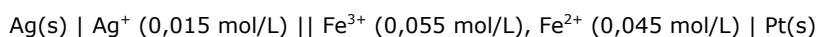
**Ejercicio 62.** ¿Está en equilibrio a 25 °C una mezcla de 0,0205 mol de  $\text{NO}_2(\text{g})$  y 0,750 mol de  $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$  contenida en un matraz de 5,25 L? En caso negativo, ¿en qué sentido procederá la reacción hasta alcanzarlo y cuáles serán las concentraciones de los gases en el equilibrio?

$\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NO}_2(\text{g})$ ,  $K_c = 4,61 \times 10^{-3}$  a 25 °C.

R: No, hacia productos.  $[\text{NO}_2] = 0,026 \text{ mol/L}$ ;  $[\text{N}_2\text{O}_4] = 0,132 \text{ mol/L}$ .

(En lo que sigue, utiliza una tabla de potenciales estándar de electrodo cuando lo consideres necesario).

**Ejercicio 63.** Para la celda galvánica







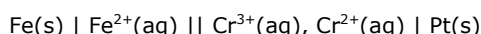
- (a) ¿Cuál será el valor de  $E_{\text{celda}}$  inicialmente?  
(b) Según funciona la celda, ¿ $E_{\text{celda}}$  aumentará, disminuirá o permanecerá constante con el tiempo? Razona tu respuesta.  
(c) ¿Cuál será el valor de  $E_{\text{celda}}$  cuando  $[\text{Ag}^+]$  haya aumentado hasta 0,020 mol/L?  
(d) ¿Cuál será el valor de  $[\text{Ag}^+]$  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)  $[\text{Ag}^+] = 0,0554$  mol/L,  $[\text{Fe}^{2+}] = 0,0854$  mol/L,  $[\text{Fe}^{3+}] = 0,0146$  mol/L.

**Ejercicio 64.** Escribe una ecuación para representar la oxidación del cloruro acuoso a  $\text{Cl}_2(\text{g})$  mediante  $\text{PbO}_2(\text{s})$  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)  $[\text{H}^+] = 6,0$  mol/L, (b)  $[\text{H}^+] = 1,2$  mol/L, (c)  $\text{pH} = 4,25$ ? 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,

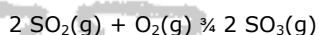


determina:

- (a) la ecuación para la reacción de la celda; (b)  $E^{\circ}_{\text{celda}}$ ; (c)  $\Delta G^{\circ}$ ; (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 dm<sup>3</sup> una mezcla de los gases  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_3$  y  $\text{O}_2$  en equilibrio a una temperatura en la que  $K_c = 35,5$  para la reacción:



- (a) Si las cantidades de  $\text{SO}_2$  y  $\text{SO}_3$  en el matraz fueran iguales, ¿cuánto  $\text{O}_2$  habría?  
(b) Si la cantidad de  $\text{SO}_3$  en el matraz fuera el doble de la de  $\text{SO}_2$ , ¿cuánto  $\text{O}_2$  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  $2 \text{CH}_4(\text{g}) \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2(\text{g})$  a 2000 K,  $K_c = 0,154$ . Si en un volumen de 1,00 dm<sup>3</sup> de una mezcla en equilibrio a 2000 K hay 0,100 moles de  $\text{CH}_4(\text{g})$  y 0,100 moles de  $\text{H}_2(\text{g})$ ,

- (a) ¿Cuál es la fracción molar de  $\text{C}_2\text{H}_2(\text{g})$ ?  
(b) Si la mezcla en equilibrio a 2000 K se traslada del recipiente de 1,00 dm<sup>3</sup> a otro de 2,00 dm<sup>3</sup>, ¿aumentará, disminuirá o permanecerá constante la cantidad de  $\text{C}_2\text{H}_2(\text{g})$ ?  
(c) Si a la mezcla en equilibrio original (en el volumen fijo de 1,00 dm<sup>3</sup> a 2000 K) se agregan 0,10 moles de  $\text{CH}_4(\text{g})$ , determinar si la cantidad de  $\text{C}_2\text{H}_2(\text{g})$  aumentará, disminuirá o permanecerá constante.

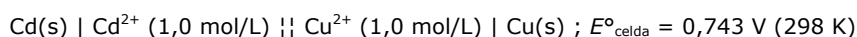
**R.:** (a) 0,987; (b) aumentará; (c) aumentará.

**Ejercicio 68.** A 21,5 °C y una presión total de 0,0787 atm el 48,3 % de una cierta cantidad inicial de  $\text{N}_2\text{O}_4$  está disociado en moléculas de  $\text{NO}_2$ .

- (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  $\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}$ . Se mide la diferencia de potencial eléctrico de la celda siguiente:



¿Cuál es el potencial de reducción estándar del electrodo  $\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}$  a 298K?

**R.:** -0,404 V

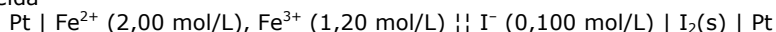
**Ejercicio 70.** En medio ácido el  $\text{O}_2(\text{g})$  oxida al  $\text{Cr}^{2+}(\text{aq})$  a  $\text{Cr}^{3+}(\text{aq})$ . El  $\text{O}_2(\text{g})$  se reduce a  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ . El valor de  $E^{\circ}_{\text{celda}}$  para la reacción resulta ser 1,653 V a 25 °C.

¿Cuál es el potencial estándar del electrodo del par  $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}$  a dicha temperatura?



R.: -0,424 V.

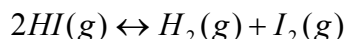
**Ejercicio 71.** Para la celda



- (a) Escribir la reacción neta.  
 (b) Calcular  $E_{\text{celda}}$  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)  $2 \text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + \text{I}_2(\text{s}) \rightarrow 2 \text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + 2 \text{I}^{-}(\text{aq})$ ; (b) -0,164 V; (c) la izquierda; (d) la izquierda.

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



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

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

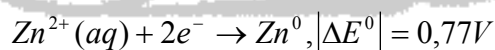
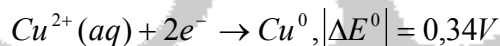
	HI(g)	I <sub>2</sub> (g)	H <sub>2</sub> (g)
$\Delta H^{\circ}_f$ (kJ/mol)	34,8	75,4	8,7
$\Delta S^{\circ}_f$ (J/K.mol)	226,7	286,4	150,8

R: i)  $p = 0,498 \text{ bar}$ ;  $x_{\text{I}_2} = x_{\text{H}_2} = 0,075$ ;  $x_{\text{HI}} = 0,85$ ; ii)  $p = 0,574 \text{ bar}$ ;  $x_{\text{I}_2} = x_{\text{H}_2} = 0,089$ ; iii)  $p = 1,24 \text{ bar}$ ; idem i- para fracciones molares.

**Ejercicio 73.** Se construyeron dos semipilas, consistentes en:

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

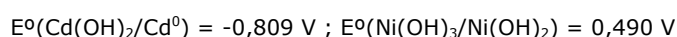


Se sabe también que cuando las semipilas se conectaron al electrodo normal de hidrógeno, en ambos casos el electrodo metálico era negativo.

- ¿Cuál será el electrodo negativo si las pilas se conectan entre sí? Determine  $\Delta E$  y  $\Delta G$ .
- Determine la fuerza electromotriz de la pila si ahora la concentración de  $\text{Cu}^{2+}$  es 10 veces mayor que la de  $\text{Zn}^{2+}$ .
- Sabiendo que el  $\text{Zn}^{2+}$  es un catión anfótero, que forma complejos en medio básico como por ejemplo  $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ , determine cómo afecta al potencial de la semipila B el agregado de NaOH.
- 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,  $\Delta E = 0,43\text{V}$ ,  $\Delta G = -82,97 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ; b) 0,4595 V c) aumenta  $\Delta E$ ; d) disminuye  $\Delta E$

**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 pH 13.

- Escriba 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 indique cuál es el cátodo y cuál es el ánodo y sus respectivos signos.
- 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?



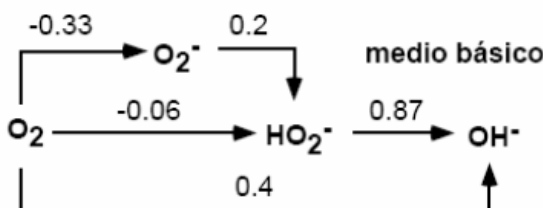
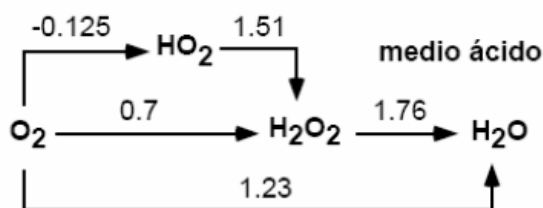
- c- ¿Cuál es el trabajo eléctrico máximo que puede extraerse de una celda de Ni-Cd? ¿En qué condiciones de funcionamiento pueden obtenerse este trabajo?
- d- Una batería de Ni-Cd contiene 0,1 mol de los reactivos correspondientes. Si esta batería se considera agotada cuando el 80% del reactivo limitante 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:

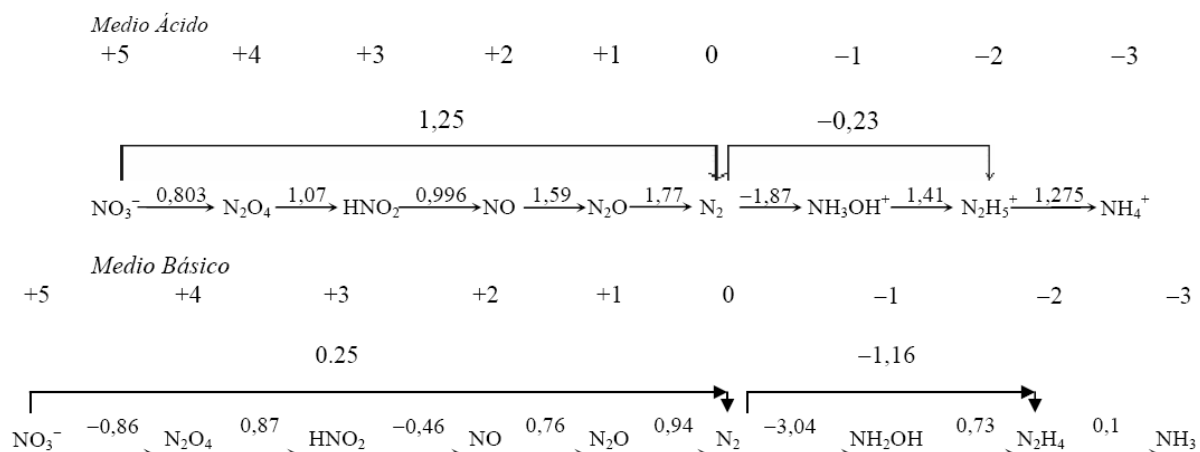
- a- Dibuje la estructura de Lewis del agua oxigenada y dibuje su estructura espacial.



- b- Haciendo uso del diagrama de Latimer, muestre 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, x. ej:  $\text{Cl}_2 + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{ClO}^- + \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$ )
- c- Empleando los datos del diagrama anterior, calcule la  $K_a$  del agua oxigenada.
- d- Basándose en sus propiedades moleculares, compare las propiedades ácido-base y redox del agua oxigenada con las del agua.

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

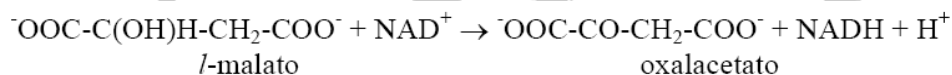
**Ejercicio 76.** Utilizando exclusivamente la información contenida en los siguientes diagramas de Latimer, calcule las constantes de basicidad ( $K_b$ ) del amoníaco ( $\text{NH}_3$ ), la hidracina ( $\text{N}_2\text{H}_4$ ) y la hidroxilamina ( $\text{NH}_2\text{OH}$ ).



### Ejercicio 77.

**Comentario Introductorio:** Muchas de las reacciones que ocurren en organismos vivos son reacciones redox. Los potenciales estándar de electrodo ( $E^\circ$ ) 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  $\text{H}^+$  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  $E^{\circ'}$  ("E cero prima") al potencial formal a pH 7.

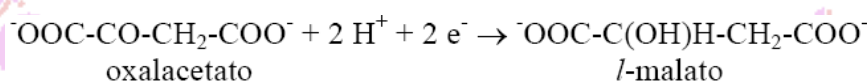
El llamado Ciclo de Krebs es la vía final común para la oxidación de las moléculas combustibles (azúcares, ácidos grasos, aminoácidos). Las reacciones del ciclo de Krebs se producen en el interior de la mitocondria de las células animales. Una de las reacciones del ciclo es la oxidación de l-malato a oxalacetato por  $\text{NAD}^+$  (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) Calcule  $E^{\circ'}$  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)  $2 \times 10^4$

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

(a) ¿Precipitará  $\text{CaF}_2$  a pH 7 si  $[\text{Ca}^{2+}] = 2 \times 10^{-2} \text{ M}$ ?

(b) Calcule el pH necesario para que bajo la misma concentración de calcio que el ítem a, se disuelva el  $\text{CaF}_2$ .

**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  $\text{CaF}_2$ .

**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  $11 \text{ cm}^3$  de hidrógeno ( $\text{H}_2$ ) medidos en CNPT.

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

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

**Ejercicio 80.** A  $21,5 \text{ }^\circ\text{C}$  y una presión total de  $0,0787 \text{ atm}$  el  $\text{N}_2\text{O}_4$  está disociado en un  $48,3\%$  en  $\text{NO}_2$ . Calcular  $K_p$  para la reacción:



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

**R:**  $K_p=0,0972$  ;  $p=2,16 \text{ bar}$

**Ejercicio 81.** Calcule  $\Delta G^\circ$  para la reacción en solución acuosa:



sabiendo que:



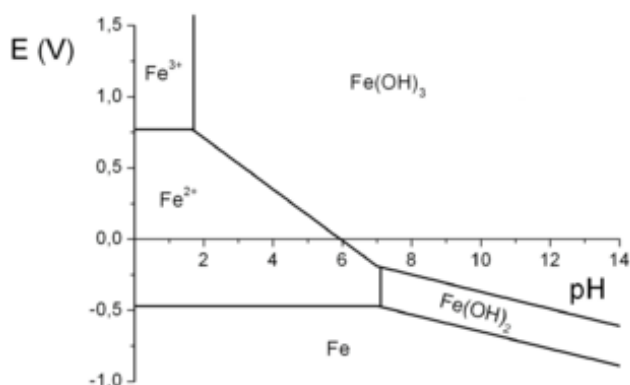
¿Es posible construir una celda galvánica en base a la reacción anterior a fin de medir  $\Delta E^\circ$  y así calcular el valor de  $\Delta G^\circ$  directamente?

**Ejercicio 82.**

- Calcula mediante la ecuación de Nernst el potencial del electrodo de  $\text{H}_2$  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  $1 \text{ M}$  (excepto  $\text{H}^+$  y  $\text{OH}^-$ ) y la presión de todos los gases es  $1 \text{ atm}$ .
- Haciendo uso del gráfico anterior, predice lo que ocurriría en caso de poner en contacto una solución de  $\text{HCl}$   $1 \text{ M}$  con  $\text{Cu}$ ,  $\text{Zn}$  y  $\text{Fe}$ .
- 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  $\text{Zn}$  con una solución neutra?

**Ejercicio 83.**

Considera el siguiente diagrama de  $E$  vs pH para especies de hierro (calculado para concentración de especies  $1 \text{ M}$  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  $\text{Fe}^{3+}$  de  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  es vertical?
- ¿Por qué la recta que separa  $\text{Fe}^{3+}$  de  $\text{Fe}^{2+}$  es horizontal?
- ¿Cuánto vale la pendiente de la recta que separa las especies  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  y  $\text{Fe}^{2+}$ ?
- Estima empleando el gráfico el  $E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})$
- 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  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{O}_2$ ?

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

**Ejercicio 85.** Una hemicelda A está formada por una tira de cadmio sumergida en una solución de  $\text{Cd}^{2+}$  1M, y una hemicelda B está formada por una tira de cinc sumergida en una solución de  $\text{Zn}^{2+}$  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,  $\text{Cd}^{2+}$ , Zn y  $\text{Zn}^{2+}$ , ¿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  $\text{Zn}^{2+}$  o si se coloca Zn metálico en una solución de  $\text{Cd}^{2+}$ ?
- Si a la hemicelda B se le agrega  $\text{OH}^-$ , ¿se hará más positivo, menos positivo o quedará inalterado el potencial de reducción? Supóngase que  $\text{Zn}^{2+}$  forma con  $\text{OH}^-$  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  $\text{H}^+$  y  $\text{OH}^-$  obviamente) 1M y en caso de trabajar con gases, 1 atm para todas las presiones parciales.

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