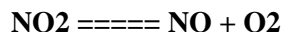


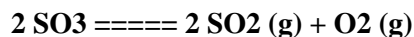
UNIDAD

PROBLEMAS DE EQUILIBRIOS

- La disociación del NO_2 en NO y oxígeno se realiza en un recipiente cerrado a 327°C . Las concentraciones de los 3 gases en el equilibrio son 0,0146, 0,00382 y 0,00191 mol/L respectivamente. Calcular las constantes K_c y K_p a esta temperatura. (R: $K_c = 0,01144$, $K_p = 0,0802$).



- Si se introduce 1 mol de SO_3 en un recipiente de 1 L, al alcanzarse el equilibrio se han formado 0,6 mol de SO_2 . Calcular el valor de la constante K_c correspondiente al proceso:



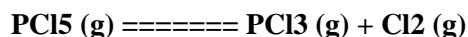
(R: 0,675)

- A 400°C y 10 atm el amoníaco está disociado en un 98 % en sus elementos. Calcular el K_p y K_c para este equilibrio.



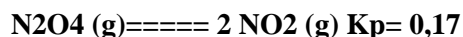
(R: $K_p = 9,928 \times 10^4$; $K_c = 32,6$)

- En un matraz de 1 L se introducen 0,1 mol de pentacloruro de fósforo y se calienta a 250°C . A esta T el grado de disociación del pentacloruro de fósforo en tricloruro de fósforo y cloro es de 0,48. Calcular:



(R: a. 0,052 mol de PCl_5 ; 0,048 mol PCl_3 y Cl_2 , b. $P = 6,35$ atm; c. $K_c = 0,044$)

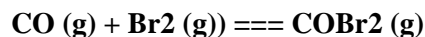
- A 27°C y 1 atm de presión la constante correspondiente al equilibrio de disociación del :



- Hallar el grado de disociación del N_2O_4 en estas condiciones.
- Idem a 27°C y 2 atm de presión.
- Idem, cuando a 27°C se introducen en un recipiente de 40 L, 69 g de N_2O_4 .

(R: a. =20 % b. 14,4 % c. 26,1 %)

- Que porcentaje de $\text{Br}_2 (\text{g})$ se convertirá en $\text{COBr}_2 (\text{g})$ si:
- Se calienta una mezcla equimolar de CO y Br_2 a 70°C y a una presión total de 10,0 atm.
- Se calienta una mezcla 9:1 de CO y Br_2 a 70°C a una presión total de 10 atm?. El valor de K_p es 0,025 atm⁻¹ para la reacción:



- Cual es el valor de K_c para esta reacción.

(R: a. 10,5 %, b. 18,3 % c. 0,704).

- En un recipiente vacío se introduce hidrogeno carbonato de sodio y se calienta a 120 ° C. Cuando se alcanza el equilibrio la presión es de 1720 mmHg (torr). Hallar Kc y Kp para el proceso :



(R: Kp = 1,28. Kc = $1,23 \times 10^{-3}$).

- El sulfuro ácido de amonio se descompone según la siguiente reacción:



Una muestra de 6,1589 g del sólido se coloca a 24 ° C en un recipiente de 4 L en el que se ha hecho vacío. Una vez establecido el equilibrio la presión total en el interior es 0,709 atm y queda algo de en el recipiente.

- Calcular Kp y Kc.
- Calcular el porcentaje del sólido que se ha descompuesto.

Considerar despreciable la presión de vapor del sólido a esa temperatura.

(R: a. Kp = 0,1257, Kc = $2,11 \times 10^{-4}$; b. 48 %)

- Se calientan exactamente 1 mol de H₂ y 1 mol de I₂ en una cámara evacuada de 30 L a 470 ° C. La constante de equilibrio es igual a 50. Calcular:
- cuantos moles de I₂ quedan sin reaccionar cuando se establece el equilibrio.
- La presión total en una cámara.
- Las presiones parciales de I₂ y HI en la mezcla de equilibrio.
- Si ahora se introduce un mol adicional de H₂ en este sistema de equilibrio. ¿Cuántos moles de yodo original quedan sin reaccionar?

(R: a. 0,22 mol; b. 4,06 atm; c. P_{I₂} = 0,45 atm, P_{HI} = 3,17; d. 0,065 mol)

- Para la reacción:

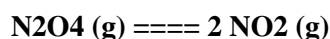


La constante de equilibrio, Kc, vale $2,24 \times 10^{-2}$ a 227 °C. En un recipiente de 10 L se introducen 4 mol de PCl₅ y se eleva la temperatura a 227 °C. Calcular:

- la concentración de las especies que intervienen en la reacción una vez establecido el equilibrio.
- los moles de PCl₅ que quedan sin reaccionar.
- La presión parcial de cada gas.
- Los moles de PCl₅ que quedan sin reaccionar si se añade al recipiente 10 mol de Cl₂.

(R: a. [PCl₃] = [Cl₂] = 0,084 M, [PCl₅] = 0,316 M; b. 3,16 mol; c. P[Cl₂] = P[PCl₃] = 3,44 atm, P[PCl₅] = 12,96 atm).

- Para el siguiente equilibrio de disociación



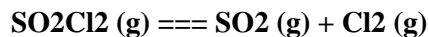
$K_p = 0,15$ a $T = 25^\circ\text{C}$.

Si se introduce una muestra de **N₂O₄** en una ampolla a 25°C y la presión total cuando se alcanza el equilibrio es $0,54\text{ atm}$, calcular:

- Porcentaje de disociación de **N₂O₄** en **NO₂**.
- Presión inicial de **N₂O₄** antes de que tuviese lugar la disociación.
- Presiones parciales de **N₂O₄** y **NO₂** en el equilibrio.
- Valor de K_c y G° a 25°C .

(R: a. $=0,25$ b. $=0,43$ c. $P_{\text{NO}_2} = 0,22\text{ atm}$, $P_{\text{N}_2\text{O}_4} = 0,32\text{ atm}$ d. $K_c = 6,1 \times 10^{-3}$, $G^\circ = 4698\text{ J mol}^{-1}$)

- El cloruro de sulfonilo se disocia según la reacción:

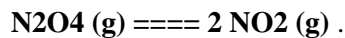


La constante de equilibrio, K_p , de esta reacción es $2,4$ a 375 K . En una bomba de 1 L se hace vacío y se introduce $23,7\text{ g}$ de **SO₂Cl₂** y se calienta a 375 K . A continuación se introducen 5 atm de **SO₂** (medido a 375 K).

- calcular la presión total y composición (% volumen) de la mezcla una vez alcanzado el equilibrio.
- Calcular K_c a esta temperatura.

(R: $P_{\text{total}} = 11,86\text{ atm}$; $K_c = 0,078$)

- A $T = 27^\circ\text{C}$ y 1 atm de un 20% del **N₂O₄** se disocia en **NO₂**:



Calcular:

- K_p y K_c .
- El porcentaje de disociación a 27°C y una presión total de $0,1\text{ atm}$.
- ¿Cual es el grado de disociación de una muestra de $75,44\text{ g}$ de **N₂O₄** confinada en un matraz de 20 L a 27°C ?

(R: $K_p = 0,126$, $K_c = 6,61 \times 10^{-3}$, $= 0,54$, $= 0,18$)

- Cuando se calientan, a 128°C , $29,9\text{ g}$ de cloruro de antimonio (V) gaseoso en un recipiente de 3 L , se establece un equilibrio con cloruro de antimonio (III) gaseoso y gas cloro. Calcular:
- Las concentraciones de las distintas especies en el equilibrio si la presión total es $1,54\text{ atm}$.
- Los valores de K_p y K_c .
- Si la mezcla anterior se comprime hasta un volumen de 1 L , calcular las concentraciones de las diferentes especies en las nuevas condiciones de equilibrio.

(R: a.)

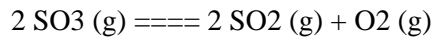
- Cuando se calienta pentacloruro de fósforo en un recipiente cerrado a 250°C se disocia el 80% en Cl_2 y PCl_3 a una presión total de 1 atm . Calcular:
- K_p
- El por ciento de PCl_5 que se habrá disociado a 2 atm de presión total y 25°C .
- El número de moles de PCl_5 que se forman cuando se mezclan $27,46\text{ g}$ de PCl_3 y $7,09\text{ g}$ de Cl_2 en un

recipiente de 10 L a 250°C.

(R: (a) 1.78, (b) 68%, (c) 0.029 mol)

16.– Una muestra de 0.831 g de SO₃ se introduce en un recipiente de 1 L y se calienta a 1.100.

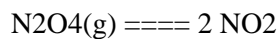
K. El SO₃ se descomponen dando lugar al siguiente equilibrio:



Si la presión total que se alcanza en el recipiente es de 1.3 atm, calcular los valores de K_p y K_c para este equilibrio a la temperatura indicada.

(R: K_p = 4.4°, K_c = 0.048)

17.– Se introduce una muestra de N₂O₄ en una ampolla vacía a 25° y se provoca su disociación según la reacción:



La presión total cuando se alcanza el equilibrio es 0.54 atm. Si sabe que la constante del equilibrio de disociación a la temperatura de trabajo es K_p = 0.15 (trabajando en atm) ¿qué fracción de la N₂O₄ se ha disociado a NO₂? ¿Cuál era la presión inicial de N₂O₄?

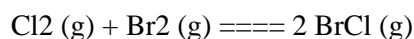
(R: 25%; 0,43)

18.– En un recipiente de 10 L a 270 °C y previamente evacuado, se introducen 2.5 mol de PCl₅ y se cierra herméticamente. La presión en el interior comienza a elevarse debido a la disociación del reactivo en tricloruro de fósforo y cloro, hasta alcanzar un valor de 15.68 atm. Calcular:

- el valor de las constantes K_p y K_c para esta reacción
- los moles de cada una de las especies presentes en el equilibrio.

(R: (a) K_p = 3,15, K_c = 0,071; (b) PCl₅ : 1,48 mol, PCl₃ y Cl₂ : 1,02)

19.– A 227°C la constante de equilibrio para la reacción

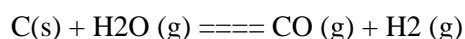


Es 20. Si se mezclan 21.3 g de Cl₂ y 60.7 g de Br₂ en un recipiente vacío de 1 L a dicha temperatura y se establece el equilibrio:

- ¿cuál será presión total de la mezcla de gases en el equilibrio?
- ¿cuál será el porcentaje de Br₂ que se ha disociado?

(R: (a) 27,88 atm. (b) 61,36%)

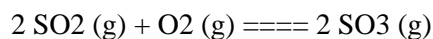
20.– Un proceso de gran importancia industrial para fabricar gas de síntesis (CO (g) + H₂ (g)), consiste en pasar vapor de agua sobre C(s) a 800°C según el proceso:



Si se ha determinado que tras llevar a cabo la reacción, la presión total de los gases del equilibrio es 7.92 atm y que ha reaccionado un 64% del vapor de agua inyectado, calcular el valor de K_p , K_c y la presión inicial del vapor de agua.

(R: $K_p = 5,49$, $K_c = 0,062$, $P_{H_2O(g)} = 4,83$ atm).

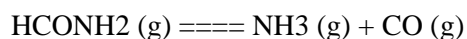
21.– A 1000 K, el valor de K_p es 3.4 para el siguiente equilibrio



Se introduce SO_3 en un recipiente a 1000 K y cuando se alcanza el equilibrio la relación $P_{\text{SO}_3}/P_{\text{SO}_2}$ es 1.25. Calcular presiones parciales de los gases en el equilibrio y la presión total.

(R: $P_{\text{SO}_3} = 1,15$ atm; $P_{\text{SO}_2} = 0,92$ atm; $P_{\text{O}_2} = 0,46$ atm; $P_{\text{total}} = 2,53$ atm;)

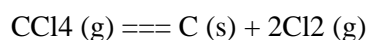
22.– La formación utilizada en la obtención de fármacos, tintes y productos agrícolas que descompone a altas temperaturas según la reacción:



Si se disocian 8.37 g de esta sustancia en un matraz de 2.16 L, inicialmente vacío, a 400 K y la presión total es 5.58 atm determinar los valores de K_c y K_p para este equilibrio a la temperatura señalada.

(R: $K_p = 0,98$; $K_c = 3,87$)

23.– A 700 K, la constante de equilibrio para la reacción



Es $K_p = 0.76$. A esta temperatura, se llena un matraz de CCl_4 a 2.0 atm y se deja hasta que alcanza el equilibrio. Determinar:

- porcentaje de CCl_4 se convierte en C y Cl_2
- las presiones parciales y la presión total en el equilibrio

(R: (a) 26 %; (b) $P_{\text{CCl}_4} = 1,47$ atm, $P_{\text{Cl}_2} = 1,06$ atm, $P_{\text{total}} = 2,53$ atm)

EQUILIBRIO IONICO EN DISOLUCIONES ACUOSAS: ACIDOS Y BASES

- Si se añaden 25 mL de NaOH 0,16 M a 50 mL de HCl 0.1 M ¿cuál será el pH de la disolución resultante?.

(R: 1.88)

2.– ¿Cuántos gramos de NaOH deben añadirse a 200 mL de agua para obtener una disolución de pH = 11.5 ?
 $P_m \text{NaCl} = 40$ g/mol

(R: 0.0253 g).

3.– ¿Cuál será el pH que se produzca después de añadir 1 g de NaAc a 150 mL de AcH 0.05 M? ($K_a = 1.74 \times 10^{-5}$). $P_m \text{AcH} = 48$ g/mol $P_m \text{NaAc} = 71$ g/mol

(R: 4,97)

4.– ¿Cuántos gramos de acetato de sodio deben añadirse a 250 mL de AcH 0.2 M para preparar una disolución reguladora de pH= 5?.

(R: 7.13 g)

5.– Si se añaden 25 mL de NaOH 0.2M a 50 mL de AcH 0.1 M ¿cuál es el pH de la disolución resultante?.

(R: 8.79)

6.– Razonar si son ciertas o falsas las siguientes afirmaciones referentes a una disolución acuosa de ácido acético:

- cuanto mayor sea la concentración inicial de AcH, mayor será la concentración de iones acetato en la disolución.
- El grado de disociación del AcH es independiente de la concentración inicial del ácido.
- Si se añade una pequeña cantidad de un ácido fuerte a la disolución, el grado de disociación del AcH aumenta.
- Si se añade acetato de sodio a la disolución su pH aumenta.
- El grado de disociación del AcH aumenta al disminuir la concentración inicial.

7.– Se dispone de una disolución reguladora que contiene 1 mol de NH_4Cl y 1 mol de NH_3 por litro, (NH_3 $K_b = 1.74 \cdot 10^{-5}$).

- Calcular el pH de esta disolución.
- Calcular el pH de la disolución después de la adición de 0.1 mol de NaOH sólido a un litro.
- Calcular el pH de la disolución después de la adición de 0.1 mol de HCl gas a una porción de un litro de la disolución reguladora.
- Calcular el pH de una disolución preparada adicionando 0.1 mol de NaOH a 100 mL de agua.
- Calcular el pH de una disolución preparada adicionando 0.1 mol de HCl gas a 100 mL de H_2O .
- Comentar las respuestas obtenidas.

(R: (a) 2.24, (b) 9.33, (c) 9.15, (d) 14, (e) 0).

8.– Calcular la variación de pH que se producirá en 90 mL de una disolución amortiguadora 0.17 M en NH_3 y 0.18 M en NH_4Cl , al añadirle 10 mL de disolución 0.1 M de HCl suponiendo que los volúmenes son aditivos.

(R: -0.055).

9.– Se prepara una disolución reguladora añadiendo 1 mol de cloruro de amonio a 1 L de disolución 1 M de amoníaco.

- ¿cuál es el pH de la disolución ? .
- ¿cuál es el pH cuando la disolución anterior se agregan 0.2 mol de HCl?.
- ¿cuál es el pH cuando se agregan, en vez de HCl 0.2 mol de NaOH?.

(R: (a) 9.24, (b) 9.06, (c) 9.42).

10.– Se tiene 1 L de disolución de ácido acético (AcOH) 0.2 M que contiene además 0.5 moles de acetato de sodio (NaAcO). Calcular:

- su pH.
- Cuál sería el pH si se añaden 10 mmol de NaOH.

- Cuál si los 10 mmol fuesen de HCl.

Dato: Considerar que no hay variación de volumen.

11.– Calcular el pH de una disolución que es 1M de ácido láctico y 1M de lactato de sodio.

- ¿Qué cambio experimentará el pH al añadir 0.1 mol/L de H^+ ?
- ¿Y al añadir 0.1 mol/L de OH^- ?

Datos: Ácido láctico: $CH_3-CHOH-COOH$, $K_a = 1.4 \times 10^{-4}$

12.– Se dispone de un litro de una solución amortiguadora que contiene 0.45 mol de ácido fórmico y 0.55 mol de formiato de sodio:

- ¿Cuál es el pH de esta solución amortiguadora?
- ¿Cuál será el cambio de pH si se agrega 0.1 mol de HCl (supóngase que no hay variación de volumen)?
- ¿Qué pH hubiese resultado de la adición de 0.1 mol de HCl a 1L de agua destilada?
- ¿Qué conclusiones se extraen de los resultados de los apartados b y c?

13.– Queremos obtener una disolución reguladora de $pH = 4.569$. Calcular el volumen de disolución 0.1 M de KOH que, con objeto de conseguirlo, habrá que añadir a 500 mL de disolución de AcH. 1M.

(R: 200 mL).

14.– (a) Hallar el pH de una solución 0.1M de ácido acético

- (b) A 50 ml de la anterior disolución vamos añadiendo KOH 0.1M de forma escalonada en porciones de 10 mL hasta volumen añadido de 100 mL. Suponiendo volúmenes aditivos determinar pH después de cada adición.
- (c) Representar gráficamente pH de la disolución en función del volumen añadido.

15.– Determinar la variación del pH cuando se valoran 50 mL de amoniaco (NH_3) 0.1M con HCl 0.1 M y se han añadido los siguientes volúmenes de HCl:

- (a) 0 mL (e) 40 mL
- (b) 10 mL (f) 50 mL
- (c) 20 mL (g) 60 mL
- (d) 30 mL (h) 100 mL

Representar gráficamente esta variación (pH frente al volumen añadido) indicando cuál es el punto de equivalencia.

16.– Determinar la variación del pH cuando se valoran 50 mL de ácido fórmico ($HCOOH$) 0.2M con KOH 0.2 M y se han añadido los siguientes volúmenes de KOH:

- (a) 0 mL (e) 40 mL
- (b) 10 mL (f) 50 mL

(c) 20 mL (g) 60 mL

(d) 30 mL (h) 100 mL

Representar gráficamente esta variación (pH frente al volumen añadido) indicando cual es el punto de equivalencia.

17.– Calcular el pH y el grado de hidrólisis de una disolución 0.1M de acetato de amonio (R: $\text{pH} = 7$, $a = 7,5 \times 10^{-3}$).

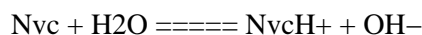
18.– Construir la curva de valoración obtenida al valorar 25 mL de una disolución de ácido acético 0.1 M con NH_3 0.1M.

19.– (a) Señalar es el valor del pH cuando se valoran 60 mL de una disolución de ácido benzoico 0.1 M con NaOH 0.2 M al añadir: 0, 10, 20, 30, 40, y 50 mL de la base.

- Indicar en qué volumen de NaOH añadido se alcanza el punto de equivalencia de valoración .
- Datos: K_a del ácido benzoico = 6.5×10^{-5} .

(R: (a) 2,59, 3,89, 4,49, 8,50, 12,30 12,56; 30 mL).

20.– La novocaina (Nvc) es una base orgánica débil que reacciona con el agua:



La constante de disociación básica para esta reacción es $K_b = 9.0 \times 10^{-6}$. Supongamos que se valora una disolución 0.01M de novocaina con ácido nítrico.

- ¿Cuál es el pH de la disolución de novocaina al principio de la valoración, antes de añadir ningún ácido?.
- En el punto de equivalencia de la valoración, la disolución se comporta exactamente igual que una disolución 0.01 M de $\text{NvcH}^+\text{NO}_3^-$ ¿Cuál es el pH de esta disolución?.
- El indicador verde de bromocresol tiene un $\text{p}K_a = 5.0$, ¿es apropiado este indicador para la valoración?.

21.– A 25°C una disolución de NH_3 0.01 M esta ionizada en una 43%. Calcular:

- (OH^-) , (NH_4^+) , (NH_3) y pH de la disolución.
- El $\text{p}K_b$ que se obtiene de las anteriores medidas experimentales.
- El pH después de añadir 0.009 mol de NH_4Cl a 1 litro de la disolución anterior.

(R: (a) $(\text{OH}^-) = (\text{NH}_4^+) = 4.3 \times 10^{-3}$, $(\text{NH}_3) = 5.7 \times 10^{-3}$, (b) $\text{p}K_b = 2.49$).

22.– Se desea preparar 750 mL de una disolución amortiguadora de $\text{pH} = 4.6$, a partir de dos disoluciones diferentes:

disolución A: 0.1 M de ácido acético.

disolución B: 0.1 M de NaOH

- Calcular los volúmenes que deben mezclarse de ambas disoluciones para obtener la disolución reguladora deseada.
- Calcular el nuevo pH si se añaden 17 mL de una disolución de NaOH 0.2M.

(R: $V_{\text{NaOH}} = 0.22 \text{ L}$, $V_{\text{AcH}} = 0.53 \text{ L}$, $\text{pH} = 4.71$)

23.– Se desea preparar una disolución cuyo pH sea 5.36, a partir de ácido acético 0.1M.

- Calcular el volumen de NaOH 0.2M que es necesario añadir a 50 mL de dicho ácido acético para obtenerla.
- Calcular el pH si a esta nueva disolución preparada se le añaden 0.1 mmol de KOH. Considerese la variación de volumen debida al KOH adicionado despreciable.
- Calcular el pH si se le añaden 30 mL de HCl 0.1 M.
- (a) 20.14 mL, (b) $\text{pH} = 5.40$, (c) $\text{pH} = 4.14$).

24.– Se desean preparar 400 mL de una disolución reguladora de $\text{pH} = 5.40$ a partir de una disolución de ácido acético 0.1 M y otra disolución de hidróxido de sodio 0.2 M.

- Calcular los volúmenes que deben utilizarse de ambas disoluciones para conseguir la disolución reguladora deseada (considerar volúmenes aditivos).
- Calcular cuál sería la variación de pH si se añaden 30 mL de HCl 0.1 M.

(R: (a) $V_{\text{ácido}} = 284 \text{ mL}$, $V_{\text{NaOH}} = 116 \text{ mL}$, (b) $\Delta \text{pH} = -0.26$)

25.– se dispone de una disolución 0.08 M de ácido benzoico y otra de KOH 0.05 M con las que se desea preparar una disolución reguladora para un $\text{pH} = 6.7$. En qué proporción debe mezclarse ambas disoluciones para conseguir la disolución reguladora deseada.

Si a 750 mL de la disolución reguladora preparada se le añaden 45 mL de una disolución de HCl 0.1 M, ¿cuál será la variación de pH que se produzca?

Dato: $K_a \text{ ácido benzoico} = 6.5 \times 10^{-5}$

(R: $V_{\text{KOH}}/V_{\text{benzoico}} = 1.59$, $\text{pH} = -1.9$)

26.– Calcular cuantos moles de formiato de sodio (HCOONa) deberían añadirse a 500 mL de ácido fórmico (HCOOH) 0.1 M para obtener una disolución reguladora de $\text{pH} = 4.1$

Determinar la variación de pH que tendrá lugar si a la disolución reguladora anterior:

- se le añaden 0.01 mol de NaOH (considerar la variación de volumen debida al NaOH despreciable)
- se le añaden 20 mL de HCl 1 M.

Datos: $K_a (\text{HCOOH}) = 1.8 \times 10^{-4}$

(R: 0.115 mol; $\Delta \text{pH} = 0.14$, $\text{pH} = -0.23$)

27.– Calcular cuantos moles de benzoato de sodio ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COONa}$) deberían añadirse a 500 mL de ácido benzoico ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$) 0.1 M para obtener una disolución reguladora de $\text{pH} = 4.65$.

Determinar la variación de pH que tendrá lugar si a la disolución reguladora anterior:

- se le añaden 0.01 mol de NaOH (considerar la variación de volumen debida al NaOH despreciable).
- Se le añaden 20 mL de HCl 1 M

Datos: $K_a (\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}) = 6.46 \times 10^{-5}$

(R: 0,144 mol; $pH = 0,11$, $pH = -0,22$).

28.– Se tiene una disolución 0.1 M de H_3PO_4 a la que se añaden lentejas de NaOH hasta alcanzar un $pH = 8.2$. ¿Qué especie o especies fosfatadas predominan en la disolución final?. ¿Cuales serán las concentraciones de las cuatro especies fosfatadas posibles: H_3PO_4 , $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} , PO_4^{3-} ¿Cuántos mol de NaOH han sido necesarios añadir a 1 L de disolución para alcanzar el $pH = 8.2$?

Datos: Constantes de disociación ácida del H_3PO_4 $K_1 = 10^{-3}$; $K_2 = 6.23 \times 10^{-8}$; $K_3 = 4.8 \times 10^{-13}$.

(R: (H_3PO_4) = 7.7×10^{-9} M, ($H_2PO_4^-$) = 9.2×10^{-3} M, (HPO_4^{2-}) = 9.1×10^{-2} M, (PO_4^{3-}) = 6.9×10^{-6} M, 0.19 moles de NaOH)

29.– Calcular la concentración de iones ftalato $C_8H_4O_4^{2-}$:

- En una solución 0,01 M de ácido ftálico $H_2C_8H_4O_4$.
- En una solución que es 0,01 M con respecto a $H_2C_8H_4O_4$ y 0,02 M con respecto a HCl.

Datos: las constantes de disociación ácida para el ácido ftálico son $K_1 = 1,3 \times 10^{-3}$, $K_2 = 3,9 \times 10^{-6}$.

(R: a.) $[C_8H_4O_4^{2-}] = 3,9 \times 10^{-6}$; $[C_8H_4O_4^{2-}] = 1,3 \times 10^{-7}$.

$H_2C_8H_4O_4$

30. se quiere determinar el contenido de NH_3 que existe en el aire de una fábrica donde se maneja dicho compuesto químico. Para ello se hace pasar aire del entorno durante 10 minutos a una velocidad de 10 L/min a través de 100 mL de HCl 0,105 M. Después de esta operación se valora el HCl en exceso con NaOH 0.588 M alcanzándose el punto de equivalencia cuando se añaden 13.1 mL. Sabiendo que la densidad de NH_3 (g) es 0.771 g/L a temperatura ambiente calcular la concentración de amoníaco en aire expresado en ppm (volumen/volumen).

(R: 617 ppm).

31.– El pH de una disolución de ácido acético es 2.45 y su densidad 1.09g/mL.

- Calcular la molaridad, molalidad, fracción molar y porcentaje en masa de ácido acético en la disolución.
- Determinar el punto de congelación de esta disolución.
- Calcular el volumen de esta disolución que debe adicionarse a 200 mL de NaOH 0.1M para obtener una disolución reguladora cuyo pH sea 4.35.

(R: (a) 0,70 M, 0,67 m, 0,0119, 4%; (b) $-1,25^\circ C$; (c) 99,61 mL).

32.– La concentración de iones nitrato (NO_3^-) en disoluciones básicas puede determinarse mediante la siguiente secuencia de etapas:

- reducción de NO_3^- a NH_3 (g) mediante Zn (s) en medio básico.
- Borboteo del NH_3 (g) generando a una disolución acuosa que contiene una cantidad conocida y en exceso de HCl.
- Valoración del HCl que no ha reaccionado con una disolución de concentración conocida de NaOH (ac).

Escribir las ecuaciones químicas ajustadas para las tres reacciones.

Con este método se analizó 25 mL de una muestra de agua contaminada con nitratos. Dicha muestra se trató con un exceso de Zn metal. El amoníaco generado se borboteó sobre 50 mL de una disolución de HCl 0.25 M. Tras esta operación, el HCl en exceso que no ha reaccionado se valoró con 28.22 mL de NaOH 0.15 M. Calcular la concentración (expresada en molaridad) de NO_3^- en la muestra.

(R: 0,33 M).

11 EQUILIBRIO IÓNICO EN DISOLUCIONES ACUOSAS: EL PRODUCTO DE SOLUBILIDAD.

1.– La solubilidad de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ es 8.34×10^{-4} g/100mL a 25°C. Calcúlese el valor de K_s .

(R: $K_s = 1.19 \times 10^{-11}$)

2.– ¿Cuál es la solubilidad de PbSO_4 en g/100ml?

(R: $s = 3.91 \times 10^{-3}$ g en 100mL)

3.– ¿Cuál es la solubilidad de Ag_2CrO_4 en una disolución de AgNO_3 0.1M?

(R: $s = 1.12 \times 10^{-10}$ M)

4.– Si se añade 1 mg de Na_2CrO_4 a 200 mL de AgNO_3 2×10^{-3} ¿se formará un precipitado?.

(R: si).

5.– (a) mL de una disolución 10^{-3} M de cloruro de sodio se diluyen a un volumen final de 20 mL. A continuación se mezclan a 25 °C estos 20 mL de cloruro de sodio acuoso con 40 mL de disolución de nitrato de plata 10^{-4} M. ¿Se producirá precipitado?

(b) ¿Qué sucedería si la concentración de la disolución de nitrato de plata fuera 10^{-6} M?.

(R: (a) si, (b) no precipita)

6.– ¿Cuál es la solubilidad del hidróxido de magnesio en una disolución de hidróxido de sodio de pH = 11?.

(R: $s = 1.16 \times 10^{-5}$ M).

7.– La solubilidad del fluoruro de bario en agua pura es 1.30 g/L a 25°C. Calcular a esta temperatura:

- El producto de solubilidad del fluoruro de bario.
- La solubilidad del fluoruro de bario en mL/L en una disolución acuosa 1 M de cloruro de bario totalmente disociado.

(R: (a) $K_s = 1.6 \times 10^{-6}$, (b) $s = 6.4 \times 10^{-4}$ M)

8.– ¿Qué precipitado se formará en primer lugar al añadir una pequeña cantidad de una disolución diluida de nitrato de plata a una disolución que es simultáneamente 0.01 M en cloruro de sodio y 4 M en cromato de potasio?.

(R: 1º AgCl , 2º Ag_2CrO_4)

9.– Hallar la concentración de iones Ba^{2+} necesario para iniciar la precipitación de sulfato de bario de una

disolución que es 10^{-3} M en iones sulfato.

(R: $(\text{Ba}^{2+}) = 1.07 \times 10^{-7}$ M).

10.– Se han disuelto 3.8 g de sal de cocina en agua hasta un volumen de 100 mL. Se pasa la quinta parte de esta disolución a un vaso de precipitados y se le añade exceso de disolución acuosa al 1% de nitrato de plata. Formular la reacción. Si se produjo un precipitado y pesó 1.722 g., ¿qué tanto por ciento de impurezas tenía la sal?

(R: 7.63%).

11.– Se añade AgNO_3 en pequeñas porciones a una disolución de NaCl 0.01M, NaBr 0.01M y NaI 0.01M. Suponiendo que la variación de volumen sea despreciable por la adición de AgNO_3 , calcular:

- el orden en que precipitarán.
- La (Ag^+) a la que empieza a precipitar la especie menos soluble.
- La (I^-) cuando se inicia la precipitación del AgBr .
- La (Ag^+) cuando empieza a precipitar el AgCl .
- La (Br^-) cuando empieza a precipitar el AgCl .
- Los intervalos de concentración de ion Ag^+ para los cuales el Cl^- , Br^- y I^- se pueden separar cuantitativamente.

(R: (a) 1°AgI , 2°AgBr , 3°AgCl , (b) $(\text{Ag}^+) = 1.5 \times 10^{-14}$ M, (c) $(\text{I}^-) = 1.9 \times 10^{-6}$ M, (d) $(\text{Ag}^+) = 1.6 \times 10^{-8}$ M, (e) $(\text{Br}^-) = 4.8 \times 10^{-6}$ M (f) Para el I^- : 1.5×10^{-11} , el Br^- y el Cl^- no se pueden separar cuantitativamente).

12.– ¿Cuánto NH_3 deberá agregarse a una disolución 0.004M de Ag^+ para evitar la precipitación del AgCl cuando la concentración de Cl^- sea 0.001M?

DATOS: $K_f(\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+) = 1.67 \times 10^7$

(R: 0.044 mol de NH_3 por litro).

13.– Tenemos una disolución de nitrato de plata 0.05 M a la que se añade cloruro de sodio para alcanzar una concentración $(\text{Cl}^-) = 0.01$ M. Calcular cuánto NH_3 debe añadirse, como mínimo, a 1 L de la disolución anterior para que no precipite AgCl .

Datos: Producto de solubilidad $\text{AgCl} = 1.7 \times 10^{-10}$, K_f de $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+ = 1.7 \times 10^7$.

(R: 0.52 M).

14.– Se disuelve una muestra de 17 g de nitrato de plata en 1 L de amoníaco 1 M; calcular cuántos miligramos de bromuro de potasio, como máximo, se pueden disolver en esta misma disolución sin que precipite bromuro de plata.

Datos: K_s bromuro de plata: 5×10^{-13} ; $K_f(\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+) = 1.6 \times 10^7$.

(R: 6.09 mg).

15.– Calcular los gramos de AgBr que podrán disolverse como máximo en 1 L de una disolución de NH_3 0.5M.

Datos : $K_s \text{ AgBr} = 7.7 \times 10^{-13}$; $K_f \text{ Ag(NH}_3)_2^+ = 1.6 \times 10^7$.

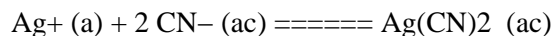
(R: 0,327 g/L).

16.– Calcular los gramos de AgCl que podrán disolverse como máximo en 1 L de una disolución de NH_3 2M.

Datos : $K_s \text{ AgCl} = 1.8 \times 10^{-10}$; $K_f \text{ Ag(NH}_3)_2^+ = 1.6 \times 10^7$.

(R: 13.9 g/L).

17.– El bromuro de plata se disuelve en presencia de KCN debido a la formación de un ion complejo según la siguiente reacción:



Suponiendo que la concentración inicial de iones CN^- es 0.1 mol/L, calcular la concentración final de iones CN^- y la solubilidad molar de AgBr en la disolución.

Datos: $K_s \text{ AgBr} = 7.7 \times 10^{-13}$; $K_f \text{ Ag(CN)}_2^- = 5.6 \times 10^8$.

(R: $[\text{CN}^-] = 0,096 \text{ M}$; $S \text{ AgBr} = 2 \times 10^{-3} \text{ M}$).

18.– Se mezclan 500 mL de una disolución 0.2M de nitrato de magnesio con 500 mL de una disolución 0.2 M de NH_3 :

- ¿ precipitará hidróxido de magnesio?
- En caso de precipitación, ¿cuántos moles (como mínimo) de NH_4Cl deben añadirse para evitar la precipitación?
- (R: (a) sí, (b) 0.159 mol).

19.–Se dispone de 1 litro de disolución que contiene 0.1 mol de NH_3 y 10^{-2} mol de $\text{Sr(NO}_3)_2$.

Calcular:

- Se produzca la precipitación del Sr(OH)_2 .
- Cuántos mol de NH_4Cl es necesario añadir, como mínimo, para evitar la precipitación del Sr(OH)_2 .

20.– Se desea preparar una disolución reguladora de $\text{pH} = 6$, y para ello se dispone de las siguientes disoluciones:

- ácido acético 0.1 M.
- hidróxido de sodio 0.2 M
- Calcular en que proporción deben mezclarse ambas disoluciones para conseguir la disolución deseada.
- Aun 1L de la disolución reguladora preparada en el apartado anterior se añaden por error 75 mg de CuCl_2 . Determinar si se produzca o no la precipitación de Cu(OH)_2 .
- Si no ha precipitado Cu(OH)_2 en el apartado anterior, calcular la cantidad mínima de NaOH (sólido) que hay que añadir para que se produzca la precipitación.

Datos: $K_s (\text{Cu(OH)}_2) = 1.58 \times 10^{-19}$.

(R: (a) $V_{\text{ácido}} / V_{\text{NaOH}} = 2.11$, (b) no, (c) 73 mg)

21.– Disponemos de 1 litro de una disolución de NaOH 0.01 M ¿ qué cantidad (en g) de NH_4Cl es necesario añadir para que el pH de la disolución sea 8.5? (considerar que no se produce aumento de volumen).

Una vez añadida la cantidad necesaria de cloruro de amonio, se adicionó por error 60 mL de una disolución 0.1 M de HCl que contenía 11.41 mg de ZnCl_2 . ¿se producirá precipitación de $\text{Zn}(\text{OH})_2$?

Dato: $K_s \text{Zn}(\text{OH})_2 = 3.16 \times 10^{-16}$.

(R: 3.58 g de NH_4Cl , no precipita $\text{Zn}(\text{OH})_2$).

22.– Tenemos 500 mL de una disolución 0.1 M de NH_3 que contiene 3 g de NH_4Cl y 55 mg de MgCl_2 . ¿Se producirá precipitación del hidróxido de magnesio?

En caso negativo, qué cantidad de NaOH (en g) debe adicionarse para que comience la precipitación (considere despreciable el aumento de volumen).

Dato: $K_s \text{Mg}(\text{OH})_2 = 1.16 \times 10^{-11}$.

(R: 1.56g).

23.– ¿Qué volumen de NH_3 10 M se debe añadir a 100 mL de una disolución que contiene 95.2 mg de MgCl_2 y 1 g de NH_4Cl para que comience la precipitación de $\text{Mg}(\text{OH})_2$?.

(R: 11.4 mL).

24.– Calcular la solubilidad del AgCN en una solución amortiguadora de pH =3.

Datos: $K_s (\text{AgCN}) = 6 \times 10^{-17}$; $K_a (\text{HCN}) = 4.93 \times 10^{-10}$.

(R: 1.1×10^{-5} M).

25.– El ácido crómico es un ácido fuerte en su primera disociación, pero se comporta como un ácido débil en su segunda disociación, siendo su $K_a = 3.2 \times 10^{-7}$. Calcular la solubilidad del BaCrO_4 en una disolución 2 M de ácido clorhídrico.

Dato: Producto de solubilidad del $\text{BaCrO}_4 = 1.6 \times 10^{-10}$

(R: 3.16×10^{-2} M).

26.– ¿Cuántos gramos de NaOH sólido deben agregarse a 1 L de agua que contiene 0.1 mol de $\text{Zn}(\text{OH})_2$ sólido para disolver este precipitado mediante la formación del ion tetrahidroxozincato $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$? . El equilibrio de formación y su correspondiente constante de formación es:



Datos: $K_s \text{Zn}(\text{OH})_2 = 4.5 \times 10^{-17}$. Suponer que no hay aumento de volumen.

(R: 43.6g).

27.– Tenemos una disolución 10^{-4} M en iones Zn^{2+} y 10^{-2} M en iones Fe^{2+} y se desea realizar una precipitación fraccionada de ambos iones. Para ello se satura la disolución con H_2S (concentración de saturación $(\text{H}_2\text{S}) = 0.1$ M) y se controla la precipitación de los sulfuros por variación del pH. Calcular:

- en que orden se producirá la precipitación.
- La concentración de Zn^{2+} cuando comienza a precipitar FeS .
- En que intervalo de pH precipita ZnS sin que precipite FeS .

(R: (a) $1^o Zn^{2+}$, $2^o Fe^{2+}$, (b) $(Zn^{2+}) = 2.67 \times 10^{-19}$, (c) $0.54 - 2.83$)

28.– Se dispone de una disolución 10^{-6} M en Co^{2+} , 10^{-4} M en Fe^{2+} y 10^{-16} M en Ag^+ y se desea separar los iones mediante precipitación fraccionada. Con este fin se satura la disolución con H_2S ($(H_2S) = 0.1$ M) y se controla la precipitación de los sulfuros metálicos por variación del pH.

- En orden se producirá la precipitación.
- A qué pH comienza a precipitar cada uno de los sulfuros metálicos.
- Cuál es la concentración existente en la disolución de cada uno de los iones a $pH = 2$.

(R: $1^o Co$, $2^o Ag$, $3^o Fe$; Co : $pH = 1.09$, Ag : $pH = 1.83$, Fe : $pH = 3.83$; $(Co^{2+}) = 1.53 \times 10^{-8}$ M, $(Ag^+) = 6.79 \times 10^{-17}$ M, $(Fe^{2+}) = 10^{-4}$ M).

29.– Se tiene una disolución 3×10^{-2} M en $MnCl_2$ y 2×10^{-8} M en $NiCl_2$, en la que se quiere separar selectivamente las especies Ni^{2+} y Mn^{2+} . Después de repasar equilibrios en los que intervienen sales poco solubles se decide que saturar la disolución con H_2S ($(H_2S) = 0.1$ M) controlando el pH para separarlas por precipitación es el método más adecuado. En estas condiciones:

- Calcular el orden de precipitación de ambas especies.
- Determinar cual será (Ni^{2+}) cuando comience a precipitar MnS .
- Determinar en que intervalo de pH es posible separar ambas especies.
- Una vez contestadas las cuestiones anteriores se decide ajustar el pH de la disolución añadiendo 2 moles de CH_3COONa y 1 mol de CH_3COOH por litro de disolución y pasar H_2S hasta lograr la saturación. ¿Se habrá conseguido finalmente separar ambas especies cuantitativamente?. Se considera que la separación es cuantitativa si ha precipitado el 99,9% de una especie antes de que precipite la siguiente.

(R: (a) $1^o Ni^{2+}$, $2^o Mn^{2+}$, (b) $(Ni^{2+}) = 10^{-6}$, (c) $2.29 - 6.44$, (d) si).

30.– Se tiene una disolución 10^{-6} M en Cd^{2+} y 10^{-3} M en Fe^{2+} y se desea realizar una precipitación fraccionada saturando la disolución con H_2S ($(H_2S) = 0.1$ M) controlando el pH.

- Calcular en qué intervalo de pH es posible la separación.
- Calcular la relación entre los volúmenes de ácido acético 0.1M y NaOH 0.2M que hay que mezclar para conseguir una disolución con el pH adecuado en la que precipite la máxima cantidad de uno de los iones sin que precipite nada del otro.

Datos: $K_s (CdS) = 8 \times 10^{-27}$, $K_s (FeS) = 6.3 \times 10^{-8}$.

(R: (a) $pH = 0.39 - 9.34$, (b) $V \text{ ácido} / V \text{ NaOH} = 2$)

31.– Una disolución contiene los siguientes iones en las concentraciones indicadas entre paréntesis: Fe^{2+} (10^{-3} M); Co^{2+} (10^{-7} M); Tl^+ (10^{-4} M). Se pretende separar estos iones mediante precipitación fraccionada de los correspondientes sulfuros metálicos. Con tal fin se satura la disolución con H_2S ((H_2S) saturación = 0.1 M) y se controla la precipitación regulando adecuadamente el pH. Determinar:

- a que pH comienza a precipitar cada uno de los sulfuros metálicos y su orden de precipitación.
- Cuál es la concentración existente en la disolución de cada uno de los iones metálicos a $pH = 3$.
- Si es posible separar cuantitativamente los iones mencionados. (Suponer separación cuantitativa cuando se

ha precipitado selectivamente el 99.9%).

Datos: $K_s(\text{CoS}) = 1.9 \times 10^{-27}$, $K_s(\text{FeS}) = 5.6 \times 10^{-19}$, $K_s(\text{Ti}_2\text{S}) = 1.0 \times 10^{-22}$

(R: (a) 1°Co^{2+} a $\text{pH} = 0.58$, 2°Fe^{2+} a $\text{pH} = 2.82$ y 3°Ti^+ a $\text{pH} = 3.44$, (b) $(\text{Fe}^{2+}) = 4.3 \times 10^{-4} \text{ M}$, $(\text{Co}^{2+}) = 1.46 \times 10^{-12} \text{ M}$ y $(\text{Ti}^+) = 10^{-4} \text{ M}$ (c) no se pueden separar Fe^{2+} y Ti^+)

32.– En 1 L de una disolución 0.01 M de ácido nítrico hay 0.001 mol de Mn^{2+} y 0.001 mol de Cu^{2+} . Se satura esta disolución con H_2S (concentración de saturación 0.1 M). (a) Indicar si precipitará alguno de los iones que tenemos en disolución. (b) Si se modifica el pH de la disolución y se ajusta a $\text{pH} = 4$, cuál será la concentración de cada uno de los iones metálicos (suponer que el volumen de la disolución permanece constante).

(R: (a) precipitará el Cu^{2+} , (b) (Mg^{2+}) no se ha modificado, $(\text{Cu}^{2+}) = 6,15 \times 10^{-23}$).

33.– Un litro de disolución de nitrato de amonio 0.5 M contiene 100 ppm (en masa) de ion magnesio. La densidad de la disolución es 1.035 g/mL.

- Calcular la cantidad de NaOH sólido que debe añadirse a la disolución para iniciar la precipitación del hidróxido de magnesio. Considerar despreciable la variación de volumen
- Calcular el pH al que habrá precipitado el 99.9 % del ion magnesio inicial.

Datos: Hidróxido de magnesio $K_s = 1.1 \times 10^{-11}$.

(R: (a) 0,369 mol, (b) 11,20).

34.– Calcular el número mínimo de gramos de NH_4Cl que hay que añadir a 500 mL de una disolución que contenga 3 g de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ y 5 g de NH_3 para impedir la precipitación de $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

Datos: $K_s(\text{Mg}(\text{OH})_2) = 7.1 \times 10^{-12}$

(R: 21,4g).

35.– El sulfuro de Cadmio es usado comercialmente como pigmento amarillo en pinturas. Se obtiene por saturación de una disolución ácida de Cd^{2+} con H_2S . La presencia de impurezas de Fe^{2+} provoca la precipitación del sulfuro de hierro (II) de color negro que arruina el proceso. Si se dispone de una disolución donde $\text{Cd}^{2+} = 0,1 \text{ M}$ y $\text{Fe}^{2+} = 10^{-4} \text{ M}$ y se satura con H_2S (concentración de saturación 0,1 M), a qué pH se debe ajustar la disolución para que precipite la máxima cantidad del pigmento amarillo sin contaminar.

Datos: $K_s \text{ CdS} = 8 \times 10^{-27}$; $K_s \text{ FeS} = 6,3 \times 10^{-18}$.

(R: 3,96)

36.– Calcular cuál es el pH de una disolución para la que se ha comprobado que la solubilidad del $\text{Mg}(\text{OH})_2$ es 0,65 g/L. Si la disolución anterior se ha preparado a partir de NH_3 0,2 M y HCl 0,1 M, determinar cuál es la relación entre los volúmenes de ambas disoluciones que hay que mezclar.

Datos: $K_s(\text{Mg}(\text{OH})_2) = 1,8 \times 10^{-11}$

(R : 9,60 : $V_{\text{NH}_3} = 1,6 V_{\text{HCl}}$)

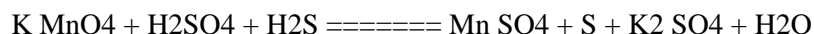
REACCIONES DE OXIDACION-REDUCCION. ELECTROQUIMICA

- En disoluciones acidas, el ion $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ oxida al ion Fe^{2+} a Fe^{3+} pasando a ion Cr^{3+} ,

a). Formular y ajustar la correspondiente ecuacion ionica global (metodo ion-electron).

b). Formular la ecuacion molecular correspondiente a la oxidacion del FeSO_4 por el $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ dando $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, K_2SO_4 , $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ y H_2O .

- La reaccion entre el permanganato de potasio y el yoduro de potasio en presencia de hidróxido de potasio acuoso conduce a la formacion de manganato de potasio, yodato de potasio y agua. Ajustar la reaccion.
- Ajustar por el metodo del ion-electron la ecuacion:



Indicar el oxidante y el reductor y calcular el peso equivalente del oxidante.

(R:)

4.- El dióxido de manganeso y el yoduro de potasio reaccionan, en presencia de ácido sulfúrico, para dar sulfato de manganeso (II), yodo, sulfato de potasio y agua.

- ajustar dicha reacción por el método del ion-electrón.
- Determinar el peso equivalente del dióxido de manganeso o y del yodo en esta reacción.
- Calcular los gramos de yodo que se obtendrán, como máximo, partiendo de 1 kg de pirolusita, cuya riqueza en dióxido de manganeso es del 80%.

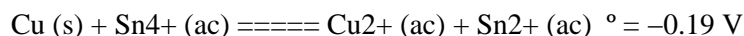
(R: 2335 g de I₂).

5.- Una disolución de permanganato de potasio contiene 15.76 g de reactivo por litro. ¿Qué volumen de la misma se consumirá en la oxidación de 5.2 g de sulfato de hierro (II) heptahidrato a sal de hierro (III) en medio ácido?.

(R: 37.5 mL)

6.- ¿Será capaz el dicromato de potasio, en medio ácido, de oxidar en condiciones estandar al yoduro a yodo?.

7.- Dada una pila en la que tiene lugar la siguiente reacción global:



Y en la que tanto los reactivos como los productos se encuentran en las condiciones estándar, se pide-

- G
- Determinar en que sentido es espontánea la reacción.
- Hallar el valor de la constante de equilibrio en las condiciones estándar.
- Calcular las concentraciones de los productos y de los reactivos en el momento del equilibrio.

(R: (a) 36.67 kJ, (b) --, (c) $K_c = 3.77 \times 10^{-7}$, (d) $(\text{Sn}^{4+}) = 1.99914 \text{ M}$, $(\text{Sn}^{2+}) = (\text{Cu}^{2+}) = 0.00086 \text{ M}$).

8.- Se ha construido una pila introduciendo una varilla de cobre en una disolución de sulfato de cobre (II) 10

M y una varilla de hierro en una disolución 0.1 M de sulfato de hierro (II). Sabiendo que los potenciales normales de reducción de los electrodos de cobre y hierro son, respectivamente +0.34 V y -0.44V, calcular la fuerza electromotriz o potencial de la pila.

(R: 0.84 V).

9.– Tenemos 2 barras, una de plomo y otra de plata, sumergidas en dos vasos que contienen respectivamente, disoluciones aproximadamente 1M de nitrato de plomo (II) y de nitrato de plata. Uniendo los dos vasos se colocan un punete salino de nitrato de amonio y los electrodos de Pb y Ag cierran el circuito exterior donde se ha instalado un potenciómetro. Se pide:

- Escribir las semireacciones y la reacción de funcionamiento que tienen lugar en la pila.
- Explicar cómo se mantiene en ella el equilibrio iónico.
- Calcular la f.e.m. de la pila.
- Calcular el cambio de energía libre correspondiente a la reacción por mol de Pb transformado (dar el dato en calorías).

10.– Hallar la variación con el pH del potencial de reducción del permanganato de potasio en medio ácido, suponiendo que las concentraciones de MnO_4^- y Mn^{2+} son iguales. Representar gráficamente dicha variación. ¿En que condiciones de pH el KMnO_4 será capaz de oxidar los cloruros a cloro?.

(R: $\text{pH} < -1.61$)

11.– Disponemos de una disolución, en medio ácido, donde $(\text{MnO}_4^-) = 2(\text{Mn}^{2+})$ con la que se quiere provocar la oxidación de iones bromuro a bromo a 25°C.

- Escribir cada una de las semirreacciones que se producen y proceso iónico global e indicar procesos de oxidación y reducción, así como agente oxidante y reductor.
- En que condiciones de pH (indicar pH máximo) se produce la oxidación deseada (suponer para el semisistema Br_2/Br^- condiciones estándar).

(R: $\text{pH} \leq 4.7$).

12.– Se dispone de una disolución ácida donde $(\text{MnO}_4^-)/(\text{Mn}^{2+}) = 0.5$.Cuál debe ser el pH mínimo para que no prooque la oxidación de ion bromuro a bromo si se sabe que el potencial de reducción del semisistema $\text{Br}_2(l) / \text{Br}^-$ es 1.06 V.

(R: 4,72).

13.– La fem de una pila formada por dos electros de hidrógeno es 0.195 V. Uno de os electrodos (el cátodo) está sumergido en una disolución de HCl 0.2 M. Calcular el pH de la disolución en que está sumergido el otro electrodo.

(R: 4)

14.– El ácido sulfúrico concentrado reacciona con el bromuro de potasio para dar sulfato de potasio, dióxido de azufre, bromo molecular y agua:

- Formular y ajustar las semirreacciones iónicas correspondientes y la reacción global completa.
- Determinar el peso equivalente del agente oxidante.
- Hallar los mL de bromo que se obtendrán al tratar 50 g de bromuro de potasio con ácido sulfúrico en exceso.

Dato: densidad del bromo= 2.9 g/cm³.

(R: (b) *Peso equivalente del H₂SO₄ = 49 g/eq, (c) 11.59 mL*).

15.– El dióxido de manganeso y el yoduro de potasio reaccionan en ácido sulfúrico generando sulfato de manganeso (II) y yodo.

- Ajustar esta reacción.
- Determinar los pesos equivalentes de dióxido de manganeso y yodo en esta reacción.
- Calcular la cantidad máxima de yodo que puede obtenerse partiendo de 500 g de un mineral cuya riqueza en dióxido de manganeso es de 85%.

(R: *Peq MnO₂ = 43.2 g/eq, Peq I₂ = 127 g/eq, 1241 g I₂*).

16.– El clorato de potasio se prepara haciendo borbotear cloro gas en una disolución acuosa de hidróxido de potasio. En dicho proceso se obtiene, además, cloruro de potasio y agua.

- Escribir la ecuación química ajustada indicando qué tipo de reacción es.
- Calcular los gramos de clorato de potasio que se pueden obtener como máximo a partir de 156 L de cloro medidos a 25°C y 784 mmHg.

(R: 268,9).

17. Se desea realizar una valoración redox de 1 L de disolución acuosa de FeCl₂ por oxidación del ion Fe²⁺. Se toman 100 mL y una vez acidulados con HCl se valoran con una disolución 0.35 M de K₂Cr₂O₇, siendo necesarios 64.4 mL para alcanzar el punto de equivalencia en el que el dicromato se convierte en la correspondiente sal Cr³⁺.

- Formular la ecuación iónica y molecular del proceso.
- Calcular la molaridad de la disolución de FeCl₂.
- Calcular los gramos de FeCl₂ contenidos en el litro de la disolución de partida.

(R: (b) 1.35 M, (c) 171.54 g).

18.– El ácido oxálico (C₂O₄H₂) es fuertemente tóxico para el ser humano. En caso de ser ingerido su acción puede neutralizarse con (KMnO₄) en presencia de ácido clorhídrico que lo transforma en CO₂ a la vez que se reduce a Mn²⁺.

- Escribir las ecuaciones iónica y molecular del proceso que tiene lugar.
- Si una persona ingiere accidentalmente 6.5 g de ácido oxálico y solo se dispone de 4.5 g de permanganato de potasio, sabiendo que en los jugos gástricos hay suficiente ácido clorhídrico para llevar a cabo la reacción, determinar si será posible eliminar el ácido ingerido.

19.– Se desea valorar una muestra de ácido oxálico (HOOC–COOH). Para ello se realiza una valoración redox utilizando dicromato potásico (K₂Cr₂O₇) en medio ácido (se utilizó ácido sulfúrico), que provoca la ooxidación del ácido oxálico a CO₂ a la vez que se reduce el dicromato a Cr³⁺. Posteriormente se valora el dicromato en exceso utilizando una sal de Fe(II). Según este planteamiento, se llevaron a cabo las siguientes operaciones:

Se tomaron 500 mg de la muestra a analizar y fue sometida a oxidación utilizando 12 mL de una disolución de K₂Cr₂O₇ 1.6N. Después de completar la oxidación del ácido oxálico presente, se valoró el exceso de dicromato con una disolución de sal de Mohr (Fe(NH₄)₂(SO₄)₂·6H₂O) de concentración 0.2 N. El punto final

de la valoración se alcanzó al añadir 43 mL de la disolución de sal de Mohr. ¿Cuál es el porcentaje de ácido oxálico presente en la muestra?.

(R: 95.4%).

20.– Se quiere valorar el ácido oxálico ($\text{HOOC}-\text{COOH}$) presente en una muestra utilizando dicromato de potasio, como agente oxidante, en medio ácido, lo que provoca la oxidación del ácido oxálico a CO_2 (y reducción del agente oxidante a Cr^{3+}). Posteriormente se valora el exceso de dicromato utilizando una sal de Fe (II), calculando de esta forma la cantidad de ácido oxálico por retroceso.

Según el anterior método, se tomaron 450 mg de muestra y se sometió a oxidación con 10 mL de una disolución de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0.27 M. Después de completar la oxidación del ácido oxálico el dicromato en exceso se valoró con una disolución de sal de Mohr ($\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) de concentración 0.2 N. Alcanzándose el punto final al añadir 40 mL. ¿Cuál es el porcentaje de ácido oxálico en la muestra?.

(R: 82%).

21.– Se desea conocer el porcentaje de cromo presente en 1.5 g de una determinada muestra. Para ello se transforma el cromo presente en dicromato de sodio ($\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) y se preparan 250 mL de disolución. Para conocer la concentración de esta disolución de dicromato se realizó una valoración con una sal de Fe^{2+} de concentración 0.1 M. En concreto, se tomaron 25 mL de la disolución de dicromato y se valoró, alcanzándose el punto final de la valoración cuando se habían añadido 26.5 mL de la disolución de Fe^{2+} . Si la reacción transcurre en medio ácido y sabiendo que el dicromato pasa a Cr^{3+} , calcular el porcentaje de cromo presente en la muestra inicial.

(R : 31%)

22.– Se disolvió una muestra de 0.5166 g de limonita (mineral de hierro) en medio ácido y se trató para obtener una disolución de Fe^{2+} . Posteriormente, esta disolución se valoró con una disolución de $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0.021 M requiriéndose 43 mL para alcanzar el punto de equivalencia.

Sabiendo que el ion dicromato pasa a Cr^{3+} :

- Escribir el proceso redox que tiene lugar.
- Determinar el porcentaje de hierro en la muestra de limonita.

(R. 59%)

23. Se desea determinar la cantidad de cobre presente en 2 g de cuprita. Para ello se disuelve este mineral con ácido nítrico y a la disolución de nitrato de Cu (II) resultante se le añade un exceso de una disolución de KI que provoca la reducción a Cu (II). El I_2 obtenido en la reacción se valoró posteriormente, comprobándose que consumía 15,7 mL de una disolución 0,2 N de tiosulfato de sodio para su valoración hasta el punto de equivalencia. ¿Cuál era el % de cobre en el mineral cuprita?

(R: 10 %)

24. Una muestra de 0,450 g de acero contiene manganeso como impureza. Para la determinación de esta impureza se disuelve la muestra de forma tal que el manganeso presente se convierte en ion permanganato (MnO_4^-). Para su análisis, el ion MnO_4^- se reduce a Mn^{2+} al reaccionar con 50 mL de una disolución de FeSO_4 0,08 M, en medio ácido. Posteriormente, se valora el exceso de iones Fe^{2+} por oxidación a Fe^{3+} , requiriendo 22,4 mL de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0,01 M (el cromo se reduce a Cr^{3+}). Calcule el porcentaje de Mn en la muestra de acero.

(*R*: 6,5 %)

25. Una importante fuente de plata es su recuperacion como subproducto en la metalurgia del plomo. Para determinar el porcentaje de Ag que presenta una muestra de plomo se realiza la siguiente experiencia: se toma una muestra de 1,05 g y se disuelve en acido nitrico produciendose Pb^{2+} y Ag^+ . Para analizar el contenido de Ag^+ de la disolucion, se diluye hasta 500 mL con agua y se introduce un electrodo de plata y se observa que la diferencia de potencial entre este electrodo (que actua de catodo) y un potencial estandar de hidrogeno es de 0,503 V (la media se realiza en 25 °C). Calcular cual es la concentracion, en ppm, de Ag en la muestra.

(*R*: 476 ppm)

26. Una bateria de automovil consta de seis elementos en serie para producir una fem de 12 V. en el momento del arranque la bateria produce una corriente de 200 A durante 1 s. ¿Qué masa de Pb se transforma en $PbSO_4$?

(*R*: 1,29 g)

27. Por electrolisis de una disolucion de $AgNO_3$ se desea platear una medalla de 5,73 cm² de superficie. Si la intensidad de la corriente es de 0,2 A ¿ cuanto tiempo debe efectuarse la electrolisis para que el espesor del baño de plata sea de $75 \cdot 10^{-3}$?

(*R*: 336 min)

28. Se desea recubrir una lamina de hierro de 60 cm² de superficie total con una capa de 0,02 mm (10^{-2} mm)de espesor de laton, aleacion metalica formada por un 67 % de Cu y 33 % de Zn. Con tal fin se introduce la lamina como catodo en una celda electrolitica que contiene un baño cianurado de iones Cu^{2+} y Zn^{2+} .

¿Durante cuanto tiempo (horas) es necesario hacer pasar una corriente de 0,2 A, suponiendo que el rendimiento de la corriente sea del 65 %, para obtener el espesor deseado?

Dato: densidad del laton = 8,7 g/cm³.

(*R*: 4,45 h)

29. Se desea depositar una capa protectora de cromo de 0,23 mm de espesor en una pieza metalica de area total 0,32 cm² por electrolisis de una disolucion que contiene CrO_4^{2-} , siendo la densidad del cromo 7,2 g/cm³. ¿Qué intensidad de corriente debe utilizarse si se desea que el tiempo de electrodeposicion sea 15 s.?

(*R* : 39 A)

30. Se empleó una corriente de 15 A para niquelar una pieza en un baño de $NiSO_4$. En la pieza, que actua como catodo, se deposita Ni a la vez que se forma H_2 . La eficiencia de la corriente con respecto a la formacion de Ni es del 60 %. ¿Cuántos gramos de Ni se depositan por hora? ¿Cuál es el espesor de la capa de Ni depositado por hora, si la pieza es una hoja cuadrada de 4 cm y que se cubre por los dos lados? ¿Qué volumen de H_2 , corregido a condiciones normales, se forma por hora?

Dato: densidad del Ni = 8,9 g/cc.

(*R* : 9,85 g Ni /hora; 0,035 por cada lado; 2,51 L)

31. Determinar cual es el estado de oxidacion del manganeso en una sal desconocida, si la electrolisis de una disolucion acuosa de dicha sal durante 30 min con una corriente de 10 A genera 2,56 g de manganeso metal.

(*R*: +4).

32. El oro forma compuestos tanto en estado de oxidación +1 como +3. ¿Cuál será el estado de oxidación del oro en un compuesto, si la electrólisis de su disolución acuosa deposita 1.53 g de oro metálico durante 15 min con una corriente de 2.50 A.

(*R*: +3).

33.–Se dispone de una celda electrolítica que contiene una disolución acuosa ácida de K_2CrO_4 . Se pasa una corriente eléctrica a través de ella para depositar una capa de cromo de 0.23 mm de espesor en una pieza de 0.32 cm². Calcular el tiempo, en horas, requerido para el proceso, si se utiliza una corriente eléctrica de 2.5. A y el rendimiento es de 85%.

Datos: Densidad del Cr = 7.2 g/cm³.

(*R*: 4 min 37 s).

34.– La electrólisis de una disolución de acetato tiene lugar de acuerdo con la siguiente ecuación:



Calcular el volumen de etano y dióxido de carbono que se producirán a 27°C y 740 mm Hg, si se pasa una corriente de 0.5. A durante 7 h con un rendimiento del 82%.

(*R*: $V_{etano} = 1.35 L$; $V_{CO_2} = 2.70 L$).

35.– Se desea depositar una capa protectora de cromo de 0.23 mm de espesor en una pieza metálica de área total 0.64 cm² por electrólisis de una disolución que contiene CrO_4^{2-} , siendo la densidad del cromo 7.2 g/cm³. ¿Qué intensidad de corriente debe utilizarse si se desea que el tiempo de electrodeposición sea 30 s?

(*R*: 38,6^a)

36.– Se desea conocer el contenido en Cr. Y Mn de una aleación metálica. En su análisis se utiliza una muestra de dicha aleación que pesa 10 g para obtener 250 mL de una disolución que, tras el tratamiento adecuado, contiene $Cr_2O_7^{2-}$ y MnO_4^- . Para determinar el contenido en Cr, se toman 10 mL de dicha disolución y después de someterla a diferentes reacciones se consigue precipitar por completo el cromo como $BaCrO_4$, obteniéndose 0.549 g de esta sal. Otra fracción de 10 mL de la disolución anterior se valora con una disolución de Fe^{2+} 0.3 M en medio ácido, de manera que el MnO_4^- se reduce a Mn^{2+} y el $Cr_2O_7^{2-}$ a Cr^{3+} , oxidándose el Fe^{2+} a Fe^{3+} . En la valoración se consumieron 32.5 mL de la disolución de Fe^{2+} . Determinar a partir de estos datos el porcentaje de Cr y Mn en dicha aleación.

(*R*: 28,6% de Cr y 9% de Mn).