

• **EJERCICIOS DE EQUILIBRIO IONICO HETEROGÉNEO (Kps)**

- 1.- Calcule la constante del producto de solubilidad del sulfuro de bismuto(III) (Kps) sabiendo que una solución saturada de este compuesto contiene $9,2 \cdot 10^{-13}$ gramos de soluto por litro de solución. Datos: Masas atómicas Bi = 209 ; S = 32
- 2.- Calcule la concentración de ión sulfuro necesaria para iniciar la precipitación de sulfuro de bismuto(III) en una solución 0,01 M de cloruro de bismuto. (Kps = $2,0 \cdot 10^{-72}$, Resp = $2,7 \cdot 10^{-23}$ M).
- 3.- Al mezclar 20 ml de solución 0,02 M de nitrato de plomo con 20 mL de solución 0,02 M de cloruro de amonio ¿Se observará precipitación de cloruro de plomo? (Dato: Kps = $2,6 \cdot 10^{-5}$ Resp. Q = 10^{-6} , no).
- 4.- Calcule las concentraciones de todas las especies que permanecen en solución al mezclar 50 mL de solución de cromato de potasio 0,02 M con 50 mL de solución de nitrato de plata 2 mM (miliMolar).
(Dato: Kps $\text{Ag}_2\text{CrO}_4 = 1,2 \cdot 10^{-12}$ Resp: K^+ (20 mM), NO_3^- (1 mM), Ag^+ ($1,1 \cdot 10^{-5}$ M), CrO_4^{2-} (9,5 mM).
- 5.- Calcule la solubilidad molar (s_M) del cloruro de plomo (Resp: $1,87 \cdot 10^{-2}$ M).
- 6.- Calcule la solubilidad molar del cloruro de plomo en una solución de NH_4Cl 0,1 M. (Resp: $2,37 \cdot 10^{-3}$ M (exacta), $2,6 \cdot 10^{-3}$ M (aprox.)).
- 7.- Calcule la solubilidad molar del hidróxido de magnesio en una solución de hidróxido de sodio 0,001 M. (Dato: Kps = $5,9 \cdot 10^{-12}$ (25°C) Resp: $5,8 \cdot 10^{-6}$ M (exacta) ; $5,9 \cdot 10^{-6}$ M (aprox.)).
- 8.- Calcule la solubilidad molar del fluoruro de calcio en una solución de cloruro de calcio 0,01 M (Dato: Kps = $3,4 \cdot 10^{-11}$ (25°C), Resp: $2,9 \cdot 10^{-5}$ M (exacta) ; $2,9 \cdot 10^{-5}$ M (aprox.)).
- 9.- Una solución contiene los aniones fluoruro, sulfato y oxalato, cada uno en concentración 0,01 M. Al agregar poco a poco una solución de cloruro de calcio, suponiendo que el volumen permanece constante:
 - a.- ¿Qué anión precipita primero? (Resp.: oxalato) b.- ¿Cual es la concentración del anión que precipita primero cuando se inicia la precipitación del segundo anión ? (Resp: $5,47 \cdot 10^{-3}$ M) c.- ¿Cuales son las concentraciones del primer y del segundo anión cuando se inicia la precipitación del tercer anión ? (Resp.: (oxalato) $3,1 \cdot 10^{-7}$ M ; F^- $7,5 \cdot 10^{-5}$ M) d.- ¿Qué porcentaje de cada anión ha precipitado cuando se inicia la precipitación del tercer anión ? (Resp.: (oxalato) $\approx 100\%$; $\text{F}^- \approx 99,25\%$).

Datos	CaF_2	CaSO_4	CaC_2O_4
Kps (25°C)	$3,4 \cdot 10^{-11}$	$6,0 \cdot 10^{-5}$	$1,86 \cdot 10^{-9}$

Elabore un cuadro resumen con los resultados obtenidos, según el siguiente esquema

$[\text{Ca}^{2+}]$	$[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$	$[\text{F}^-]$	$[\text{SO}_4^{2-}]$	$[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]_{\text{pp}}$	$[\text{F}^-]_{\text{pp}}$
--------------------	-------------------------------	----------------	----------------------	---	----------------------------

- 10.- Una solución contiene nitrato de calcio, nitrato de plata y nitrato de plomo, cada una de estas sales en concentración 0,1 M. a.- Al mantener saturada con CO_2 dicha solución ($[\text{CO}_2(\text{ac})] \approx 0,02$ M), haciendo pasar continuamente una corriente de este gas ¿Qué cationes precipitan en forma de carbonato?. (Resp: solo Pb^{2+} porque Qps (MCO_3) = $5,6 \cdot 10^{-12}$ M y Qps (Ag_2CO_3) = $5,6 \cdot 10^{-13}$) b.- ¿A qué valores disminuyen las concentraciones de los cationes que precipitan en las condiciones antes señaladas? (Resp.: $\text{Pb}^{2+} = 2,68 \cdot 10^{-3}$ M) c.- ¿Cuál es el pH de la solución saturada de CO_2 ? (Resp: 4) d.- ¿A qué valor es necesario ajustar el pH de la sol. para que se inicie la precipitación de Ag_2CO_3 ? (Resp.: 4,6) e.- ¿A qué pH se inicia la precipitación de CaCO_3 ? (Resp.: 5,5) f.- ¿A qué valor disminuye la concentración de Pb^{2+} cuando empieza a precipitar Ag_2CO_3 ? (Resp.: $1,8 \cdot 10^{-4}$ M) g.- ¿A que valores disminuyen las concentraciones de Pb^{2+} y de Ag^+ cuando se inicia la

precipitación de Ca^{2+} ? (Resp: $\text{Pb}^{2+} = 3 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ y $\text{Ag}^+ = 0,013 \text{ M}$) h.- ¿Qué cantidad de CO_2 , en moles por litro de solución, ha reaccionado cuando el pH de la solución asciende a 5,5? (Resp. $\approx 0,1435 \text{ M}$)

Datos	CaCO_3	PbCO_3	Ag_2CO_3
Kps (25°C)	$5 \cdot 10^{-9}$	$1,5 \cdot 10^{-13}$	$8,4 \cdot 10^{-12}$
$\text{CO}_2 (\text{ac})$	$\text{Ka1} = 4,3 \cdot 10^{-7} \quad \text{Ka2} = 5,6 \cdot 10^{-11} \quad (25^\circ\text{C})$		

Elabore un cuadro resumen con los resultados obtenidos, según el siguiente esquema.

pH	$[\text{CO}_3^{2-}]$	$[\text{Pb}^{2+}]$	$[\text{Ag}^+]$	$[\text{Ca}^{2+}]$	$[\text{Pb}^{2+}]_{\text{pp}}$	$[\text{Ag}^+]_{\text{pp}}$
----	----------------------	--------------------	-----------------	--------------------	--------------------------------	-----------------------------

○ EJERCICIOS DE EQUILIBRIO DE OXIDO-REDUCCIÓN (REDOX)

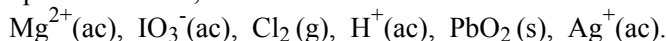
1.- Desarrolle las semireacciones redox y la ecuación iónica esencial de cada una de las siguientes reacciones:

- a.- $\text{NaBiO}_3 (\text{s}) + \text{Cr}^{3+} (\text{ac}) \rightleftharpoons \text{Na}^+ (\text{ac}) + \text{Bi}^{3+} (\text{ac}) + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} (\text{ac})$
 b.- $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} (\text{ac}) + \text{HAsO}_2 (\text{ac}) \rightleftharpoons \text{Cr}^{3+} (\text{ac}) + \text{H}_3\text{AsO}_4 (\text{g})$
 c.- $\text{Fe}(\text{OH})_2 (\text{s}) + \text{O}_2 (\text{g}) \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_3 (\text{s})$
 d.- $\text{MnO}_4^- (\text{ac}) + \text{OH}^- (\text{ac}) \rightleftharpoons \text{MnO}_4^{2-} (\text{ac}) + \text{O}_2 (\text{g})$

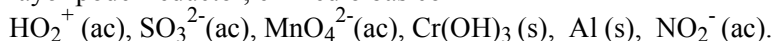
2.- Desarrolle las semireacciones redox y la ecuación iónica esencial de cada una de las siguientes celdas galvánicas. Calcule en cada caso la FEM en condiciones estándar e indique en qué sentido circulan los electrones.

- a.- $\text{Pb}^\circ (\text{s}) / \text{Pb}^{2+} (\text{ac}) // \text{Cu}^{2+} (\text{ac}) / \text{Cu}^\circ (\text{s})$ b.- $\text{Pt}^\circ (\text{s}) / \text{Fe}^{2+} (\text{ac}), \text{Fe}^{3+} (\text{ac}) // \text{Cl}_2 (\text{g}) / \text{Cl}^- (\text{ac}) / \text{Pt}^\circ (\text{s})$
 c.- $\text{Cu}^\circ (\text{s}) / \text{Cu}^{2+} (\text{ac}) // \text{H}^+ (\text{ac}) / \text{H}_2 (\text{g}) / \text{Pt}^\circ (\text{s})$ d.- $\text{Cl}^- (\text{ac}) / \text{Hg} (\text{l}) / \text{Hg}_2\text{Cl}_2 (\text{s}) // \text{Zn}^{2+} (\text{ac}) / \text{Zn} (\text{s})$

3.- Empleando una tabla de potenciales estándar de electrodo ordene las siguientes especies químicas en una secuencia de menor a mayor poder oxidante, en medio ácido.



4.- Empleando una tabla de potenciales estándar de electrodo ordene las siguientes especies químicas en una secuencia de menor a mayor poder reductor, en medio básico



5.- A partir de una tabla de potenciales normales de electrodo seleccione una especie química que sea capaz de oxidar:

- a.- $\text{Ag} (\text{s}) \rightarrow \text{Ag}^+ (\text{ac});$ b.- $\text{Cl}^- (\text{ac}) \rightarrow \text{Cl}_2 (\text{g});$ c.- $\text{HNO}_2 (\text{ac}) \rightarrow \text{NO}_3^- (\text{ac}).$

En forma similar, seleccione una especie química que pueda reducir :

- a.- $\text{Cu}^{2+} (\text{ac}) \rightarrow \text{Cu}^\circ (\text{s});$ b.- $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} (\text{ac}) \rightarrow \text{Cr}^{3+} (\text{ac});$ c.- $\text{IO}_3^- (\text{ac}) \rightarrow \text{I}^- (\text{ac}) \quad (1/2 \text{ básico})$

6.- Calcule la diferencia de potenciales normales de electrodo correspondiente a cada una de las siguientes reacciones e indique si éstas ocurren en el sentido anotado :

- a.- $4 \text{Cr}^{2+} (\text{ac}) + \text{O}_2 (\text{g}) + 4 \text{H}^+ (\text{ac}) \rightleftharpoons 4 \text{Cr}^{3+} (\text{ac}) + 2 \text{H}_2\text{O}$ b.- $\text{IO}^- (\text{ac}) + \text{I}^- (\text{ac}) + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{I}_2 (\text{s}) + 2 \text{OH}^- (\text{ac})$

7.- Para cada una de las siguientes reacciones, escriba la expresión que permita calcular la FEM en condiciones no estándar de concentraciones :

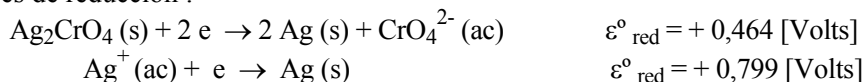
- a.- $3 \text{HClO} (\text{ac}) \rightleftharpoons 2 \text{Cl}^- (\text{ac}) + \text{ClO}_3^- (\text{ac}) + 3 \text{H}^+ (\text{ac})$
 b.- $2 \text{Fe}^{2+} (\text{ac}) + 3 \text{I}^- (\text{ac}) \rightleftharpoons 2 \text{Fe}^{3+} (\text{ac}) + \text{I}_3^- (\text{ac})$
 c.- $\text{NO}_2^- (\text{ac}) + \text{HO}_2^- (\text{ac}) \rightleftharpoons \text{NO}_3^- (\text{ac}) + \text{OH}^- (\text{ac})$

8.- Calcule la diferencia de potenciales estándar de electrodo y el cambio de energía libre (ΔG°) para cada una de las reacciones anteriores.

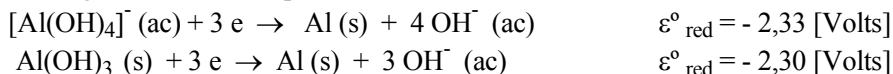
9.- Calcule las constantes de equilibrio a 25°C de las reacciones anotadas en el ejercicio 8

10.- Indique cuáles de las siguientes especies químicas aumentan su poder oxidante al disminuir el pH del medio de reacción: a.- $\text{Br}_2(\text{l})$; b.- $\text{O}_2(\text{g})$; c.- $\text{ClO}_3^-(\text{ac})$ y d.- $\text{AuCl}(\text{s})$.

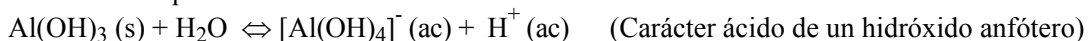
11.- Calcule la constante del producto de solubilidad (Kps) del cromato de plata a partir de los siguientes datos de potenciales de reducción :



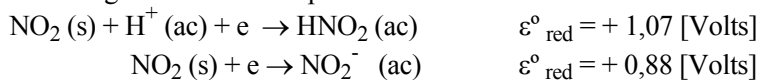
12.- Empleando los siguientes datos de potenciales de electrodo en medio básico :



Calcule la constante de equilibrio de la reacción:

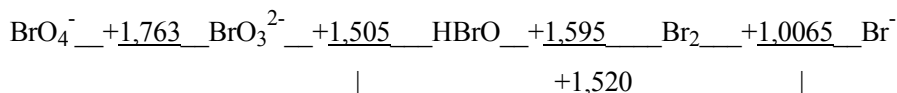


13.- A partir de los siguientes datos de potenciales de reducción

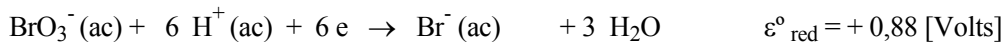


Calcule la constante de ionización (Ka) del ácido nitroso

14.- Utilizando el siguiente diagrama de potenciales de electrodo



Calcule el potencial normal de electrodo de la semi-reacción



15.- a.- Estudie la reacción $\text{Br}_2(\text{l}) + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{BrO}_3^-(\text{ac}) + \text{Br}^-(\text{ac}) + \text{H}^+(\text{ac})$ a pH 7 y pH 14

¿Qué conclusión obtiene a partir de los resultados? b.- ¿A qué valor de pH se invierte el sentido de la reacción?