

**I. EQUILIBRIO ÁCIDO-BASE**

1. Para las siguientes compuestos: NaCl, NaOH, HCl, CH<sub>3</sub>COOH, NH<sub>3</sub>, FeCl<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>:

- Clasifíquelos como sal, ácido o base.
- Mediante ecuaciones determine sus propiedades ácido base frente al agua.
- Para los compuestos antes mencionados indique cuáles son sus ácidos o bases conjugadas.
- A través de ecuaciones, clasifique las sales como neutras, ácidas o básicas. Justifique (brevemente) su respuesta.

2. Calcule el pH de los siguientes sistemas:

- solución 0,25 M de HCl
- solución 0,25 M de CH<sub>3</sub>COOH ( $K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$ )
- una solución que contiene 1 mg de KOH en 400 mL de la misma.
- solución 0,1 M de NH<sub>3</sub> ( $K_b = 1,8 \cdot 10^{-5}$ )
- solución de 4 mmol de ácido fórmico (HCOOH) en 250 mL de agua ( $pK_a = 3,75$ ).

3. Para todos los problemas del ejercicio 2):

- Calcule la concentración de todas las especies que existen en equilibrio.
- Calcule el porcentaje (%) de ionización de cada especie. ¿Qué conclusión puede sacar al respecto?. (relacione el % de ionización con las acidez de los ácidos y la basicidad de las bases).

4. Calcule el % de ácido disociado en cada una de las siguientes soluciones de ácido acético. ( $K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$ )

- 0,1M, b) 0,01 M, c) 0,0001 M. ¿Qué conclusión puede sacar de los resultados?.

5. En una solución 0,01 M de la base metilamina (CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>), ésta se encuentra ionizada en un 18,9 %. A partir de esta información determine  $K_b$  y el pH de la solución.

6. Calcule el pH y la concentración de todas las especies existentes en equilibrio de una solución de ácido sulfhídrico 0,05 M. ( $K_{a1} = 1 \cdot 10^{-7}$ ,  $K_{a2} = 1,3 \cdot 10^{-13}$ ).

7. Calcule el pH y la concentración de todas las especies existentes en equilibrio en una solución de hidracina (NH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>) 0,01 M. ( $K_{b1} = 1,3 \cdot 10^{-6}$ ,  $K_{b2} = 1 \cdot 10^{-13}$ ).

8. Calcule el pH y la concentración de PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> de una solución de ácido fosfórico 0,1 M ( $K_{a1} = 7,5 \cdot 10^{-3}$ ,  $K_{a2} = 6,2 \cdot 10^{-8}$ ,  $K_{a3} = 4,8 \cdot 10^{-13}$ ).

9. Calcule el pH de cada una de las siguientes soluciones acuosas:

- 0,1 M de KF ( $K_{a(HF)} = 7,2 \cdot 10^{-4}$ ).
- 0,01 M de NH<sub>4</sub>Cl ( $K_{b(NH_3)} = 1,8 \cdot 10^{-5}$ ).
- 0,05 M de sulfuro de sodio (constantes del H<sub>2</sub>S:  $K_{a1} = 1 \cdot 10^{-7}$ ,  $K_{a2} = 1,3 \cdot 10^{-13}$ )

10. Sabiendo que el pH de una solución 0,001 M de hipoclorito de sodio es 9,22, calcule la constante de ionización del ácido hipocloroso.

11. Calcule el pH de una solución 0,05 M de cloruro férrico. Dato:  $K_h = 6,0 \cdot 10^{-3}$ .

12. Calcule el pH de una soluciones de hidrógeno fosfato (anfolito) de sodio 0,1 M (Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>) ( $K_{a1} = 7,5 \cdot 10^{-3}$ ,  $K_{a2} = 6,2 \cdot 10^{-8}$ ,  $K_{a3} = 4,8 \cdot 10^{-13}$ )

## II. EQUILIBRIO ÁCIDO-BASE (Soluciones reguladoras (tampón), Titulación e Indicadores).

- 1) Obtenga una expresión que permita calcular el pH de una solución que contiene amoníaco y una sal de amonio.
- 2) ¿Cuántos moles de cloruro de amonio deben disolverse en un litro de solución de amoníaco 0,1 M para conseguir una solución reguladora de pH 9? ( $K_{b(\text{NH}_3)} = 1,8 \cdot 10^{-5}$ )
- 3) ¿Qué peso de NaOH se debe agregar a 1 litro de solución acuosa de HF 0,1 M para tener una solución amortiguadora (tampón) de pH 2,5 ( $\text{p}K_a = 3,01$ ).
- 4) Calcule el pH de la solución resultante de mezclar 100 mL de  $\text{NH}_3$  0,2 M con 50 mL de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  0,1 M. ( $K_b = 1,8 \times 10^{-5}$ ).
  - a) ¿Cuánto cambia el pH de la solución resultante al agregar 10 mL de HCl 0,1 M?
  - b) ¿Cuánto se altera el pH de la solución resultante al agregar 10 mL de NaOH 0,1 M?
  - c) ¿Cuánto varía el pH de 100 mL de  $\text{NH}_3$  0,1 M cuando se le agrega 1 mL de NaOH 0,1 M?. Compare este resultado con el resultado de la parte b), ¿Qué conclusión saca al respecto?.
- 5) Se necesita preparar soluciones amortiguadoras (tampones) de pH 5 y de pH 7. Para ello dispone en el laboratorio de soluciones de NaOH,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  y  $\text{K}_2\text{HPO}_4$ , todas en concentración 0,1 M. (Datos:  $\text{CH}_3\text{COOH}$ :  $K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$ .  $\text{H}_3\text{PO}_4$ :  $K_{a1} = 7,5 \cdot 10^{-3}$ ,  $K_{a2} = 6,2 \cdot 10^{-8}$ ,  $K_{a3} = 4,8 \cdot 10^{-13}$ )
  - a) ¿Qué soluciones elegiría en cada caso y por qué?
  - b) ¿Qué cantidad de las soluciones elegidas utilizará para preparar 500 mL de cada tampón?.
- 6) ¿Qué tipo de solución se obtiene al neutralizar?:
  - a) Un ácido fuerte con una base fuerte.
  - a) Un ácido débil con una base fuerte
  - b) Una base débil con un ácido fuerte.Justifique su respuesta con ecuaciones.
- 7) Calcule el pH y concentración de las especies resultante de mezclar 50 mL de  $\text{HClO}_4$  0,1 M con 49 mL de KOH 0,1 M.
- 8) Calcule el pH en el punto de equivalencia para las siguientes neutralizaciones:
  - a) 20 mL de  $\text{NH}_3$  0,1 M con una solución de HCl 0,1 M. ( $K_b = 1,8 \times 10^{-5}$ ).
  - b) 20 mL de  $\text{NH}_3$  0,1 M con una solución de HCl 0,01 M.
  - c) 40 mL de ácido fórmico 0,1 M con una solución de NaOH 0,1 M. ( $K_a = 1,7 \cdot 10^{-4}$ ).
  - d) 60 mL de ácido acético 0,1 M con una solución de NaOH 0,1 M. ( $K_a = 1,8 \times 10^{-5}$ ).
- 9) Se hace reaccionar 10 mL de ácido fórmico  $5 \cdot 10^{-2}$  M con LiOH  $2,5 \cdot 10^{-2}$  M ( $\text{p}K_a = 3,75$ )
  - a) Calcule el pH inicial.
  - b) Calcule el pH de la solución resultante al agregar 10 mL de LiOH
  - c) Calcule el pH del punto de equivalencia
  - d) Calcule el pH de la solución al agregar 21 mL de LiOH.
  - e) ¿Qué volumen de hidróxido de litio debe agregarse para neutralizar el 50% del ácido débil?, ¿Cuál es el pH en éste caso?.
  - f) ¿Qué volumen de hidróxido debe agregarse para que el pH de la solución resultante sea 5,0?
  - g) desarrolle una expresión que permita calcular el pH ante cualquier adición de hidróxido y aplíquela a las preguntas b), e) y f).
  - e) Calcule la concentración de todas las especies en equilibrio en las preguntas de la a) a la f).

10) Para la titulación de 30 mL de ácido oxálico 0,1 M con una solución de NaOH 0,1 M, determine :  
( $K_{a1} = 6,5 \cdot 10^{-2}$ ,  $K_{a2} = 6,1 \cdot 10^{-5}$ ).

a) Calcule el pH inicial.

b) Calcule el pH de la solución resultante al agregar 10 mL de NaOH

c) Calcule el pH resultante al agregar 30 mL de NaOH.

11) Las formas ácida y básica del indicador rojo Congo son color azul y rojo respectivamente y su intervalo de pH es de 3 a 5.

a) Señale la coloración que presenta el indicador en las siguientes soluciones:

Cloruro de amonio  $1 \cdot 10^{-2}$  M  $K_b = 1,8 \cdot 10^{-5}$ .

Cloruro de aluminio  $1 \cdot 10^{-3}$  M  $K_{h1} = 1 \cdot 10^{-5}$ .

Ácido clorhídrico  $1 \cdot 10^{-2}$  M

b) ¿Cuál es el valor aproximado de la constante ( $K_a$ ) del indicador?.

### III. EJERCICIOS DE EQUILIBRIO IONICO HETEROGÉNEO (Kps)

1.- Calcule la constante del producto de solubilidad del sulfuro de bismuto(III) sabiendo que una solución saturada de este compuesto contiene  $9,2 \cdot 10^{-13}$  gramos de soluto por litro de solución. Datos: Masas atómicas (u.m.a.) 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. ( $K_{ps} = 2,0 \cdot 10^{-72}$ , 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:  $K_{ps} = 2,6 \cdot 10^{-5}$  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.  
(Dato:  $K_{ps} Ag_2CrO_4 = 1,2 \cdot 10^{-12}$  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 del cloruro de plomo (Resp:  $1,87 \cdot 10^{-2}$  M).

6.- Calcule la solubilidad molar del cloruro de plomo en una solución de cloruro de amonio 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:  $K_{ps} = 5,9 \cdot 10^{-12}$  (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:  $K_{ps} = 3,4 \cdot 10^{-11}$  (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)  $\approx 100\%$  ; (F-)  $\approx 99,25\%$ ).

Datos	CaF <sub>2</sub>	CaSO <sub>4</sub>	CaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
Kps (25°C)	3,4 10 <sup>-11</sup>	6,0 10 <sup>-5</sup>	1,86 10 <sup>-9</sup>

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

[Ca <sup>2+</sup> ]	[C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ]	[F <sup>-</sup> ]	[SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ]	[C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ]pp	[F <sup>-</sup> ]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<sub>2</sub> dicha solución ([CO<sub>2</sub>(ac)] ≈ 0,02 M), haciendo pasar continuamente una corriente de este gas ¿Qué cationes precipitan en forma de carbonato ?. (Resp: solo Pb<sup>2+</sup> porque Qps (MCO<sub>3</sub>) = 5,6 10<sup>-12</sup> M y Qps (Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) = 5,6 10<sup>-13</sup>).

b.- ¿A qué valores disminuyen las concentraciones de los cationes que precipitan en las condiciones antes señaladas ?. (Resp: Pb<sup>2+</sup> = 2,68 10<sup>-3</sup> M).

c.- ¿Cuál es el pH de la solución saturada de CO<sub>2</sub> ?. (Resp: 4).

d.- ¿A qué valor es necesario ajustar el pH de la solución para que se inicie la precipitación de Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ? (Resp : 4,6).

e.- ¿A qué pH se inicia la precipitación de CaCO<sub>3</sub> ?. (Resp: 5,5).

f.- ¿A qué valor disminuye la concentración de Pb<sup>2+</sup> cuando empieza a precipitar Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>?.(Resp: 1,8x10<sup>-4</sup> M).

g.- ¿A que valores disminuyen las concentraciones de Pb<sup>2+</sup> y Ag<sup>+</sup> cuando se inicia la precipitación de Ca<sup>2+</sup> ? (Resp: Pb<sup>2+</sup> = 3 10<sup>-6</sup> M y Ag<sup>+</sup> = 0,013 M).

h.- ¿Qué cantidad de CO<sub>2</sub>, en moles por litro de solución, ha reaccionado cuando el pH de la solución asciende a 5,5 ? (Resp ≈ 0,1435 M).

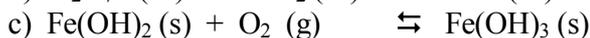
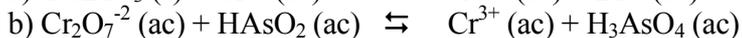
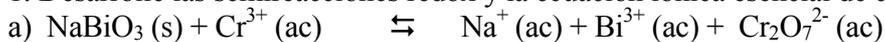
Datos	CaCO <sub>3</sub>	PbCO <sub>3</sub>	Ag <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
Kps (25°C)	5 x 10 <sup>-9</sup>	1,5 x 10 <sup>-13</sup>	8,4 x 10 <sup>-12</sup>
CO <sub>2</sub> (ac)	Ka1= 4,3 x 10 <sup>-7</sup>	Ka2 = 5,6 x 10 <sup>-11</sup>	(25°C)

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

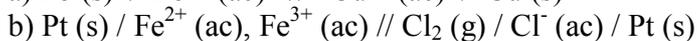
pH	[CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> ]	[Pb <sup>2+</sup> ]	[Ag <sup>+</sup> ]	[Ca <sup>2+</sup> ]	[Pb <sup>2+</sup> ]pp	[Ag <sup>+</sup> ]pp

#### IV. EJERCICIOS DE EQUILIBRIO DE OXIDO-REDUCCIÓN (REDOX)

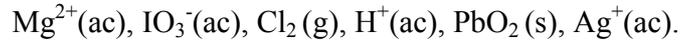
1. Desarrolle las semireacciones redox y la ecuación iónica esencial de cada una de las siguientes reacciones:



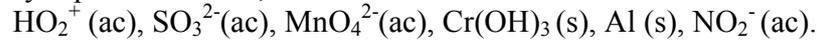
2. Desarrolle las semireacciones redox y la ecuación iónica esencial de cada una de las siguientes celdas galvánicas. Calcule en cada caso la FEM en condiciones estándar e indique en qué sentido circulan los electrones.



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.

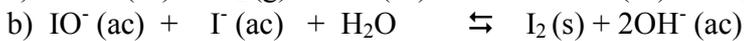
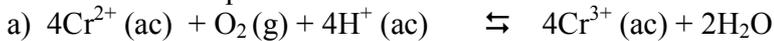


5. A partir de una tabla de potenciales normales de electrodo seleccione una especie química que se capaz de oxidar : a)  $\text{Ag}(\text{s})$  a  $\text{Ag}^+(\text{ac})$ ; b)  $\text{Cl}^-(\text{ac})$  a  $\text{Cl}_2(\text{g})$ ; c.-  $\text{HNO}_2(\text{ac})$  a  $\text{NO}_3^-(\text{ac})$ .

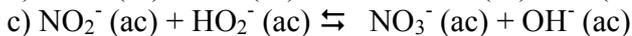
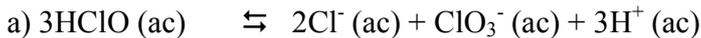
En forma similar, seleccione una especie química que pueda reducir:



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 :



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



8. Calcule la diferencia de potenciales estándar de electrodo y el cambio de energía libre ( $\Delta G^\circ$ ) 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)  $\text{ClO}_3^-(\text{ac})$ ; d)  $\text{AuCl}(\text{s})$ .

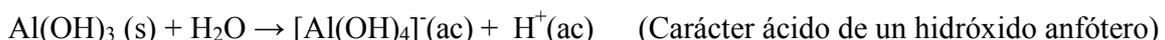
11. Calcule la constante del producto de solubilidad (Kps) del cromato de plata a partir de los siguientes datos de potenciales de reducción :



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



Calcule la constante de equilibrio de la reacción:

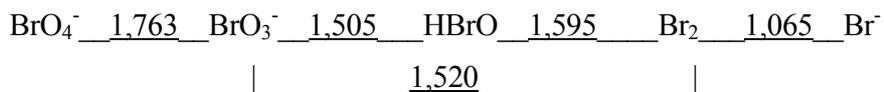


13. A partir de los siguientes datos de potenciales de reducción

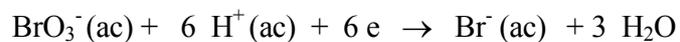


Calcule la constante de ionización ( $K_a$ ) del ácido nitroso

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 0, 7 y 14

¿Qué conclusión obtiene a partir de los resultados?

b) ¿A qué valor de pH se invierte el sentido de la reacción?