

## Problemas adicionales

### 1. Equilibrio ácido-base

- 1.1. Calcular los valores de  $pK_a$  del ácido acético y del ión amonio a fuerza iónica 0.1 M. Comparar los resultados con los respectivos  $pK_a$  termodinámicos.  
Rta.  $pK_a(\text{HAc}, \mu=0.1 \text{ M})= 4.43$ ;  $pK_a(\text{NH}_4^+)=9.24$
- 1.2. En su laboratorio cuenta con las siguientes bases:  
Dimetilamina  $K_b= 5.9 \times 10^{-4}$   
Piridina  $K_b= 1.7 \times 10^{-9}$   
Hidroxilamina  $K_b= 1.07 \times 10^{-8}$   
Trimetilamina  $K_b= 6.25 \times 10^{-5}$   
Si quiere preparar un buffer de  $\text{pH}=10.00$  cuál de estas bases seleccionaría?  
Si prepara 100 mL de una solución 0.2 M de la base seleccionada, cuántos mL de HCl 0.3 M deberá agregar para que el buffer resultante sea de  $\text{pH}=10.00$   
Rta. 25.64 mL
- 1.3. ¿Cuántos gramos de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  hay que agregar a 200 mL de una solución de  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  0.07M para preparar un buffer de  $\text{pH}= 7.35$ ?  
¿Cuál será la variación de pH si al buffer anterior se le agregan 20 mL de NaOH 0.1 M?  
Rta: 1.3410 g; +0.16 unidades pH
- 1.4. Calcular el volumen de KOH 0.08 M que deberá mezclar con 100 mL de ácido acético 0.15 M para preparar un buffer de  $\text{pH}=5.00$   
Calcular cuántos gramos de acetato de potasio sólido debe agregar a 100 mL de la misma solución de ácido acético para obtener un buffer del mismo pH.  
Calcular la variación de pH que se produce en cada una de las dos soluciones buffer al adicionar 10 mL de NaOH 0.1 M  
Indique cuál de estos buffers tiene mayor capacidad reguladora y explique a que se debe.  
Rta: 119 mL; 2.55 g; +0.13; +0.05
- 1.5. En el laboratorio dispone de una solución de ácido oxálico 0.1 M y de una solución de NaOH 0.15 M y las usará para preparar un buffer de  $\text{pH}=4.00$ . Indique cuál será el volumen de NaOH que deberá mezclar con 20 mL del ácido para preparar 100 mL de buffer.  
Rta: 18 mL NaOH
- 1.6. Se mezclan (en distintos tubos) 20 mL de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  100 mM con:  
- 15 mL de HCl 50 mM  
- 20 mL de HCl 100 mM  
- 30 mL de HCl 100 mM  
- 15 mL de NaOH 50 mM  
- 20 mL de NaOH 100 mM  
En cada caso:  
a. indicar cualitativamente que especies predominarán luego de alcanzar el equilibrio,  
b. calcular el pH de cada una de estas soluciones.  
Rta: 2.37; 1.72; 1.60; 6.98; 9.79 (soluciones aproximadas)  
2.48; 1.81; 1.55 (soluciones exactas)

## 2. Equilibrios precipitado-solución y formación de complejos

- 2.1. Se mezclan 5 mL de una solución de pH=8.00 (regulado con un buffer inerte) que contiene iones Cd(II) 0.01 M y Pb(II) 0.01 M con 2 mL de KCN 4 M. En la solución obtenida se disuelve  $K_2C_2O_4$  sólido hasta alcanzar una concentración analítica 0.1 M. Calcular los % de Cd(II) y de Pb(II) que quedarán en solución respecto de las concentraciones originales. Es factible aplicar esta metodología para separar los dos cationes entre sí?

Datos:  $K_a[H_2CN] = 4.78 \times 10^{-10}$ ; ácido oxálico ( $H_2C_2O_4$ ):  $K_{a1} = 3.80 \times 10^{-2}$ ;  $K_{a2} = 5.01 \times 10^{-5}$   
 $K_{ps}[CdC_2O_4] = 1.58 \times 10^{-8}$ ;  $K_{ps}[PbC_2O_4] = 3.16 \times 10^{-11}$   
Constantes globales de formación para Cd(II)/ $CN^-$ :  $K_1 = 1.0 \times 10^6$ ;  $K_2 = 1.3 \times 10^{12}$ ;  $K_3 = 5 \times 10^{15}$ ;  $K_4 = 7.9 \times 10^{17}$

Rta: %Cd=100%; %Pb=4.4 x 10<sup>-6</sup>%

- 2.2. Una solución contiene CdCl<sub>2</sub>, CoCl<sub>2</sub> y NiCl<sub>2</sub> en concentraciones 10<sup>-2</sup> M. Se adiciona HCl hasta alcanzar una concentración determinada y luego se burbujea sulfuro de hidrógeno a una presión de 1 atm.
- Calcule cuál deberá ser la concentración de HCl para que la concentración de Cd<sup>+2</sup> en solución se reduzca a 10<sup>-6</sup> M.
  - Explique qué sucede si la concentración de HCl es mayor o menor que el valor calculado.
  - Qué ocurre con los iones Co<sup>+2</sup> y Ni<sup>+2</sup> en las condiciones calculadas en el punto a.
  - Calcule las relaciones y  $[Ni^{+2}]/[Cd^{+2}]$  en la solución original y luego de burbujear el H<sub>2</sub>S, y opine acerca de la calidad de la separación alcanzada en la condición de pH del item a.

Datos:

$K_H [H_2S] = 0.1 \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$ ; ácido sulfhídrico (H<sub>2</sub>S):  $K_{a1} = 1 \times 10^{-7}$ ;  $K_{a2} = 1.3 \times 10^{-13}$   
 $K_{ps}[CdS] = 1 \times 10^{-27}$ ;  $K_{ps}[CoS] = 5 \times 10^{-22}$ ;  $K_{ps}[NiS] = 4 \times 10^{-20}$

Rta:  $[H^+] = < 1.14 \text{ M}$ ; relaciones de concentración: 1 y 10<sup>4</sup>

- 2.3. Una solución contiene una concentración de NH<sub>3</sub> 0.8 M y una concentración analítica de plata de 0.1 M. Calcular la concentración máxima de ión cloruro que puede agregarse sin que se produzca la precipitación de AgCl.

Rta:  $[Cl^-] = < 0.02 \text{ M}$

- 2.4. Calcular la solubilidad del Hg<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> en:

- solución de Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 3.3 x 10<sup>-4</sup> M;
- solución de Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 3.3 x 10<sup>-2</sup> M.

Rta: 2.41 x 10<sup>-8</sup>; 3.49 x 10<sup>-8</sup>

### 3. Equilibrios redox

3.1. Dada la siguiente celda:

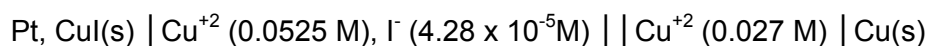


- Escriba las hemirreacciones representadas en la celda y calcule su fem
- Calcule la constante de equilibrio de la reacción espontánea.

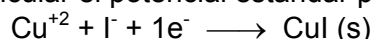
Buscar los datos que necesita en la tabla de potenciales.

$$\text{Rta: fem} = -0.0065 \text{ v; K} = 6.02$$

3.2. El potencial medido para la siguiente celda es de -0.235 v :



Calcular el potencial estándar para la hemirreacción:

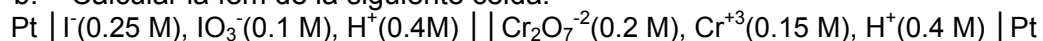


$$E^\circ = +0.86 \text{ v}$$

3.3. a. Calcular el potencial normal para la dupla  $\text{IO}_3^- / \text{I}^-$  a partir de los siguientes datos:

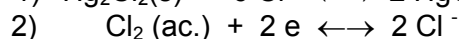
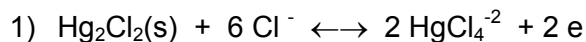
$$E^\circ[\text{IO}_3^-/\text{I}_2] = 1.210 \text{ v ; } E^\circ[\text{I}_2/\text{I}^-] = 0.535 \text{ v}$$

b. Calcular la fem de la siguiente celda:



$$\text{Rta: } E^\circ = +1.097 \text{ v; fem} = +0.215 \text{ v}$$

3.4. Los precipitados de cloruro mercurioso son rápidamente disueltos por el agua regia (mezcla oxidante constituida por una mezcla de ácidos nítrico y clorhídrico concentrados). El proceso de disolución puede interpretarse a través de las dos hemirreacciones siguientes:



- Calcule el potencial normal correspondiente a la hemirreacción 1).
- Calcule la constante de equilibrio de la reacción de disolución del  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s})$ .