

o **TERMOQUÍMICA**

1.- A partir de los siguientes valores de Entalpía estándar:

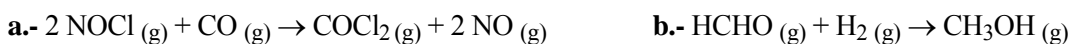
$\text{H}_2 (\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2 (\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O} (\text{l})$	$\Delta H^\circ_f = - 68,3 \text{ [kcal/mol]}$
$\text{CaO} (\text{s}) + \text{H}_2\text{O} (\text{l}) \rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2 (\text{s})$	$\Delta H^\circ_r = - 15,3 \text{ [kcal/mol]}$
$\text{Ca} (\text{s}) + \frac{1}{2} \text{O}_2 (\text{g}) \rightarrow \text{CaO} (\text{s})$	$\Delta H^\circ_f = -151,8 \text{ [kcal/mol]}$

Calcule la Entalpía de formación estándar,  $\Delta H^\circ_f$  de  $\text{Ca}(\text{OH})_2 (\text{s})$  ¿Por qué algunos  $\Delta H^\circ$  son de formación? (Resp = - 235,4 [kcal/mol]).

2.- Calcule las entalpías de reacción para los siguientes procesos: **a.-** Oxidación de  $\text{CO} (\text{g})$ , cuando circula una corriente de éste sobre óxido férrico sólido. (Resp.: - 6,3 ó + 0,27 [kcal] dependiendo de ecuaciones usadas). **b.-** Neutralización de 1 Lt. de solución de  $\text{NaOH} 1 \text{ M}$  mediante 1 Lt. de  $\text{HCl} 1 \text{ M}$ . (Resp. = - 13,35 [kcal]).

3.- Cuando se calienta nitrato de amonio (s) a  $100^\circ\text{C}$ , a una presión de 1 [at] se descompone en óxido nitroso gaseoso y agua gaseosa. La entalpía de esta reacción es de -7,7 [kcal]. Calcule los valores de  $\Delta E$ ,  $q$ ,  $\Delta H$  y trabajo de expansión. Analice los resultados obtenidos.

4.- Para las reacciones que se anotan a continuación, calcule el cambio de entalpía estándar a partir de valores de entalpías estándar de formación y a partir de valores de energías de enlace:



Resp.: A partir de valores de  $\Delta H^\circ_f$ , a.-  $\Delta H^\circ = - 8,8 \text{ [kcal]}$  y b.-  $\Delta H^\circ = - 20,4 \text{ [kcal]}$

5.- Demuestre que para los gases ideales se cumple:  $C_p - C_v = n R$  o similarmente:  $n s_p = n s_v + n R$

6.- Calcule el cambio entrópico que acompaña a la transformación de ácido acético sólido desde  $+10^\circ\text{C}$  a ácido acético gas a  $+200^\circ\text{C}$ . Explique el signo de  $\Delta S$ . (Resp. = + 34,8 [cal]).

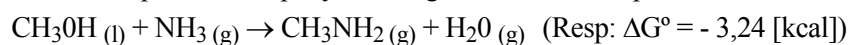
Datos:	$\Delta H^\circ \text{ fus} = 2,62 \text{ [kcal/mol]}$	$\Delta H^\circ \text{ vap} = 5,87 \text{ [kcal/mol]}$	$s_p (\text{s}) = 29,2 \text{ [cal/ K mol]}$
$s_p (\text{l}) = 28,2 \text{ [cal/ K mol]}$	$s_p (\text{g}) = 8,4 \text{ [cal/ K mol]}$	$P \text{ fus Ac. Acet.} = 289,6 \text{ K}$	$P \text{ Eb. Ac. Acet.} = 391 \text{ K}$

7.- Calcule el cambio de entropía estándar para:

A	$\text{Ca} (\text{s}) + \frac{1}{2} \text{O}_2 (\text{g}) \rightarrow \text{CaO} (\text{s})$	Resp: $\Delta S = - 24,9 \text{ [cal/ K mol]}$
B	$\text{CaCO}_3 (\text{s}) + 2 \text{HCl} (\text{ac}) \rightarrow \text{CaCl}_2 (\text{ac}) + \text{CO}_2 (\text{g}) + \text{H}_2\text{O} (\text{l})$	Resp: $\Delta S = + 32,4 \text{ [cal/ K]}$
C	$\text{N}_2 (\text{g}) \rightarrow 2 \text{N} (\text{g})$	Resp.: $\Delta S = + 27,5 \text{ [cal / K]}$

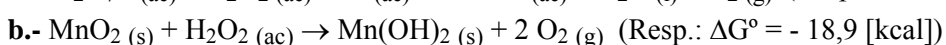
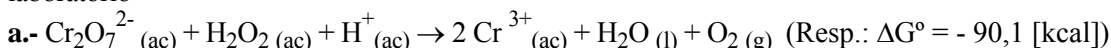
Explique el signo y la magnitud de  $\Delta S^\circ$  de cada reacción. Indique además si el cambio de entropía favorece o desfavorece la reacción respectiva. ¿Basta conocer el cambio de entropía para predecir el sentido en que ocurre una reacción?

8.- Calcule los cambios de entalpía, de entropía y de energía libre de Gibbs para la reacción:



9.- A partir de datos de entalpía y de entropía en condiciones estándar, consultados en tablas, calcule el calor de combustión de los alótropos del carbono grafito y diamante. Además, verifique si la transformación de C grafito a C diamante está favorecida. (Resp = NO) Sin embargo, ocurre ¿Por qué?

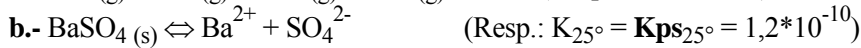
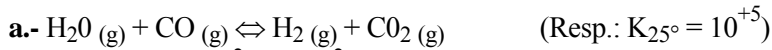
10.- A partir de datos de entalpía y de entropía, calcule el cambio de energía libre de Gibbs en condiciones estándar para las siguientes reacciones e indique cuál es la más apropiada para oxidar peróxido de hidrógeno en el laboratorio



11.- Estudie la reacción:  $\text{CH}_4 (\text{g}) + 2 \text{O}_2 (\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2 (\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O} (\text{g})$

Explique por que  $\Delta G^\circ$  es muy similar a  $\Delta H^\circ$ . (Resp.:  $\Delta S = - 1,23 \text{ [cal/ K]}$ )

12.- Empleando valores de propiedades termodinámicos consultados en tablas, calcule el valor de  $\Delta G^\circ$  y de la constante de equilibrio a  $25^\circ\text{C}$  para las reacciones:



Calcule para la reacción a.- la constante de equilibrio a 40°C y para la reacción b.- la temperatura a la que se invierte el sentido de la reacción. (Resp.: a.-  $K_{(40^\circ C)} = 4 \cdot 10^{+4}$ ,  $T = 973 [K]$  y b.-  $T$  “negativa”?)

**Datos para seminario de termoquímica**

		$\Delta H_f^\circ$	$S^\circ$	$\Delta G_f^\circ$			$\Delta H_f^\circ$	$S^\circ$	$\Delta G_f^\circ$
		[kcal/mol]	[cal/molK]	[kcal/mol]			[kcal/mol]	[cal/molK]	[kcal/mol]
Ba <sup>2+</sup>	ac	-128,67	3,0	-134,02	H-CHO	g	-27,70	52,3	
BaSO <sub>4</sub>	s	-350,20	31,6	-325,6	HCl	ac	-40,02	13,2	-31,372
C	diam	0,453	0,58	+0,693	H <sub>2</sub>	g	0	31,2	0
C	graf	0	1,36	0	H <sub>2</sub> O	g	-57,80	45,1	-54,634
Ca	s	0	9,95	0	H <sub>2</sub> O	liq	-68,32	16,7	-56,687
CaCl <sub>2</sub>	ac	-209,82	13,2		H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	ac	-45,68	32,5	-32,05
CaCO <sub>3</sub>	s	-288,45	22,2	-269,8	MnO <sub>2</sub>	s	-124,20	12,7	-111,18
CaO	s	-151,90	9,5	-144,37	Mn(OH) <sub>2</sub>	s	-166,80	21,1	-145,9
CH <sub>4</sub>	g	-17,89	44,5	-12,13	N	g	113	36,6	108,89
CH <sub>3</sub> OH	g	-48,10	56,8	2,73	N <sub>2</sub>	g	0	45,8	0
CH <sub>3</sub> OH	liq	-57,04	30,3	-39,76	NaCl	ac	-97,30	27,6	-93,94
CO	g	-26,42	47,3	-32,78	NaOH	ac	-112,24	11,9	
CO <sub>2</sub>	g	-94,05	51,1	-94,254	NH <sub>3</sub>	g	-11,04	46,0	-3,94
COCl <sub>2</sub>	g	-53,30	69,1	-48,9	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	s	-87,30	35,7	-43,98
Cl <sup>-</sup>	ac	-39,952	13,5	-31,372	N <sub>2</sub> O	g	19,49	52,6	24,9
Cr <sup>+3</sup>	ac	-61,20	-73,5	-51,556	NO	g	21,60	50,3	20,69
Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup>	ac	-364,0	51,1	-311,0	NO <sub>2</sub>	g	7,39	57,35	12,26
Fe	s	0	6,5	0	NOCl	g	12,57	63,0	15,79
FeO	s	(-64,3)	13,4	-58,0	O <sub>2</sub>	g	0	49,0	0
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	s	-196,50	21,5	-177,4	O	g	-59,553	-38,467	+55,389
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	s	-267,3	35,0	-242,7	O <sub>3</sub>	g	34,1	57,08	39
H	g	52,095	27,39	48,58	OH <sup>-</sup>	ac	-54,97	-2,57	-37,594
H <sup>+</sup>	ac	0	0	0	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	ac	-216,90	4,1	-177,97
CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>	g	-5,49	+58,15	7,67					

Tómese el tiempo de buscar alguno de estos valores en cualquier Handbook (en Biblioteca). Particularmente, Energías de enlace

Unidades de conversión:

1 [Joule] = 10 <sup>7</sup> [ergios]	1 [cal] = 4,187 [joule]	1 [at * Lt] = 24,22 [cal]
R = 0,082 [at* Lt / mol K] = 1,987 [cal / mol K] = 8,314 [Joule / mol K]		

o **CINÉTICA Semestre primavera 2011** **NO se incluye Mecanismos de Reacción**

1.- Defina los siguientes términos: a. Cinética, velocidad y mecanismo de reacción. b. Etapa elemental y etapa determinante de la velocidad. c. Orden de reacción y molecularidad. Dé ejemplos de reacciones en que la molecularidad sea igual al orden de reacción.

2.- Para la reacción entre óxido nítrico y cloro molecular gaseosos, que da como producto cloruro de nitrosilo gaseoso, se encuentran experimentalmente los valores de velocidad que se indican a continuación:

[NO] (mm. Hg)	[Cl <sub>2</sub> ] (mm Hg)	velocidad (at s <sup>-1</sup> )	Calcule: a.- El orden de reacción parcial y total (Resp.: 1 y 2) b.- El valor de la constante k, constante específica de velocidad (Resp.: 0,04 [at <sup>-2</sup> seg <sup>-1</sup> ])
380	380	5,1 * 10 <sup>-3</sup>	
760	760	4,0 * 10 <sup>-2</sup>	
380	760	2,0 * 10 <sup>-2</sup>	

3. La siguiente:  $SO_2Cl_2(g) \rightarrow SO_2(g) + Cl_2(g)$

Es una reacción de primer orden, con una constante específica de velocidad,  $k = 2,2 \cdot 10^{-5} [\text{seg}^{-1}]$  a  $320^\circ\text{C}$ .

a.- ¿Qué fracción de reactivo se ha descompuesto luego de 90 minutos de calentamiento a  $320^\circ\text{C}$ ? b.- ¿Cuál es el tiempo de vida media ( $t_{1/2}$ ) para esta reacción. (Resp.: a.- 11,2 %; b.- 525 [minutos]).

4.- Para la reacción:  $A \rightarrow B$  dados los valores experimentales:

tiempo [min]	% B	%A	
0	19,8		
10	46,7		
30	77,0		

Calcule: a.- El orden de la reacción. b.- El valor de k. (Resp.: a = orden 1, b =  $4 \cdot 10^{-2} [\text{min}^{-1}]$ )

5.- La transformación de un compuesto X en un compuesto A se rige por la ley cinética:  $(dC/dt) = k C$

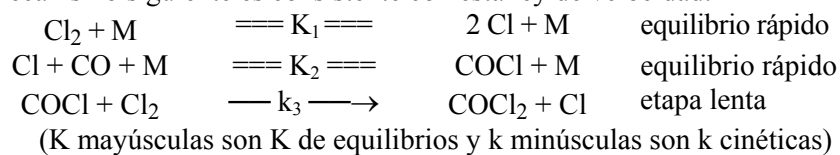
Si después de 5 días 3,3 % de X se ha transformado en A. Calcule: a.- El valor de la constante específica de velocidad. b.- La vida media y c.- ¿Cuántos gramos de X permanecerán sin reaccionar al cabo de 10 minutos si hay inicialmente 10 gramos de X? (Resp.: a.-  $6.7 \cdot 10^{-3} [1/\text{días}]$ ; b.- 103,28 [días]; c.- 9,999 [g]).

6.- La reacción de dimerización  $2 A \rightarrow A_2$  tiene una Energía de activación de 16,7 [Kcal] (para dos moles de A). Sabiendo que la variación de entalpía es de - 18,2 [kcal/mol] de  $A_2$ , Calcule la Energía de activación del proceso inverso. (Resp.: + 35 [kcal/mol]) Grafique el proceso anterior.

7.- Si la velocidad de reacción de un proceso aumenta 3 veces al elevar la temperatura desde  $40^\circ\text{C}$  a  $50^\circ\text{C}$  ¿Cuál es la energía de activación? (Resp: + 22 [kcal]).

8.- La reacción  $\text{Cl}_2 (\text{g}) + \text{CO} (\text{g}) \rightarrow \text{COCl}_2 (\text{g})$  se rige por la ley:  $(d \text{COCl}_2 / dt) = k [\text{Cl}_2]^{3/2} [\text{CO}]^1$

Demuestre que el mecanismo siguiente es consistente con esta ley de velocidad.



9.- Dada la reacción de descomposición y los valores de k y temperatura para:  $2 \text{NO}_2 (\text{g}) \rightarrow 2 \text{NO} (\text{g}) + \text{O}_2 (\text{g})$

t ( $^\circ\text{C}$ )	327	372
k	83,9	407,0

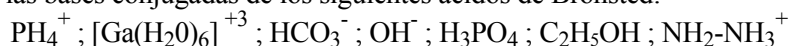
a.-¿Cuál es el valor de  $E_a$ ? b.- ¿Cuál es el valor de k a  $400^\circ\text{C}$ ? ( $E_a = 27 [\text{kcal/mol}]$ ;  $k = 977$ ;  $A = 5,67 \cdot 10^{+11}$ )

### • EJERCICIOS DE EQUILIBRIO IONICO

### (I PARTE)

1.- Indique cuál de las siguientes especies, pueden actuar como ácido ó como base de Lewis. Justifique su respuesta.  $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ ;  $\text{S}^{2-}$ ;  $\text{Fe}^{3+}$ ;  $\text{C}_2\text{H}_4$ ;  $\text{CH}_3\text{NH}_2$ ;  $\text{CCl}_4$ ;  $\text{NO}_2^+$ ;  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ;  $\text{SO}_3$ ;  $\text{HSO}_3^-$

2.- Indique cuales son las bases conjugadas de los siguientes ácidos de Brönsted:



3.- Calcule el pH de las siguientes soluciones:

a.- $\text{CH}_3\text{COOH}$ 0,25 M	b.- $\text{NH}_3$ 0,5 M	c.- $\text{H}_3\text{BO}_3$ 0,01 M	d.- Dietilamina 0,01 M
e.- Una solución que contiene 3 mg. de hidróxido de bario por litro			

4.- Calcule el porcentaje de ácido disociado en cada una de las siguientes soluciones:

a.- ácido fórmico 0,1 M	b.- ácido fórmico $1 \cdot 10^{-3}$ M	c.- ácido fórmico $1 \cdot 10^{-5}$ M
-------------------------	---------------------------------------	---------------------------------------

¿Qué conclusiones obtiene a partir de los resultados?

5.- a.- Calcule el  $\text{pK}_b$  de una solución  $1 \times 10^{-2}$  M de  $\text{NH}_3$  ionizado en un 14%. b.- Calcule el pH de la misma solución. c.- Encuentre una expresión que relacione el pH con  $\text{pK}_b$  y  $\text{pK}_w$

6.- ¿Cuántos gramos de ácido perclórico debe tener 200 mL. de una solución para que su pH sea 2,7 ?.

- 7.- Al mezclar 15 mL. de solución de ácido clorhídrico 0,07 M con 20 mL. de solución de hidróxido de sodio 0,05 M ¿Cuál es el pH de la solución resultante?.
- 8.- Calcule el pH en el punto de equivalencia para las siguientes neutralizaciones:
- |   |  |
|---|--|
| a | 20 mL. de soln. de NH <sub>3</sub> 0,1 M + soln. de HCl 0,1 M  |
| b | 20 mL. de soln. de NH <sub>3</sub> 0,1 M + soln. de HCl 0,01 M |
| c | 40 mL. de soln. de ác. fórmico 0,1 M + soln. de NaOH 0,1 M     |
| d | 60 mL. de ác. acético 0,1 M + NaOH 0,05 M                      |
- 9.- Calcule la concentración de protones presente en cada una de las siguientes soluciones acuosas:
- |              |  |  |
|--------------|--|--|
| a.- KF 0,1 M | b.- Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 2,5 * 10 <sup>-2</sup> M | c.- Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 0,01 M |
|--------------|--|--|
- 10.- Calcule el pH de una solución 0,05 M de cloruro de Cromo (III). (Datos: K<sub>h</sub> = 1,6 \* 10<sup>-4</sup>).
- 11.- A partir de la ecuación de hidrólisis del perclorato de amonio demuestre que: pK<sub>h</sub> = pK<sub>w</sub> – pK<sub>b</sub> donde K<sub>b</sub> es la constante de disociación del amoníaco como base.
- 12.- Si se sabe que a 25°C el pH de una solución 0,01 M de hipoclorito de sodio es 9,22. Calcule la constante de ionización del ácido hipocloroso.

• **EJERCICIOS DE EQUILIBRIO IONICO**

**(II PARTE)**

- 1.- Se hace reaccionar 10 mL. de ácido fórmico 5\*10<sup>-2</sup>M con LiOH 2,5 \* 10<sup>-2</sup> M. Calcule: **a.-** el pH inicial. **b.-** ¿Qué volumen de LiOH debe agregarse para neutralizar el 50% del ácido débil ? ¿Cuál es el pH en éste caso?. **c.-** Desarrolle una expresión que le permita calcular el pH ante cualquier adición de hidróxido y aplíquelo a las preguntas b. y d. **d.-** ¿Qué volumen de solución de hidróxido debe agregarse para que el pH de la solución resultante sea 5,0?
2. Obtenga una expresión para calcular el pH de una solución que contiene amoníaco y una sal de amonio.
3. ¿Cuántos moles de cloruro de amonio deben disolverse en un litro de solución de amoníaco 0,1 M para conseguir una solución tampón de pH = 9?
4. ¿Qué masa de NaOH se debe agregar a 1 Lt. de sol. acuosa de HF 0,1M para tener un tampón de pH 2,5?
5. **a.-** ¿Cuál será la concentración de iones OH<sup>-</sup> en una solución obtenida al mezclar 50 mL. de NH<sub>3</sub> 0,1 M con 25 mL. de solución de HCl 0,1M? **b.-** Demuestre que el pH de la solución anterior queda determinado por la expresión:
- $$pH = pK_w - pK_b - \log \frac{[V_A M_A] / V_T}{[(V_B M_B) - (V_A M_A)] / V_T}$$
- 6.- Calcule el cambio de pH cuando se adiciona 1 mL de solución de NaOH 0,05 M a 50 mL de un tampón formado por ácido acético 0,1 M y acetato de sodio 0,1 M. Compare esto con el efecto de agregar 1 mL de solución de NaOH sobre 50 mL de agua pura
7. - Escriba una expresión que represente la ecuación para: **a.-** el balance eléctrico de una solución acuosa de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 0,1 M **b.-** el balance de masa para la misma sol.
- 8.- Calcule el pH y la [ ] de todas las especies químicas en una solución de hidracina (NH<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>) 0,1 M
- 9.- Calcule el pH y la [ ] del ión sulfuro de una solución de ácido sulfhídrico 0,05 M
- 10.- A 20 mL de una solución saturada de ácido sulfhídrico 0,10 M se agregan 20 mL de ácido clorhídrico 0,01 M. ¿Cuál es la concentración de ión sulfuro en la solución resultante?.
- 11.- Las formas ácida y básica del indicador rojo Congo son de color azul y rojo respectivamente y su intervalo de pH es de 3 a 5. **a.-** Señale la coloración que presentará el indicador en las siguientes soluciones: **a.-** NH<sub>4</sub>Cl 10<sup>-2</sup> M (K<sub>b</sub> = 1,8\*10<sup>-5</sup>) **b.-** AlCl<sub>3</sub> 10<sup>-3</sup>M (K<sub>b</sub> = 1\*10<sup>-5</sup>) **c.-** HCl 10<sup>-2</sup> M **d.-** ¿Cuál es el valor aproximado de la constante (K<sub>a</sub>) del indicador?

12.- Calcule el pH de una solución de carbonato de sodio  $10^{-4}$  M

**Datos generales para equilibrio iónico:**

H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	K <sub>a1</sub> = 4,2 * 10 <sup>-7</sup>	K <sub>a2</sub> = 4,8 * 10 <sup>-11</sup>	NH <sub>3</sub>	K <sub>b</sub> = 1,8 * 10 <sup>-5</sup>
NH <sub>2</sub> - NH <sub>2</sub>	K <sub>b1</sub> = 1,3 * 10 <sup>-6</sup>	K <sub>b2</sub> = 10 <sup>-13</sup>	Dietilamina	K <sub>b</sub> = 10 <sup>-3</sup>
H <sub>2</sub> S	K <sub>a1</sub> = 10 <sup>-7</sup>	K <sub>a2</sub> = 1,3 * 10 <sup>-13</sup>	HF	K <sub>a</sub> = 7,2 * 10 <sup>-4</sup>
			CrCl <sub>3</sub>	K <sub>h</sub> = 1,6 * 10 <sup>-4</sup>
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	K <sub>a1</sub> = 6,4 * 10 <sup>-10</sup>		CH <sub>3</sub> COOH	K <sub>a</sub> = 1,8 * 10 <sup>-5</sup>
ácido fórmico	pK <sub>a</sub> = 3,75		Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	K <sub>h</sub> = 1,6 * 10 <sup>-8</sup>

○ **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  $9,2 \cdot 10^{-13}$  [g] de soluto por litro de sol. Datos: MAt 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). (Datos: Kps Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> =  $1,2 \cdot 10^{-12}$  Resp: K<sup>+</sup> (20 mM), NO<sub>3</sub><sup>-</sup> (1 mM), Ag<sup>+</sup> ( $1,1 \cdot 10^{-5}$  M), CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (9,5 mM).
- 5.- Calcule la solubilidad molar (s<sub>M</sub>) 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<sub>4</sub>Cl 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(25°C) =  $3,4 \cdot 10^{-11}$ , 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<sup>-</sup>)  $7,5 \cdot 10^{-5}$  M). **d.-** ¿Qué porcentaje de cada anión ha precipitado cuando se inicia la precipitación del tercer anión? (Resp. (Oxalato) ≈ 100%; (F<sup>-</sup>) ≈ 99,25%).

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

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> ] <sub>pp</sub>	[F <sup>-</sup> ] <sub>pp</sub>
---------------------	--	-------------------	----------------------------------	--	---------------------------------

- 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(ac)</sub>] ≈ 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>) =  $5,6 \cdot 10^{-12}$  M y Qps(Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) =  $5,6 \cdot 10^{-13}$ ) **b.-** ¿A qué valores disminuyen las concentraciones de los cationes que precipitan en las condiciones antes señaladas? (Resp: Pb<sup>2+</sup> =  $2,68 \cdot 10^{-3}$  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 sol. 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.: 4,6)

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  $Ag^+$  cuando se inicia la precipitación de  $Ca^{2+}$ ? (Resp:  $Pb^{2+} = 3 \cdot 10^{-6}$  M y  $Ag^+ = 0,013$  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.  $\approx 0,1435$  M)

Datos: Kps (25°C)	$CaCO_3$ $5 \cdot 10^{-9}$	$PbCO_3$ $1,5 \cdot 10^{-13}$	$Ag_2CO_3$ $8,4 \cdot 10^{-12}$
$CO_2$ (ac)	$K_{a1} = 4,3 \cdot 10^{-7}$ $K_{a2} = 5,6 \cdot 10^{-11}$ (25°C)		

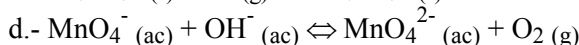
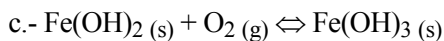
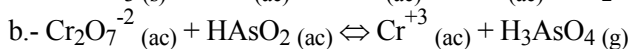
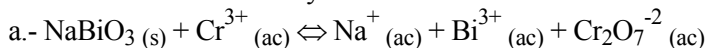
Elabore un cuadro resumen con los resultados obtenidos, según el siguiente esquema.

pH	$[CO_3^{2-}]$	$[Pb^{2+}]$	$[Ag^+]$	$[Ca^{2+}]$	$[Pb^{2+}]_{pp}$	$[Ag^+]_{pp}$
----	---------------	-------------	----------	-------------	------------------	---------------

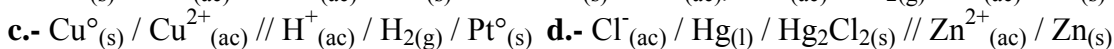
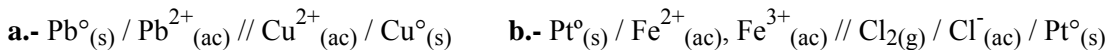
### o EJERCICIOS DE EQUILIBRIO DE OXIDO-REDUCCIÓN (REDOX)

Los valores de FEM, o potenciales de electrodos estándar,  $\varepsilon^{\circ}_{red} = xx$  [Volts] los deberá buscar en algún Handbooks (Biblioteca). **Nomenclatura Inorgánica y Balance Redox se considera sabido**

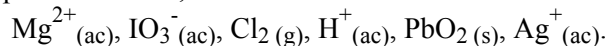
1.- Desarrolle las semireacciones redox y la ecuación iónica esencial de cada una de las siguientes reacciones:



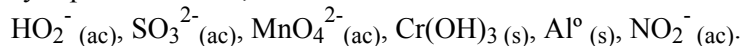
2.- Desarrolle las semireacciones redox y la ecuación iónica esencial de cada una de las siguientes celdas galvánicas. Calcule en cada caso la FEM en condiciones estándar e indique en qué sentido circulan los electrones.



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.

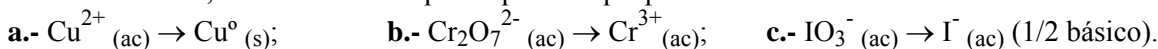


4.- Empleando una tabla de potenciales estándar de electrodo ordene las siguientes especies químicas en una secuencia de menor a mayor poder reductor, en medio básico

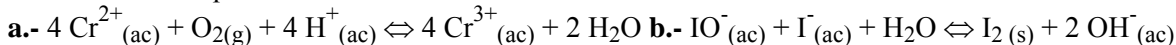


5.- A partir de una tabla de potenciales normales de electrodo seleccione una especie química que sea capaz de oxidar: a.-  $Ag^{\circ}(s) \rightarrow Ag^+(ac)$ ;    b.-  $Cl^-(ac) \rightarrow Cl_2(g)$ ;    c.-  $HNO_2(ac) \rightarrow NO_3^-(ac)$

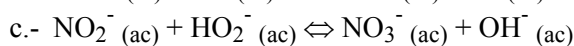
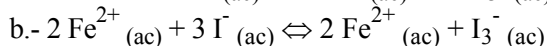
En forma similar, seleccione una especie química que pueda reducir:



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 :

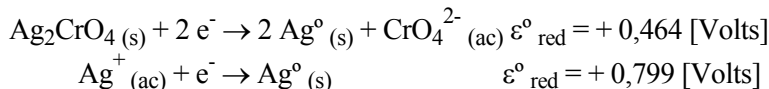


8.- Calcule la diferencia de potenciales estándar de electrodo y el cambio de energía libre ( $\Delta G^{\circ}$ ) para cada una de las reacciones anteriores.

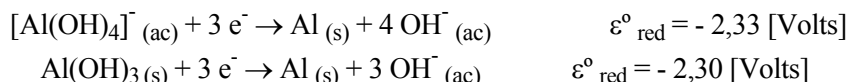
9.- Calcule las constantes de equilibrio a 25°C de las reacciones anotadas en el ejercicio 8.-

10.- Indique cuáles de las siguientes especies químicas aumentan su poder oxidante al disminuir el pH del medio de reacción: a.- Br<sub>2</sub> (l); b.- O<sub>2</sub> (g); c.- ClO<sub>3</sub><sup>-</sup> (ac) y d.- AuCl (s)

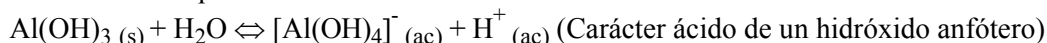
11.- Calcule la constante del producto de solubilidad (Kps) del cromato de plata a partir de los siguientes datos de potenciales de reducción :



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



Calcule la constante de equilibrio de la reacción:

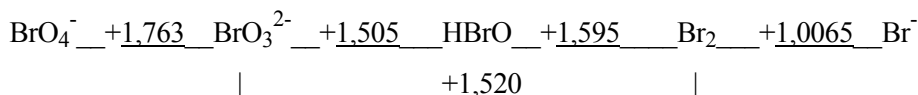


13.- A partir de las siguientes reacciones con sus valores de potenciales de reducción

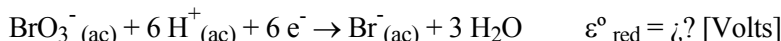


Calcule la constante de ionización (Ka) del ácido nitroso

14.- Utilizando el siguiente diagrama de potenciales de electrodo



Calcule el potencial normal de electrodo de la semi-reacción



15.- a.- Estudie la reacción  $\text{Br}_2 (\text{l}) + \text{H}_2\text{O} \Leftrightarrow \text{BrO}_3^- (\text{ac}) + \text{Br}^- (\text{ac}) + \text{H}^+ (\text{ac})$  Tanto a pH 7 como a pH 14. ¿Qué conclusión obtiene a partir de los resultados? b.- ¿A qué valor de pH se invierte el sentido de la reacción?

o **Seminario de Compuestos de Coordinación. Nomenclatura de Comp. de Coord. se considera sabida**

1.- Para los siguientes ligantes o ligandos identifique el número de átomos que coordinan, la carga de este fragmento y el átomo donador o donador de electrones:

a.- ión cianuro	b.- ión sulfato	c.- hidroxilamina
d.- etilendiamina	e.- ión EDTA	(Guía cero de Qca. Gral. I)

2.- Estudie si los siguientes compuestos pueden actuar como ligantes. Señale, en caso afirmativo, él o los átomos donantes de electrones. a.- eteno b.- dimetilamina c.- O<sub>2</sub> d.- CO e.- NH<sub>4</sub><sup>+</sup> f.- HCl y g.- benceno

3.- Para los siguientes compuestos de coordinación identifique el número de coordinación, el estado de oxidación y electrones de la capa de valencia del elemento central, el átomo donador en el ligante o ligando. Nómbralos y denótelos correctamente en caso de que estén mal formulados. Finalmente, indique ¿Cuántos iones generan en solución?

a. [ Cu(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] Cl <sub>2</sub>	b. [ Cu en <sub>2</sub> ] Cl <sub>2</sub>	c. [ Cu en <sub>3</sub> ] Cl <sub>2</sub>	d. Cl <sub>3</sub> [ Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ]
e. [ Co en <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ] NO <sub>3</sub>	f. [ Co (SCN) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ]	g. Cl [Co en <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ]	

4.- Indique la configuración electrónica de la capa de valencia del elemento central en los siguientes compuestos de coordinación. ¿Cuales iones tienen un número impar de electrones?

a.- [Cu(NH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Cl]	b.- [Cu(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub> ]	c.- [Cu en <sub>2</sub> ] Cl <sub>2</sub>	d.- [Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ] Cl <sub>2</sub>	e.- [Co en <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ] Cl
f.- Na <sub>3</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ]	g.- K <sub>2</sub> [Fe(EDTA)]	h.- H <sub>2</sub> [ Cu Cl <sub>4</sub> ]	i.- H [CoCl <sub>4</sub> ]	g.- Na <sub>2</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ]

5.- ¿Que diferencia espera usted encontrar entre los siguientes pares de compuestos de coordinación? (Dibuje la geometría indicada en cada caso)

a	Na <sub>2</sub> [ Cu(CN) <sub>4</sub> ] (plano cuadrado)	K <sub>3</sub> [Cu(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] (tetraédrico)
b	[ Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ] SO <sub>4</sub> (octaédrico)	[Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ] PO <sub>4</sub> (octaédrico)
c	Na <sub>2</sub> [ FeCl <sub>5</sub> ] (bipiramide base trigonal)	Na <sub>4</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ] (octaédrico)

6.- ¿Que propiedades físicas o químicas permiten distinguir a los siguientes pares de compuestos de coordinación?	a.- [ Cr (H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub> ] H <sub>2</sub> O - [ Cr (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> ] Cl
b.- [ Co en <sub>3</sub> ] Cl <sub>3</sub> - [ Co en <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ] Cl	c.- [ Cu en <sub>3</sub> ] Cl <sub>2</sub> - [ Cu en <sub>2</sub> ] Cl
d.- K <sub>2</sub> [ Hg I <sub>4</sub> ] - [ Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]	e.- K <sub>2</sub> [ Ni (CN) <sub>4</sub> ] - [ Ni en <sub>3</sub> ] Cl <sub>2</sub>

7.- A partir de las siguientes fórmulas globales: Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>H<sub>2</sub>OCl<sub>2</sub>; Pt(NH<sub>3</sub>)(H<sub>2</sub>O)ClBr; Co(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub> y Co(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>Br. a.- Escriba las fórmulas estructurales de los isómeros que pueden presentar cada uno de ellos. b.- Escriba el nombre de cada uno de ellos. c.- Indique el estado de oxidación del ión central

**Teorías**

1.- **Construya** (en clases) una tabla que incluya: Energía de Estabilización del Campo Cristalino (EECC), número de electrones en los orbitales de simetría t<sub>2g</sub>, número de electrones en los orbitales de simetría e<sub>g</sub> y número de electrones desapareados para los complejos ML<sub>6</sub>, desde d<sup>0</sup> hasta d<sup>10</sup>, en un campo fuerte y en un campo débil.

2.- Señale cuál es la configuración electrónica de los iones: V<sup>+3</sup>, Cr<sup>+3</sup>, Fe<sup>+2</sup>, Co<sup>+2</sup> y Cu<sup>+2</sup>  
a.- rodeados de un campo cristalino fuerte y, b.- rodeados de un campo cristalino débil.

3.- ¿Cómo explica que el [CoF<sub>6</sub>]<sup>-3</sup>, sea paramagnético y el [Co(CN)<sub>6</sub>]<sup>-3</sup> sea diamagnético?

4.- Calcule el momento magnético y la EECC de [Fe(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>+3</sup> y de [Fe(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>+2</sup>. ¿Tendrán un mismo ó distinto color?

5.- ¿Cómo explicaría que las especies [Fe(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>+2</sup> y [Co(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>+3</sup> tengan un paramagnetismo tan diverso (4,9 y 0,0 respectivamente) siendo que ambos iones son d<sup>6</sup> y el número y tipo de ligando es el mismo?

6.- Indique el tipo de geometría y los electrones en cada nivel para las siguientes especies químicas:

Complejo	e <sub>g</sub>	t <sub>2g</sub>	geometría
[Ni(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ] <sup>+2</sup>			
trans [Ni(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> ]			
[Ni(CN) <sub>4</sub> ] <sup>-2</sup>			
trans [Ni(CN) <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] <sup>-2</sup>			
[Ni(Cl) <sub>4</sub> ] <sup>-2</sup>			

7.- ¿Qué efecto se observará en el espectro de absorción molecular de un complejo octaédrico si se retiran los ligantes que se encuentran en el eje z, transformando el complejo en un plano cuadrado?

8.- ¿Por qué los complejos de Ni (II) con ligantes que producen un campo débil son octaédricos, en cambio con ligantes que producen un campo fuerte, son plano cuadrados?

9.- Compare someramente las ventajas y desventajas de las teorías, TeV, TCC y TCL (en clases).

10.- ¿Qué explicación puede dar respecto del orden de los ligantes en la Serie Espectro química?

**Serie espectro química.**

CN<sup>-</sup> NO<sub>2</sub><sup>-</sup> o-fen dipy en NH<sub>3</sub> py SCN<sup>-</sup> H<sub>2</sub>O ox<sup>2-</sup> OH<sup>-</sup> F<sup>-</sup> Cl<sup>-</sup> Br<sup>-</sup> I<sup>-</sup>  
 Campo fuerte (- electronegativo) | intermedio | campo débil (+ electronegativos)  
**aniones**      **Neutros**      **aniones**

Aparentemente existe un desorden ¿?

**RESPONDER (VERDADERO) 0 (FALSO)**

1. El trifluoruro de boro, BF<sub>3</sub>, es una base de Brönsted.
2. La mayoría de iones positivos actúan como Ácidos de Lewis en disolución.
3. En el complejo Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>2+</sup> las cuatro moléculas de amoníaco se llaman Ligandos.
4. El número de coordinación de un Átomo metálico es la valencia que posee en un complejo.
5. Un complejo que reacciona lentamente para sustituir un ligando por otro se dice que es estable.



6. Al nombrar los compuestos que contienen iones complejos, el nombre del ligando sigue al del ión central.
  7. Al nombrar compuestos que contienen iones complejos, el nombre del catión precede al del anión.
  8. La unidad estructural más común en los complejos hexacoordinados es el octaedro.
  9. La unidad estructural más común en los complejos tetraordinados es el tetraedro.
  10. Los estados de oxidación bajos se estabilizan por coordinación con moléculas neutras.
  11. La mayoría de los iones de metales de transición son coloreados en disolución acuosa.
  12. Los iones cuyo átomo central tiene un número de oxidación elevado son débilmente coloreados.
  13. El paramagnetismo de muchos complejos de metales de transición se debe a los electrones desapareados.
  14. En los enlaces de los metales de transición intervienen orbitales d.
  15. Los metales de transición tienden a formar iones con capas d llenas o semillenas.
  16. El número de coordinación máximo posible de los metales de transición es ocho.
  17. La teoría del campo ligando se refiere a las propiedades estructurales electrónicas de los complejos de metales de transición.
  18. Cuando los cinco orbitales de valencia d degenerados de un complejo Octaédrico se dividen en dos grupos de niveles energéticos distintos, la separación de energías se llama energía del estado fundamental.
  19. El color de un complejo de metal de transición se relaciona con el valor de la escisión del campo ligando.
  20. El valor de la escisión del campo ligando  $\Delta$ , depende de la geometría del complejo y de la naturaleza del ligando.
  21. Los iones de los metales de transición son paramagnéticos si los cinco orbitales d no están completamente llenos.
  22. La escisión del campo ligando para un complejo tetraédrico es siempre pequeña; por tanto, solamente se conocen complejos de spin bajos formados por los metales de transición de la primera hilera.
  23. Los quelatos son complejos cuyos ligandos se unen por más de un punto con el átomo central.
  24. Un quelante de ocurrencia natural es el grupo heme.
  25. El oxígeno molecular se comporta como ligante monodentado frente al hierro hemínico.
  26. El monóxido de carbono es un ligante débil comparado con el oxígeno.
  27. El ión  $\text{Co}^{2+}$  tiene 6 electrones en los orbitales "d" de la capa de valencia.
  28. El ión férrico tiene 5 electrones en los orbitales "d" de la capa de valencia.
  29. Un ión ferroso en un campo octaédrico fuerte presenta todos sus electrones apareados
- 

Fin