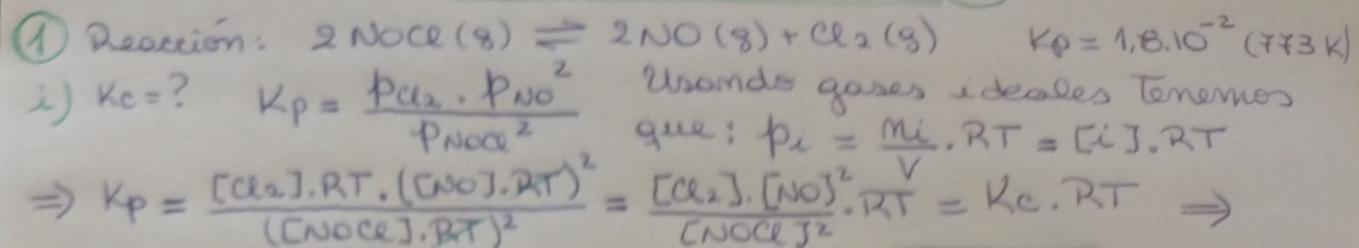
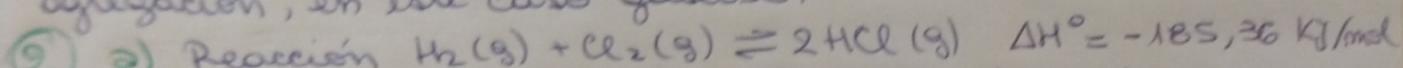


## UNIDADES 7 Y 11: TEMA A



$$K_c = \frac{[\text{Cl}_2][\text{NO}]^2}{[\text{NOCl}]^2} = \frac{K_p}{RT} = \frac{1,8 \cdot 10^{-2}}{0,08314 \frac{\text{L} \cdot \text{atm}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 773 \text{ K}} = 2,8 \cdot 10^{-4}$$

ii) Se trata de un equilibrio homogéneo ya que todas las sustancias se encuentran en el mismo estado de agregación, en este caso gaseoso.



Si aumenta la temperatura  $\Rightarrow T_2 > T_1$ . Nos piden que incluyamos la ecuación correspondiente a este proceso  $\Rightarrow$  analicemos los signos de la misma:

$$\ln \frac{K(T_1)}{K(T_2)} = -\frac{\Delta H}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

Si  $T_2 > T_1 \Rightarrow \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) > 0$   
Como  $\Delta H < 0$  (reacción exotérmica)

$$\Rightarrow \frac{K(T_1)}{K(T_2)} = e^{-\frac{\Delta H}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)} \quad \text{Si } -\frac{\Delta H}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) > 0 \Rightarrow e^{\alpha > 0} > 1$$

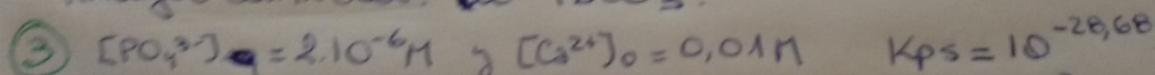
$$\Rightarrow \frac{K(T_1)}{K(T_2)} > 1 \Rightarrow K(T_1) > K(T_2)$$

Esto implica que al aumentar la temperatura disminuye la constante, lo que nos indica que el equilibrio se desplaza a la formación de reactivos  $\Rightarrow$  La concentración de HCl disminuye  $\Rightarrow$  incorrecto.

Se ve por Le Chatelier, siendo una reacción exotérmica libera energía en forma de calor al pasar de reactivos a productos. Si aumentamos la temperatura el sistema tratará de contrarrestar esa perturbación consumiendo energía en forma de calor para formar reactivos  $\Rightarrow [HCl] \downarrow$

b) Respondería que es correcto, ya que al disminuir el pH (o aumentar  $[H_3O^+]$ ) el sistema tratará de contrarrestar esa perturbación consumiendo  $H_3O^+$  y desplazando los equilibrios:  $\text{H}_2\text{CO}_3^{(\text{ac})} + \text{H}_2\text{O}^{(\text{l})} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^{(\text{ac})} + \text{H}_3\text{O}^+(\text{ac})$   
(por principio de Le Chatelier)  $\text{HCO}_3^{-(\text{ac})} + \text{H}_2\text{O}^{(\text{l})} \rightleftharpoons \text{CO}_3^{2-}(\text{ac}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{ac})$

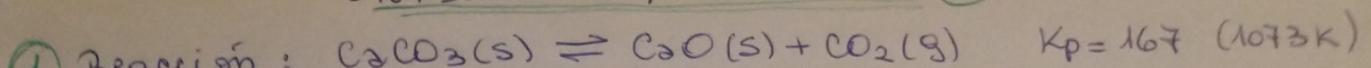
Iniciar la formación de  $\text{H}_2\text{CO}_3$  permitiendo disolver una mayor cantidad de  $\text{PbCO}_3$ .



Planteo Q y comparo con  $K_{ps}$ .  $Q = [\text{Ca}^{2+}]^3 \cdot [\text{PO}_4^{3-}]^2 = (0,01 \text{ M})^3 \cdot (2 \cdot 10^{-6} \text{ M})^2$

$Q = 4 \cdot 10^{-18} > K_{ps} = 10^{-28,68} \Rightarrow$  El sistema no está en equilibrio y debe precipitar para que disminuya Q hasta igualar a  $K_{ps}$ .

## UNIDADES 7 y 11 : TEMA B



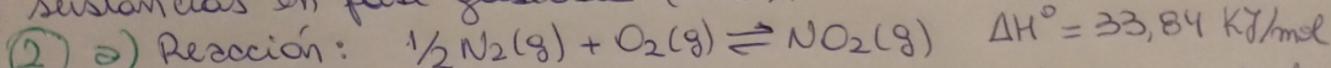
i)  $K_c = ? \quad K_p = P_{\text{CO}_2}$  (ya que al ser fases condensadas el  $\text{CaCO}_3$  y el  $\text{CaO}$  no aparecen en la constante)

Usando gases ideales ( $P \cdot V = m \cdot R \cdot T$ ) tenemos :  $P_i = \frac{m_i}{V} \cdot R \cdot T = [C] \cdot R \cdot T$

$$\Rightarrow K_p = [\text{CO}_2] \cdot RT = K_c \cdot RT \Rightarrow K_c = K_p / RT = 167 / 0,08314 \frac{\text{bar}}{\text{mol K}} \cdot 1073 \text{ K}$$

$$\Rightarrow K_c = 1,872$$

ii) Se trata de un equilibrio heterogéneo ya que coexisten sustancias en fase condensada ( $\text{CaCO}_3$  y  $\text{CaO}$  sólidos) con sustancias en fase gaseosa ( $\text{CO}_2$ ).



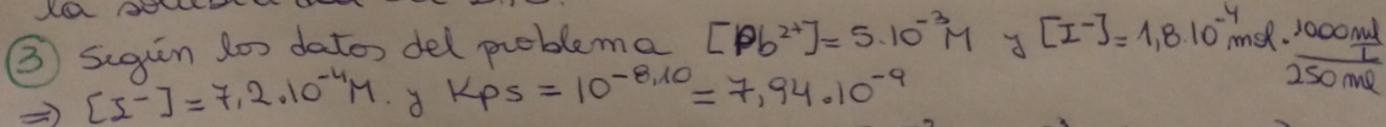
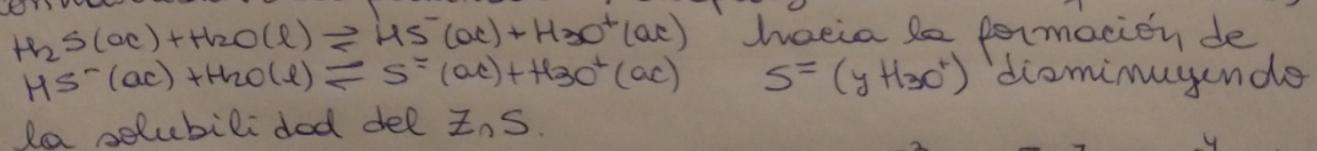
Si aumenta la temperatura  $\Rightarrow T_2 > T_1$ . Nos piden que incluyamos la ecuación correspondiente a este proceso  $\Rightarrow$  analicemos los signos de la misma:  $\ln \frac{K(T_1)}{K(T_2)} = -\frac{\Delta H}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$  Si  $T_2 > T_1 \Rightarrow \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) > 0$

$$\Rightarrow \frac{K(T_1)}{K(T_2)} = e^{\underbrace{-\frac{\Delta H}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)}_{<0}} \xrightarrow{>0} \text{por ser } \Delta H > 0 \text{ (endotérmica)} \Rightarrow K(T_2) > K(T_1)$$

Esto implica que al aumentar la temperatura, aumenta la constante lo que nos indica que el equilibrio se desplaza a la formación de productos (aumenta el numerador (multiplicación de productos) y disminuye el denominador (multiplicación de reactivos)). Por lo tanto aumenta la concentración de  $\text{NO}_2(\text{g})$ .  $\Rightarrow$  CORRECTO.

Si se sigue el principio de Le' Chatelier al aumentar la T a Vte., se genera un aumento de presión y de energía en forma de calor como perturbación que el sistema tratará de contrarrestar evolucionando a la formación de productos (menor número de moles para disminuir la presión y consumo de energía en forma de calor por ser endotérmica).

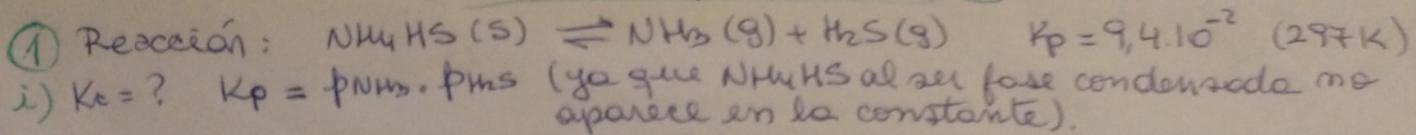
b) Respondería que es incorrecto, ya que al aumentar el pH disminuye la concentración de  $\text{H}_3\text{O}^+$ , y el sistema tratará de contrarrestar esa perturbación desplazando los equilibrios:



$$\text{Planteo Q y compara con K}_{\text{ps}} \Rightarrow Q = [\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{I}^-]^2 = 5 \cdot 10^{-3} \text{ M} \cdot (7,2 \cdot 10^{-4} \text{ M})^2$$

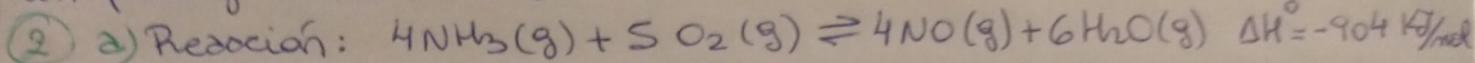
$$\Rightarrow Q = 2,59 \cdot 10^{-9} < K_{\text{ps}} = 7,94 \cdot 10^{-9} \Rightarrow \text{El sistema aún no alcanzó la solubilidad máxima para precipitar} \Rightarrow \boxed{\text{NO PRECIPITA}}$$

## UNIDADES 7 y 11: TEMA C



Usando gases ideales ( $PV = nRT$ )  $\Rightarrow p_i = \frac{n_i}{V} RT = [i] RT \Rightarrow$   
 $K_p = [\text{NH}_3] \cdot RT \cdot [\text{H}_2\text{S}] \cdot RT = [\text{NH}_3][\text{H}_2\text{S}] \cdot (RT)^2 = K_c (RT)^2 \Rightarrow$   
 $K_c = K_p / (RT)^2 = 9,4 \cdot 10^{-2} / (0,08314 \frac{\text{L} \cdot \text{bar}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 297 \text{ K})^2 = 1,54 \cdot 10^{-4}$

ii) Se trata de un equilibrio heterogéneo ya que coexisten especies en fase gaseosa ( $\text{NH}_3$  y  $\text{H}_2\text{S}$ ) con  $\text{NH}_4\text{HS}$  en fase condensada (sólido)



Si aumenta la temperatura  $\Rightarrow T_2 > T_1$ . Nos piden que incluyamos la ecuación correspondiente a este proceso  $\Rightarrow$  analicemos los signos de la misma:

$$\ln \frac{K(T_1)}{K(T_2)} = -\frac{\Delta H}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad \text{Si } T_2 > T_1 \Rightarrow \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) > 0$$

$$\Rightarrow \frac{K(T_1)}{K(T_2)} = e^{-\frac{\Delta H}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)} \xrightarrow{\substack{\text{>0 por ser } \Delta H < 0 \text{ (exotérmica)} \\ \text{exponente } > 0 \text{ da } > 1}} \Rightarrow K(T_1) > K(T_2),$$

Esto implica que al aumentar la temperatura disminuye la constante lo que nos indica que el equilibrio se desplaza a la formación de reactivos (disminuye el numerador (multiplicación de productos) y aumenta el denominador (multiplicación de reactivos)). Por lo tanto disminuye la concentración de  $\text{NO}(\text{g}) \Rightarrow$  Incorrecto.

Si se ve según el principio de Le' Chatelier, al aumentar la T a V cte., se genera un aumento de presión y de energía en forma de calor (como perturbación), que el sistema tratará de contrarrestar evolucionando a la formación de reactivos (menor número de moles de reacción ( $9R \neq 10P$ ) y consumo de energía en forma de calor por ser exotérmica), consumiendo productos.

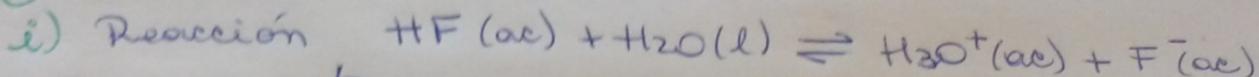
b) Respondería que es **correcto**, ya que al agregar  $\text{OH}^-$  ( $\text{NaOH}$  base fuerte), éstos reaccionan con  $\text{H}_3\text{O}^+$  para neutralizarse y el sistema tratará de contrarrestar esa perturbación desplazando los eq.  
 $\{ \text{H}_2\text{S}(\text{ac}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{HS}^-(\text{ac}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{ac}) \}$  hacia la formación de  $\text{S}^=$  y  
 $\{ \text{HS}^-(\text{ac}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{S}^=(\text{ac}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{ac}) \}$   $\text{H}_3\text{O}^+$  disminuyendo así la solubilidad del  $\text{ZnS}$  permitiendo la aparición de precipitado.

③ Según los datos del problema  $[\text{CrO}_4^{2-}]_0 = 2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$  y  
 $[\text{Ag}^+]_0 = 3 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \frac{1000 \text{ ml/L}}{500 \text{ ml}} = 6 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ . y  $K_{ps} = 10^{-11,92} = 1,20 \cdot 10^{-12}$

Planteo Q y comparo con  $K_{ps} \Rightarrow Q = [\text{Ag}^+]^2 \cdot [\text{CrO}_4^{2-}] = (6 \cdot 10^{-3})^2 \cdot 2 \cdot 10^{-4}$   
 $\Rightarrow Q = 7,2 \cdot 10^{-9} > K_{ps} = 1,20 \cdot 10^{-12} \Rightarrow$  El sistema no está en equilibrio y debe precipitar para que disminuya Q hasta igualar a  $K_{ps} \Rightarrow$  PRECIPITA

## UNIDAD 9: TEMA A

① Solución acuosa  $7,5 \cdot 10^{-2} M$  de HF.



Pares ácido/Base conjugados  $\rightarrow (H_3O^+) / (H_2O)$

$\rightarrow (HF) / (F^-)$

ii)  $pH = ?$

$$Bm) [HF]_{eq} + [F^-]_{eq} = 7,5 \cdot 10^{-2} M$$

$$Bc) [H_3O^+]_{eq} = [F^-]_{eq} + [OH^-]_{eq}$$

Por tratarse de un ácido en agua estimo que el pH será ácido y que  $[OH^-] \ll [H_3O^+]$

$$\text{del Bc} \rightarrow [F^-]_{eq} = [H_3O^+]_{eq}$$

$$\therefore Bm \rightarrow [HF]_{eq} = 7,5 \cdot 10^{-2} M - [H_3O^+]_{eq}$$

Usando la  $K_a$ .  $\Rightarrow$

$$K_a = 10^{-3,17} = \frac{[F^-][H_3O^+]}{[HF]} = \frac{[H_3O^+]^2}{7,5 \cdot 10^{-2} M - [H_3O^+]}$$

$$\Rightarrow 0 = [H_3O^+]_{eq}^2 + 10^{-3,17} \cdot [H_3O^+]_{eq} - 7,5 \cdot 10^{-2} M \cdot 10^{-3,17}$$

$$\text{de resolver la cuadrática } [H_3O^+]_{eq} = 6,79 \cdot 10^{-3} M \Rightarrow \boxed{pH = 2,17}$$

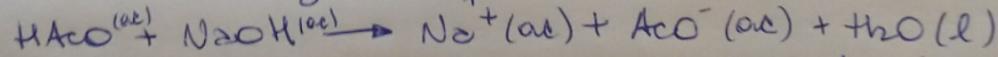
$$\text{Verificación de desprecios: } [OH^-] = 10^{-pOH} = 10^{-(14-2,17)} = 10^{-11,83}$$

$$\Rightarrow [OH^-] \ll [H_3O^+] \checkmark$$

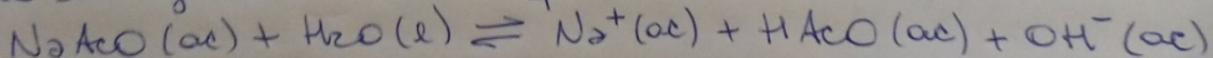
② En este caso el equilibrio involucrado en la solución es:  $NH_4^+(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons NH_3(aq) + H_3O^+(aq) \quad pK_a = 9,25$ .

Para que exista la regulación necesito tener concentraciones elevadas y parecidas del ácido ( $NH_4^+$ ) y la base conjugada ( $NH_3$ ), lo que se da en el rango de  $pK_a - 1 < pH < pK_a + 1$ , en este caso  $8,25 < pH < 9,25$ . (relación 1:10 o 10:1 de ácido y base conjugada). Por lo que se puede armar una solución reguladora de pH=9 utilizando estas soluciones.

③ El proceso de neutralización que ocurre en este caso es:



y es análogo a disolver  $NaAcO$  en agua. Cuando disolvemos  $NaAcO$  en agua ocurre el equilibrio:

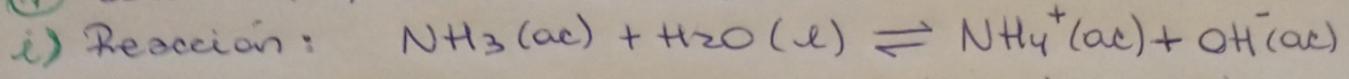


que es la hidrólisis del  $AcO^-$  que es una base débil.

Por lo tanto el pH de la solución resultante será básico y mayor a 7, y la frase "El pH de la solución resultante es 7 como en toda reacción ácido-base, ya que esta es una reacción de neutralización" NO es CORRECTA.

## UNIDAD 9: TEMA B

① Solución  $1,5 \cdot 10^{-2} M$  de  $\text{NH}_3$ .



Pares ácido/Base conjugados  $\begin{array}{c} (\text{NH}_4^+) / (\text{NH}_3) \\ \longleftrightarrow \\ (\text{H}_2\text{O}) / (\text{OH}^-) \end{array}$

ii)  $\text{pH} = ?$  Bm)  $[\text{NH}_3]_{\text{eq}} + [\text{NH}_4^+]_{\text{eq}} = 1,5 \cdot 10^{-2} M$

Bc)  $[\text{NH}_4^+]_{\text{eq}} + [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} = [\text{OH}^-]_{\text{eq}}$

del Bc  $\rightarrow [\text{NH}_4^+]_{\text{eq}} = [\text{OH}^-]_{\text{eq}}$

Como es una base en  $\text{H}_2\text{O}$  exterior pH básico y  $[\text{H}_3\text{O}^+] \ll [\text{OH}^-]$

$\therefore \text{Bm} \rightarrow [\text{NH}_3]_{\text{eq}} = 1,5 \cdot 10^{-2} M - [\text{OH}^-]_{\text{eq}}$

Usando  $K_b \rightarrow K_b = 10^{-4,75} = \frac{[\text{NH}_4^+]_{\text{eq}} \cdot [\text{OH}^-]_{\text{eq}}}{[\text{NH}_3]_{\text{eq}}} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{1,5 \cdot 10^{-2} M - [\text{OH}^-]}$

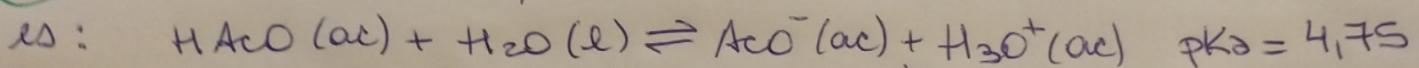
despejando y reordenando:  $0 = [\text{OH}^-]^2 + 10^{-4,75} \cdot [\text{OH}^-] - 10^{-4,75} \cdot 1,5 \cdot 10^{-2} M$

de resolver cuadrática:  $[\text{OH}^-] = 8,90 \cdot 10^{-4} M \Rightarrow \text{pOH} = 3,05 = -\log[\text{OH}^-]$

$\boxed{\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 3,05 = 10,95}$

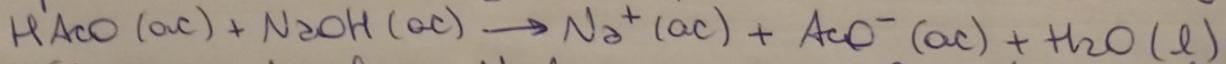
Verificación de desprecios:  $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} = 10^{-10,95} \ll [\text{OH}^-] = 8,90 \cdot 10^{-4} M$

② En este caso, el equilibrio involucrado en la solución

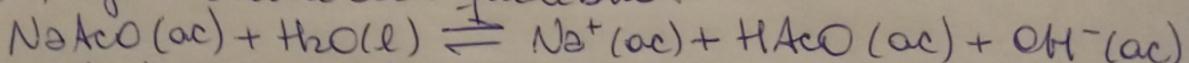


Para que exista la regulación necesito tener concentraciones elevadas y parecidas del ácido ( $\text{HAcO}$ ) y la base conjugada ( $\text{AcO}^-$ ), lo que se da en el rango de  $\text{pK}_a - 1 < \text{pH} < \text{pK}_a + 1$ , en este caso  $3,75 < \text{pH} < 5,75$  (relación 1:10 o 10:1 de ácido y base conjugada). Por lo que en este caso es imposible armar una solución reguladora de  $\text{pH}=9$  con estas soluciones.

③ El proceso de neutralización que ocurre en este caso es:



y es análogo a disolver  $\text{NaAcO}$  en agua. Cuando disolvemos  $\text{NaAcO}$  en agua ocurre el equilibrio:



que es la hidrólisis del  $\text{AcO}^-$ , que es una base débil.

Por lo tanto el  $\text{pH}$  de la solución resultante será básico y mayor a 7 debido a la hidrólisis del  $\text{AcO}^-$ .

Por lo tanto, la frase "Entonces, el  $\text{NaOH}$  (base fuerte) gobierna el  $\text{pH}$  de la solución en ese punto" NO ES CORRECTA

## UNIDAD 10 : TEMA C

① Reacción :  $\text{Cu(s)} + 2\text{Ag}^+(\text{ac}) \rightarrow \text{Cu}^{2+}(\text{ac}) + 2\text{Ag(s)}$   $T = 298\text{ K}$   
 La reacción progresará hasta alcanzarse el equilibrio, es decir  $\Delta G = 0$  y por lo tanto  $\Delta E = 0$  ( $\alpha = k$ ).  
 Según ecuación de Nernst:

$$\Delta E = 0 = \Delta E^\circ - \frac{RT}{MF} \ln k = \Delta E^\circ - \frac{RT}{MF} \ln \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Ag}^+]^2}$$

$$\Rightarrow \frac{RT}{MF} \ln \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Ag}^+]^2} = 0,46\text{ V} \Rightarrow \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Ag}^+]^2} = e^{\frac{0,46\text{V} \cdot M \cdot F}{RT}}$$

$$\begin{aligned}\Delta E^\circ &= E^\circ_{\text{Red}} - E^\circ_{\text{Ox}} \\ \Delta E^\circ &= E^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} - E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} \\ \Delta E^\circ &= 0,80\text{V} - 0,34\text{V} \\ \Delta E^\circ &= 0,46\text{V}\end{aligned}$$

con  $M = 2$ ;  $R = 8,314 \text{ J/Kmol}$ ;  $F = 96500 \text{ C/mol}$ ;  $T = 298\text{K}$

$$\Rightarrow \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Ag}^+]^2} = 3,65 \cdot 10^{15} \text{ del orden de } 10^{15}$$

$\Rightarrow$  a) Incorrecta ; b) Correcta y c) Incorrecta.

② DATO :  $\text{Zn(s)} | \text{ZnSO}_4(\text{ac}, 1\text{M}) || \text{CuSO}_4(\text{ac}, 1\text{M}) | \text{Cu(s)}$   
 Como es una pila, en la cuba de la izquierda (ÁNODO) ocurre la oxidación :  $\text{Zn(s)} \rightarrow \text{Zn}^{2+}(\text{ac}) + 2e^-$ ; y en la cuba de la derecha (CÁTODO) ocurre la reducción :  $\text{Cu}^{2+}(\text{ac}) + 2e^- \rightarrow \text{Cu(s)}$ . La circulación de electrones ( $e^-$ ) es de izquierda a derecha (de ÁNODO a CÁTODO); y la circulación de iones desde el puente salino de  $\text{KCl}$  es : ingreso de  $\text{Cl}^-$  en el ÁNODO para compensar las cargas positivas del  $\text{Zn}^{2+}$  formado por la oxidación (y así mantener la electroneutralidad), e ingreso de  $\text{K}^+$  en el CÁTODO para compensar las cargas positivas del  $\text{Cu}^{2+}$  que sale de la solución para reducirse a  $\text{Cu(s)}$ .

$\Rightarrow$  Errores → Flecha invertida en la reacción del CÁTODO, debería ir de  $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}$   
→ En el ÁNODO debería ingresar  $\text{Cl}^-$  en lugar de  $\text{K}^+$

③ Para depositar 0,1 moles de  $\text{Zn}$  necesito 0,2 moles de  $e^-$  (carga) según la estequiometría de la reacción :  $\text{Zn}^{2+}(\text{ac}) + 2e^- \rightarrow \text{Zn(s)}$ . Para depositar 0,1 moles de  $\text{Ag}$  necesito 0,1 moles de  $e^-$  (carga) según la estequiometría de la reacción :  $\text{Ag}^+(\text{ac}) + 1e^- \rightarrow \text{Ag(s)}$ . Para depositar 0,1 moles de  $\text{Sn}$  necesito 0,2 moles de  $e^-$  (carga) según la estequiometría de la reacción :  $\text{Sn}^{2+}(\text{ac}) + 2e^- \rightarrow \text{Sn(s)}$

$\Rightarrow$  a) Correcta, ya que necesito el doble de carga (0,2 moles de  $e^-$ ) para depositar 0,1 moles de  $\text{Zn}$  que de  $\text{Ag}$  (0,1 moles  $e^-$ )  
 b) Incorrecta, ya que necesito la misma cantidad de carga (0,2 moles de  $e^-$  en ambos casos) para depositar 0,1 moles de  $\text{Zn}$  que de  $\text{Sn}$ , independientemente de la tendencia a reducirse que tengan las especies involucradas.

## UNIDAD 10 : TEMA B

①

Reacción:  $\text{Ni}^{2+}(\text{ac}) + 2\text{Cr}^{2+}(\text{ac}) \rightarrow \text{Ni}(\text{s}) + 2\text{Cr}^{3+}(\text{ac})$   $T = 298\text{ K}$   
 La reacción progresará hasta alcanzarse el equilibrio, es decir  $\Delta G = 0$  y por lo tanto  $\Delta E = 0$  ( $\text{Q} = k$ )

Según ecuación de Nernst:

$$\Delta E = \Delta E^\circ - \frac{RT}{MF} \ln k = \Delta E^\circ - \frac{RT}{MF} \ln \frac{[\text{Cr}^{3+}]^2}{[\text{Ni}^{2+}][\text{Cr}^{2+}]^2}$$

$$\Rightarrow \frac{RT}{MF} \cdot \ln \frac{[\text{Cr}^{3+}]^2}{[\text{Ni}^{2+}][\text{Cr}^{2+}]^2} = 0,16\text{ V} \Rightarrow \frac{[\text{Cr}^{3+}]^2}{[\text{Ni}^{2+}][\text{Cr}^{2+}]^2} = e^{\frac{0,16\text{ V} \cdot M.F.}{R.T}}$$

con  $m = 2$ ;  $R = 8,314 \text{ J/K.mol}$ ;  $F = 96500 \text{ C/mol}$ ;  $T = 298\text{ K}$

$$\Rightarrow \frac{[\text{Cr}^{3+}]^2}{[\text{Ni}^{2+}][\text{Cr}^{2+}]^2} = 2,58 \cdot 10^5 \text{ del orden de } 10^5$$

$\Rightarrow$  a) incorrecta; b) correcta y c) incorrecta.

$$\begin{aligned}\Delta E^\circ &= E^\circ_{\text{red}} - E^\circ_{\text{ox}} \\ \Delta E^\circ &= E^\circ_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}} - E^\circ_{\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}} \\ \Delta E^\circ &= -0,26\text{ V} - (-0,42\text{ V}) \\ \Delta E^\circ &= 0,16\text{ V}\end{aligned}$$

② Dato:  $\text{Zn}(\text{s}) | \text{ZnSO}_4(\text{ac}, 1\text{M}) || \text{CuSO}_4(\text{ac}, 1\text{M}) | \text{Cu}(\text{s})$

Como es una pila, en la cuba de la izquierda (ANODO) ocurre la oxidación:  $\text{Zn}(\text{s}) \rightarrow \text{Zn}^{2+}(\text{ac}) + 2e^-$ ; y en la cuba de la derecha (CÁTODO) ocurre la reducción:  $\text{Cu}^{2+}(\text{ac}) + 2e^- \rightarrow \text{Cu}(\text{s})$ . La circulación de electrones ( $e^-$ ) es de izquierda a derecha (de ANODO a CÁTODO), y la circulación de iones desde el puente salino de  $\text{KCl}$  es: ingreso de  $\text{Cl}^-$  en el ANODO para compensar las cargas positivas del  $\text{Zn}^{2+}$  formado por la oxidación (y así mantener la electricidad neutral), e ingreso de  $\text{K}^+$  en el CÁTODO para compensar las cargas positivas del  $\text{Cu}^{2+}$  que sale de la solución para reducirse a  $\text{Cu}(\text{s})$ .

$\Rightarrow$  Errores Flecha de  $e^-$  en el cátodo debería apuntar abajo  
 $\text{Cl}^-$  debería ingresar al anodo y no salir.

③ Para depositar 0,1 moles de Cr necesito 0,3 moles de  $e^-$  (carga) según la estequiometría de la reacción:  $\text{Cr}^{3+}(\text{ac}) + 3e^- \rightarrow \text{Cr}(\text{s})$ .

Para depositar 0,1 moles de Ag necesito 0,1 moles de  $e^-$  (carga) según la estequiometría de la reacción:  $\text{Ag}^+(\text{ac}) + 1e^- \rightarrow \text{Ag}(\text{s})$ .

Para depositar 0,1 moles de Zn necesito 0,2 moles de  $e^-$  (carga) según la estequiometría de la reacción:  $\text{Zn}^{2+}(\text{ac}) + 2e^- \rightarrow \text{Zn}(\text{s})$ .

$\Rightarrow$  a) Incorrecta, ya que necesito el triple de carga para depositar 0,1 moles de Cr que de Ag, independientemente de que los potenciales sean magnitudes intensivas.

b) Correcta, ya que necesito más carga (0,3 moles de  $e^-$ ) para depositar 0,1 moles de Cr que para depositar 0,1 moles de Zn (0,2 moles de  $e^-$ ).

## UNIDAD 10: TEMA A

① Reacción:  $\text{Cu}(\text{s}) + 2\text{Fe}^{3+}(\text{ac}) \rightarrow \text{Cu}^{2+}(\text{ac}) + 2\text{Fe}^{2+}(\text{ac}) \quad T=298\text{K}$   
 La reacción progresará hasta alcanzarse el equilibrio, es decir  $\Delta G_i = 0$  y por lo tanto  $\Delta E = 0$  ( $\alpha = k$ ).

Según ecuación de Nernst:

$$\Delta E = 0 = \Delta E^\circ - \frac{RT}{MF} \ln k = \Delta E^\circ - \frac{RT}{MF} \ln \frac{[\text{Cu}^{2+}][\text{Fe}^{2+}]^2}{[\text{Fe}^{3+}]^2}$$

$$\Rightarrow \frac{RT}{MF} \ln \frac{[\text{Cu}^{2+}][\text{Fe}^{2+}]^2}{[\text{Fe}^{3+}]^2} = 0,43\text{V} \Rightarrow \frac{[\text{Cu}^{2+}][\text{Fe}^{2+}]^2}{[\text{Fe}^{3+}]^2} = e^{\frac{0,43\text{V} \cdot M \cdot F}{R \cdot T}}$$

$$M=2; R=8,314 \text{ J.C/mol.K}; F=96500 \text{ C/mol.}; T=298\text{K}$$

$$\Rightarrow \frac{[\text{Cu}^{2+}][\text{Fe}^{2+}]^2}{[\text{Fe}^{3+}]^2} = 3,52 \cdot 10^{14} \text{ del orden de } 10^{14}$$

$\Rightarrow$  b) es correcta; a) incorrecta y c) incorrecta.

② Dato:  $\text{Zn} | \text{ZnSO}_4(\text{ac}, 1\text{M}) || \text{CuSO}_4(\text{ac}, 1\text{M}) | \text{Cu}(\text{s})$ .

Como es una pila, en la cuba de la izquierda (ÁNODO) ocurre la oxidación:  $\text{Zn}(\text{s}) \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2e^-$ , y en la cuba de la derecha (CÁTODO) ocurre la reducción:  $\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Cu}(\text{s})$ .

La circulación de electrones ( $e^-$ ) es de izquierda a derecha (de ÁNODO a CÁTODO), y la circulación de iones desde el puente salino de KCl es: ingreso de  $\text{Cl}^-$  en el ÁNODO para compensar las cargas positivas del  $\text{Zn}^{2+}$  formado por la oxidación, e ingreso de  $\text{K}^+$  en el CÁTODO para compensar las cargas positivas del  $\text{Cu}^{2+}$  que sale de la solución para reducirse a  $\text{Cu}(\text{s})$ .

$\Rightarrow$  Errores Flecha de  $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+}$  se debe invertir. ( $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}$ )  
 $\Rightarrow$  Errores Ingresá  $\text{K}^+$  en lugar de  $\text{Cl}^-$  en el CÁTODO.

③ Para depositar 0,1 moles de Sn necesito 0,2 moles de  $e^-$  (carga) según la estquimetría de la reacción:  $\text{Sn}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Sn}(\text{s})$ .

Para depositar 0,1 moles de Ag necesito 0,1 moles de  $e^-$  (carga) según la estquimetría de la reacción:  $\text{Ag}^+ + 1e^- \rightarrow \text{Ag}(\text{s})$

Para depositar 0,1 moles de Zn necesito 0,2 moles de  $e^-$  (carga) según la estquimetría de la reacción:  $\text{Zn}^{2+}(\text{ac}) + 2e^- \rightarrow \text{Zn}(\text{s})$

$\Rightarrow$  a) correcta, ya que para depositar 0,1 mol de Sn necesito el doble de carga que para depositar 0,1 moles de Ag.

b) Incorrecta, ya que necesito igual carga para depositar 0,1 moles de Sn que de Zn, independientemente de la tendencia a reducirse de las especies involucradas.

$$\begin{aligned} \Delta E^\circ &= E_{\text{red}}^\circ - E_{\text{ox}}^\circ \\ \Delta E^\circ &= E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^\circ - E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^\circ \\ \Delta E^\circ &= 0,77\text{V} - 0,34\text{V} \\ \Delta E^\circ &= 0,43\text{V} \end{aligned}$$

## UNIDAD 10 : TEMA C

① Reacción :  $\text{Cu(s)} + 2\text{Ag}^+(\text{ac}) \rightarrow \text{Cu}^{2+}(\text{ac}) + 2\text{Ag(s)}$   $T = 298\text{ K}$   
 La reacción progresará hasta alcanzarse el equilibrio, es decir  $\Delta G = 0$  y por lo tanto  $\Delta E = 0$  ( $Q = k$ ).

Según ecuación de Nernst:

$$\Delta E = 0 = \Delta E^\circ - \frac{RT}{MF} \ln k = \Delta E^\circ - \frac{RT}{MF} \ln \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Ag}^+]^2}$$

$$\Rightarrow \frac{RT}{MF} \ln \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Ag}^+]^2} = 0,46\text{ V} \Rightarrow \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Ag}^+]^2} = e^{\frac{0,46\text{V} \cdot M \cdot F}{RT}}$$

$$\left| \begin{array}{l} \Delta E^\circ = E_{\text{Red}}^\circ - E_{\text{Ox}}^\circ \\ \Delta E^\circ = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\circ - E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^\circ \\ \Delta E^\circ = 0,80\text{V} - 0,34\text{V} \\ \Delta E^\circ = 0,46\text{V} \end{array} \right.$$

con  $M = 2$ ;  $R = 8,314 \text{ J/Kmol}$ ;  $F = 96500 \text{ C/mol}$ ;  $T = 298\text{K}$

$$\Rightarrow \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Ag}^+]^2} = 3,65 \cdot 10^{15} \text{ del orden de } 10^{15}$$

$\Rightarrow$  a) Incorrecta; b) Correcta y c) Incorrecta.

② DATO :  $\text{Zn(s)} | \text{ZnSO}_4(\text{ac}, 1\text{M}) || \text{CuSO}_4(\text{ac}, 1\text{M}) | \text{Cu(s)}$

Como es una pila, en la cuba de la izquierda (ÁNODO) ocurre la oxidación:  $\text{Zn(s)} \rightarrow \text{Zn}^{2+}(\text{ac}) + 2e^-$ ; y en la cuba de la derecha (CÁTODO) ocurre la reducción:  $\text{Cu}^{2+}(\text{ac}) + 2e^- \rightarrow \text{Cu(s)}$ . La circulación de electrones ( $e^-$ ) es de izquierda a derecha (de ÁNODO a CÁTODO); y la circulación de iones desde el puente salino de  $\text{KCl}$  es: ingreso de  $\text{Cl}^-$  en el ÁNODO para compensar las cargas positivas del  $\text{Zn}^{2+}$  formado por la oxidación (y así mantener la electroneutralidad), e ingreso de  $\text{K}^+$  en el CÁTODO para compensar las cargas positivas del  $\text{Cu}^{2+}$  que sale de la solución para reducirse a  $\text{Cu(s)}$ .

$\Rightarrow$  Errores → Flecha invertida en la reacción del CÁTODO, debería ir de  $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}$   
→ En el ÁNODO debería ingresar  $\text{Cl}^-$  en lugar de  $\text{K}^+$

③ Para depositar 0,1 moles de  $\text{Zn}$  necesito 0,2 moles de  $e^-$  (carga) según la estequiometría de la reacción:  $\text{Zn}^{2+}(\text{ac}) + 2e^- \rightarrow \text{Zn(s)}$ . Para depositar 0,1 moles de  $\text{Ag}$  necesito 0,1 moles de  $e^-$  (carga) según la estequiometría de la reacción:  $\text{Ag}^+(\text{ac}) + 1e^- \rightarrow \text{Ag(s)}$ . Para depositar 0,1 moles de  $\text{Sn}$  necesito 0,2 moles de  $e^-$  (carga) según la estequiometría de la reacción:  $\text{Sn}^{2+}(\text{ac}) + 2e^- \rightarrow \text{Sn(s)}$

$\Rightarrow$  a) Correcta, ya que necesito el doble de carga (0,2 moles de  $e^-$ ) para depositar 0,1 moles de  $\text{Zn}$  que de  $\text{Ag}$  (0,1 moles  $e^-$ ).  
 b) Incorrecta, ya que necesito la misma cantidad de carga (0,2 moles de  $e^-$  en ambos casos) para depositar 0,1 moles de  $\text{Zn}$  que de  $\text{Sn}$ , independientemente de la tendencia a reducirse que tengan las especies introducidas.