

Calicado con 97/100



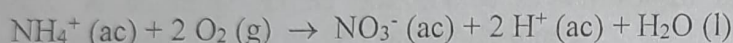
QUIMICA GENERAL E INORGANICA I - 1º cuatrimestre 2023
Recuperatorio del 2º Examen Parcial – 21/7/23

(En las páginas 3 y 4, encontrará datos numéricos y fórmulas que puede emplear si le resultan de utilidad).

- ☞ Comience la resolución de cada problema en hoja aparte.
- ☞ Escriba nombre y apellido en cada hoja.
- ☞ No entregue el parcial escrito con lápiz, sino en tinta firme.
- ☞ Se sugiere leer todo el parcial y comenzar por resolver el problema que resulte más familiar.
- ☞ Fundamente todas sus respuestas, en forma explícita y breve, y usando la terminología adecuada

Ejercicio 1 - 15 puntos

En determinados organismos, la “fijación de nitrógeno” involucra la oxidación de amonio a nitrato; en la misma interviene oxígeno como oxidante, según la reacción global:



- a) En base a los datos tabulados en pag. 3, calcule ΔE° para este proceso.
- b) ¿Se dará espontáneamente este proceso a 25°C en un medio en el cual $p_{\text{O}_2} = 0,2$ bar, $\text{pH} = 7,0$, $[\text{NH}_4^+] = 0,001$ M y $[\text{NO}_3^-] = 0,001$ M

Ejercicio 2 - 15 puntos

- a) El cloruro de amonio puede descomponerse según:



A 25°C, la constante de equilibrio para la reacción anterior tiene el valor $K_p = 1,03 \cdot 10^{-16}$.

- i) A 25°C, se ponen 20 g de NH_4Cl en un recipiente evacuado de 1 L. ¿Cuál será la presión parcial de amoníaco cuando se alcance el equilibrio.
- ii) Si en lugar de 20 g se hubieran puesto en el recipiente 50 g ¿cuál habría sido p_{NH_3} en el equilibrio?

Ejercicio 3 – 30 puntos

- a) Calcule el pH de una solución acuosa 0,2 M de ácido fórmico (HFor) en base a los datos tabulados en pag. 3.
- b) A un litro de la solución anterior se le agregan 4,0 g de NaOH (s). Escriba la reacción que tiene lugar. Prediga, sin hacer cálculos detallados, el pH que tendrá esta solución.
- c) La solución obtenida en el ítem b) ¿servirá como buffer? En caso afirmativo explique por qué; en caso negativo, describa qué cambios debería efectuar para que funcione como tal.

Ejercicio 4 – 20 puntos

a) En el TP N°7 (Equilibrio Químico) efectuado en el laboratorio de la materia, se determinó $\epsilon[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$ utilizando $C_{\text{Fe}^{3+}} \approx 0,1 \text{ M}$ y $C_{\text{SCN}^-} \approx 10^{-5} \text{ M}$ mientras que para determinar K_{eq} se trabajó con $C_{\text{Fe}^{3+}} \approx 0,002 \text{ M}$ y $C_{\text{SCN}^-} \approx 0,002 \text{ M}$. ¿Por qué no se usa una relación cercana a la estequiométrica en ambos casos?

b) Elija la continuación apropiada para la siguiente oración, escogiendo entre las opciones sugeridas y fundamentando su respuesta. Si considera que ninguna de ellas es apropiada, escriba Ud. cómo completaría la frase, explicando por qué.

Se prepara una pila de acuerdo al dispositivo esquematizado en la figura de la izquierda: un compartimiento (A) en el cual una barra de Ni está parcialmente sumergida en una solución de NiSO_4 (0,1 M), otro compartimiento (B) en el cual un alambre de plata está parcialmente sumergido en una solución de AgNO_3 (0,1 M), ambos conectados por un puente salino. Con un voltímetro adecuado se mide la diferencia de potencial. Luego se agrega NaCl (ac) al compartimiento B. La diferencia de potencial ΔE que se mediría en este último caso sería _____ que la medida en ausencia de NaCl .

Opciones: mayor / igual / menor

Ejercicio 5 - 20 puntos

a) A temperatura ambiente, se agita durante unas horas Ag_2SO_4 (s) en agua, se filtra, y se mide la concentración de Ag^+ en esa solución, encontrándose $[\text{Ag}^+] = 1,45 \cdot 10^{-2} \text{ M}$. En base a ese resultado experimental ¿cuál es la solubilidad del sulfato de plata a temperatura ambiente? ¿Cuál es el valor del K_{ps} a esa temperatura?

b) Si en el experimento anterior, en lugar de agitar Ag_2SO_4 en agua se hubiese agitado en una solución acuosa de Na_2SO_4 ; la solubilidad habría resultado mayor, igual o menor que en agua pura? Explique por qué, sin necesidad de realizar cálculos detallados.

c) La disolución de sulfato de plata en agua es endotérmica. ¿Espera que $K_{\text{ps}}(\text{Ag}_2\text{SO}_4)$ a 50°C sea mayor, igual o menor que a 25°C ? Fundamente su respuesta.

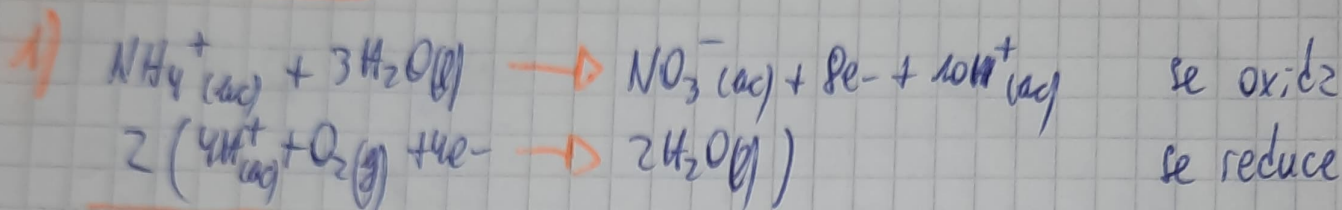
21/7

212

HOJA N°

FECHA

MATEO HIDALGO, MATÍAS

2º parcial - QGT 1

2) $\Delta E^\circ = 1,23\text{V} - 0,88\text{V} = 0,35\text{V}$ ✓

3) Como $\text{pH} = 7$, sé que $[\text{H}^+] = 10^{-7}\text{M}$ ✓

Para saber si la rxn es espontánea, debe determinarse ΔE .

$\Delta E = \Delta E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln Q$ ✓

$\Delta E = 0,35\text{V} - \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{[\text{H}^+]^2 \cdot [\text{NO}_3^-]}{p\text{O}_2 \cdot [\text{NH}_4^+]^2} \right) \rightarrow \Delta E = 0,44\text{V}$ ✓

MACIEL HIDALGO, MATÍAS

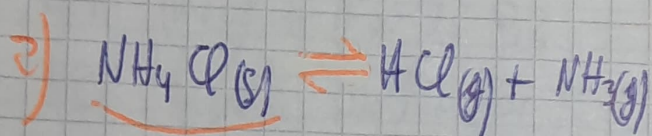
2º parcial QGI 1

$$2) M_r \text{ NH}_4\text{Cl} = 53 \text{ g/mol}$$

$$53 \text{ g} \longrightarrow 1 \text{ mol}$$

$$20 \text{ g} \longrightarrow x_1 = 0,377 \text{ mol}$$

$$50 \text{ g} \longrightarrow x_2 = 0,943 \text{ mol}$$



Es sólido, por lo que tiene actividad unitaria y no influye en K_p

Se observa que la relación estequiométrica es siempre 1 a 1. Así, $p_{\text{NH}_3} = p_{\text{HCl}}$

$$\text{Así, } K_p = p_{\text{NH}_3} \cdot p_{\text{HCl}}$$

$$K_p = p_{\text{NH}_3}^2$$

$$n = 4,15 \cdot 10^{-10} \text{ mol (GI)}$$

$$\sqrt{K_p} = p_{\text{NH}_3}$$

$$\longrightarrow 1,015 \cdot 10^{-8} \text{ atm} = p_{\text{NH}_3}$$

~~Asumo que~~

5) Asumiendo que no se modifica la temperatura, la presión parcial de los elementos no se modificarían si agrego más reactivo. Esto ocurre porque K_p seguiría siendo igual, el volumen también y la sal (donde estaría la diferencia) no influye en la constante por ser sólido. Así, la presión será la misma, y (asumiendo gases ideales) la cantidad de moles de NH_4Cl descompuestos no varía

21/7

212

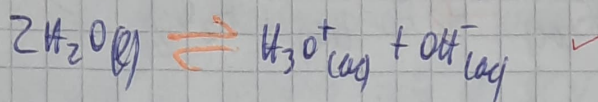
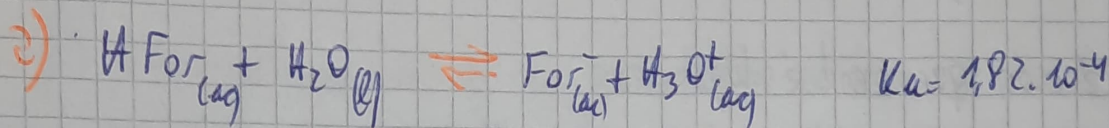
HOJA 1

FECHA

MACIEL HIDALGO, MATÍAS

2º. parcial QGI 1

3)



$$\text{BM: } (\text{HFor}) + (\text{For}^-) = 0,2 \quad \rightarrow \quad (\text{HFor}) = 0,2 - (\text{H}_3\text{O}^+)$$

$$\text{BC: } (\text{H}_3\text{O}^+) = (\text{OH}^-) + (\text{For}^-) \quad \checkmark \quad \text{Como no dice que se estabiliza el pH, asumo que no hay especies cargadas que desconozco} \quad \checkmark$$

Como la conc. de ácido es grande, puede despreciarse la de OH^- \checkmark

$$K_a = \frac{(\text{For}^-)(\text{H}_3\text{O}^+)}{(\text{HFor})} \quad \rightarrow \quad 1,82 \cdot 10^{-4} = \frac{(\text{H}_3\text{O}^+)^2}{0,2 - (\text{H}_3\text{O}^+)} \quad \checkmark$$

$$1,82 \cdot 10^{-4} (0,2 - (\text{H}_3\text{O}^+)) - (\text{H}_3\text{O}^+)^2 = 0$$

$$3,64 \cdot 10^{-5} - 1,82 \cdot 10^{-4} (\text{H}_3\text{O}^+) - (\text{H}_3\text{O}^+)^2 = 0 \quad \text{~~1,82 \cdot 10^{-4} (\text{H}_3\text{O}^+) + (\text{H}_3\text{O}^+)^2 = 3,64 \cdot 10^{-5}~~}$$

$$\rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 5,94 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$\therefore \text{pH} = 2,27 \quad \checkmark$$

¿Es efectivamente despreciable $[\text{OH}^-]$?

A partir del pH, $\text{pOH} = 11,73$

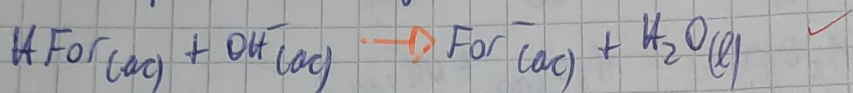
Del pOH, concluyo que $[\text{OH}^-] = 1,86 \cdot 10^{-12} \text{ M}$ \checkmark

\therefore Es despreciable

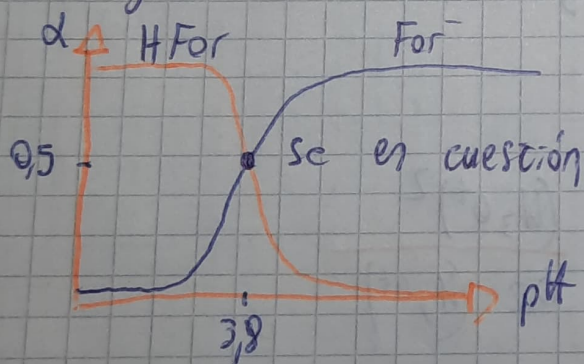
b) En 1L de sc, tengo 0,2 mol de HFor , y le agrego 4g de NaOH . Como $M_{\text{NaOH}} = 40 \text{ g/mol}$, estoy agregando 0,1 mol. ✓

De esta manera, tengo construido un buffer: es una cantidad de moles de ácido débil, agrego la mitad de una base fuerte. Con esto, sé que pH será igual a pK_a , es decir $\text{pH} = \text{pK}_a = 3,8$ ✓

La reacción que tendrá lugar es:



c) Con lo mencionado antes, la sc es efectivamente un buffer. El hecho de que $\frac{1}{2} n_{\text{HFor}} = n_{\text{NaOH}}$, genera que se formen For^- en cantidades prácticamente iguales que HFor . Esto puede verse según el diagrama:
 (aparte de ser similares son altos.)



Lo que se corroboró según Henderson

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \left(\frac{\overset{=1}{C_B}}{\underset{=0}{C_A}} \right) \rightarrow \text{pH} = \text{pK}_a$$

MACIEL HIDALGO, MATÍAS

2º parcial QGI 1

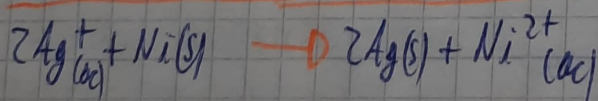
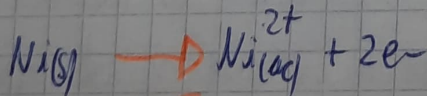
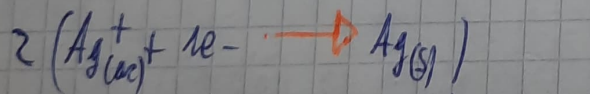
4)

En la determinación de E , se aplicó un evidente exceso de Fe^{3+} para desplazar el equilibrio totalmente a los productos. De esta manera, podría considerarse que se consume todo el SCN^- , y con ello, concluir que el SCN^- que se agregó es igual a lo que se generó de $Fe(SCN)^{2+}$. Esta premisa resultó importante para determinar E por Lambert Beer, asumiendo que $[SCN^-]_0 = [Fe(SCN)^{2+}]_{eq}$.

Para determinar K_{eq} debían utilizarse concentraciones parecidas para, a partir de sus relaciones alcanzado el equilibrio y conociendo E , poder calcular su valor.

5) Al agregar $NaCl$ al compartimiento de $AgNO_3$, la diferencia de potencial será notablemente menor. Cualitativamente, puede observarse que casi todos los iones Ag^+ disueltos precipitarán como $AgCl$, y quedarán muy pocos disueltos e interactuando con el sistema.

Cuantitativamente, puede corroborarse:

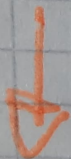


$Q = \frac{[Ni^{2+}]}{[Ag^+]^2} \rightarrow$ Como $[Ag^+]$ disminuye drásticamente, Q será mayor.

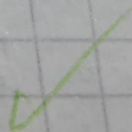
$K_{ps} \downarrow \downarrow \downarrow$

$$\Delta E = \Delta E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln Q$$

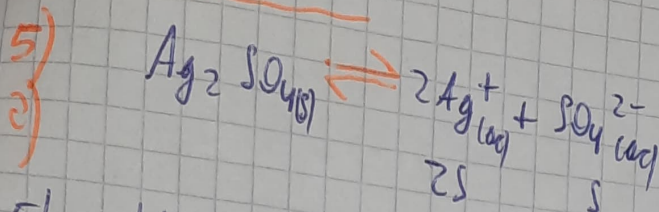
Al aumentar Q , el término negativo
crece en módulo



ΔE será menor que al inicio



ACIEL HIDALGO, MATÍAS
2º parcial QGII-1



El problema informa que hubo precipitados que debieron filtrarse. Esto indica que las concentraciones se corresponden con una situación de solución saturada (es decir, las concentraciones de iones disueltos son máximas).

Así, sé que $[Ag^+] = 2S$

$$[Ag^+]^{1/2} = S \rightarrow S = 7,75 \cdot 10^{-3} M$$

Además, se puede determinar que $K_{ps} = (2S)^2 \cdot S$

$$K_{ps} = 4S^3 \rightarrow K_{ps} = 1,52 \cdot 10^{-6}$$

b) Por el efecto ión común, la solubilidad sería notablemente menor a la antes calculada con agua. Ocurre así, porque al haber uno de los iones de la sal que ya están disueltos, la cantidad que se disuelve es menor.

c) Si la reacción es endotérmica, es esperable que tienda a producirse y, por ende, K_{ps} sea mayor y la sal un poco más soluble. Esto puede corroborarse cuantitativamente:

$$\text{Si } T_2 > T_1$$

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

< 0

\rightarrow Se cumple solo si $K_{ps}(T_1) < K_{ps}(T_2)$