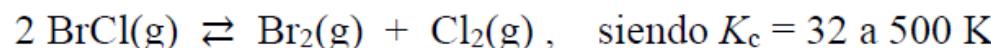


Unidad 7 – Equilibrio Químico y Unidad 11 – Equilibrio de solubilidad

Ejercicio 1)

El BrCl(g) se descompone en Br₂(g) y Cl₂(g) según la siguiente reacción:



Si la concentración molar inicial de BrCl puro es $3,3 \times 10^{-3} \text{ M}$, calculá la concentración molar de cada una de las especies en el equilibrio.



Inicial: $C_0 = 3,3 \cdot 10^{-3} \text{ M}$

Final: $C_0 - 2x$

$$K_c = \frac{x \cdot x}{(3,3 \cdot 10^{-3} - 2x)^2}$$

En el equilibrio, vale:

$$K_c = \frac{[\text{Br}_2] \cdot [\text{Cl}_2]}{[\text{BrCl}]^2}$$

$$(4K_c - 1)x^2 - 4K_c C_0 x - K_c C_0^2 = 0$$

$$x_1 = 1,52 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

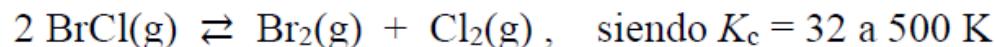
$$x_2 = 1,81 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

Porque da $[\text{BrCl}] < 0$

Unidad 7 – Equilibrio Químico y Unidad 11 – Equilibrio de solubilidad

Ejercicio 1)

El BrCl(g) se descompone en Br₂(g) y Cl₂(g) según la siguiente reacción:



Si la concentración molar inicial de BrCl puro es $3,3 \times 10^{-3} \text{ M}$, calculá la concentración molar de cada una de las especies en el equilibrio.



Inicial	$C_0 = 3,3 \cdot 10^{-3} \text{ M}$	-	-
Final	$C_0 - 2x$	x	x

En el equilibrio, vale:

$$K_c = \frac{[\text{Br}_2] \cdot [\text{Cl}_2]}{[\text{BrCl}]^2}$$

$$K_c = \frac{x \cdot x}{(3,3 \cdot 10^{-3} - 2x)^2} \rightarrow (4K_c - 1)x^2 - 4K_c C_0 x + K_c C_0^2 = 0$$

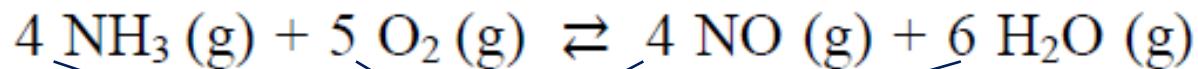
$$[\text{BrCl}] = 3,3 \cdot 10^{-3} - 2 \cdot 1,52 \cdot 10^{-3} = 2,8 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

$$[\text{Br}_2] = [\text{Cl}_2] = 1,52 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

Ejercicio 2)

Justificá sin hacer cuentas las siguientes evidencias experimentales:

- a) En un sistema en el que está presente el equilibrio: $4 \text{ NH}_3 (\text{g}) + 5 \text{ O}_2 (\text{g}) \rightleftharpoons 4 \text{ NO} (\text{g}) + 6 \text{ H}_2\text{O} (\text{g})$, se observa que el número de moles de NH_3 aumenta cuando se aumenta la presión total reduciendo el volumen.



$$\Delta n = 4 + 6 - 4 - 5 = 1$$

Globalmente, por cada mol de rxn se aumenta en **un mol** de especie gaseosa

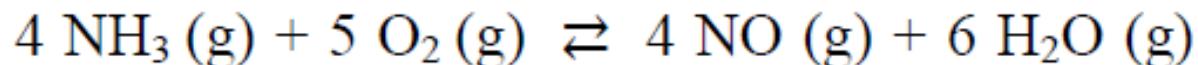
Por el principio de Le Chatelier,

Si disminuye el volumen, se va a desplazar el equilibrio de manera que haya menos moles gaseosos → **Desplaza hacia reactivos**

Ejercicio 2)

Justificá sin hacer cuentas las siguientes evidencias experimentales:

- a) En un sistema en el que está presente el equilibrio: $4 \text{ NH}_3(\text{g}) + 5 \text{ O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 4 \text{ NO}(\text{g}) + 6 \text{ H}_2\text{O}(\text{g})$, se observa que el número de moles de NH_3 aumenta cuando se aumenta la presión total reduciendo el volumen.



Ahora más riguroso:

$$Q_p = \frac{(p_{NO})^4 \cdot (p_{H_2O})^6}{(p_{NH_3})^4 \cdot (p_{O_2})^5} = \frac{\left(\frac{n_{NO} \cdot R \cdot T}{V}\right)^4 \cdot \left(\frac{n_{H_2O} \cdot R \cdot T}{V}\right)^6}{\left(\frac{n_{NH_3} \cdot R \cdot T}{V}\right)^4 \cdot \left(\frac{n_{O_2} \cdot R \cdot T}{V}\right)^5}$$

↑
Gases ideales

$$Q_p = \frac{(n_{NO})^4 \cdot (n_{H_2O})^6}{(n_{NH_3})^4 \cdot (n_{O_2})^5} \cdot \frac{RT}{V}$$

Si se reduce el volumen,
aumenta el valor de Q_p

$$Q_p > K_p$$

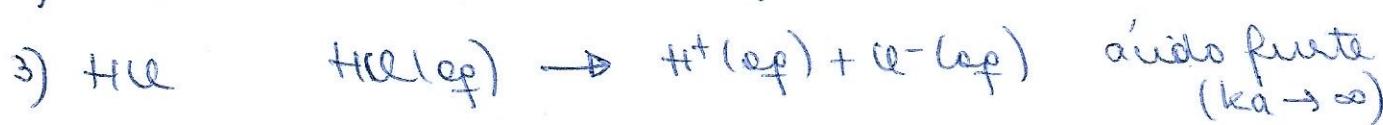
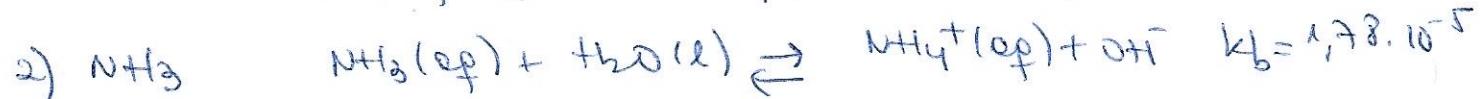
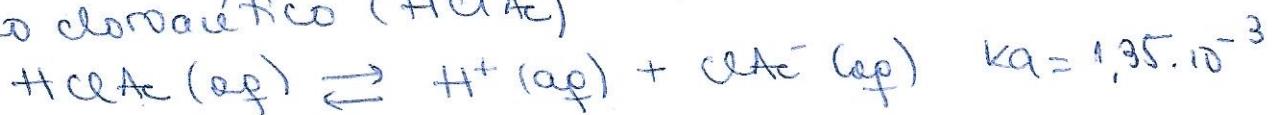
→ Se desplaza hacia reactivos

UNIDAD 9 : TEMA A

análisis ①

Tenemos 4 soluciones diferentes ; pero todos con idéntica concentración de la especie con comportamiento ácido-base :

1) Ácido clorovinílico (HClAc)



4) HAc (ácido acético)



+ De esta lista, como el NH_3 es la única especie básica \Rightarrow ya se puede decir que la solución de NH_3 será la de pH más alto. (o bien, la menos ácida de los 4)

+ Luego, para comparar la acidez de las 3 soluciones restantes, basta con mirar los valores de la constante de acidez correspondiente, ya que todas las soluciones tienen idéntica concentración. Cuanto más alto sea el valor de k_a , la dissociación del ácido será mayor \Rightarrow dará un pH más ácido.

+ El HCl es fuerte desde el punto de vista ácido-base \Rightarrow la solución de HCl será la de pH más bajo (o bien, la más acida de los 4)

+ Finalmente, la k_a del HClAc es mayor que la k_a del HAc \Rightarrow a iguales concentraciones de ácido, la dissociación del HClAc está más favorecida ya que su k_a es mayor que la del HAc . Es decir, la solución de HClAc dará pH más bajo que la solución de HAc (o bien, la solución de HClAc será más ácida que la de HAc)

Poniendo todo la información obtenida a partir de este análisis, tenemos : HCl < HClAc < HAc < NH₃

Tercer Q

a) INCORRECTA (contiene errores)

Mirando el diagrama de especiación se deduce que si bien es cierto que a $\text{pH} = 8,5 \quad \alpha_{\text{HCN}} > \alpha_{\text{CN}^-}$, a dicho pH b'
se tiene en presencia de una solución reguladora basada en HCl/CN^- . Esto es así ya que para tener una solución reguladora se debe cumplir que $\text{pH} = \text{pK}_a \pm 1$ y la pK_a del HCN es aproximadamente 9,2, tal vez se prede ver en el diagrama de especiación cuando $\alpha_{\text{HCN}} = \alpha_{\text{CN}^-} = 0,5$. Es decir, entre $\text{pH} 8,2$ y $10,2$ se tiene una solución reguladora basada en HCN y CN^- .

b) CORRECTA

Si $(\text{HCN}) = (\text{CN}^-)$ esto implica también que:
 $\alpha_{\text{HCN}} = \alpha_{\text{CN}^-} = 0,5$ (Sale de mirar el diagrama)

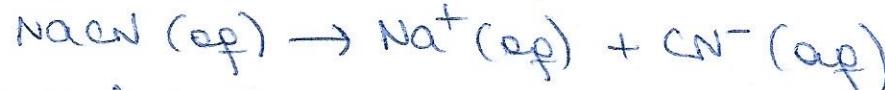
Cuando se cumple esto, vemos que el $\text{pH} \approx 9,2$
 También prede verse a partir de la ecuación de Henderson:

$$\text{pH} = \text{pK}_a_{\text{HCN}} + \log \frac{(\text{CN}^-)}{(\text{HCN})}$$

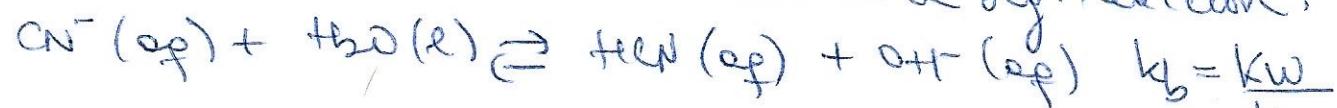
\Rightarrow Si $(\text{CN}^-) = (\text{HCN})$ tenemos que $\text{pH} = \text{pK}_a_{\text{HCN}} \approx 9,2$

c) INCORRECTA (contiene errores)

En H_2O , la sal NaCN está completamente disociada:



Luego, el CN^- hidroliza de acuerdo a la sig. reacción:



Como vemos, el CN^- es una base débil \Rightarrow hidroliza liberando OH^- . Esto implica que una solución de NaCN solo podría dar pH básico, independientemente de su concentración. No es posible que sea base débil y pH ácido.

d) CORRECTA



Como anterior, se forma que la concentración será despreciable frente a otras en el balancé de mesa si su valor es al menos 100 veces menor con respecto al de la especie que se está comparando.

Esto también puede verse en el diagrama de especiación de la siguiente manera: como la pKa del HCN es aprox. 9,2, entonces esto nos indica que la concentración de CN^- será despreciable para $\text{pH} \leq \text{pKa} - 2 = 7,2$.
Además, a $\text{pH} = 4$ efectivamente se puede despreciar (CN^-) frente a (HCN) en el balancé de mesa.

UNIDAD 9 : TEMA B

Objetivo ①

Tenemos 4 soluciones diferentes, pero todos con idéntica concentración de la especie con comportamiento ácido-base:

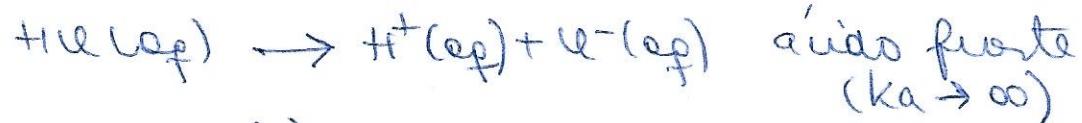
1) ácido cianhídrico (HCN)



2) NH_3



3) HCl



4) Ácido propanoico (HPr)



+ De esta lista, como el NH_3 es la única especie básica

\Rightarrow ya se puede decir que la solución de NH_3 será la de pH más alto (o bien, la menor ácide de los 4).

+ Luego, para comparar la ácidez de las 3 soluciones restantes, basta con mirar los valores de las constantes de ácidez correspondientes, ya que todas las soluciones tienen idéntica concentración. Cuanto más alto sea el valor de K_a , la disociación del ácido será mayor \Rightarrow dará un pH más ácido

+ al HCl es fuerte desde el punto de vista ácido-base \Rightarrow la solución de HCl será la de pH más bajo (o bien, la más ácida de los 4).

+ Finalmente, la K_a del HPr es mayor que la K_a del HCN \Rightarrow a iguales concentraciones de ácido, la disociación del HPr será más favorecida ya que su K_a es mayor que la del HCN . Es decir, la solución de HPr dará un pH más bajo que la solución del HCN (o bien, la solución de HPr será más ácida que la de HCN).

Integrando toda la información obtenida a partir de este análisis, tenemos:

$$\boxed{\text{NH}_3 > \text{HCl} > \text{HPr} > \text{HCN}}$$

Ejercicio ②

a) CORRECTA



Se toma como criterio que la concentración sea despreciable frente a otras en el balance de masa si su valor es al menos 100 veces menor con respecto al de la especie que se está comparando.

Esto puede verse en el diagrama de especiación de la siguiente manera; como el pKa del HPhAc es aprox. 4,3 ($\text{pH} = \text{pK}_a$ cuando $\alpha_{\text{HPhAc}} = \alpha_{\text{PhAc}^-} = 0,5$), entonces esto nos indica que la concentración de HPhAc sea despreciable para $\text{pH} > \text{pK}_a + 2 = 6,3$.

Entonces, a $\text{pH} = 7$ efectivamente se puede despreciar (HPhAc) frente a (PhAc^-) en el balance de masa.

b) INCORRECTA (contiene errores)

En total, la sal NaPhAc está completamente dissociada:



Luego, el PhAc^- hidroliza de acuerdo a la seg. reacción:



Como resulta, el PhAc^- es una base débil \Rightarrow hidroliza liberando OH^- . Esto implica que una solución de NaPhAc solo puede dar pH básico, independientemente de su concentración. No es posible que una base dé un pH ácido.

c) INCORRECTA (contiene errores)

Mirando el diagrama de especiación se deduce que si bien es cierto que a $\text{pH} = 5$ $\alpha_{\text{PhAc}^-} > \alpha_{\text{HPhAc}}$, a dicho pH sí estamos en posesión de una solución regulada basada en $\text{HPhAc}/\text{PhAc}^-$.

Esto es así porque para tener una solución reguladora se debe cumplir que $pH = pK_a \pm 1$, y la pK_a del HPhAc es aproximadamente 4,3, tal cual se puede ver en el diagrama de speciación ($\alpha_{HPhAc} = \alpha_{PhAc^-} = 0,5$)
 Es decir, entre $pH 3,3$ y $5,3$ se tiene una solución reguladora basada en HPhAc y PhAc⁻.

d) CORRECTA

Si $(HPhAc) = (PhAc^-)$ esto implica también que:

$$\alpha_{HPhAc} = \alpha_{PhAc^-} = 0,5$$

Cuando se cumple esto, vemos que $pH \approx 4,3$

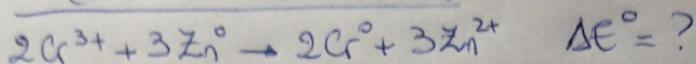
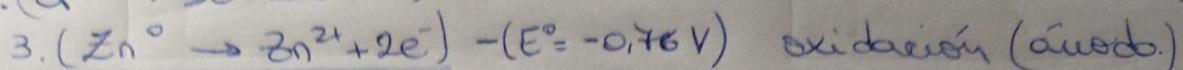
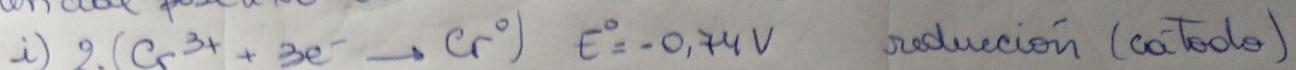
También puede verse a partir de la ecuación de Henderson:

$$pH = pK_a_{HPhAc} + \log \frac{(PhAc^-)}{(HPhAc)}$$

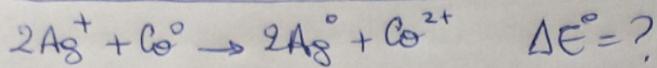
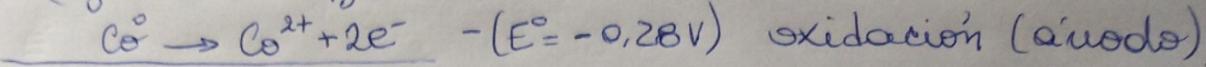
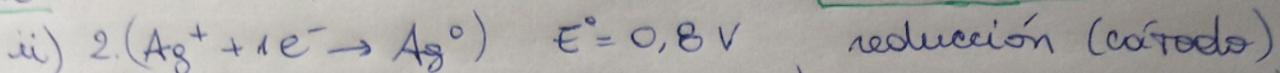
\Rightarrow Si $(HPhAc) = (PhAc^-)$ tenemos que $pH = pK_a \approx 4,3$

UNIDAD 10 : TEMA A

① Para elegir la pila con la mayor diferencia de potencial positivo debes hacer el cálculo de ambas:

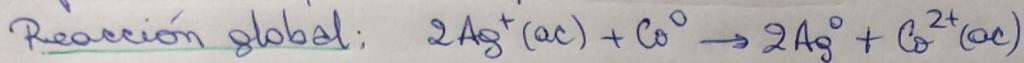


$$\Delta E^\circ = E^\circ_{\text{cátodo}} - E^\circ_{\text{ánodo}} = -0,74 \text{ V} - (-0,76 \text{ V}) = 0,02 \text{ V} > 0$$

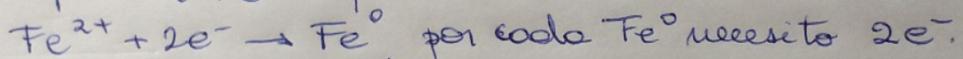


$$\Delta E^\circ = E^\circ_{\text{cátodo}} - E^\circ_{\text{ánodo}} = 0,8 \text{ V} - (-0,28 \text{ V}) = 1,08 \text{ V} > 0$$

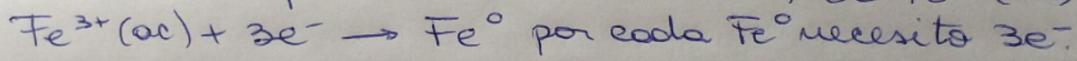
Respuesa: El par que permite sumar la pila con mayor diferencia de potencial positivo es el del ítem ii)



② Para depositar Fe° a partir de una solución de $\text{Fe}^{2+}(\text{ac})$:



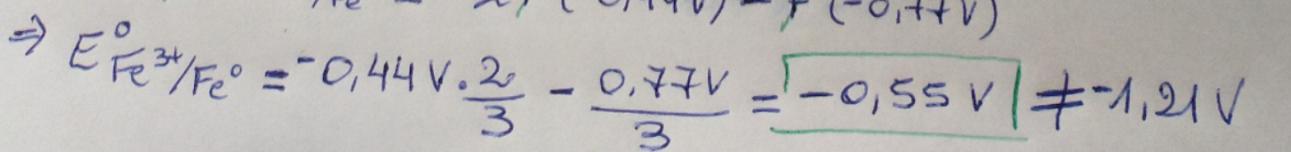
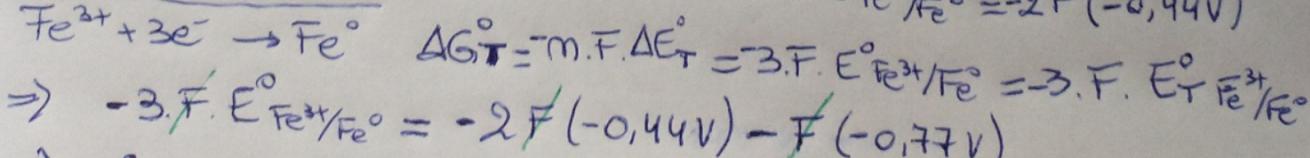
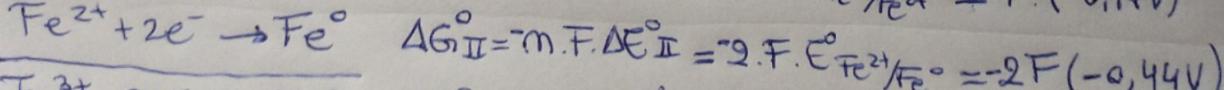
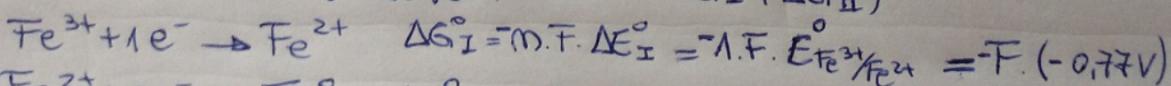
Para depositar Fe° a partir de una solución de $\text{Fe}^{3+}(\text{ac})$:



$$\Rightarrow \begin{array}{l} 2e^- \text{ por } \text{Fe}^\circ \\ 3e^- \text{ en } \text{Fe}^\circ \end{array} \begin{array}{l} \xrightarrow{\quad} 1 \text{ hora} = 3600 \text{ s} \\ \xrightarrow{\quad} x = 5400 \text{ s.} \end{array} \left. \begin{array}{l} \text{? Ya que la corriente} \\ \text{es constante (1A) entonces} \\ \text{es proporcional la} \\ \text{cantidad de } e^- \text{ que circula.} \end{array} \right. \begin{array}{l} Q = i \cdot t. \\ \text{Q = cantidad de } e^- \text{ que circula.} \end{array}$$

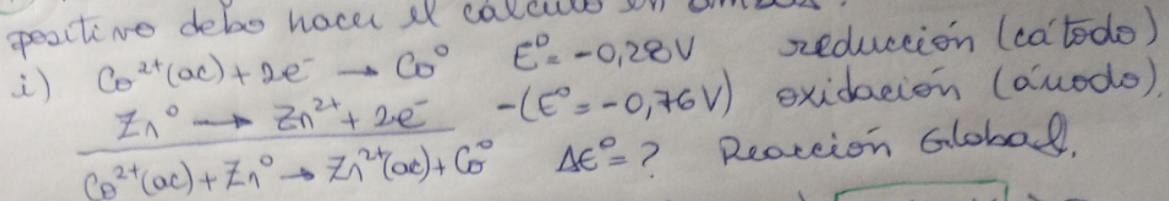
③ FALSO: El potencial es una propiedad intensiva, que no depende de la cantidad. La tendencia de un dado elemento a oxidarse o reducirse no depende de si tengo una masa mayor o menor del mismo, por lo que los potenciales no pueden sumarse.

En cuenta: El ΔG° sí puede sumarse por ser una propiedad extensiva. ($\Delta G_T^\circ = \Delta G_I^\circ + \Delta G_{II}^\circ$)

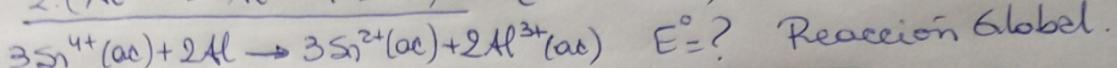
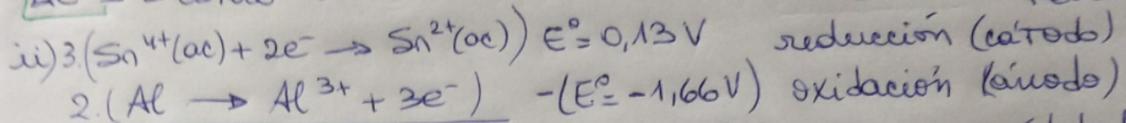


UNIDAD 10. TEMA B

① Para elegir la pila con la mayor diferencia de potencial positivo debes hacer el cálculo en ambas:

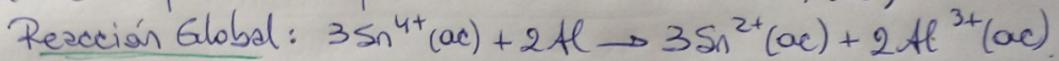


$$\Delta E^\circ = E^\circ_{\text{cátodo}} - E^\circ_{\text{anodo}} = -0,28\text{V} - (-0,76\text{V}) = 0,48\text{V} > 0 \quad \text{Reacción Espontánea}$$



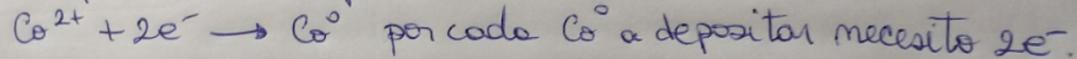
$$\Delta E^\circ = E^\circ_{\text{cátodo}} - E^\circ_{\text{anodo}} = 0,13\text{V} - (-1,66\text{V}) = 1,79\text{V} > 0 \quad \text{Reacción Espontánea.}$$

Respuesta: El par que permite armar la pila con mayor diferencia de potencial positivo es el del ítem ii).

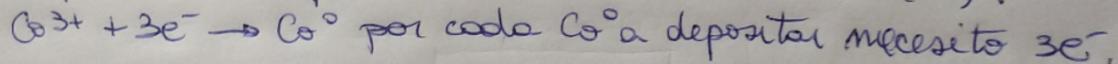


El estanho se reduce y el aluminio se oxida.

② Para depositar Co° a partir de una solución de $\text{Co}^{2+}(\text{ac})$:



Para depositar Co° a partir de una solución de $\text{Co}^{3+}(\text{ac})$:



$$\Rightarrow 2e^- \text{ por } \text{Co}^\circ \quad 1 \text{ hora} = 3600 \text{ s}$$

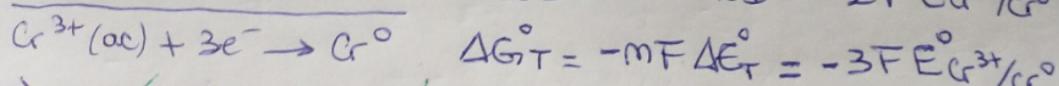
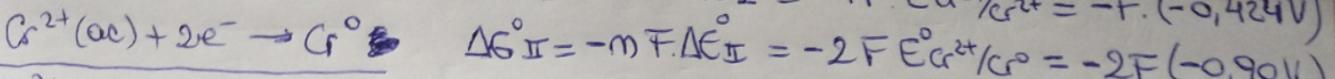
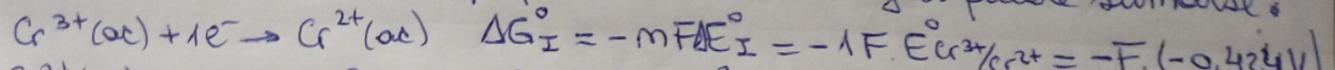
$$3e^- \text{ en } \text{Co}^\circ \quad x = \frac{3600 \text{ s} \cdot 3}{2} = 5400 \text{ s.}$$

Respuesta: Demoraría 5400 s (1,5 hs.)

Dado que la constante es constante (1A) circula la misma cantidad de e^- por unidad de tiempo.
 $Q = i \cdot t$.

③ FALSO: El potencial es una propiedad intensiva, que no depende de la cantidad. La tendencia de un dado elemento a oxidarse o reducirse no depende de si tengo una masa mayor o menor del mismo, por lo que los potenciales no pueden sumarse.

En cuenta: El ΔG° es una propiedad extensiva y si puede sumarse.



$$\Rightarrow -3 \cdot F \cdot E_{\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^\circ}^\circ = -F \cdot (-0,424\text{V}) - 2F \cdot (-0,90\text{V})$$

$$E_{\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^\circ}^\circ = \frac{-0,424\text{V}}{3} - \frac{0,90\text{V} \cdot 2}{3} = -0,74\text{V} \neq -1,324\text{V.}$$

