Química Analítica

Manual de problemas resueltos

Dr. J.M. Fernández Álvarez

Editados por Ldo. Í. Salinas Úriz

ÍNDICE

Capítulo 1. Expresión de la concentración y cálculo de errores

1.0. Nota: Tabla de valores de rechazo ***Q*** y ***t*** de Student
1.1. Expresión de la concentración
1.2. Cálculo de errores

Capítulo 2. Actividad y coeficientes de actividad

2.0. Nota: Aplicabilidad de la ecuación de Debye-Hückel
2.1. Actividad y coeficientes de actividad

Capítulo 3. Expresión de la sensibilidad y análisis cualitativo

Capítulo 4. Equilibrios ácido-base

4.0. Nota: Contenido promedio de nitrógeno en las proteínas
4.1. Equilibrios
4.2. Volumetrías

Capítulo 5. Equilibrios de formación de complejos

5.0. Nota: Resolución numérica en las volumetrías de complejación
5.1. Equilibrios
5.2. Volumetrías

Capítulo 6. Equilibrios de precipitación

6.0. Nota: Resolución numérica en las volumetrías de precipitación
6.1. Equilibrios
6.2. Volumetrías y gravimetrías

Capítulo 7. Equilibrios de oxidación–reducción

7.0. Nota: Resolución numérica en las volumetrías redox
7.1. Equilibrios
7.2. Volumetrías

Capítulo 8. Equilibrios de reparto y de intercambio iónico

Capítulo 9. Electroanálisis

9.0. Nota: Potenciales de los electrodos de referencia
9.1. Electrodos selectivos
9.2. Electrogravimetrías y culombimetrías
9.3. Potenciometrías y amperometrías
9.4. Celdas

Capítulo 10. Ley de Lambert-Beer y valoraciones fotométricas

Capítulo 1

Expresión de la concentración y cálculo de errores

1.0. Nota: Tabla de valores de rechazo ***Q*** y ***t*** de Student
1.1. Expresión de la concentración
1.2. Cálculo de errores

Enlaces relacionados: **La estadística**
Los errores

Nota : Tabla de valores de rechazo Q y t de Student.

Grados de libertad	Intervalo de confianza				
	80%	**90%**	**95%**	**99%**	**99,9%**
1	3,08	6,31	12,7	63,7	637
2	1,89	2,92	4,30	9,92	31,6
3	1,64	2,35	3,18	5,84	12,9
4	1,53	2,13	2,78	4,60	8,60
5	1,48	2,02	2,57	4,03	6,86
6	1,44	1,94	2,45	3,71	5,96
7	1,42	1,90	2,36	3,50	5,40
8	1,40	1,86	2,31	3,36	5,04
9	1,38	1,83	2,26	3,25	4,78
10	1,37	1,81	2,23	3,17	4,59
11	1,36	1,80	2,20	3,11	4,44
12	1,36	1,78	2,18	3,06	4,32
13	1,35	1,77	2,16	3,01	4,22
14	1,34	1,76	2,14	2,98	4,14
∞	1,29	1,64	1,96	2,58	3,29

VALORES CRÍTICOS PARA EL COCIENTE DE RECHAZO **Q**			
Número de observaciones	90% confianza	96% confianza	99% confianza
3	0,94	0,98	0,99
4	0,76	0,85	0,93
5	0,64	0,73	0,82
6	0,56	0,64	0,74
7	0,51	0,59	0,68
8	0,47	0,54	0,63
9	0,44	0,51	0,60
10	0,41	0,48	0,57

Una disolución de H_2SO_4 del 40% en peso tiene una densidad de 1,30 g/mL. Exprese la concentración de la misma en: a) mg/mL; b) molaridad; c) normalidad; d) molalidad; e) fracción molar, y f) ppm. ¿Qué volumen de esta disolución será necesario para preparar 500 mL de otra disolución 0,2N en ácido sulfúrico?

a) $$\frac{40\,g\,H_2SO_4}{100\,g\,dis.}\cdot\frac{1{,}30\,g\,dis.}{1\,mL}\cdot\frac{10^3\,mg\,H_2SO_4}{1\,g\,H_2SO_4}=520\ mg/mL$$

La concentración es de 520 mg/mL

b) $$\frac{40\,g\ H_2SO_4}{100\ g\ dis.}\frac{1{,}30\,g\,dis.}{1\,mL\ dis.}\frac{10^3\,mL}{L}\frac{1\,mol\ H_2SO_4}{98{,}09\,g\,H_2SO_4}=5{,}30\ M$$

La molaridad es 5,30 M

c) $$\frac{5{,}30\ mol\ H_2SO_4}{L\,dis.}\frac{2\,eq}{1\,mol\ H_2SO_4}=10{,}60\,N$$

La normalidad es de 10,60 N

d) $$\frac{40\ g\,H_2SO_4}{60\ g\ disolvente}\frac{10^3\,g\ disolvente}{1\,Kg\ disolvente}\frac{1\,mol\ H_2SO_4}{98{,}09\,g\,H_2SO_4}=6{,}80\ m$$

La molalidad es 6,80 m

e) $$\frac{\frac{40}{98{,}09}\,mol\,H_2SO_4}{\left(\frac{40}{98{,}09}+\frac{60}{18{,}02}\right)moles\ totales}=0{,}109$$

La fraccion molar es 0,109

f) $$\frac{520\ mg\,H_2SO_4}{mL\ dis.}\frac{10^3\,\mu g}{1\,mg}=520.000\ \ ppm$$

La concentración en ppm es de 520.000 ppm

g) $500\,mL\cdot 0{,}2N = x\ mL\cdot 10{,}60N \Rightarrow \quad x = 9{,}4\ mL$

El volumen necesario es de 9,4 mL

Una muestra de aluminio metálicos de 2,70 g de peso se ataca con 75,0 mL de H_2SO_4 de densidad 1,18 g/mL y del 24,7% en peso de riqueza, disolviéndose el metal por medio de la reacción:

$$2\ Al + 3\ H_2SO_4 \ ® \ Al_2(SO_4)_3 + 3\ H_2$$

La disolución resultante se diluye a un volumen total de 400 mL. Calcule: a) la normalidad de esta disolución en ácido sulfúrico libre; b) la normalidad de esta disolución respecto a la sal de aluminio que contiene; c) el volumen de amoníaco 6,00 N necesario para neutralizar el ácido sulfúrico presente y precipitar el Al^{3+} como $Al(OH)_3$ de 50 mL de la disolución.

a) $$75{,}0\ \text{mLdis.}\frac{1{,}18\text{g dis.}}{\text{mL dis.}}\frac{24{,}7\ \text{g}\ H_2SO_4}{100\ \text{g dis.}}\frac{1\ \text{mol}\ H_2SO_4}{98{,}09\ \text{g}\ H_2SO_4} = 0{,}19\ \text{moles}\ H_2SO_4$$

$$2{,}7\text{g Al}\cdot\frac{1\ \text{mol Al}}{26{,}98\ \text{g Al}}\frac{3\text{mol}\ H_2SO_4}{2\text{mol Al}} = 0{,}15\ \text{moles}\ H_2SO_4\ \text{consumidos}$$

0,19 - 0,15 = 0,04 moles de H_2SO_4 que quedan libres en 0,4 L de disolución:

0,04 moles de H_2SO_4/ 0,4 L = 0,1 M = 0,2 N

La normalidad de la disolución es 0.2 N en ácido sulfúrico libre

b) $$\frac{2{,}7\text{g Al}}{0{,}4\text{L}}\cdot\frac{1\ \text{mol Al}}{26{,}98\ \text{g Al}}\frac{1\ \text{mol}\ Al_2(SO_4)_3}{2\ \text{mol Al}}\frac{6\ \text{eq}}{1\text{mol}\ Al_2(SO_4)_3} = 0{,}75\text{N}$$

La normalidad de la disolución es 0.75 N respecto a la sal de aluminio.

c) 50 mL·0,2 N = x mL·6,0 N ⇒ x = 1,66 mL necesarios para neutralizar el sulfúrico presente. Además el amoníaco necesario para precipitar el Al^{3+} será:

50mL · 0,75 N = y mL · 6,0 N ⇒ y= 6,25 mL.

Volumen total: (1,66+6,25) mL = 7,91 mL de Amoníaco.

El volumen necesario es de 7.91 mL

a) ¿Qué peso de $KMnO_4$ ha de pesarse para preparar 500 mL de disolución 0,100 N para ser utilizada como oxidante en medio ácido? b) ¿Qué volumen de esta disolución se necesitaría para oxidar, en medio ácido, el Fe contenido en 10,0 mL de una disolución del 0,50% en Fe^{2+}? c) Si la citada disolución se utiliza como oxidante en medio alcalino, ¿qué normalidad tendría?

a) $MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$

$$500\text{mL}\frac{0{,}1\text{meq}}{\text{mL}}\frac{1\text{mmol}}{5\text{ meq}}\frac{158{,}04\text{ mg KMnO}_4}{1\text{mmol KMnO}_4} = 1580{,}4\text{ mg KMnO}_4 \cong 1{,}58\text{ g KMnO}_4$$

El peso necesario es de 1,58 gramos de KMnO4

b) $MnO_4^- + 5Fe^{2+} + 8H^+ \rightarrow Mn^{2+} + 5Fe^{3+} + 4H_2O$

$$10\text{ mLdis.}\frac{0{,}50\text{ g Fe}^{2+}}{100\text{ mL dis.}}\frac{1\text{eq Fe}^{2+}}{55{,}85\text{ g Fe}^{2+}}\frac{10^3\text{meq}}{1\text{eq}} = 0{,}895\text{meq Fe}^{2+}$$

meq Fe^{2+} = meq MnO_4^-; 0,895 meq = x mL · 0,1 N ⇒ x = 8,95 mL

El volumen de disolución necesario es de 8,95 mL

c) $MnO_4^- + 2H_20 + 3e^- \rightarrow\downarrow MnO_2 + 4OH^-$

$$\frac{0{,}1\text{eq KMnO}_4}{\text{L dis}}\frac{3(OH^-)}{5(H^+)} = 0{,}060\text{N}$$

Si la citada disolución se usa como oxidante la concentración sería de 0.060 N

Al analizar una muestra de suero sanguíneo se encuentra que contiene 102,5 mg de Ca^{2+}/mL de suero. Si la densidad del suero es 1,053 g/mL y el peso atómico del calcio es 40,08, ¿cuál es la concentración de Ca^{2+} expresada en: a) molaridad; b) meq Ca^{2+}/L de suero; c) ppm de Ca^{2+} en peso?

a) $$\frac{102{,}5\ \mu g\ Ca^{2+}}{mL\ suero}\frac{1g\ Ca^{2+}}{10^6 \mu g\ Ca^{2+}}\frac{1\,mol\ Ca^{2+}}{40{,}08\ g\ Ca^{2+}}\frac{10^3 mL\ suero}{1L\ suero} = 2{,}56\cdot 10^{-3} M$$

La concentración en molaridad es 2,56.10^{-3} M

b) $$\frac{2{,}56\cdot 10^{-3} mol\ Ca^{2+}}{L\ suero}\frac{2\ eq\ Ca^{2+}}{1\,mol\ Ca^{2+}}\frac{10^3 meq\ Ca^{2+}}{1\,eq\ Ca^{2+}} = \frac{5{,}12\ meq\ Ca^{2+}}{1\,L\ suero}$$

La concentración es 5,12 meq Ca^{2+}/L de suero

c) $$\frac{102{,}5\ \mu g\ Ca^{2+}}{mL\ suero}\frac{mL\ suero}{1{,}053\ g\ suero} = 97{,}3\ p.p.m.$$

Las p.p.m. de Ca^{2+} son 97,3 p.p.m.

¿Cuántos gramos de $FeSO_4(NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$ (peso molecular: 392,14 g/mol) se deben disolver y diluir a 250 mL para preparar una disolución acuosa de densidad 1,0 g/ mL y 1 ppm (en peso) de Fe^{2+}? (Peso atómico del Fe: 55,85)

$$250 \text{ mL dis.} \frac{1{,}0 \text{ g dis.}}{1 \text{mL dis.}} \frac{1 \mu g \ Fe^{2+}}{1 \text{g dis.}} \frac{1 \text{ mg}}{10^3 \mu g} \frac{392{,}14 \text{ mg } FeSO_4(NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O}{55{,}85 \text{ mg } Fe^{2+}} = 1{,}75 \text{ mg}$$

La cantidad necesaria es de 1,75 mg

¿Cuántos mL de HCl del 37% en peso y densidad 1,18 g/ mL se precisan para preparar 100 mL de HCl 6M?

$$100\ \text{mL}\ \frac{6\ \text{mol}}{10^3\ \text{mL}}\ \frac{36{,}45\ \text{g}}{\text{mol}}\ \frac{37\ \text{g}}{100\ \text{g}}\ \frac{\text{mL}}{1{,}18\ \text{g}} = 6{,}86\ \text{mL}$$

El volumen necesario es de 6,86 mL

¿Qué volumen de una disolución de NaOH es preciso tomar para preparar 1 L de una disolución 1N si se ha encontrado que 20,0 mL de esta sosa neutralizan exactamente 40,0 mL de HCl 0,95 N?

40,0 mL · 0,95 meq/mL = 20,0 mL · x N ⇒ NaOH es 1,9 N

1 L · 1 eq/L = y L · 1,9 eq/L ⇒ y = 0,526 L = 526 mL

El volumen necesario es de 526 mL

Se disuelven 7 g de NaCl en 43 g de H_2O. Calcule la concentración de la disolución en tanto por ciento en peso

$$\frac{7g\ NaCl}{50\ g\ dis.}\frac{100}{100} = 14\%$$

La concentración es de un 14%

Un ácido nítrico concentrado, de densidad 1,405 g/ mL, contiene 68,1% en peso de HNO_3. Calcule la molaridad y la normalidad de este ácido.

$$\frac{1{,}405\ \text{g dis.}}{1\ \text{mL dis.}}\frac{68{,}1\text{g } HNO_3}{100\ \text{g dis.}}\frac{\text{mol } HNO_3}{63\text{g } HNO_3}\frac{10^3\text{mL dis.}}{1\text{L dis.}} = 15{,}19\ \text{M} = 15{,}19\ \text{N}$$

La molaridad es de 15,19 M al igual que la normalidad 15,19 N

¿Cuánto alcohol etílico se puede producir por la fermentación de 500 g de azúcar en la reacción: $C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2\ C_2H_5OH + 2\ CO_2$?

$$500\ g\ C_6H_{12}O_6 \cdot \frac{mol\ C_6H_{12}O_6}{180\ g\ C_6H_{12}O_6} \cdot \frac{2\ mol\ C_2H_5OH}{mol\ C_6H_{12}O_6} \cdot \frac{46\ g\ C_2H_5OH}{mol\ C_2H_5OH} \cong 256\ g\ C_2H_5OH$$

Se pueden producir 256 g de alcohol etílico.

Calcule la molaridad de una disolución que contiene 9,0 g de $H_2C_2O_4$ en 500,0 mL de la misma.

$$\frac{9\ g\ H_2C_2O_4}{500\ mL\ dis} \cdot \frac{mol\ H_2C_2O_4}{90\ g\ H_2C_2O_4} \cdot \frac{10^3\ mL\ dis}{L\ dis} = 0{,}2\ M$$

La molaridad es de 0,2 M

Halle el peso de oxígeno que puede obtenerse al calentar 75 g de óxido mercúrico.

$2\,HgO \leftrightarrows 2\,Hg + O_2$

$$75\,g\,HgO \cdot \frac{mol\,HgO}{216{,}59\,g\,HgO} \cdot \frac{mol\,O_2}{2\,mol\,HgO} \cdot \frac{32\,g}{mol\,O_2} = 5{,}5\,g\,O_2$$

El peso de oxígeno es de 5.5 g

Calcule la cantidad de clorato potásico que se precisa para obtener 1,0 Kg de oxígeno.

$2\ KClO_3 \leftrightarrows 2\ KCl + 3\ O_2$

$$1000\ g\ O_2 \cdot \frac{mol\ O_2}{32\ g\ O_2} \cdot \frac{2\ mol\ KClO_3}{3\ mol\ O_2} \cdot \frac{122{,}54\ g\ KClO_3}{mol\ KClO_3} = 2553\ g\ KClO_3$$

La cantidad de clorato potásico es de 2553 g

Determine la cantidad de nitrato de cobre que se puede obtener al tratar 25,0 g de cobre con un exceso de ácido nítrico.

$$3\ Cu + 8\ HNO_3 \leftrightarrows 3\ Cu(NO_3)_2 + 2\ NO + 4\ H_2O$$

$$25\ g\,Cu \cdot \frac{mol\,Cu}{63{,}55\ g\,Cu} \cdot \frac{3\,mol\,Cu(NO_3)_2}{3\,mol\,Cu} \cdot \frac{189{,}55\ g\,Cu(NO_3)_2}{mol\,Cu(NO_3)_2} = 74{,}6\ g\ Cu(NO_3)_2$$

La cantidad de nitrato de cobre es de 74,6 g

En la obtención del ácido sulfúrico por el método de contacto, el azufre constituyente de la pirita (FeS_2) se transforma en ácido sulfúrico. Suponiendo una conversión total, calcule la cantidad de ácido sulfúrico que puede obtenerse a partir de 5 toneladas de pirita de una pureza en FeS_2 del 93%.

$$5\cdot 10^6\,\text{g pirita}\cdot\frac{93\,\text{g}\,FeS_2}{100\,\text{g pirita}}\cdot\frac{\text{mol}\,FeS_2}{119{,}97\,\text{g}\,FeS_2}\cdot\frac{2\,\text{mol}\,H_2SO_4}{\text{mol}\,FeS_2}\cdot\frac{98\,\text{g}\,H_2SO_4}{\text{mol}\,H_2SO_4}\cong 7{,}6\cdot 10^6\,\text{g}\,H_2SO_4$$

La cantidad de ácido sulfúrico que puede obtenerse es de $7{,}6\ .10^6$g

Se disuelven 180 g de sosa cáustica en 400 g de agua. La densidad de la disolución resultante es de 1,340 g/mL. Calcule la concentración de esta disolución en a) tanto por ciento en peso; b) gramos por litro; c) molaridad y d) molalidad.

a) $$\frac{180\ \text{g NaOH}}{580\ \text{g dis}} \cdot \frac{100}{100} \cong 31\%\ \text{en peso}$$

El porcentaje en peso es de 31 %

b) $$\frac{180\ \text{g NaOH}}{580\ \text{g dis}} \cdot \frac{1{,}340\ \text{g NaOH}}{\text{mL dis}} \cdot \frac{10^3\ \text{mL dis}}{\text{L dis}} \cong 416\ \text{g NaOH/L dis}$$

La concentración es de 416 g NaOH/ L

c) $$\frac{180\ \text{g NaOH}}{580\ \text{g dis}} \cdot \frac{1{,}340\ \text{g NaOH}}{\text{mL dis}} \cdot \frac{\text{mol NaOH}}{40\ \text{g NaOH}} \cdot \frac{10^3\ \text{mL dis}}{\text{L dis}} = 10{,}4\ \text{M}$$

La molaridad es de 10,4 M

d) $$\frac{180\ \text{g NaOH}}{400\ \text{g disolvente}} \cdot \frac{1000\ \text{g disolvente}}{\text{Kg disolvente}} \cdot \frac{\text{mol NaOH}}{40\ \text{g NaOH}} \cong 11{,}3\ \text{m}$$

La molalidad es de 11,3 m

Se añaden 6 g de cloruro potásico a 80 g de una disolución de cloruro potásico al 12%. Calcule el tanto por ciento en peso de KCl de la disolución que resulta.

$$80\ \text{g dis} \cdot \frac{12\ \text{g KCl}}{100\ \text{g dis}} = 9{,}6\ \text{g KCl}$$

$$\frac{(9{,}6+6)\ \text{g KCl}}{(80+6)\ \text{g dis}} \cdot \frac{100}{100} = 18{,}14\ \%\ \text{en peso de KCl}$$

El tanto por ciento en peso de KCl es de 18,14 %.

100 mL de una disolución contiene 0,2083 g de cloruro de bario. a) ¿Cuántos moles de cloruro de bario, ion bario e ion cloruro están presentes en dicha disolución? b) ¿Cuál es la molaridad de la disolución? c) ¿Qué peso de bario y de cloruro hay presente en la disolución? d) Halle el peso de nitrato de plata requerido para precipitar el cloruro de la disolución y el peso de cloruro de plata obtenido; e) ¿Qué volumen de solución de nitrato de plata 0,100 M se necesita para precipitar todo el cloruro? f) ¿Cuántos mililitros de disolución de nitrato de plata que contiene 10,0 g de la sal por litro se necesitan para precipitar el cloruro? g) ¿Con qué peso de sulfato de aluminio reaccionará la disolución y cuánto sulfato de bario se obtendrá?

a) $$0{,}2083\ \text{g}\,BaCl_2 \frac{\text{mol}\,BaCl_2}{208{,}24\ \text{g}\,BaCl_2} = 1{,}00\cdot10^{-3}\ \text{mol}\,BaCl_2$$

$$0{,}2083\ \text{g}\,BaCl_2 \frac{\text{mol}\,BaCl_2}{208{,}24\ \text{g}\,BaCl_2}\frac{\text{mol}\,Ba}{\text{mol}\,BaCl_2} = 1{,}00\cdot10^{-3}\ \text{mol}\,Ba$$

$$0{,}2083\ \text{g}\,BaCl_2 \frac{\text{mol}\,BaCl_2}{208{,}24\ \text{g}\,BaCl_2}\frac{2\,\text{mol}\,Cl}{\text{mol}\,BaCl_2} = 2{,}00\cdot10^{-3}\ \text{mol}\,Cl$$

Los moles son $1{,}00.\ 10^{-3}$ mol de $BaCl_2$, $1{,}00.\ 10^{-3}$ mol Ba y $2{,}00.10^{-3}$ mol Cl.

b) $$\frac{0{,}2083\ \text{g}\,BaCl_2}{100\ \text{mL dis}}\frac{\text{mol}\,BaCl_2}{208{,}24\ \text{g}\,BaCl_2}\frac{10^3\ \text{mL dis}}{\text{L dis}} = 0{,}01\ \text{M}\ BaCl_2$$

La molaridad de la disolución es de $0{,}01$ M $BaCl_2$

c) $$1{,}00\cdot10^{-3}\ \text{mol}\,Ba\frac{137{,}34\ \text{g}\,Ba}{\text{mol}\,Ba} = 1{,}37\cdot10^{-1}\ \text{g}\,Ba$$

$$2{,}00\cdot10^{-3}\ \text{mol}\,Cl\frac{35{,}45\ \text{g}\,Cl}{\text{mol}\,Cl} = 7{,}09\cdot10^{-2}\ \text{g}\,Cl$$

El peso de Ba es de $1{,}37.10^{-1}$ g y el de Cl es de $7{,}09.10^{-2}$ g

d) $Cl^- + Ag^+ \leftrightarrows AgCl$

$$2{,}00\cdot10^{-3}\ \text{mol}\,Cl\frac{\text{mol}\,Ag}{\text{mol}\,Cl}\frac{\text{mol}\,AgNO_3}{\text{mol}\,Ag}\frac{169{,}87\ \text{g}\,AgNO_3}{\text{mol}\,AgNO_3} = 3{,}40\cdot10^{-1}\ \text{g}\,AgNO_3$$

$$2{,}00\cdot10^{-3}\ \text{mol}\,Cl\frac{\text{mol}\,Ag}{\text{mol}\,Cl}\frac{\text{mol}\,AgCl}{\text{mol}\,Ag}\frac{143{,}32\ \text{g}\,AgCl}{\text{mol}\,AgCl} = 2{,}87\cdot10^{-1}\ \text{g}\,AgCl$$

El peso de cada uno de ellos es $3{,}40.10^{-1}$ g $AgNO_3$ y $2{,}87.10^{-1}$ g de AgCl

e) $$100\ \text{mL dis}\frac{1{,}00\cdot10^{-3}\ \text{mol}\,BaCl_2}{1000\ \text{mL dis}}\frac{2\,\text{mol}\,Cl}{\text{mol}\,BaCl_2}\frac{\text{mol}\,AgNO_3}{\text{mol}\,Cl}\frac{1000\ \text{mL}\,AgNO_3}{0{,}1\,\text{mol}\,AgNO_3} = 2{,}00\ \text{mL}\,AgNO_3$$

El volumen de $AgNO_3$ es de $2{,}00$ mL

f) $$\frac{10\ g\ AgNO_3}{L}\frac{mol\ AgNO_3}{169{,}87\ g\ AgNO_3}=5{,}89\cdot10^{-2}\ M$$

$$100\ mL\frac{1{,}00\cdot10^{-3}mol BaCl_2}{10^3\ mL}\frac{2\ mol\ Cl}{mol BaCl_2}\frac{mol\ AgNO_3}{mol\ Cl}\frac{10^3\ mL}{5{,}89\cdot10^{-2}\ mol\ AgNO_3}\cong3{,}40\ mL$$

El volumen de $AgNO_3$ es de 3,40 mL

g) $3\ BaCl_2 + Al_2(SO_4)_3 \leftrightarrows 3\ BaSO_4 + 2\ AlCl_3$

$$1{,}00\cdot10^{-3}\ mol BaCl_2\frac{1 mol\ Al_2(SO_4)_3}{3 mol BaCl_2}\frac{342{,}14\ g\ Al_2(SO_4)_3}{mol\ Al_2(SO_4)_3}=0{,}11 g\ Al_2(SO_4)_3$$

$$1{,}00\cdot10^{-3}\ mol BaCl_2\frac{3 mol BaSO_4}{3 mol BaCl_2}\frac{233{,}40\ g BaSO_4}{mol BaSO_4}=0{,}23\ g BaSO_4$$

El peso de $BaSO_4$ es de 0,23 g

Cuántos moles hay en: a) 6,75 g de óxido de aluminio; b) 0,232 g de sulfato sódico; c) 250,0 mL de una disolución de borato sódico (tetraborato, $Na_2B_4O_7$) 0,264 M; d) 2,50 litros de una disolución que contiene 8,264 g de dicromato potásico; e)100,0 mL de una disolución que contiene 3,72 mgL^{-1} de ácido clorhídrico.

a) $$6{,}75\ g\ Al_2O_3 \frac{mol\ Al_2O_3}{101{,}96\ g\ Al_2O_3} = 6{,}62 \cdot 10^{-2}\ mol\ Al_2O_3$$

b) $$0{,}232\ g Na_2SO_4 \frac{mol Na_2SO_4}{142{,}06\ g Na_2SO_4} = 1{,}63 \cdot 10^{-2}\ mol Na_2SO_4$$

c) $$250{,}00\ mL\ Na_2B_4O_7 \frac{0{,}264\ mol Na_2B_4O_7}{10^3\ mL} = 6{,}60 \cdot 10^{-2}\ mol Na_2B_4O_7$$

d) $$\frac{8{,}264\ g K_2Cr_2O_7}{2{,}5\ L\ dis} \frac{mol K_2Cr_2O_7}{294{,}20\ g K_2Cr_2O_7} = 1{,}12 \cdot 10^{-2}\ mol K_2Cr_2O_7$$

e) $$100\ mL \frac{3{,}72\ mg HCl}{10^3\ mL} \frac{mol HCl}{36{,}45 \cdot 10^3\ mg HCl} = 1{,}02 \cdot 10^{-5}\ mol HCl$$

Los moles contenidos son: $6{,}62 \cdot 10^{-2}$ mol de óxido de aluminio, $1{,}63 \cdot 10^{-2}$ mol de sulfato sódico, $6{,}60 \cdot 10^{-2}$ mol de borato sódico, $1{,}12 \cdot 10^{-2}$ mol de dicromato potásico y $1{,}02 \cdot 10^{-5}$ mol HCl

Cuantos gramos hay en: a) 0,160 moles de cloroformo; b) 0,120 10 $^{-3}$ moles de ácido acético; c) 16,0 moles de nitrito sódico; d) 20,7 mL de una disolución de ácido fosfórico 3,0 M; e) 5,5 mL de una disolución de ferrocianuro potásico (hexacianoferrato (II) de potasio) en concentración 0,50 M.

a) $0{,}160\ \text{mol}\,HCCl_3 \dfrac{119{,}35\ \text{g}\,HCCl_3}{\text{mol}\,HCCl_3} = 19{,}09\ \text{g}\,HCCl_3$

b) $0{,}120\cdot 10^{-3}\ \text{mol}\,CH_3COOH \dfrac{60\ \text{g}\,CH_3COOH}{\text{mol}\,CH_3COOH} = 7{,}2\cdot 10^{-3}\ \text{g}\,CH_3COOH$

c) $16{,}0\ \text{mol}\,NaNO_2 \dfrac{69\ \text{g}\,NaNO_2}{\text{mol}\,NaNO_2} = 1104\ \text{g}\,NaNO_2$

d) $20{,}7\ \text{mL}\,H_3PO_4 \dfrac{3{,}0\ \text{mol}\,H_3PO_4}{1000\ \text{mL}} \dfrac{97{,}97\ \text{g}\,H_3PO_4}{\text{mol}\,H_3PO_4} = 6{,}1\text{g}\,H_3PO_4$

e) $5{,}5\ \text{mL} \dfrac{0{,}50\ \text{mol}\,K_4Fe(CN)_6}{1000\ \text{mL}} \dfrac{368{,}25\ \text{g}\,K_4Fe(CN)_6}{\text{mol}\,K_4Fe(CN)_6} = 1{,}0\ \text{g}\,K_4Fe(CN)_6$

Los gramos contenidos son 19,09 g de cloroformo, 7,2·10^{-3} g de ácido acético, 1104 g de nitrito sódico, 6,1 g de ácido fosfórico y 1,0 g de ferrrocianuro potásico.

En medio neutro, los iones plata reaccionan con el ion carbonato para formar un precipitado de carbonato de plata. Calcule: a) cuántos gramos de carbonato sódico son necesarios para reaccionar completamente con 1,75 g de nitrato de plata; b) cuántos gramos de nitrato de plata son necesarios para reaccionar con 200,0 mL de una disolución de carbonato sódico 0,150 M; c) cuántos gramos de carbonato de plata se forman cuando 5,00 g de carbonato de sodio se mezclan con 2,45 g de nitrato de plata; d) cuántos gramos de carbonato de plata se forman cuando 5,00 g de carbonato de sodio se mezclan con 30,0 g de nitrato de plata; e) cuántos gramos de carbonato de plata se forman cuando se mezclan 200,0 mL de carbonato de sodio 0,200M con 300,0 mL de nitrato de plata 0,300 M.

$$2\,Ag^+ + CO_3^{2-} \leftrightarrows Ag_2CO_3$$

a)
$$1{,}75\,g\,AgNO_3 \frac{mol\,AgNO_3}{169{,}87\,g\,AgNO_3} \frac{mol\,Ag^+}{mol\,AgNO_3} \cdot \frac{mol\,CO_3^{2-}}{2\,mol\,Ag^+} \frac{mol\,Na_2CO_3}{mol\,CO_3^{2-}} \frac{105{,}98\,g\,Na_2CO_3}{mol\,Na_2CO_3} = 0{,}55\,g\,Na_2CO_3$$

Los gramos de carbonato cálcico necesarios son 0,55 g

b)
$$200{,}0\,mL \frac{0{,}150\,mol\,Na_2CO_3}{10^3\,mL} \frac{2\,mol\,AgNO_3}{mol\,Na_2CO_3} \frac{169{,}87\,g\,AgNO_3}{mol\,AgNO_3} = 10{,}2\,g\,AgNO_3$$

Los gramos de nitrato de plata necesarios son 10,2 g

c)
$$5{,}00\,g\,Na_2CO_3 \frac{10^3\,mmol\,Na_2CO_3}{105{,}98\,g\,Na_2CO_3} = 47{,}17\,mmol\,Na_2CO_3$$

$$2{,}45\,g\,AgNO_3 \frac{10^3\,mmol\,AgNO_3}{169{,}87\,g\,AgNO_3} = 14{,}42\,mmol\,AgNO_3$$

La Ag está por defecto; consumirán 7,21 mmol de carbonato sódico para generar 7,21 mmol de carbonato de plata:

$$7{,}21\,mmol\,Ag_2CO_3 \frac{275{,}74 \cdot 10^{-3}\,g\,Ag_2CO_3}{mmol\,Ag_2CO_3} = 1{,}99\,g\,Ag_2CO_3$$

Se forman 1,99 g de carbonato de plata.

d)
$$5{,}00\,g\,Na_2CO_3 \frac{10^3\,mmol\,Na_2CO_3}{105{,}98\,g\,Na_2CO_3} = 47{,}17\,mmol\,Na_2CO_3$$

$$30{,}0\,g\,AgNO_3 \frac{10^3\,mmol\,AgNO_3}{169{,}87\,g\,AgNO_3} = 176{,}6\,mmol\,AgNO_3$$

Ahora es el carbonato el que está por defecto; será capaz de reaccionar con 94,34 mmol de $AgNO_3$ para generar 47,17 mmol de Ag_2CO_3.

$$47{,}17\ \text{mmol}\ Ag_2CO_3 \frac{275{,}74\cdot 10^{-3}\ \text{g}\ Ag_2CO_3}{\text{mmol}\ Ag_2CO_3} = 13{,}00\ \text{g}\ Ag_2CO_3$$

Se forman 13,00 g de carbonato de plata

e) $$200\ \text{mL}\ Na_2CO_3 \frac{0{,}200\cdot 10^{-3}\ \text{mmol}\ Na_2CO_3}{1000\ \text{mL}} = 40\ \text{mmol}\ Na_2CO_3$$

$$300\ \text{mL}\ AgNO_3 \frac{0{,}300\cdot 10^{-3}\ \text{mmol}\ AgNO_3}{1000\ \text{mL}} = 90\ \text{mmol}\ AgNO_3$$

El Na_2CO_3 está por defecto; se formarán otros tantos milimoles de carbonato de plata.

$$40\ \text{mmol}\ Ag_2CO_3 \frac{275{,}74\cdot 10^{-3}\ \text{g}\ Ag_2CO_3}{\text{mmol}\ Ag_2CO_3} = 11{,}03\ \text{g}\ Ag_2CO_3$$

Se forman 11,03 g de carbonato de plata.

A 5 mL de una disolución al 1,12% en volumen de Fe^{2+} se añaden 2 gotas de ácido nítrico de densidad 1,4 g/mL y del 70% de riqueza en peso. Calcular si serán suficientes para oxidar todo el Fe^{2+} a Fe^{3+}. Datos: 1 gota = 0,05 mL. La reacción sin ajustar que tiene lugar es $Fe^{2+} + HNO_3 \leftrightarrows Fe^{3+} + NO$.

Semirreacciones:

$$NO_3^- + 4\,H^+ + 3\,e^- \leftrightarrows NO + 2\,H_2O$$
$$Fe^{3+} + 1\,e^- \leftrightarrows Fe^{2+}$$

Reacción global ajustada:

$$3\,Fe^{2+} + NO_3^- + 4\,H^+ \leftrightarrows 3\,Fe^{2+} + NO + 2\,H_2O$$

$$5\,mL\,\frac{1{,}12\,g\,Fe^{2+}}{100\,mL}\,\frac{10^3\,mmol\,Fe^{2+}}{55{,}85\,g\,Fe^{2+}} = 1{,}00\,mmol\,Fe^{2+}$$

$$2\,gotas\,\frac{0{,}05\,mL}{1\,gota}\,\frac{1{,}4\,g\,dis}{mL}\,\frac{70\,g\,HNO_3}{100\,g\,dis}\,\frac{10^3\,mmol\,HNO_3}{63\,g\,HNO_3} = 1{,}5\,mmol\,HNO_3$$

Según la estequiometría de la reacción, para oxidar el Fe^{2+} necesitaremos 1/3 mmol de HNO_3; como tenemos 1,5 mmol, es más que suficiente.

Clasificar por su fuerza donadora creciente de ion hidrógeno los siguientes sistemas: ácido acético (pK = 4,8); ácido cianhídrico (pK =9,2); ácido fluorhídrico (pK = 4,2) y ácido hipocloroso (pK = 7,5)

HF > H_3C-COOH > HClO > HCN

Calcular el pH, el pOH y la [OH^-] en las disoluciones que posean la siguiente concentración de ion hidrógeno: a) $3\cdot10^{-12}$ M; b) $9\cdot10^{-4}$ M; c) $6\cdot10^{-7}$ M; d) 1,0 M

a) pH = 11,52; pOH = 2,48; [OH^-] = $3,31\cdot10^{-3}$ M
b) pH = 3,04; pOH = 10,96; [OH^-] = $1,10\cdot10^{-11}$ M
c) pH = 6,22; pOH = 7,78; [OH^-] = $1,66\cdot10^{-8}$ M
d) pH = 0; pOH = 14; [OH^-] = $1\cdot10^{-14}$ M

Calcular el pOH, la $[OH^-]$ y la $[H^+]$ de las disoluciones que posean los siguientes pH: a) 0,0; b) 7,52; c) 3,3; d) 10,9; e) 14

a) pOH = 14; $[OH^-] = 1{,}00 \cdot 10^{-14}$ M; $[H^+] = 1$ M
b) pOH = 6,48; $[OH^-] = 3{,}31 \cdot 10^{-7}$ M; $[H^+] = 3{,}02 \cdot 10^{-8}$ M
c) pOH = 10,7; $[OH^-] = 2{,}00 \cdot 10^{-11}$ M; $[H^+] = 5{,}01 \cdot 10^{-4}$ M
d) pOH = 3,1; $[OH^-] = 7{,}94 \cdot 10^{-4}$ M; $[H^+] = 1{,}26 \cdot 10^{-11}$ M
e) pOH = 0; $[OH^-] = 1$ M; $[H^+] = 1{,}00 \cdot 10^{-14}$ M;

Un estudiante realiza un análisis por cuadruplicado de una muestra de Cu, obteniendo los siguientes resultados: 52,68; 53,17; 52,73 y 52,67. Aplicando los distintos criterios conocidos, ¿se puede rechazar el dato disperso? Probabilidad 95%

a) Criterio Q:

$$Q_{\exp} = \frac{|x_q - x_n|}{w} = \frac{|53{,}17 - 52{,}73|}{53{,}17 - 52{,}67} = 0{,}88$$

$$Q_{crit(n=4;96\%)} = 0{,}85$$

Como Q_{exp}>Q_{crit}, el resultado ha de ser **rechazado**.
Nótese que este Q_{crit} corresponde a un 96% de confianza y por tanto para un valor del 95% que pide el problema, dicho valor sería aún menor.

b) Criterio s:

$\bar{x} = 52{,}69;$ $s = 0{,}032;$ $t_{(n=3;95\%)} = 4{,}30$

$\mu = 52{,}69 \pm 0{,}032 \cdot 4{,}30 = 52{,}69 \pm 0{,}14$

El margen superior del intervalo sería: 52,69 + 0,14 = 52,83, luego el valor dudoso ha de **rechazarse**.

c) Criterio d**:**

52,68	-0,01
~~53.17~~	
52,73	+0,04
52,67	-0,02
$\bar{x}$ = 52,69	**$\bar{d}$ = 0,003**

52,69 ± 4·(0,03) =52,69 ± 0,01.

Vemos que el resultado dudoso, también por este método, debe ser rechazado

Un grupo de mediciones da como resultado un valor promedio de 15,74 presentando los datos una desviación estándar de 0,38. ¿Cuál es el intervalo de confianza para un 99% de probabilidad?

Si consideramos que se han hecho 10 mediciones (el enunciado no fija el número):

$$\mu = \bar{x} \pm \frac{s \cdot t}{\sqrt{n}} = \bar{x} \pm s_m \cdot t = 15{,}74 \pm \frac{0{,}38 \cdot 3{,}25}{\sqrt{10}} = 15{,}74 \pm 0{,}39$$

El intervalo de confianza es de 15.74 ±0.39

Siete análisis del contenido en fósforo en un fertilizante dan como resultados 16,2; 17,5; 15,4; 15,9; 16,8, 16,3 y 17,1%. Hallar la desviación estándar y el intervalo de confianza para una probabilidad del 95%.

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n} (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} = 0,72$$

$$\mu = \bar{x} \pm \frac{s \cdot t}{\sqrt{n}} = \bar{x} \pm s_m \cdot t = 16,5 \pm \frac{0,72 \cdot 2,45}{\sqrt{7}} = 16,5 \pm 0,7$$

La desviación estándar es S=0,72 y el intervalo de confianza es m=16,5 +- 0,7

Se llevaron a cabo una serie de determinaciones del contenido en Zn de un preparado vitamínico encontrándose los siguientes resultados: 14,1; 15,2; 14,8; 15,5; 15,3; 14,6 y 14,9 mg de Zn por cápsula. Encuentre: a) el valor medio de la muestra; b) la desviación estándar de los resultados y c) el valor estimado de la media verdadera con un 95% de probabilidades.

a) $\bar{x} = \frac{\sum_n x_n}{n} = 14{,}9;$

b) $s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n}(x_i - \bar{x})^2}{n-1}} = 0{,}474$

c) $\mu = \bar{x} \pm \frac{s \cdot t}{\sqrt{n}} = \bar{x} \pm s_m \cdot t = 14{,}9 \pm \frac{0{,}474 \cdot 3{,}71}{\sqrt{7}} = 14{,}9 \pm 0{,}66$

Luego m **=14,9 ± 0,7**

<u>Recordatorio</u>: el número de grados de libertad , n, es igual al número de observaciones menos 1, n= n-1.

Para el % en peso de un ácido orgánico en una muestra se obtuvieron los siguientes resultados: 30,3; 31,1; 32,6; 36,7 y 28,9. Establezca si el valor 36,7 se puede descartar con un nivel de confianza del 90% según el criterio Q.

$$Q_{\exp} = \frac{|x_q - x_n|}{w} = \frac{|36,7 - 32,6|}{36,7 - 28,9} = 0,53$$

$$Q_{crit\,(n=5;\,90\%)} = 0,64$$

$Q_{exp} < Q_{crit} \Rightarrow$ **el resultado debe ser admitido.**

Capítulo 2

Actividad y coeficientes de actividad

2.0. Nota: Aplicabilidad de la ecuación de Debye-Hückel
2.1. Actividad y coeficientes de actividad

Enlaces relacionados: **Coeficiente** $g_{\pm}$

Nota : Aplicabilidad de la ecuación de Debye-Hückel:

Ley Límite de Debye-Hückel: $-\log g_i = A_i \cdot z_i^2 \cdot \sqrt{m}$

La ley Límite se puede aplicar::
- Electrolitos monovalentes: $\mu = 0{,}05$
- Electrolitos divalentes: $\mu = 0{,}01$
- Electrolitos trivalentes: $\mu = 0{,}005$

Ecuación de Debye-Hückel ampliada: $$-\log g_i = \frac{A_i \cdot z_i^2 \cdot \sqrt{m}}{1 + B \cdot a \cdot \sqrt{m}}$$

$A_{H_2O} = 0{,}512$

$B_{H_2O} = 0{,}328$

a: radio efectivo del ión solvatado.

$B = \dfrac{50{,}3}{\sqrt{e \cdot T}}$; ε = Coeficiente dieléctrico del medio; T= Temperatura (ºK)

Calcule los coeficientes de actividad de cada uno de los iones presentes en una disolución acuosa que es 0,020 M con respecto al Na_2SO_4; 0,0010 M con respecto a $CaSO_4$ y 0,030 M en $Al_2(SO_4)_3$

DATOS:

$$a_{SO_4^{2-}} = 4\,\mathring{A};\ a_{Ca^{2+}} = 6\,\mathring{A};\ a_{Al^{3+}} = 9\,\mathring{A};\ a_{Na^{+}} = 4\,\mathring{A};\ B = 0{,}328$$

Na_2SO_4	$\rightarrow$	$2\,Na^+$ +	SO_4^{2-}
0,020		0,040	0,020
$CaSO_4$	$\rightarrow$	Ca^{2+} +	SO_4^{2-}
0,0010		0,0010	0,0010
$Al_2(SO_4)_3$	$\rightarrow$	$2\,Al^{3+}$ +	$3\,SO_4^{2-}$
0,030		0,060	0,090

[Na] = 0,040 M
$[Ca^{2+}]$ = 0,0010 M
$[Al^{3+}]$ = 0,060 M
$[SO_4^{2-}]$ = (0,020 + 0,0010 + 0,090) =0,111 M

$$m = \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{n} c_i \cdot z_i^2$$

$$m = \frac{1}{2}\left[\left(0{,}040 \cdot 1^2\right) + \left(0{,}0010 \cdot 2^2\right) + \left(0{,}060 \cdot 3^2\right) + \left(0{,}111 \cdot 2^2\right)\right] = 0{,}514$$

Este valor es demasiado elevado para poder aplicar la Ley Límite de Debye-Hückel, por lo que hemos de utilizar la expresión ampliada de dicha ley.

SO_4^{2-}: $$-\log g_{SO_4^{2-}} = \frac{0{,}512 \cdot 2^2 \cdot \sqrt{0{,}514}}{1 + 0{,}328 \cdot 4 \cdot \sqrt{0{,}514}} = 0{,}757\ ;\ g_{SO_4^{2-}} = 10^{-0{,}757} = 0{,}175$$

El coeficiente de actividad para SO_4^{2-} es de 0,175

$$a = \gamma \cdot c \quad \begin{cases} a = \text{actividad} \\ c = \text{concentración analítica} \\ \gamma = \text{factor o coeficiente de actividad} \end{cases}$$

$$a_{SO_4^{2-}} = 0{,}175 \cdot 0{,}111 = 0{,}0194\,M$$

Ca^{2+}: $$-\log g_{Ca^{2+}} = \frac{0{,}512 \cdot 2^2 \cdot \sqrt{0{,}514}}{1 + 0{,}328 \cdot 6 \cdot \sqrt{0{,}514}} = 0{,}609 \; ; \; g_{Ca^{2+}} = 10^{-0{,}609} = 0{,}246$$

El coeficiente de actividad para Ca^{2+} es de 0,246

$$a_{Ca^{2+}} = 0{,}246 \cdot 0{,}0010 = 2{,}46 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

Al^{3+}: $$-\log g_{Al^{3+}} = \frac{0{,}512 \cdot 3^2 \cdot \sqrt{0{,}514}}{1 + 0{,}328 \cdot 9 \cdot \sqrt{0{,}514}} = 1{,}060 \; ; \; g_{Al^{3+}} = 10^{-1{,}060} = 0{,}087$$

El coeficiente de actividad para Al^{3+} es de 0,087

$$a_{Al^{3+}} = 0{,}087 \cdot 0{,}060 = 5{,}22 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

Na^{+}: $$-\log g_{Na^{+}} = \frac{0{,}512 \cdot 1^2 \cdot \sqrt{0{,}514}}{1 + 0{,}328 \cdot 4 \cdot \sqrt{0{,}514}} = 0{,}189 \; ; \; g_{Na^{+}} = 10^{-0{,}189} = 0{,}647$$

El coeficiente de actividad para Na^{+} es de 0,647

$$a_{Na^{+}} = 0{,}647 \cdot 0{,}040 = 0{,}0259 \text{M}$$

Comparando estos valores de γ con los que resultarían de aplicar la ley límite:

	γ	
Ión	Ampliada	Límite
SO_4^{2-}	0,175	0,034
Ca^{2+}	0,246	0,034
Al^{3+}	0,087	$4{,}97 \cdot 10^{-4}$
Na^{+}	0,647	0,430

El Al^{3+} presenta las mayores diferencias debido a su gran tamaño, a su elevada carga y a un valor de μ también elevado. El Na^{+} presenta las menores diferencias pues su tamaño y carga son pequeños

¿Cuál es la actividad del protón en una disolución 0,010 M en HCl y 0,090 M en KCl?

DATOS:

$a_{H^+} = 9\text{A}; B = 0{,}328$

HCl	→	H+ + Cl-	[H+] = 0,010 M
0,010			[Cl-] = 0,010 + 0,09 = 0,100 M
KCl	→	K+ + Cl-	[K+] = 0,090 M
0,090			

$$m = \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{n} c_i \cdot z_i^2 = \frac{1}{2}\left[\left(0{,}010 \cdot 1^2\right) + \left(0{,}100 \cdot 1^2\right) + \left(0{,}090 \cdot 1^2\right)\right] = 0{,}100$$

Este valor de fuerza iónica implica tener que aplicar la ley de Debye-Hückel ampliada.

$$-\log g_{H^+} = \frac{0{,}512 \cdot 1^2 \cdot \sqrt{0{,}100}}{1 + 0{,}328 \cdot 9 \cdot \sqrt{0{,}100}} = 0{,}0837 \quad ; \quad g_{H^+} = 10^{-0{,}0837} = 0{,}825$$

$$a_{H^+} = g_{H^+} \cdot c = 0{,}825 \cdot 0{,}010 = 8{,}25 \cdot 10^{-3} M$$

La actividad de protones es de 8,25.10^{-3} M

pH = -log a_{H+} = **2,08** que es el valor verdadero.

Si aplicásemos la ley límite, $-\log g_i = A_i \cdot z_i^2 \cdot \sqrt{m}$, obtendríamos:

$g_{H^+} = 0{,}689$; $a_{H^+} = 6{,}89 \cdot 10^{-3}$; pH = 2,16 que es un valor falso.

Calcule el coeficiente de actividad medio de una disolución acuosa 0,0050 M en $Fe_2(SO_4)_3$

DATOS:

$a_{SO_4^{2-}} = 4\text{A}; a_{Fe^{3+}} = 9\text{A}; B = 0{,}328$

$Fe_2(SO4)_3$	$\rightarrow$	$2\ Fe^{3+}$ +	$3\ SO_4^{-2}$
0,0050		0,0100	0,0150

$$m = \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{n} c_i \cdot z_i^2 = \frac{1}{2}\left[\left(0{,}010 \cdot 3^2\right) + \left(0{,}0150 \cdot 2^2\right)\right] = 0{,}075$$

$$-\log g_{\pm} = \frac{A_i \cdot z_+ \cdot z_- \cdot \sqrt{m}}{1 + B \cdot a_m \cdot \sqrt{m}}; \qquad a_m = \frac{4+9}{2} = 6{,}5\text{A}$$

$$-\log g_{\pm} = \frac{0{,}512 \cdot 3 \cdot 2 \cdot \sqrt{0{,}075}}{1 + 0{,}328 \cdot 6{,}5 \cdot \sqrt{0{,}075}} = 0{,}531$$

$$g_{\pm} = 10^{-0{,}531} = 0{,}294$$

El coeficiente de actividad medio es 0,531

No podríamos aplicar la ley límite, pues μ es muy elevada para este tamaño y carga.

Halle la constante termodinámica de disociación del ácido acético si la constante aparente vale 1,8 · 10^{-5} y la fuerza iónica es 0,030.

DATOS:

$a_{H^+} = 9\text{A}; a_{Ac^-} = 4\text{A}; B = 0{,}328$

$$K^0_{HAc} = \frac{a_{Ac^-} \cdot a_{H^+}}{a_{HHAc}} = \frac{g_{Ac^-}[Ac^-] \cdot g_{H^+}[H^+]}{g_{HAc}[HAc]} = \frac{g_{Ac^-} \cdot g_{H^+}}{g_{HAc}} \cdot K_a = \frac{g_{\pm}^2}{g_{HAc}} \cdot K_a$$

Como el HAc es una especie no cargada y μ es 0,030 (menor que 0,1), entonces el γ HAc = 1

$$-\log g_{\pm} = \frac{0{,}512 \cdot 1 \cdot 1 \cdot \sqrt{0{,}030}}{1 + 0{,}328 \cdot 6{,}5 \cdot \sqrt{0{,}030}} = 0{,}0648 \Rightarrow g_{\pm} = 0{,}861$$

$$K^0_{HAc} = \frac{(0{,}861)^2}{1} \cdot 1{,}8 \cdot 10^{-5} = 1{,}33 \cdot 10^{-5}$$

La constante termodinámica es 1,33.10^{-5}

Si calculásemos γ+ y γ- por separado, el resultado sería el mismo:

$$\left.\begin{array}{l} g_{Ac^-} = 0{,}847 \\ g_{H^+} = 0{,}874 \end{array}\right\} \qquad K^0_{HAc} = \frac{(0{,}847) \cdot (0{,}874)}{1} \cdot 1{,}8 \cdot 10^{-5} = 1{,}33 \cdot 10^{-5}$$

Calcule el coeficiente de actividad medio de una disolución de $MgCl_2$ 0,10 M sabiendo que los parámetros de tamaño de los iones son 3 Å y 8 Å para el Cl- y el Mg^{2+} respectivamente, y que la constante del disolvente es 0,328. Compare el coeficiente obtenido con el valor experimental que es 0,528.

Calculamos la fuerza iónica:

$$m = \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{n} c_i \cdot z_i^2 = \frac{1}{2}\left[\left(0{,}1\cdot 2^2\right) + \left(0{,}2\cdot 1^2\right)\right] = 0{,}3$$

.

Para este valor, ya sabemos que debemos utilizar la ley ampliada:

$$-\log g_{\pm} = \frac{0{,}512\cdot 2\cdot 1\cdot\sqrt{0{,}3}}{1+0{,}328\cdot 5{,}5\cdot\sqrt{0{,}3}} = 0{,}2821 \Rightarrow g_{\pm} = 0{,}5223$$

El coeficiente de actividad medio es de 0,5223

Este valor es muy próximo al hallado experimentalmente

Calcule el coeficiente de actividad medio de una disolución 0,03 M en $CaSO_4$

DATOS: $a_{SO_4^{2-}} = 4\,\mathring{A}; a_{Ca^{2+}} = 6\,\mathring{A}$

$$CaSO_4 \rightarrow Ca^{2+} + SO_4^{2-}$$

0,03 M 0,03 M 0,03 M

$$\mu = \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{n} c_i \cdot z_i^2 ; \qquad \mu = \frac{1}{2}\left[\left(0{,}03\cdot 2^2\right) + \left(0{,}03\cdot 2^2\right)\right] = 0{,}12$$

$$-\log g_{\pm} = \frac{A_i \cdot z_+ \cdot z_- \cdot \sqrt{m}}{1 + B\cdot a_m \cdot \sqrt{m}} ; \qquad a_m = \frac{4+6}{2} = 5\,\mathring{A}$$

$$-\log g_{\pm} = \frac{0{,}512\cdot 2\cdot 2\cdot \sqrt{0{,}12}}{1 + 0{,}328\cdot 5\cdot \sqrt{0{,}12}} = 0{,}45 ; \quad g_{\pm} = 10^{-0{,}45} = 0{,}355$$

El coeficiente de actividad medio es de 0,355

Halle la constante termodinámica de disociación del ácido cloroacético si la constante aparente vale $10^{-2,9}$ y la fuerza iónica es 0,025.

DATOS:

$a_{H^+} = 9\ \mathring{A};\ a_{ClCH_2\text{-}COO^-} = 7\ \mathring{A};$

$$ClCH_2\text{-}COOH \leftrightarrows ClCH_2\text{-}COO^- + H^+$$

$$K^0_{HAcCl} = \frac{a_{AcCl^-} \cdot a_{H^+}}{a_{HAcCl}} = \frac{g_{AcCl^-}\left[AcCl^-\right] \cdot g_{H^+}\left[H^+\right]}{g_{HAcCl}\left[HAcCl\right]} = \frac{g_{AcCl^-} \cdot g_{H^+}}{g_{HAcCl}} \cdot K_a = \frac{g_{\pm}^2}{g_{HAcCl}} \cdot K_a$$

$$-\log g_{\pm} = \frac{0,512 \cdot 1 \cdot 1 \cdot \sqrt{0,025}}{1 + 0,328 \cdot 8 \cdot \sqrt{0,025}} = 0,057 \Rightarrow g_{\pm} = 0,877$$

$$K^0_{HAc} = \frac{(0,877)^2}{1} \cdot 10^{-2,9} = 9,68 \cdot 10^{-4}$$

La constante termodinámica de disociación del ácido cloroacético es $9,68.10^{-4}$

Calcule la fuerza iónica de las siguientes disoluciones:

a) KBr 0,02 M

b) Cs_2CrO_4 0,02 M

c) $MgCl_2$ 0,02 M más $AlCl_3$ 0,03 M

a)

$$KBr \rightarrow K^+ + Br^-$$

0,02 M 0,02 M 0,02 M

$$\mu = \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{n} c_i \cdot z_i^2 \; ; \qquad \mu = \frac{1}{2}\left[\left(0{,}02 \cdot 1^2\right) + \left(0{,}02 \cdot 1^2\right)\right] = 0{,}02$$

La fuerza iónica es de 0,02

b)

$$Cs_2CrO_4 \rightarrow 2\,Cs^+ + CrO_4^{2-}$$

0,02 M 0,04 M 0,02 M

$$\mu = \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{n} c_i \cdot z_i^2 \; ; \qquad \mu = \frac{1}{2}\left[\left(0{,}04 \cdot 1^2\right) + \left(0{,}02 \cdot 2^2\right)\right] = 0{,}06$$

La fuerza iónica es de 0,06

c)

$$MgCl_2 \rightarrow Mg^{2+} + 2\,Cl^- \qquad AlCl_3 \rightarrow Al^{3+} + 3\,Cl^-$$

0,02 M 0,02 M 0,04 M 0,03 M 0,03 M 0,09 M

$$\mu = \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{n} c_i \cdot z_i^2 \; ; \qquad \mu = \frac{1}{2}\left[\left(0{,}02 \cdot 2^2\right) + \left(0{,}04 \cdot 1^2\right) + \left(0{,}03 \cdot 3^2\right) + \left(0{,}09 \cdot 1^2\right)\right] = 0{,}24$$

La fuerza iónica es de 0,24

Calcule el coeficiente de actividad promedio de una disolución 0,020 M de $MgCl_2$.

DATOS: a_{Mg} : 8 Å ; a_{Cl} : 3 Å ;

$$MgCl_2 \rightarrow Mg^{2+} + 2\,Cl^-$$

0,02 M 0,02 M 0,04 M

$$\mu = \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{n} c_i \cdot z_i^2 \; ; \qquad \mu = \frac{1}{2}\left[\left(0{,}02 \cdot 2^2\right) + \left(0{,}04 \cdot 1^2\right)\right] = 0{,}06$$

$$-\log g_{\pm} = \frac{A_i \cdot z_+ \cdot z_- \cdot \sqrt{m}}{1 + B \cdot a_m \cdot \sqrt{m}} \; ; \qquad a_m = \frac{8+3}{2} = 5{,}5\ \text{Å}$$

$$-\log g_{\pm} = \frac{0{,}512 \cdot 2 \cdot 1 \cdot \sqrt{0{,}06}}{1 + 0{,}328 \cdot 5{,}5 \cdot \sqrt{0{,}06}} = 0{,}17 \; ; \quad g_{\pm} = 10^{-0{,}17} = 0{,}676$$

El coeficiente de actividad promedio de la disolución es de 0,676

¿Cuál será la actividad del ión $(CH_3CH_2CH_2)_4N^+$ en una disolución que contiene $(CH_3CH_2CH_2)_4N^+$ Br^- 0,005 M y $(CH_3)_4N^+$ Cl^- 0,005 M?

DATOS:

	$(CH_3CH_2CH_2)_4N^+$	$(CH_3)_4N^+$	Br^-	Cl^-
a (Å)	8	4,5	3	3

$(CH_3CH_2CH_2)_4\ N^+\ Br^- \rightarrow\ (CH_3CH_2CH_2)_4\ N^+\ +\ Br^-$

$(CH_3)_4N^+\ Cl^- \rightarrow\ (CH_3)_4N^+\ +\ Cl^-$

El único papel que juega el cloruro de tetrametilamonio es aumentar la fuerza iónica:

$$\mu = \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{n} c_i \cdot z_i^2\ ; \qquad \mu = \frac{1}{2}\left[\left(0{,}005\cdot 1^2\right)+\left(0{,}005\cdot 1^2\right)+\left(0{,}005\cdot 1^2\right)+\left(0{,}005\cdot 1^2\right)\right] = 0{,}01$$

Con este valor de fuerza iónica se puede utilizar la ley límite:

$$-\log g_i = A_i \cdot z_i^2 \cdot \sqrt{\mu} = 0{,}512 \cdot 1 \cdot \sqrt{0{,}01} = 0{,}0512\ ; \quad g_i = 10^{-0{,}0512} = 0{,}889$$

Luego el valor de la actividad es: $a = g_i \cdot c = 0{,}889 \cdot 0{,}005 = 4{,}44 \cdot 10^{-3}$ M

Luego el valor de la actividad es de $4{,}44.10^{-3}$

Calcule el coeficiente de actividad de cada uno de los iones a la fuerza iónica indicada:

a)SO_4^{2-} (m = 0,01 M)

b)Sc^{3+} (m = 0,005 M)

c)Eu^{3+} (m = 0,1 M)

d)$(CH_3CH_2)_3NH^+$ (m = 0,05 M)

DATO: a_{Eu} = 9 Å

a)

$$-\log g_i = A_i \cdot z_i^2 \cdot \sqrt{\mu} = 0{,}512 \cdot 2^2 \cdot \sqrt{0{,}01} = 0{,}205\ ; \qquad g_i = 10^{-0{,}205} = 0{,}624$$

El coeficiente de actividad es de 0,624

b)

$$-\log g_i = A_i \cdot z_i^2 \cdot \sqrt{\mu} = 0{,}512 \cdot 3^2 \cdot \sqrt{0{,}005} = 0{,}326\ ; \qquad g_i = 10^{-0{,}326} = 0{,}472$$

El coeficiente de actividad es de 0,472

c)

$$-\log g_i = \frac{A_i \cdot z_i^2 \cdot \sqrt{\mu}}{1 + B \cdot a_i \cdot \sqrt{\mu}} = \frac{0{,}512 \cdot 3^2 \cdot \sqrt{0{,}1}}{1 + 0{,}328 \cdot 9 \cdot \sqrt{0{,}1}} = 0{,}754\ ; \qquad g_i = 10^{-0{,}754} = 0{,}176$$

El coeficiente de actividad es de 0,176

d)

$$-\log g_i = A_i \cdot z_i^2 \cdot \sqrt{\mu} = 0{,}512 \cdot 1^2 \cdot \sqrt{0{,}05} = 0{,}114\ ; \qquad g_i = 10^{-0{,}114} = 0{,}769$$

El coeficiente de actividad es de 0,769

La constante termodinámica de disociación ácida del ácido cloroso es $1{,}12\cdot10^{-2}$. Calcule su constante aparente cuando la fuerza iónica del medio es 0,02 M.
DATOS: a_H: 9 Å ; $a_{\text{ion cloroso}}$: 4,5 Å ;

$$HClO_2 \leftrightarrows H^+ + ClO_2^-$$

$$K^0_{HClO_2} = \frac{a_{ClO_2^-}\cdot a_{H^+}}{a_{HClO_2}} = \frac{g_{ClO_2^-}[ClO_2^-]\cdot g_{H^+}[H^+]}{g_{HClO_2}[HClO_2]} = \frac{g_{ClO_2^-}\cdot g_{H^+}}{g_{HClO_2}}\cdot K_a = \frac{g_\pm^2}{g_{HClO_2}}\cdot K_a$$

$$-\log g_\pm = 0{,}512\cdot1^2\cdot\sqrt{0{,}02} = 0{,}072 \Rightarrow g_\pm = 0{,}847$$

$$K_{a\,HClO_2} = \frac{K^0_{HClO_2}\cdot1}{g_\pm^2} = \frac{1{,}12\cdot10^{-2}}{(0{,}847)^2} = 1{,}56\cdot10^{-2}$$

La constante aparente es de $1{,}56.10^{-2}$

Calcular la fuerza iónica de las disoluciones y los factores de actividad de los diferentes iones de estos electrolitos fuertes:

a) NH_4Cl 0,15 M; b) Na_2SO_4 0,20 M; c) $MgSO_4$ 0,1 M + $AlCl_3$ 0,1 M

DATOS: a_{NH4} = 2 Å; a_{Cl} = 3 Å; a_{Na} = 4 Å; a_{SO4} = 4 Å; a_{Mg} = 8 Å; a_{Al} = 9 Å;

a) $NH_4Cl \rightarrow NH_4^+ + Cl^-$

$$\mu = \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{n} c_i \cdot z_i^2 \; ; \quad \mu = \frac{1}{2}\left[\left(0{,}15\cdot 1^2\right)+\left(0{,}15\cdot 1^2\right)\right] = 0{,}15\,M$$

Como esta fuerza iónica es muy elevada, recurriremos a la ley ampliada:

$$-\log \gamma_{NH_4^+} = \frac{0{,}512\cdot 1^2\cdot\sqrt{0{,}15}}{1+0{,}328\cdot 2\cdot\sqrt{0{,}15}} = 0{,}158 \; ; \quad \gamma_{NH_4^+} = 10^{-0{,}158} = 0{,}695$$

$$-\log \gamma_{Cl^-} = \frac{0{,}512\cdot 1^2\cdot\sqrt{0{,}15}}{1+0{,}328\cdot 3\cdot\sqrt{0{,}15}} = 0{,}144 \; ; \quad g_{Cl^-} = 10^{-0{,}144} = 0{,}718$$

b) $Na_2SO_4 \rightarrow 2\,Na^+ + SO_4^{2-}$

$$\mu = \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{n} c_i \cdot z_i^2 \; ; \quad \mu = \frac{1}{2}\left[\left(0{,}40\cdot 1^2\right)+\left(0{,}20\cdot 2^2\right)\right] = 0{,}6\,M$$

$$-\log g_{Na^+} = \frac{0{,}512\cdot 1^2\cdot\sqrt{0{,}6}}{1+0{,}328\cdot 4\cdot\sqrt{0{,}6}} = 0{,}197 \; ; \quad g_{Na^+} = 10^{-0{,}197} = 0{,}635$$

$$-\log g_{SO_4^{2-}} = \frac{0{,}512\cdot 2^2\cdot\sqrt{0{,}6}}{1+0{,}328\cdot 4\cdot\sqrt{0{,}6}} = 0{,}787 \; ; \quad g_{SO_4^{2-}} = 10^{-0{,}787} = 0{,}163$$

c) $MgSO_4 \rightarrow Mg^{2+} + SO_4^{2-}$ $\qquad$ $AlCl_3 \rightarrow Al^{3+} + 3\,Cl^-$

$$\mu = \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{n} c_i \cdot z_i^2 \; ; \quad \mu = \frac{1}{2}\left[\left(0{,}1\cdot 2^2\right)+\left(0{,}1\cdot 2^2\right)+\left(0{,}1\cdot 3^2\right)+\left(0{,}3\cdot 1^2\right)\right] = 1M$$

$$-\log g_{Mg^{2+}} = \frac{0{,}512\cdot 2^2\cdot\sqrt{1}}{1+0{,}328\cdot 8\cdot\sqrt{1}} = 0{,}565 \; ; \quad g_{Mg^{2+}} = 10^{-0{,}565} = 0{,}272$$

$$-\log g_{Al^{3+}} = \frac{0{,}512\cdot 3^2\cdot\sqrt{1}}{1+0{,}328\cdot 9\cdot\sqrt{1}} = 1{,}166 \; ; \quad g_{Al^{3+}} = 10^{-1{,}166} = 0{,}068$$

$$-\log g_{SO_4^{2-}} = \frac{0{,}512\cdot 2^2\cdot\sqrt{1}}{1+0{,}328\cdot 4\cdot\sqrt{1}} = 0{,}886 \; ; \quad g_{SO_4^{2-}} = 10^{-0{,}886} = 0{,}130$$

$$-\log g_{Cl^-} = \frac{0{,}512\cdot 1^2\cdot\sqrt{1}}{1+0{,}328\cdot 3\cdot\sqrt{1}} = 0{,}221 \; ; \quad g_{Cl^-} = 10^{-0{,}221} = 0{,}601$$

El análisis cuantitativo de una muestra de agua arrojó la siguiente composición para los componentes que se indican:
$[Ca^{2+}] = 3{,}25\cdot10^{-3}$ M; $[Na^{+}] = 0{,}96\cdot10^{-3}$ M; $[HCO_3^{-}] = 5{,}75\cdot10^{-3}$ M; $[SO_4^{2-}] = 0{,}89\cdot10^{-3}$ M
Calcular los coeficientes de actividad y las concentraciones efectivas de los iones Na^{+} y Ca^{2+}.
DATOS: $a_{Na} = 4$ Å; $a_{Ca} = 6$ Å

$$\mu = \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{n} c_i \cdot z_i^2 \; ; \qquad \mu = \frac{1}{2}\left[\left(3{,}25\cdot2^2\right)+\left(0{,}96\cdot1^2\right)+\left(5{,}75\cdot1^2\right)+\left(0{,}89\cdot2^2\right)\right]\cdot10^{-3} = 0{,}012\,\text{M}$$

$$-\log g_{Na^+} = \frac{0{,}512\cdot1^2\cdot\sqrt{0{,}012}}{1+0{,}328\cdot4\cdot\sqrt{0{,}012}} = 0{,}049\;; \qquad g_{Na^+} = 10^{-0{,}049} = 0{,}893$$

$$a_{Na^+} = [Na^+]\cdot g_{Na^+} = (0{,}96\cdot10^{-3})(0{,}893) = 8{,}57\cdot10^{-4}\,\text{M}$$

$$-\log g_{Ca^{2+}} = \frac{0{,}512\cdot2^2\cdot\sqrt{0{,}012}}{1+0{,}328\cdot6\cdot\sqrt{0{,}012}} = 0{,}185\;; \qquad g_{Ca^{2+}} = 10^{-0{,}185} = 0{,}653$$

$$a_{Ca^{2+}} = [Ca^{2+}]\cdot g_{Ca^{2+}} = (3{,}25\cdot10^{-3})(0{,}653) = 2{,}12\cdot10^{-3}\,\text{M}$$

Calcular la concentración de Ca^{2+} presente en una disolución 0,012 M de MgSO saturada con CaF_2. 4

DATOS: a_F = 4 Å; a_{Ca} = 6 Å ; P_S CaF_2 = $3{,}9\cdot10^{-11}$

Dada la gran insolubilidad del CaF_2, vamos a suponer en principio que la fuerza iónica va a estar fijada por la disolución de $MgSO_4$.

$MgSO_4 \rightarrow Mg^{2+} + SO_4^{2-}$

$$\mu = \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{n} c_i \cdot z_i^2 \; ; \qquad \mu = \frac{1}{2}\left[\left(0{,}012\cdot 2^2\right)+\left(0{,}012\cdot 2^2\right)\right] = 0{,}048\,M$$

$$\downarrow CaF_2 \rightarrow Ca^{2+} + 2\,F^- \; ; \; P_{SCaF_2} = a_{Ca^{2+}}\cdot a_{F^-}^2 = [Ca^{2+}]g_{Ca^{2+}}\cdot[F^-]^2 g_{F^-}^2 = (x)(2x)^2 g_{Ca^{2+}} g_{F^-}^2$$

$$-\log g_{Ca^{2+}} = \frac{0{,}512\cdot 2^2\cdot\sqrt{0{,}048}}{1+0{,}328\cdot 6\cdot\sqrt{0{,}048}} = 0{,}314 \; ; \qquad g_{Ca^{2+}} = 10^{-0{,}314} = 0{,}485$$

$$-\log g_{F^-} = \frac{0{,}512\cdot 1^2\cdot\sqrt{0{,}048}}{1+0{,}328\cdot 4\sqrt{0{,}048}} = 0{,}087 \; ; \qquad g_{F^-} = 10^{-0{,}087} = 0{,}818$$

$$P_{SCaF_2} = 3{,}9\cdot10^{-11} = (x)(2x)^2 g_{Ca^{2+}} g_{F^-}^2 \Rightarrow x = [Ca^{2+}] = 3{,}1\cdot10^{-4}\,M$$

La concentración de Ca^{2+} es de $3{,}1\cdot10^{-4}$ M

Vemos que hemos actuado correctamente al despreciar la contribución del CaF_2 a la fuerza iónica de la disolución, pues la concentración de sus especies iónicas en disolución es muy baja frente a la de las del $MgSO_4$.

Si no se tiene en cuenta el efecto de la fuerza iónica, la solubilidad que se obtiene es:

$$P_{SCaF_2} = 3{,}9\cdot10^{-11} = (x)(2x)^2 \Rightarrow x = [Ca^{2+}] = 2{,}1\cdot10^{-4}\,M$$

Halle la constante termodinámica de disociación del ácido fenilacético si la constante aparente vale $4{,}90\cdot10^{-5}$ y la fuerza iónica es 0,015.

DATOS: $a_{C_6H_5CH_2COO^-} = 6\,\mathring{A};\ a_{H^+} = 9\,\mathring{A}$

$$C_6H_5CH_2COOH \leftrightarrows C_6H_5CH_2COO^- + H^+$$

$$K^0_{C_6H_5CH_2COOH} = \frac{a_{C_6H_5CH_2COO^-}\cdot a_{H^+}}{a_{C_6H_5CH_2COOH}} = \frac{g_{C_6H_5CH_2COO^-}[C_6H_5CH_2COO^-]\cdot g_{H^+}[H^+]}{g_{C_6H_5CH_2COOH}[C_6H_5CH_2COOH]} =$$

$$= \frac{g_{C_6H_5CH_2COO^-}g_{H^+}}{g_{C_6H_5CH_2COOH}}\cdot K_a = \frac{g_{\pm}^2}{g_{C_6H_5CH_2COOH}}\cdot K_a$$

$$-\log g_{\pm} = \frac{A_i\cdot z_+\cdot z_-\cdot\sqrt{m}}{1+Ba_m\cdot\sqrt{m}}$$

$$-\log g_{\pm} = \frac{0{,}512\cdot1\cdot1\cdot\sqrt{0{,}015}}{1+0{,}328\cdot\left(\frac{6+9}{2}\right)\sqrt{0{,}015}} = 0{,}048 \Rightarrow g_{\pm} = 0{,}895$$

$$K^0_{C_6H_5CH_2COOH} = \frac{(0{,}895)^2}{1}\cdot(4{,}90\cdot10^{-5}) = 3{,}93\cdot10^{-5}$$

La constante termodinámica de disociación es de $3{,}93\cdot10^{-5}$

Determinar la solubilidad del bromuro de talio cuando el precipitado se encuentra en:

a) agua destilada;

b) cuando se encuentra en una disolución que contiene 0,536 g de bromuro potásico en 100,0 mL de agua;

c) cuando se encuentra en una disolución que contiene 0,536 g de bromuro potásico y además 0,0572g de nitrato sódico en 100,0 mL de agua.

DATOS: pP_S TlBr = 5,5; a_{Br} = 3 Å; a_{Tl} = 3 Å

a)

$$\downarrow TlCl \rightarrow Tl^+ + Cl^-$$

$$P_{S\ TlCl} = a_{Tl^+} a_{Cl^-} = g_{Tl^+}[Tl^+] g_{Cl^-}[Cl^-] = g_{\pm}^2 [Tl^+][Cl^-] = g_{\pm}^2 \cdot s^2 \qquad (1)$$

En este caso la fuerza iónica viene determinada por el TlCl disuelto. Como todavía no conocemos esa concentración, procedemos a calcularla en una primera aproximación despreciando los coeficientes de actividad:

$$P_{S\ TlCl} = [Tl^+][Cl^-] = s_1^2 \Rightarrow s_1 = [Tl^+] = [Cl^-] = 1{,}78 \cdot 10^{-3}\ M$$

Como segunda aproximación tomaremos μ = 1,78·10^{-3} M, que es el resultado de la primera aproximación. Para esta fuerza iónica, se calcula el coeficiente de actividad promedio:

$$-\log g_{\pm} = \frac{0{,}512 \cdot 1 \cdot 1 \cdot \sqrt{1{,}78 \cdot 10^{-3}}}{1 + 0{,}328 \cdot \left(\frac{3+3}{2}\right) \sqrt{1{,}78 \cdot 10^{-3}}} = 0{,}021 \Rightarrow g_{\pm} = 0{,}953$$

Al sustituir en la expresión del producto de solubilidad (1):

$$P_{S\ TlCl} = 3{,}16 \cdot 10^{-6} = (0{,}953)^2 \cdot s_2^2 \Rightarrow s_2 = 1{,}87 \cdot 10^{-3}\ M$$

Tomando como tercera aproximación este valor de fuerza iónica, repetimos el proceso:

$$-\log g_{\pm} = \frac{0{,}512 \cdot 1 \cdot 1 \cdot \sqrt{1{,}87 \cdot 10^{-3}}}{1 + 0{,}328 \cdot \left(\frac{3+3}{2}\right) \sqrt{1{,}87 \cdot 10^{-3}}} = 0{,}021 \Rightarrow g_{\pm} = 0{,}953$$

Comprobamos que con la tercera iteración ya obtenemos un coeficiente promedio idéntico al de la segunda aproximación, por lo que la solubilidad correcta es la s_2. Es decir la solubilidad es de 1,87·10^{-3} M

b)

La fuerza iónica será debida principalmente al KBr disuelto, que será igual a su molaridad pues los iones son monovalentes:

$$\frac{0{,}536\ gKBr}{100\ mL} \frac{1\ molKBr}{119{,}00\ gKBr} \frac{10^3\ mL}{L} = 0{,}045\ M$$

Para este valor de μ calculamos el coeficiente de actividad:

$$-\log g_{\pm} = \frac{0{,}512 \cdot 1 \cdot 1 \cdot \sqrt{0{,}045}}{1 + 0{,}328 \cdot \left(\frac{3+3}{2}\right) \cdot \sqrt{0{,}045}} = 0{,}090 \Rightarrow g_{\pm} = 0{,}813$$

La solubilidad resultante será:

$$P_{S\ TlCl} = g_{\pm}^{2}[Tl^{+}][Cl^{-}] = (0{,}813)^{2} \cdot s^{2} \quad \Rightarrow s = 2{,}19 \cdot 10^{-3}\ M$$

La solubilidad es de $2{,}19 \cdot 10^{-3}$ M

c)

La fuerza iónica vendrá determinada por las dos sales disueltas:

$$\frac{0{,}0572\ g\,NaNO_3}{100\ mL} \frac{1\,mol\,NaNO_3}{85\,g\,NaNO_3} \frac{10^{3}\ mL}{L} = 6{,}73 \cdot 10^{-3}\ M$$

$$\mu = \frac{1}{2}\left[\left(0{,}045 \cdot 1^{2}\right) + \left(0{,}045 \cdot 1^{2}\right) + \left(6{,}73 \cdot 10^{-3} \cdot 1^{2}\right) + \left(6{,}73 \cdot 10^{-3} \cdot 1^{2}\right)\right] = 0{,}052\ M$$

$$-\log g_{\pm} = \frac{0{,}512 \cdot 1 \cdot 1 \cdot \sqrt{0{,}052}}{1 + 0{,}328 \cdot \left(\frac{3+3}{2}\right) \cdot \sqrt{0{,}052}} = 0{,}095 \Rightarrow g_{\pm} = 0{,}804$$

$$P_{S\ TlCl} = g_{\pm}^{2}[Tl^{+}][Cl^{-}] = (0{,}804)^{2} \cdot s^{2} \quad \Rightarrow s = 2{,}21 \cdot 10^{-3}\ M$$

La solubilidad es de $2{,}21 \cdot 10^{-3}$M

Se comprueba en este ejercicio que un incremento de la fuerza iónica provoca un aumento de la solubilidad.

Capítulo 3

Expresión de la sensibilidad y análisis cualitativo

Tema relacionado: Manual de Química Analítica Cualitativa

El ensayo con los reactivos de Montequi para el reconocimiento del Zinc permite apreciar 0,0001 g de Zn en 1 mL de disolución. Exprese la sensibilidad del ensayo como D, pD, ppm, tanto por ciento y el límite de dilución.

$$D\,(g/mL) = \frac{0{,}0001g\ Zn}{mL} = 1\cdot 10^{-4}; \qquad pD = -\log D = -\log(1\cdot 10^{-4}) = 4$$

$$p.p.m.\left(\frac{\mu g}{mL}\right): \frac{0{,}0001\,g\,Zn}{mL}\cdot\frac{10^{6}\,\mu g}{1g} = 100\,p.p.m.;$$

$$\%\left(\frac{g}{100mL}\right): \frac{0{,}0001g}{mL}\cdot 100\ mL = 0{,}01\%$$

$$\frac{1}{D} = \frac{1}{1\cdot 10^{-4}} = 10.000: \text{se puede diluir 1g en 10 L y el ensayo sigue siendo positivo.}$$

Según la clasificación vista, este ensayo se encuadra dentro de los sensibles.

La reacción del molibdato con el etilxantogenato en medio ácido, realizado en placa de gotas sobre 0,03 mL, tiene un límite de identificación de 0,038 mg. Calcule la sensibilidad del ensayo como D, pD, ppm y porcentaje, así como el límite de dilución.

$$\frac{0{,}038\,mg}{0{,}03\,mL}\cdot\frac{1g}{10^{6}\mu g}=1{,}267\cdot10^{-6}\,\frac{g}{mL}\Rightarrow D=1{,}27\cdot10^{-6};$$

$$pD=-\log 1{,}27\cdot10^{-6}=5{,}89\cong5{,}9$$

$$\frac{0{,}038\ mg}{0{,}03\ mL}=1{,}267\cong1{,}27\,p.p.m.;\qquad \frac{1{,}27\cdot10^{-6}g}{mL}\cdot100\ mL=1{,}27\cdot10^{-4}\ \%=0{,}00013\,\%$$

$$\frac{1}{D}=\frac{1}{1{,}27\cdot10^{-6}}\,\frac{mL}{g}=787401\cong7{,}87\cdot10^{5}\,\frac{mL}{g};$$

Se puede diluir 1g en 787 L $\Rightarrow$ muy sensible

Los resultados obtenidos son: D =1.27. 10^{-6} ; pD = 5.9 ;1.27 ppm ;0.00013 % y el límite de dilución es de 7.87.10 ^{5}

Separe, e identifique, los iones de las dos disoluciones siguientes sabiendo que para la separación dispone de $NH_{3(aq)}$, H_2SO_4 y Na_2-AEDT:
a)Cu(II), Pb(II), Sr(II) y Sb(II)
b)Bi(III), Cr(III), Ca(II) y Co(II)

a)

Cu^{2+}, Pb^{2+}, Sr^{2+}, Sb^{3+} (disol. azul)
+ H_2SO_4 diluido

Pdo.: $SrSO_4$, $PbSO_4$ (blancos)
Lavar hasta neutralidad + AEDT

$SrSO_4$
+ AEDT + NaOH hasta disolución total

+ H_2SO_4 ⇩ $SrSO_4$

+ $CdSO_4$ ⇩ $SrSO_4$

PbY^{2-}

+ H_2SO_4 ⇩ $PbSO_4$ blanco

+ Na_2S ⇩ PbS negro

Dis.: Cu^{2+}, Sb^{3+} (azul)
+ $NH_{3\,(aq)}$

$Sb(OH)_3$ blanco + gotas de H_2SO_4 ⇩ Sb^{3+}

$S_2O_3^{2-}$ + AEDT ⇩ Sb_2S_2O rojo

+ Rodamina B, HCl Precipitado violeta

$Cu(NH_3)_4^{2+}$ azul intenso

b)

Bi^{3+}, Cr^{3+}, Ca^{2+}, Co^{2+}
+ $NH_{3\,(aq)}$ concentrado y en exceso

Pdo.: $Bi(OH)_3$, $Cr(OH)_3$
Disolver en H_2SO_4 e identificar

Bi^{3+}
- Formación del $BiI_4^-{\cdot}HB^+$ naranja
- $Bi^{3+} \xrightarrow[OH^-]{SnO_2^{2-}} Bi^0$ negro

Cr^{3+}
- $Cr^{3+} \xrightarrow{H^+,\ AEDT,\ \Delta} CrY^-$
- Cr^{3+} (amarillo) $\xrightarrow{H_2O_2,\ OH^-} CrO_4^{2-} \xrightarrow{H_2O_2,\ H^+} CrO_5$ (azul, extraible en éter)

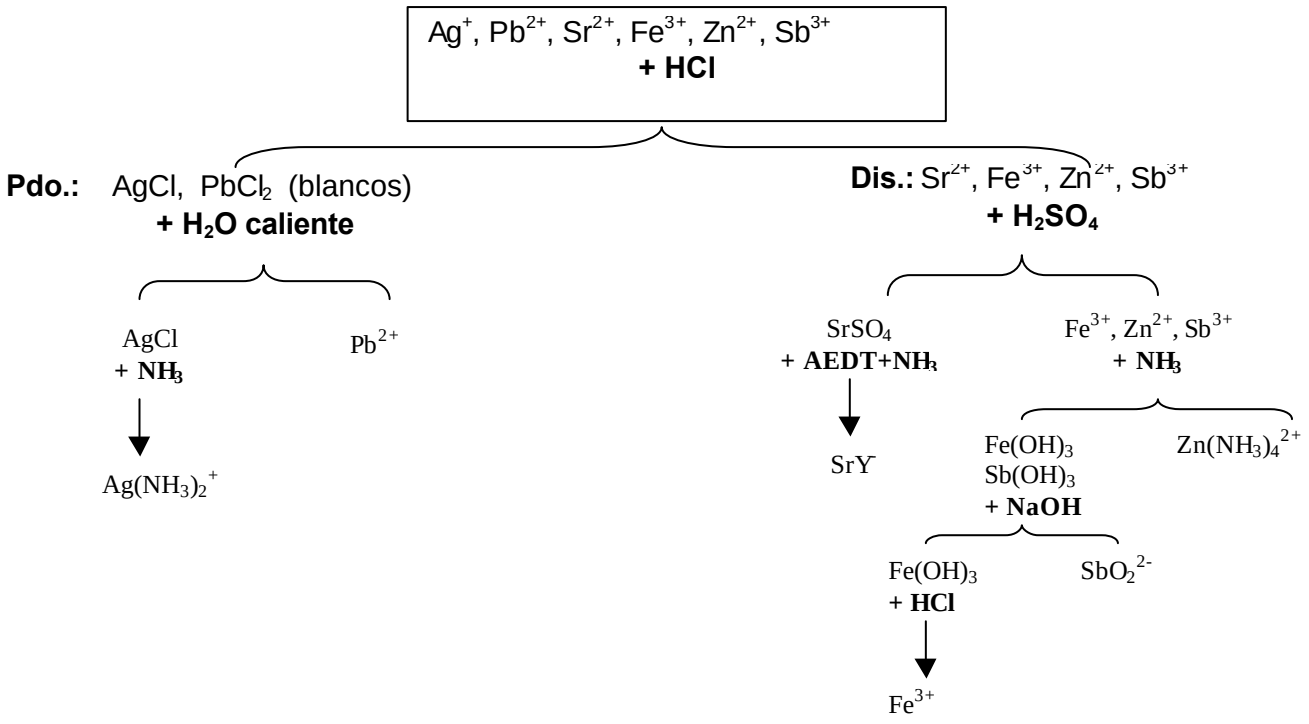
Dis.: Ca^{2+}, $Co(NH_3)_6^{2+}$
+ H_2SO_4

$CaSO_4$ blanco soluble en H_2O ⇩ Ca^{2+}
- Ensayo a la llama: color rojo
- Reprecipitación del sulfato blanco

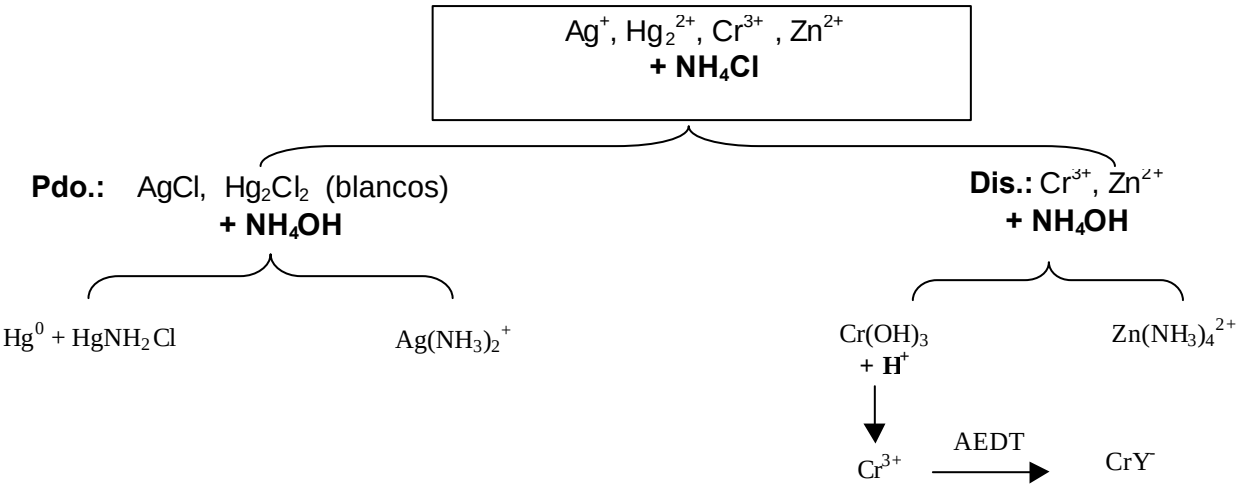
Co^{2+} (*) ⇩ (NH_3, H_2O_2) Co^{3+} ⇩ (AEDT) CoY violeta

(*)$Co^{2+} \xrightarrow[etanol]{NH_5SCN} Co(SCN)_3^-NH_4^+$ azul, extraible en acetona

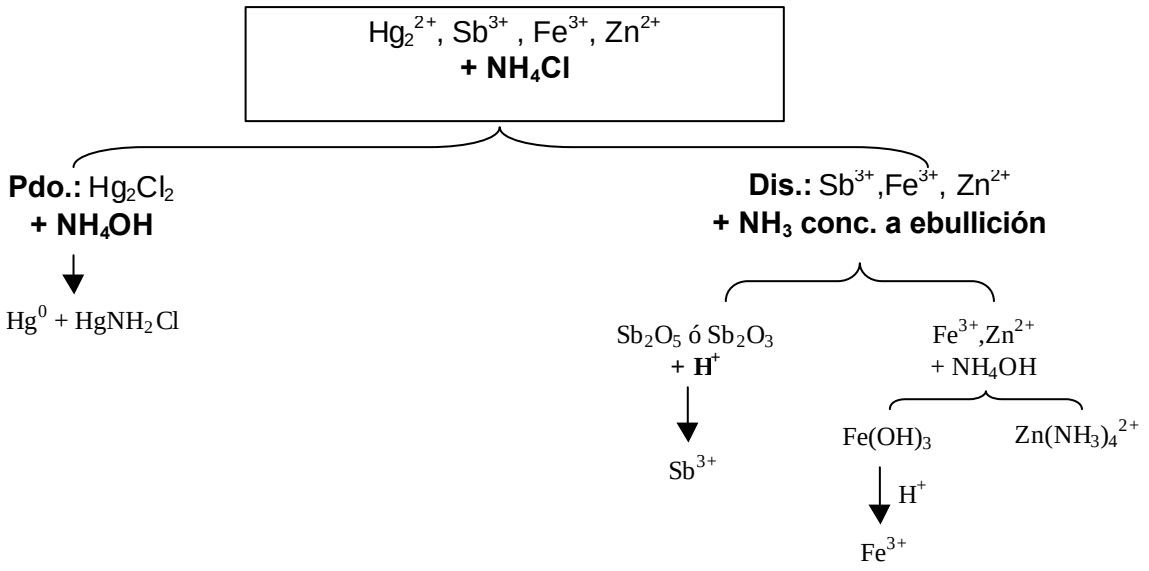
Proponga un esquema de separación e identificación de los iones siguientes: Ag(I), Pb(II), Sr(II), Fe(III), Zn(II) y Sb(III) si dispone de NaOH, $NH_{3(aq)}$, HCl y H_2SO_4.



Una disolución problema contiene los siguientes iones: Ag(I), Hg(I), Cr(III) y Zn(II). Proponga un esquema de separación utilizando NH_4Cl y NH_4OH. Identifíquelos posteriormente.



Separe los iones Hg(I), Sb(III), Fe(III) y Zn(II) presentes en una disolución problema, mediante el empleo de NH_4Cl, HNO_3 concentrado y NH_4OH. Identifique los iones con los ensayos más adecuados.



Complete los siguientes esquemas, indicando qué especies permanecerán en disolución y cuáles formarán parte del precipitado:

a) **Ag(I), Zn(II), Mn(VII), K(I)**

+ Na_2CO_3 0,5 M a ebullición

Precipitado:
Ag(I); Zn(II), Mn(VII)

Disolución:
K(I)

b) **Fe(III), Sn(IV), Cu(II)**

NH_4OH en exceso →

Disolución:
Cu(II)

Precipitado:
Fe(III); Sn(II)

+ OH^- en exceso

Precipitado:
Fe(III), Cu(II)

Disolución:
Sn(II)

Es conocido que el Pb^{2+} precipita $PbCl_2$ cristalino. ¿Por qué se hace el ensayo de identificación de este catión tanto en el grupo 3º como en el 4º de la marcha analítica del Na_2CO_3?

Porque el $PbCl_2$ es bastante soluble en caliente. Si no se enfría bien antes de la separación del grupo 3º y 4º, parte del $PbCl_2$ puede haber quedado disuelto en la disolución correspondiente al grupo 4º

Una disolución clorhídrica puede contener Fe(III) y Al(III). Describa las etapas necesarias y los ensayos analíticos para llegar a la identificación del Al(III) en esta muestra.

El Fe(III) interfiere la identificación del Al(III). Lo primero es separar ambas especies. Para ello se pone un medio fuertemente básico, de modo que el Fe forme el $Fe(OH)_3$ que no se redisuelve en exceso de base, en tanto que el Al(III) pasa a formar aluminatos. Una vez centrifugado y separado el precipitado de $Fe(OH)_3$, se añade alumidón a la disolución y se rebaja el pH poco a poco mediante la adición de un ácido débil. A pH en torno a la neutralidad comenzará a formarse de nuevo el $Al(OH)_3$ gelatinoso, que tendrá una gran superficie específica capaz de adsorber el colorante formando una laca rosada

Complete los siguientes esquemas, indicando cuáles de las especies indicadas permanecen en disolución y cuáles pasan a formar el precipitado.

a) **Ca(II), Fe(III), Pb(IV), Bi(III)**

$+ OH^-_{exceso}$

Precipitado:
Ca(II); Fe(III), $Bi(OH)_3$

Disolución:
Pb(II)

b) **Mo (VI), Cu(II), Fe(III), Ag(I), Mg(II), Al(III)**

$+ NH_{3\ acuoso\ en\ exceso}$

Precipitado:
Fe(III); Al(III)

Disolución:
Mo(VI); Cu(II); Ag(I); Mg(II)

Deduzca razonadamente la composición analítica (cationes) de una muestra problema a partir de los siguientes datos experimentales:

- **Al tratarla con Na_2CO_3 en caliente da un precipitado pardo negruzco.**
- **Si se trata con HCl se forma un precipitado blanco gelatinoso, insoluble en agua caliente.**
- **Si el precipitado anterior se trata con NH_3 concentrado, se disuelve totalmente resultando una disolución incolora.**
- **Al tratar la disolución anterior con KI se observa la aparición de un precipitado blanco-amarillento.**

Se trata del ion Ag^+.

Capítulo 4

Equilibrios ácido-base

4.0. Nota: Contenido promedio de nitrógeno en proteínas
4.1. Equilibrios
4.2. Volumetrías

Enlaces relacionados: **Hidrólisis**

Capítulo 4

Equilibrios ácido-base

4.0. Nota: Contenido promedio de nitrógeno en proteínas
4.1. Equilibrios
4.2. Volumetrías

Enlaces relacionados: **Tema 3**
Tema 4
Tema 5
Hidrólisis

Nota : Contenido promedio de nitrógeno en las proteínas:

La mayoría de las proteínas contienen un porcentaje de N aproximadamente igual. Basta con multiplicar el contenido de N por el factor adecuado (carnes y pescados: 6,25; productos lácteos: 6,38; cereales: 5,70) y se obtiene el porcentaje en proteína.

Calcule el pH de las disoluciones de ácido nítrico de las concentraciones siguientes: a) 0,20 M; b) $2{,}0\cdot10^{-3}$ M; c) $2{,}0\cdot10^{-7}$ M

$HNO_3 \rightarrow H^+ + NO_3^-$

$H_2O \rightarrow H^+ + OH^-$; $K_w = [H^+]\cdot[OH^-] = 1{,}0\cdot10^{-14}$

Balance de masas: $C_a = [NO_3^-]$
Balance de cargas: $[H^+] = [NO_3^-] + [OH^-]$

$[H^+] = C_a + K_w/[H^+]$: <u>Ecuación general</u>

Para las situaciones a) y b) podemos predecir *"a priori"* que la contribución del agua va a ser despreciable. Lo podemos comprobar matemáticamente:

C_a = 0,20 M

$[H^+]^2 - C_a \cdot [H^+] - K_w = 0$

$$[H^+] = \frac{0{,}20 \pm \sqrt{(0{,}20)^2 + 4\cdot1{,}0\cdot10^{-14}}}{2} = 0{,}20 \text{ M}$$

pH = -log (0,20) = 0,70

EL pH es de 0.70

Ca = $2{,}0\cdot10^{-3}$ M

$[H^+]^2 - Ca \cdot [H+] - Kw = 0$

$$[H^+] = \frac{2{,}0\cdot10^{-3} \pm \sqrt{(2{,}0\cdot10^{-3})^2 + 4\cdot1{,}0\cdot10^{-14}}}{2} = 2{,}0\cdot10^{-3} \text{ M}$$

pH = -log ($2{,}0\cdot10^{-3}$) = 2,70

El pH es de 2.70

Ca = $2{,}0\cdot10^{-7}$ M

$[H+]^2 - Ca \cdot [H+] - Kw = 0$

$$[H^+] = \frac{2{,}0\cdot10^{-7} \pm \sqrt{(2{,}0\cdot10^{-7})^2 + 4\cdot1{,}0\cdot10^{-14}}}{2} = \frac{2{,}0\cdot10^{-7} \pm 2{,}8\cdot10^{-7}}{2} = 2{,}4\cdot10^{-7} \text{ M}$$

pH = -log ($2{,}4\cdot10^{-7}$) = 6,62

El pH es de 6.62

Halle las concentraciones molares de H^+ y OH^- de las disoluciones de NaOH de las concentraciones siguientes:

a)$1{,}0\cdot10^{-1}$ M; b) $1{,}0\cdot10^{-3}$ M; c) $1{,}0\cdot10^{-7}$ M;

$NaOH \rightarrow Na^+ + OH^-$

$H_2O \rightarrow H^+ + OH^-$; $Kw = [H^+]\cdot[OH^-] = 1{,}0\cdot10^{-14}$

Balance de masas: $Ca = [Na^+]$
Balance de cargas: $[OH^-] = [Na^+] + [H^+]$

$[OH^-] = Ca + Kw/[OH^-]$: <u>Ecuación general</u>

Para las situaciones a) y b) podemos, de nuevo, predecir "a priori" que la contribución del agua va a ser despreciable. Lo comprobamos matemáticamente:

Ca = 0,10 M

$[OH^-]^2 - C_a \cdot [OH^-] - K_w = 0$

$$[OH^-] = \frac{0{,}1 \pm \sqrt{(0{,}1)^2 + 4\cdot1{,}0\cdot10^{-14}}}{2} = 0{,}1\,M;$$

$[OH^-] = 10^{-1}$ M; $[H^+] = K_w/[OH^-] = 10^{-14}/10^{-1} = 10^{-13}$ M

La concentración de protones es de $[H^+]= 10^{-13}$ M

Ca = 10^{-3} M

$[OH^-]^2 - Ca \cdot [OH^-] - Kw = 0$

$$[OH^-] = \frac{10^{-3} \pm \sqrt{(10^{-3})^2 + 4\cdot1{,}0\cdot10^{-14}}}{2} = 10^{-3}\,M$$

$[OH^-] = 10^{-3}$ M; $[H^+] = Kw/[OH^-] = 10^{-14}/10^{-3} = 10^{-11}$ M

La concentración de protones es de $[H^+]= 10^{-11}$ M

Ca= 10^{-7} M

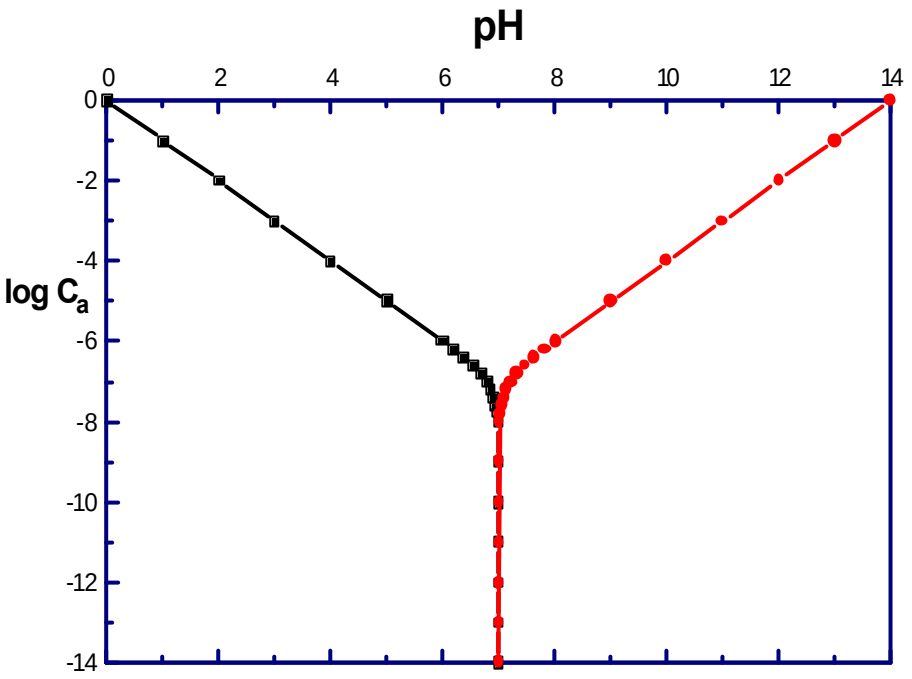
$[OH^-]^2 - Ca \cdot [OH-] - Kw = 0$

$$[OH^-] = \frac{10^{-7} \pm \sqrt{(10^{-7})^2 + 4\cdot1{,}0\cdot10^{-14}}}{2} = \frac{10^{-7} \pm 2{,}2\cdot10^{-7}}{2} = 1{,}6\cdot10^{-7}\,M$$

$[OH^-] = 1{,}6\cdot10^{-7}$ M; $[H^+] = Kw/[OH^-] = 10^{-14}/1{,}6\cdot10^{-7} = 6{,}3\cdot10^{-8}$ M

La concentración de protones es de $[H^+]=6{,}3.10^{-8}$ M

Trace un diagrama de Flood para un ácido y para una base fuertes, y sitúe sobre él los resultados de los dos ejercicios anteriores.



Calcule el pH y el grado de hidrólisis de las disoluciones de $NaNO_2$ de concentraciones
a) $1{,}0\cdot10^{-2}$ M
b) $1{,}0\cdot10^{-5}$ M
DATO: pKa =3,35

a) Dada la concentración relativamente elevada de la sal, podemos, en principio, despreciar la contribución del agua y asumir que la K_h << $[OH^-]$:

$$[OH^-] = \frac{[sal]\cdot K_h}{[OH^-]}; \quad [OH^-] = \sqrt{[sal]\cdot K_h} = \sqrt{[sal]\cdot\frac{K_w}{K_a}}$$

$$[OH^-] = \sqrt{[sal]\cdot\frac{K_w}{K_a}} = \sqrt{1{,}0\cdot10^{-2}\,\frac{10^{-14}}{10^{-3{,}35}}} = 4{,}73\cdot10^{-7}\text{M};$$

$$pOH = -\log(4{,}73\cdot10^{-7}) = 6{,}32 \Rightarrow pH = 7{,}68$$

$$\alpha_h = \frac{[HNO_2]}{C_{inicial}} = \frac{4{,}73\cdot10^{-7}}{1{,}0\cdot10^{-2}} = 4{,}73\cdot10^{-5} \Rightarrow \alpha = 0{,}0047\%$$

El pH es 7,68 y el grado de ionización es de 0,0047 %

En este cálculo hemos supuesto que la $[OH^-]$ procede solo de la hidrólisis del nitrito y que por tanto $[HNO_2] = [OH^-]$; cumple ahora comprobar que era cierto:

$$[HNO_2] = \frac{K_h\cdot[NO_2^-]}{[OH^-]} = \frac{K_h\cdot\frac{[sal]\cdot[OH^-]}{K_h+[OH^-]}}{[OH^-]} = \frac{[sal]\cdot K_h}{K_h+[OH^-]} =$$

$$= \frac{1{,}0\cdot10^{-2}\cdot2{,}24\cdot10^{-11}}{2{,}24\cdot10^{-11}+4{,}73\cdot10^{-7}} = 4{,}73\cdot10^{-7}\text{M} \cong [OH^-]$$

Luego la aproximación era válida en este caso.

b) Si resolviésemos este apartado con idénticas aproximaciones a las hechas en el apartado anterior, llegaríamos a:

$$[OH^-] = \sqrt{[sal]\cdot K_h} = \sqrt{1{,}0\cdot10^{-5}\cdot\frac{10^{-14}}{10^{-3{,}35}}} = 1{,}5\cdot10^{-8}\text{M};$$

pOH = -log ($1{,}5\cdot10^{-8}$) = 7,82 ⇒ **pH = 6,18, que es un valor absurdo** . Por tanto, en este caso no podremos despreciar el efecto del H_2O:

$$[OH^-] = \frac{[sal]\cdot K_h}{K_h+[OH^-]} + \frac{K_w}{[OH^-]} = \{K_h << [OH^-]\} = \frac{[sal]K_h + K_w}{[OH^-]}$$

$$[OH^-] = \sqrt{[sal]K_h + K_w} = \sqrt{1{,}0\cdot10^{-5}\cdot2{,}24\cdot10^{-11} + 10^{-14}} = 1{,}01\cdot10^{-7}M$$

$$pOH = -\log 1{,}01\cdot10^{-7} = 7{,}00 \Rightarrow pH = 7$$

El pH es 7. Por tanto, vemos que en esta situación **es el disolvente el que fija el pH**. Además, y como consecuencia de no poder considerar que los OH^- proceden solamente de la hidrólisis de la sal, veremos que $[HNO_2] \neq [OH^-]$:

$$[HNO_2] = \frac{[sal]\cdot K_h}{K_h + [OH^-]} = \frac{1{,}0\cdot10^{-5}\cdot2{,}24\cdot10^{-11}}{2{,}24\cdot10^{-11} + 1{,}01\cdot10^{-7}} = 2{,}22\cdot10^{-9}M \neq [OH^-]$$

El grado de hidrólisis será:

$$\alpha = \frac{2{,}22\cdot10^{-9}}{10^{-5}} = 2{,}22\cdot10^{-4} \Rightarrow \alpha = 0{,}022\%$$

El grado de hidrólisis es 0,022%

Vemos que el grado de hidrólisis es muy pequeño, pero superior al del apartado primero.

RESOLUCIÓN APLICANDO LA ECUACIÓN GENERAL DE NOYES:

a)

$$[H^+] = \sqrt{\frac{\left(1 + \frac{[sal]}{K_b'}\right)K_w}{1 + \frac{[sal]}{K_a}}}$$

Como K_b' >>1, la expresión queda simplificada a:

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_w}{1 + \frac{[sal]}{K_a}}} = \sqrt{\frac{K_w\cdot K_a}{K_a + [sal]}} = \sqrt{\frac{10^{-14}\cdot4{,}47\cdot10^{-4}}{4{,}47\cdot10^{-4} + 10^{-2}}} = 2{,}07\cdot10^{-8}\ M$$

El pH es de 7,68

b)

$$[H^+] = \sqrt{\frac{10^{-14}\cdot4{,}47\cdot10^{-4}}{4{,}47\cdot10^{-4} + 10^{-5}}} = 9{,}89\cdot10^{-8}\ M$$

El pH es de 7,00

¿Cuál será el pH de una disolución = 0,1 M de NH_4CN?¿Y su grado de hidrólisis?
DATOS: $pK_a = 9,2$; $pK_b = 4,74$

$$NH_4CN \rightarrow NH_4^+ + CN^-$$

$$CN^- + H_2O \leftrightarrows HCN + OH^-; \qquad K_h = \frac{K_w}{K_a} = \frac{[HCN][OH^-]}{[CN^-]}$$

$$NH_4^+ \leftrightarrows NH_3 + H^+; \qquad K_h' = \frac{K_w}{K_b'} = \frac{[NH_3][H^+]}{[NH_4^+]}$$

Como se trata de la hidrólisis de una sal procedente de ácido y base débiles, aplicamos directamente la ecuación de Noyes:

$$[H^+] = \sqrt{\frac{\left(1+\frac{[sal]}{K_b'}\right)K_w}{1+\frac{[sal]}{K_a}}} = \sqrt{\frac{\left(1+\frac{0,1}{1,82\cdot 10^{-5}}\right)10^{-14}}{\left(1+\frac{0,1}{6,31\cdot 10^{-10}}\right)}} = 5,89\cdot 10^{-10}$$

El pH es de 9,23

b)
Grado de hidrólisis:

$$\begin{array}{ccccccc} CN^- & + & H_2O & \leftrightarrows & HCN & + & OH^- \\ c(1-\alpha_h) & & & & c\alpha_h & & c\alpha_h \end{array}$$

$$\alpha_h = \frac{[OH^-]}{C_a} = \frac{\frac{10^{-14}}{5,89\cdot 10^{-10}}}{0,1} = 1,7\cdot 10^{-4}; \qquad \alpha_h = 0,017\%$$

$$\begin{array}{ccccc} NH_4^+ & \leftrightarrows & NH_3 & + & H^+ \\ c(1-\alpha_h') & & c\alpha_h' & & c\alpha_h' \end{array}$$

$$\alpha_h' = \frac{[H^+]}{C_a} = \frac{5,89\cdot 10^{-10}}{0,1} = 5,89\cdot 10^{-9}; \qquad \alpha_h' \cong 5,9\cdot 10^{-7}\%$$

Se ha preparado una disolución reguladora añadiendo 100 mL de NaAc 3 M a 50 mL de HAc 3 M. Calcule el pH de esta disolución, así como el de la disolución obtenida por dilución de 10 mL de la reguladora inicial a un volumen final de 50 mL.
DATO: $pK_a = 4{,}74$

$$HAc \leftrightarrows Ac^- + H^+; \qquad K_a = \frac{[Ac^-][H^+]}{[HAc]}$$

$$NaAc \rightarrow Na^+ + Ac^-$$

$$H_2O \leftrightarrows H^+ + OH^-$$

$$pH = pK_a + \log\frac{[Ac^-]}{[HAc]}$$

$$\frac{50\ mL\ HAc}{150\ mL}\frac{3\ mmol\ HAc}{mL} = 1\ M = [HAc]$$

$$\frac{100\ mL\ NaAc}{150\ mL}\frac{3\ mmol\ NaAc}{mL} = 2\ M = [NaAc]$$

$$pH = pK_a + \log\frac{[Ac^-]}{[HAc]} = 4{,}74 + \log\frac{2}{1} = 5{,}04$$

El pH obtenido es de 5,04

La dilución, lógicamente, **no afectará al pH**, puesto que siempre repercute de igual manera en el numerador y en el denominador.

¿Qué pH tendrá una disolución de 20,00 mL de HCl a la que se añaden 60,00 mL de $NH_{3(aq)}$, ambos de concentración 0,50 M?
Dato: pK_b = 4,74

$$HCl \rightarrow H^+ + Cl^-; \quad NH_3 + H_2O \leftrightarrows NH_4^+ + OH^-; \qquad K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]}$$

$$[NH_4Cl] = \frac{0{,}010 \text{ mol}}{80{,}00 \text{ mL}} \frac{10^3 \text{ mL}}{1\text{L}} = 0{,}125 \text{ M}$$

$$[NH_3] = \frac{(0{,}030 - 0{,}010) \text{ mol}}{80{,}00 \text{ mL}} \frac{10^3 \text{ mL}}{\text{L}} = 0{,}25 \text{ M}$$

$$20{,}00 \text{ mL HCl} \frac{0{,}50 \text{ mol HCl}}{10^3 \text{mL}} = 0{,}010 \text{ mol HCl};$$

$$60{,}00 \text{ mL } NH_3 \frac{0{,}50 \text{ mol } NH_3}{10^3 \text{mL}} = 0{,}030 \text{ mol } NH_3$$

$$pOH = pK_b + \log \frac{[NH_4^+]}{[NH_3]} \Rightarrow pH = pK_w - pK_b + \log \frac{[NH_3]}{[NH_4^+]}$$

$$pH = 14 - 4{,}74 + \log \frac{0{,}25}{0{,}125} = 9{,}56$$

El pH obtenido es de 9,56

¿Qué volumen de NaOH 0,1 M será necesario añadir a 100,00 mL de una disolución de ácido fórmico 0,20 M para conseguir un pH = 4,00?
DATO : $pK_a = 3,75$

$NaOH \rightarrow Na^+ + OH^-$; $HCOOH \leftrightarrows HCOO^- + H^+$;

$$K_a = \frac{[HCOO^-][H^+]}{[HCOOH]}; \quad [H^+] = K_a \frac{[HCOOH]}{[HCOO^-]}$$

Si añadimos un volumen de NaOH = V ml, y despreciamos el efecto del disolvente:

$$\left.\begin{array}{ll} [HCOOH]_{Total} = \dfrac{100\ mL \cdot 0,20\ M}{(100 + V)\ mL} & (1) \\ [Na^+] = [HCOO^-] = \dfrac{V\ mL \cdot 0,1M}{(100 + V)\ mL} & (2) \end{array}\right\} [HCOOH]_{Libre} = (1) - (2)$$

$$[H^+] = K_a \frac{[HCOOH]}{[HCOO^-]} = K_a \frac{(1)-(2)}{(2)} = 10^{-3,75} \frac{\dfrac{100 \cdot 0,20 - V \cdot 0,1}{100 + V}}{\dfrac{V \cdot 0,1}{100 + V}} = 10^{-4}$$

EL volumen es de V = 128,0 mL

Un paciente sufre una dermatitis que ocasiona fuertes inflamaciones al contacto con disoluciones de pH iguales o superiores a 10. Calcule la riqueza máxima de NaClO, expresada en % en peso, que puede poseer una lejía comercial para que el paciente pueda utilizarla sin riesgo de inflamaciones.
DATOS: $K_{a\ HClO} = 3{,}0\cdot10^{-8}$; Na: 23 g mol^{-1}; Cl: 35,45 g mol^{-1};

$NaClO \rightarrow Na^+ + ClO^-$

$ClO^- + H_2O \leftrightarrows HClO + OH^-$; $K_h = K_w / K_a = 3{,}33\cdot10^{-7}$

$$K_h = 3{,}33\cdot10^{-7} = \frac{[HClO][OH^-]}{[ClO^-]} = \frac{[OH^-]^2}{[ClO^-]} \Rightarrow [ClO^-] = \frac{[OH^-]^2}{K_h} = \frac{(10^{-4})^2}{3{,}33\cdot10^{-7}} = 0{,}03\ M$$

$$\frac{0{,}03\ mol\ NaClO}{L}\ \frac{74{,}45\ g\ NaClO}{mol\ NaClO}\ \frac{L}{1000\ g}\ \frac{100}{100} = 0{,}22\ \%$$

La riqueza máxima del NaClO es de 0,22 %

Calcule el pH de las disoluciones de ácido clorhídrico de concentración: a)$1{,}0\cdot10^{-4}$ M; b) $3{,}0\cdot10^{-7}$ M

$$HCl \rightarrow H^+ + Cl^-$$

$$[H^+] = C_a + \frac{K_w}{[H^+]}$$ Ecuación general

Para el caso a) podemos predecir *"a priori"* que la contribución del agua va a ser despreciable. Lo comprobamos aritméticamente:

a)$C_a = 1{,}0\cdot10^{-4}$ M

$[H^+]^2 - C_a \cdot [H^+] - K_w = 0$

$$[H^+] = \frac{1{,}0\cdot10^{-4} \pm \sqrt{(1{,}0\cdot10^{-4})^2 + 4\cdot1{,}0\cdot10^{-14}}}{2} = 1{,}0\cdot10^{-4}\ \text{M}$$

pH = -log ($1{,}0\cdot10^{-4}$) = 4

El pH es 4

b)$C_a = 3{,}0\cdot10^{-7}$ M

$[H^+]^2 - C_a \cdot [H^+] - K_w = 0$

$$[H^+] = \frac{3{,}0\cdot10^{-7} \pm \sqrt{(3{,}0\cdot10^{-7})^2 + 4\cdot1{,}0\cdot10^{-14}}}{2} = 3{,}3\cdot10^{-7}\ \text{M}$$

pH = -log ($3{,}3\cdot10^{-7}$) = 6,48

El pH es 6,48

Calcule, numérica y gráficamente, el pH y el grado de disociación de las disoluciones de ácido benzoico de concentraciones a)$1{,}0\cdot10^{-2}$ M y b)$1{,}0\cdot10^{-5}$ M
DATOS: $pK_a = 4{,}7$

$K_a = 10^{-4{,}7} \cong 2{,}00\cdot10^{-5}$

$$[H^+] = \frac{C_a\cdot K_a}{K_a + [H^+]} + \frac{K_w}{[H^+]}$$ Despreciando, en ambos casos, a contribución del disolvente:

a) $$[H^+] = \frac{2{,}0\cdot10^{-5} \pm \sqrt{(2{,}0\cdot10^{-5})^2 + 4\cdot(2{,}0\cdot10^{-5})\cdot1{,}0\cdot10^{-2}}}{2} = 4{,}37\cdot10^{-4}\ \text{M}$$

pH = 3,36

$$\alpha = \frac{[A^-]}{C_a} = \frac{\dfrac{C_a\cdot K_a}{K_a + [H^+]}}{C_a} = \frac{K_a}{K_a + [H^+]} = \frac{2{,}0\cdot10^{-5}}{2{,}0\cdot10^{-5} + 4{,}37\cdot10^{-4}} = 0{,}0437 \cong 4{,}4\%$$

El pH es 3,36 y el grado de disociación es 4,4 %

b) $$[H^+] = \frac{2{,}0\cdot10^{-5} \pm \sqrt{(2{,}0\cdot10^{-5})^2 + 4\cdot(2{,}0\cdot10^{-5})\cdot1{,}0\cdot10^{-5}}}{2} = 7{,}32\cdot10^{-6}\ \text{M}$$

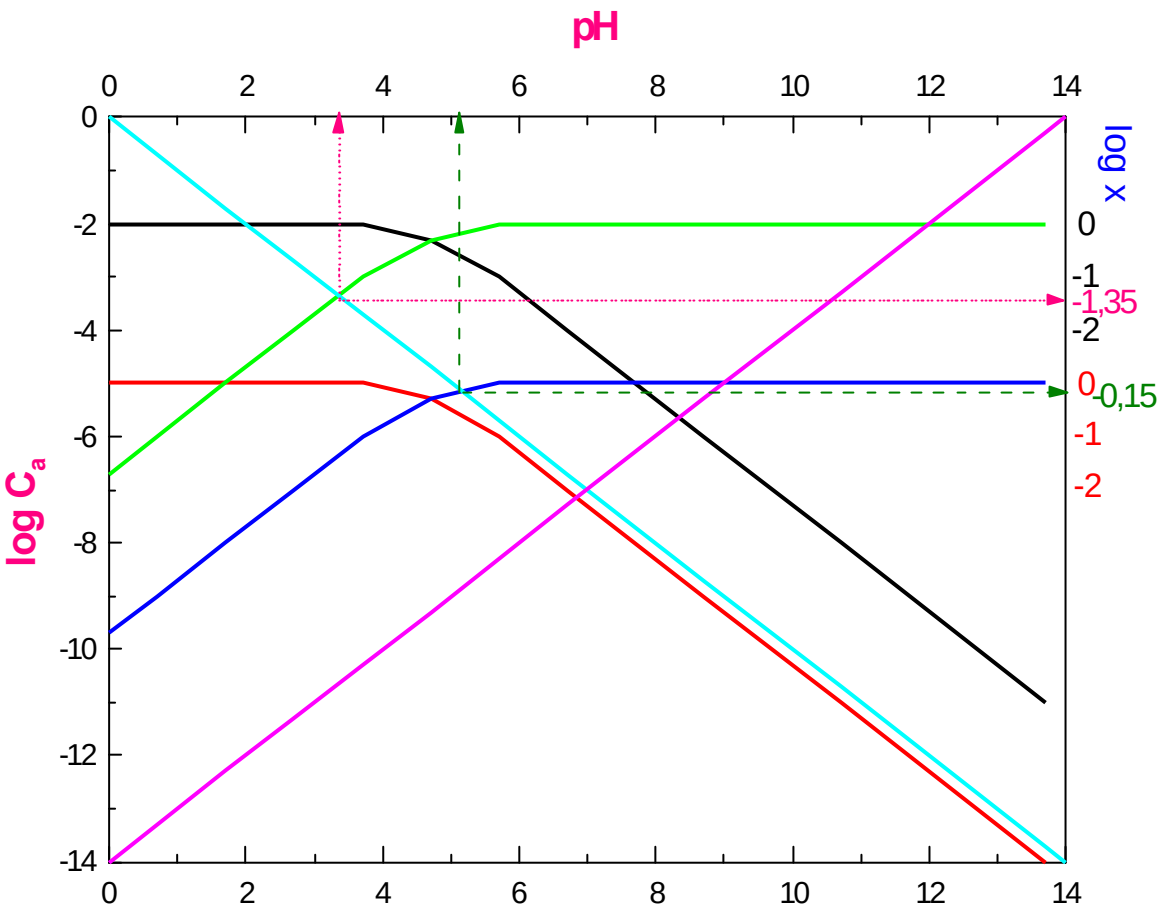
pH = 5,14;

$$\alpha = \frac{2{,}0\cdot10^{-5}}{2{,}0\cdot10^{-5} + 7{,}32\cdot10^{-6}} = 0{,}7321 \cong 73{,}2\%$$

El pH es de 5,14 y el grado de disociación es de 73,2 %

RESOLUCIÓN GRÁFICA:

a)pH @ **3,5**; log α = -1,35; α =$10^{-1,35}$ = 0,0446 ≅ 0,045; a **= 4,5%**
b)pH @ **5,1**; log α = -0,15; α =$10^{-0,15}$ = 0,7079 ≅ 0,708; a **= 70,8%**



¿De qué concentraciones son las disoluciones de ácido hipocloroso que tienen un pH de: a) 4,0; b) 6,0. Resuélvalo numérica y gráficamente.
DATOS: $pK_a = 7,5$

$HClO \leftrightarrows H^+ + ClO^-$
$H_2O \leftrightarrows H^+ + OH^-$
Balance de masas: $C_a = [ClO^-] + [HClO]$
Balance de cargas: $[H^+] = [ClO^-] + [OH^-]$

Despejando [HClO] de la expresión de la constante de acidez y sustituyendo su valor en el balance de masa, junto con $[ClO^-] = [H^+] - K_w/[H^+]$:

$$[HClO] = \frac{[ClO^-]\cdot[H^+]}{K_a};\ C_a = [ClO^-] + \frac{[ClO^-]\cdot[H^+]}{K_a} = [ClO^-]\cdot\left(1+\frac{[H^+]}{K_a}\right) = \left([H^+] - \frac{K_w}{[H^+]}\right)\cdot\left(1+\frac{[H^+]}{K_a}\right)$$

a) pH = 4 ⇒ $[H^+] = 10^{-4}$ M

$$C_a = \left(10^{-4} - \frac{10^{-14}}{10^{-4}}\right)\cdot\left(1+\frac{10^{-4}}{10^{-7,5}}\right) = 3,16\cdot10^{-1}\text{M}$$

b) pH = 6 ⇒ $[H^+] = 10^{-6}$ M

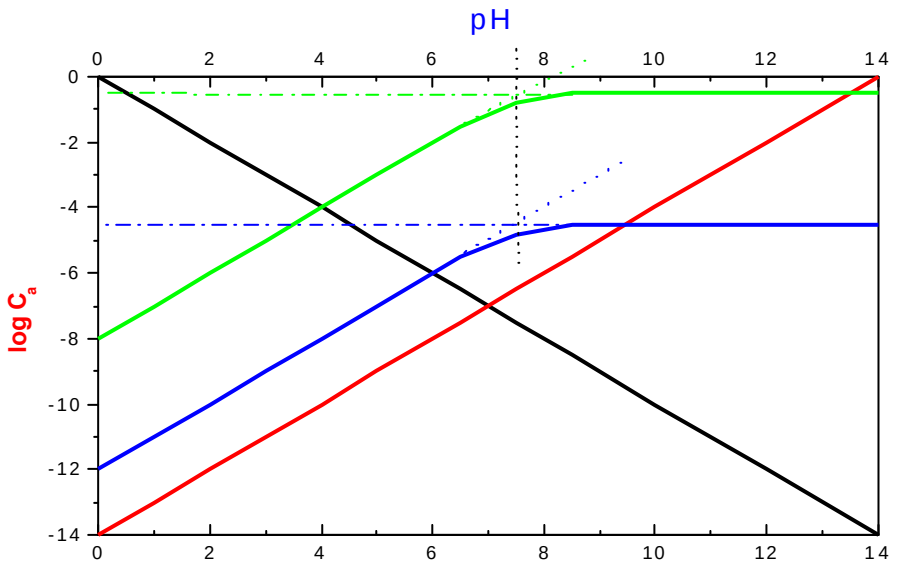
$$C_a = \left(10^{-6} - \frac{10^{-14}}{10^{-6}}\right)\cdot\left(1+\frac{10^{-6}}{10^{-7,5}}\right) = 3,23\cdot10^{-5}\text{M}$$

Las concentraciones son de $3,16.10^{-1}$ M y $3,23.10^{-5}$ M

RESOLUCIÓN GRÁFICA:

Representando el sistema para los dos pH, observamos que:

a)pH = 4; log C_a = -0,5; **$C_a = 3,16\cdot10^{-1}$ M**
b)pH = 6; log C_a = -4,5; **$C_a = 3,16\cdot10^{-5}$ M**



Calcule el pH y el grado de hidrólisis de las disoluciones de la sal sódica del ácido láctico, CH_3-CH(OH)-COOH, de concentración: a) $1{,}0\cdot10^{-1}$ M; b) $1{,}0\cdot10^{-4}$ M
DATOS: $pK_a = 3{,}9$

$$[OH^-] = \frac{[sal]\cdot K_h}{K_h + [OH^-]} + \frac{K_w}{[OH^-]}$$

Dada la concentración relativamente elevada de la sal, podemos, en principio, despreciar la contribución del agua y asumir que la $K_h << [OH^-]$:

$$[OH^-] = \frac{[sal]\cdot K_h}{[OH^-]};\quad [OH^-] = \sqrt{[sal]\cdot K_h} = \sqrt{[sal]\cdot\frac{K_w}{K_a}}$$

$$[OH^-] = \sqrt{[sal]\cdot\frac{K_w}{K_a}} = \sqrt{1{,}0\cdot10^{-1}\cdot\frac{10^{-14}}{10^{-3{,}9}}} = 2{,}82\cdot10^{-6}\,M;$$

$$pOH = -\log(2{,}82\cdot10^{-6}) = 5{,}55 \Rightarrow pH = 8{,}45$$

$$\alpha_h = \frac{[HL]_{eq}}{C_{inicial}} = \frac{2{,}82\cdot10^{-6}}{1{,}0\cdot10^{-1}} = 2{,}82\cdot10^{-5} \Rightarrow \alpha \cong 2{,}83\cdot10^{-3}\%$$

En este cálculo hemos supuesto que $[HL] = [OH^-]$; comprobemos que es cierto:

$$[HL] = \frac{K_h\cdot[L^-]}{[OH^-]} = \frac{K_h\cdot\frac{[sal]\cdot[OH^-]}{K_h + [OH^-]}}{[OH^-]} = \frac{[sal]\cdot K_h}{K_h + [OH^-]} =$$

$$= \frac{1{,}0\cdot10^{-1}\cdot7{,}94\cdot10^{-11}}{7{,}94\cdot10^{-11} + 2{,}82\cdot10^{-6}} = 2{,}815\cdot10^{-6}\,M \cong [OH^-]$$

Luego la aproximación era válida.

b) Si resolviésemos este apartado con idénticas aproximaciones a las hechas en el apartado anterior, llegaríamos a:

$$[OH^-] = \sqrt{[sal]\cdot K_h} = \sqrt{1{,}0\cdot10^{-4}\cdot\frac{10^{-14}}{10^{-3{,}9}}} = 8{,}9\cdot10^{-8}\,M;$$

pOH = -log ($8{,}9\cdot10^{-8}$) = 7,05 $\Rightarrow$ pH = 6,95, que es un valor absurdo. Por tanto, en este caso no podremos despreciar el efecto del H_2O:

$$[OH^-] = \frac{[sal]\cdot K_h}{K_h + [OH^-]} + \frac{K_w}{[OH^-]} = \{K_h << [OH^-]\} = \frac{[sal]K_h + K_w}{[OH^-]}$$

$$[OH^-] = \sqrt{[sal]K_h + K_w} = \sqrt{1{,}0\cdot10^{-4}\cdot7{,}94\cdot10^{-11} + 10^{-14}} = 1{,}34\cdot10^{-7}\,M$$

$$pOH = -\log 1{,}34\cdot10^{-7} = 6{,}87 \Rightarrow pH = 7{,}13$$

Además, y como consecuencia de no poder considerar que los OH^- proceden solamente de la hidrólisis de la sal, veremos que $[HL] \neq [OH^-]$:

$$[HL] = \frac{[sal]\cdot K_h}{K_h + [OH^-]} = \frac{1{,}0\cdot10^{-4}\cdot7{,}94\cdot10^{-11}}{7{,}94\cdot10^{-11} + 1{,}34\cdot10^{-7}} = 5{,}92\cdot10^{-8}M \neq [OH^-]$$

El grado de hidrólisis será:

$$\alpha = \frac{5{,}92\cdot10^{-8}}{1\cdot10^{-4}} = 5{,}92\cdot10^{-4} \Rightarrow \alpha = 0{,}059\%$$

El pH es de 7,13 y el grado de disociación es de 0,059 %

RESOLUCIÓN APLICANDO LA ECUACIÓN GENERAL DE NOYES:

a)

$$[H^+] = \sqrt{\frac{\left(1 + \frac{[sal]}{K_b'}\right)K_w}{1 + \frac{[sal]}{K_a}}}$$

Como $K_b' >> 1$, la expresión queda simplificada a:

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_w}{1 + \frac{[sal]}{K_a}}} = \sqrt{\frac{K_w\cdot K_a}{K_a + [sal]}} = \sqrt{\frac{10^{-14}\cdot10^{-3,9}}{10^{-3,9} + 10^{-1}}} = 3{,}55\cdot10^{-9}\,M$$

pH = 8,45

b)

$$[H^+] = \sqrt{\frac{10^{-14}\cdot10^{-3,9}}{10^{-3,9} + 10^{-4}}} = 7{,}47\cdot10^{-8}\,M$$

pH = 7,13

¿Qué tipo de disolución se obtiene al tomar 150 mL de butirato sódico 2,5 M y añadirlos sobre 60 mL de ácido butírico [CH_3-$(CH_2)_2$-COOH] 0,5 M?. Calcule el pH de la disolución resultante.

El resultado de esta mezcla es una disolución reguladora, formada por el ácido débil y su sal sódica.

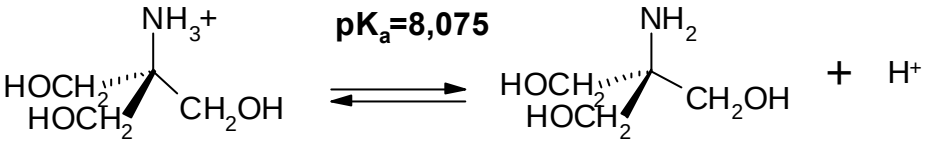
Si escribimos el equilibrio de disociación ácida como:

$$HBut \leftrightarrows H^+ + But^-$$

$$[H^+] = K_a \cdot \frac{[HBut]}{[But^-]} = 10^{-4,8} \cdot \frac{\dfrac{60\,mL \cdot \dfrac{0,5\,mmol}{mL}}{(60+150)\,mL}}{\dfrac{150\,mL \cdot \dfrac{2,5\,mmol}{mL}}{(60+150)\,mL}} = 1,27 \cdot 10^{-6}\,M \Rightarrow pH \cong 5,90$$

El pH de la disolución es de 5,90

a) Calcule el pH de una disolución que ha sido preparada disolviendo 10,0 g de "tris" junto con 10,0 g de hidrocloruro de tris en 250 mL de agua. b) ¿Cuál será el nuevo pH tras la adición de 10,5 mL de NaOH 0,5 M?



HB⁺	**B**
HB^+Cl^-	Tris(hidroximetil)aminometano; **"tris"**
157,597 g/mol	121,136 g/mol

a) $$pH = pK_a + \log\frac{[B]}{[HB^+]} = 8{,}075 + \log\frac{\dfrac{10\,g}{0{,}250\,L}\,\dfrac{mol}{121{,}136\,g}}{\dfrac{10\,g}{0{,}250\,L}\,\dfrac{mol}{157{,}597\,g}} = 8{,}075 + \log\frac{0{,}330}{0{,}254} \cong 8{,}19$$

El pH es de 8,19

b) Al añadir NaOH, provocaremos un mayor desplazamiento del equilibrio hacia la derecha, y si despreciamos el efecto de la dilución:

	HB^+	+	OH^-	⇆	B	+	H_2O
moles inicial	0,254		0,021		0,330		
moles final	0,233				0,351		

$$pH = pK_a + \log\frac{[B]}{[HB^+]} = 8{,}075 + \log\frac{0{,}351}{0{,}233} \cong 8{,}26$$

El pH es de 8,26

Conociendo que el pK_b del ión nitrito es 10,85, halle el valor del cociente $[HNO_2]/[NO_2^-]$ en una disolución de nitrito sódico a pH: a) 2,0 ; b) 10,0

Escribimos el equilibrio de disociación básica:

$$NO_2 + H_2O \leftrightarrows HNO_2 + OH^- \; ; \qquad K_b = \frac{[HNO_2][OH^-]}{[NO_2^-]} = 10^{-10,85}$$

$$pOH = pK_b + \log\frac{[HNO_2]}{[NO_2^-]} = 10,85 + \log\frac{[HNO_2]}{[NO_2^-]}.$$

a) Si pH = 2 $\Rightarrow$ pOH = 12

$$12 = 10,85 + \log\frac{[HNO_2]}{[NO_2^-]} \Rightarrow \frac{[HNO_2]}{[NO_2^-]} = 10^{(12-10,85)} = 14,13$$

El valor del cociente es de 14,13

b) Si pH = 10 $\Rightarrow$ pOH = 4

$$4 = 10,85 + \log\frac{[HNO_2]}{[NO_2^-]} \Rightarrow \frac{[HNO_2]}{[NO_2^-]} = 10^{(4-10,85)} = 1,41\cdot 10^{-7}$$

El valor del cociente es de $1,41.10^{-7}$

Comprobamos que el resultado es coherente con lo previsible a partir de la ecuación del equilibrio: a medida que el pH crece (mayor concentración de OH^-) el equilibrio se desplaza hacia la izquierda y predomina la especie NO_2^-. Sin embargo a pH bajo predomina el HNO_2, pues los H^+ neutralizan los OH^-, desplazando el equilibrio hacia la derecha.

a) Calcule el pK_a del ácido benzoico sabiendo que una disolución 0,045 M tiene un pH de 2,78. b) Calcule el pK_b de una base que proporciona un pH = 9,28 cuando su concentración es 0,10 M.

a) A partir de la ecuación general de un ácido débil (despreciado el sumando correspondiente al agua), despejamos la K_a:

$$[H^+] = \frac{C_a \cdot K_a}{K_a + [H^+]}; \quad [H^+]^2 + K_a[H^+] = C_a K_a \Rightarrow K_a = \frac{[H^+]^2}{C_a - [H^+]} \cong 6{,}40 \cdot 10^{-5} \Rightarrow pK_a = 4{,}19$$

El pK_a es de 4,19

b) Procedemos de igual modo a partir de la expresión general para una base débil:

$$[OH^-] = \frac{C_b \cdot K_b}{K_b + [OH^-]}; [OH^-]^2 + K_b[OH^-] = C_b K_b \Rightarrow K_b = \frac{[OH^-]^2}{C_b - [OH^-]} \cong 3{,}63 \cdot 10^{-9} \Rightarrow pK_b = 8{,}44$$

El pK_b es de 8,44

Razone cuál de las siguientes bases sería la más adecuada para preparar una disolución tampón de pH = 9,0:
a) NH_3 (amoniaco, $K_b = 1{,}75\cdot10^{-5}$)
b) $C_6H_5NH_2$ (anilina, $K_b = 3{,}99\cdot10^{-10}$)
c) C_6H_5N (piridina, $K_b = 1{,}69\cdot10^{-9}$)

Se puede escribir el equilibrio de disociación básica de cada una de ellas:

a) $NH_3 + H_2O \leftrightarrows NH_4^+ + OH^-$; $K_h = \dfrac{[NH_4^+][OH^-][H^+]}{[NH_3][H^+]} = \dfrac{K_w}{K_a} = K_b$

$$[OH^-] = K_b\frac{[NH_3]}{[NH_4^+]} \Rightarrow pOH = pK_b + \log\frac{[NH_4^+]}{[NH_3]} = 4{,}76 + \log\frac{[NH_4^+]}{[NH_3]}$$

b) $C_6H_5NH_2 + H_2O \leftrightarrows C_6H_5NH_3^+ + OH^-$; $K_h = \dfrac{[C_6H_5NH_3^+][OH^-][H^+]}{[C_6H_5NH_2][H^+]} = \dfrac{K_w}{K_a} = K_b$

$$pOH = pK_b + \log\frac{[C_6H_5NH_3^+]}{[C_6H_5NH_2]} = 9{,}40 + \log\frac{[C_6H_5NH_3^+]}{[C_6H_5NH_2]}$$

c) $C_6H_5N + H_2O \leftrightarrows C_6H_5NH^+ + OH^-$; $K_h = \dfrac{[C_6H_5NH^+][OH^-][H^+]}{[C_6H_5N][H^+]} = \dfrac{K_w}{K_a} = K_b$

$$pOH = pK_b + \log\frac{[C_6H_5NH^+]}{[C_6H_5N]} = 8{,}77 + \log\frac{[C_6H_5NH^+]}{[C_6H_5N]}$$

Si pH ha de ser 9, pOH será igual a 5, luego la disolución que proporcionaría un pH más próximo es la de amoniaco (a).

El ácido barbitúrico sufre un equilibrio de disociación ácida.
Calcule el pH y el grado de disociación, α, de las disoluciones a) $1{,}0\cdot10^{-2}$ M; b) $1{,}0\cdot10^{-5}$ M. DATO: $K_a = 9{,}8\cdot10^{-5}$
Resuelva este ejercicio aritmética y gráficamente.

a) Para esta concentración, podríamos sospechar que la concentración de H^+ que se obtendrá será suficientemente grande con respecto a K_a, pudiendo despreciar -en principio- ese sumando:

$$[H^+] = \frac{C_a \cdot K_a}{\cancel{K_a} + [H^+]};\ [H^+]^2 = C_a K_a \Rightarrow [H^+] = \sqrt{C_a K_a} = 9{,}90\cdot10^{-4}\ \text{M} \Rightarrow \text{pH} = 3{,}00$$

Vistos los resultados, comprobamos que la concentración de H^+ no es 2 órdenes de magnitud superior a la K_a, por lo que recalculamos el valor del pH sin despreciar el sumando K_a:

$$[H^+] = \frac{C_a \cdot K_a}{K_a + [H^+]};\ [H^+]^2 + K_a[H^+] - C_a K_a = 0$$

$$[H^+] = \frac{-K_a \pm \sqrt{K_a^2 + 4C_aK_a}}{2} = 9{,}42\cdot10^{-4}\ \text{M} \Rightarrow \text{pH} = 3{,}03$$

Por otro lado, el calculo del grado de disociación es inmediato:

$$\alpha = \frac{K_a}{K_a + [H^+]} = \frac{9{,}8\cdot10^{-5}}{9{,}8\cdot10^{-5} + 9{,}42\cdot10^{-4}} = 0{,}0942 \Rightarrow 9{,}42\%$$

El grado de disociación es 9,42 %

b) No caben simplicaciones.

$$[H^+] = \frac{-K_a \pm \sqrt{K_a^2 + 4C_aK_a}}{2} = 9{,}15\cdot10^{-6}\ \text{M} \Rightarrow \text{pH} = 5{,}04$$

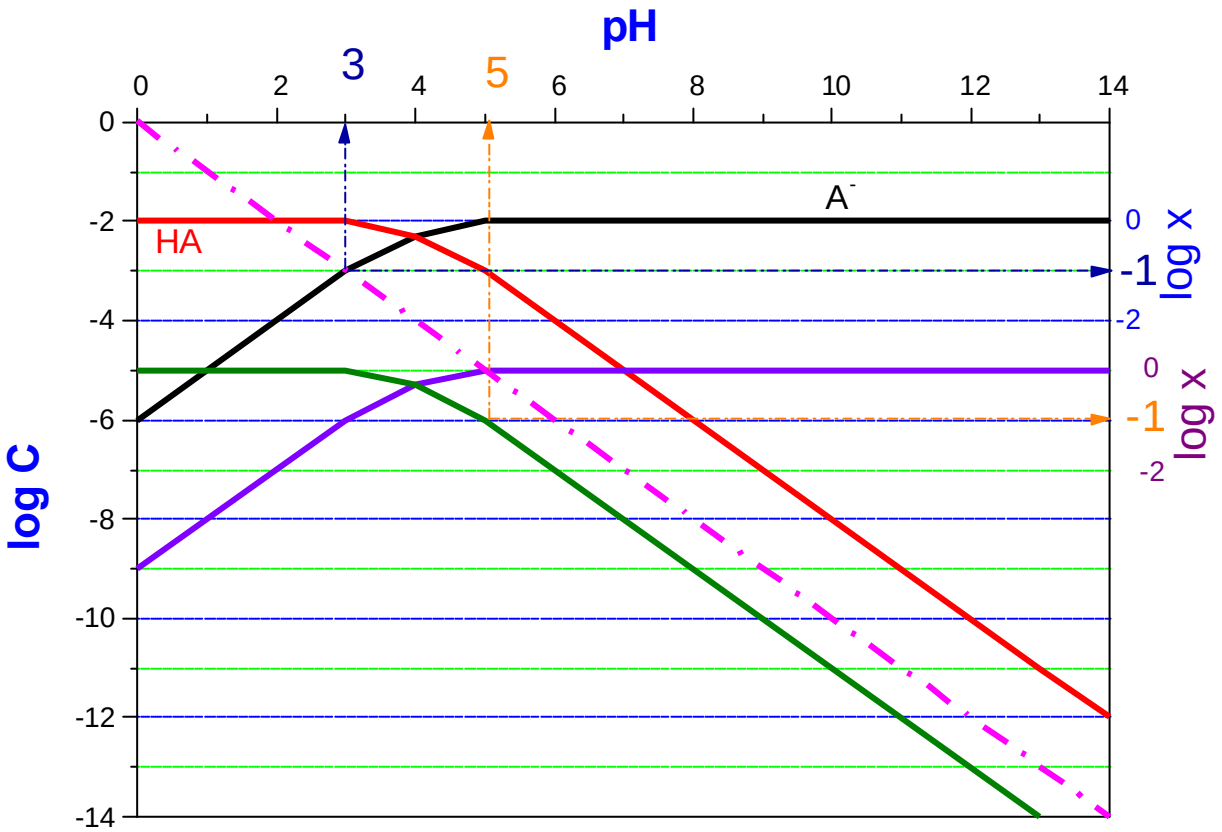
$$\alpha = \frac{K_a}{K_a + [H^+]} = \frac{9{,}8\cdot10^{-5}}{9{,}8\cdot10^{-5} + 9{,}15\cdot10^{-6}} = 0{,}9146 \Rightarrow 91{,}46\%$$

El grado de disociación es 91,46 %

NOTA: el resultado concuerda con lo esperado: a mayordilución corresponde un mayor grado de disociación.

RESOLUCIÓN GRÁFICA:

pH<<4	pH = 4	pH>>4
log[HA] = -2	log[HA] = -2,30	log[HA] = 2 - pH
log[A^-] = -6+pH	log[A^-] = -2,30	log[A^-] = -2
log[HA] = -5	log[HA] = -5,30	log[HA] = -1 - pH
log[A^-] = -9+pH	log[A^-] = -5,30	log[A^-] = -5



a) **pH @ 3**; log x_A= log $\alpha \cong$ -1; $\alpha = 10^{-1}$= 0,1; a **= 10%**
b) **pH @ 5**; log $x_{HA} \cong$ -1; x_{HA}=0,1; x_A= 0,9= α; a **= 90%**

Calcule el pH de disoluciones $2{,}0\cdot10^{-4}$ y $4{,}010^{-7}$ M de $HClO_4$

El $HClO_4$ es un ácido fuerte, totalmente disociado en disolución acuosa:

$HClO_4 \rightarrow H^+ + ClO_4^-$

a)
En el primer caso, podemos despreciar la contribución del agua:

$pH = -\log C_a = -\log (2\cdot10^{-4}) = 3{,}70$

El pH es de 3,70.

b)
En el segundo, es más prudente resolver la ecuación general:

$$[H^+] = C_a + \frac{K_w}{[H^+]}$$

$[H^+]^2 - C_a \cdot [H^+] - K_w = 0$

$$[H^+] = \frac{4{,}0\cdot10^{-7} \pm \sqrt{(4{,}0\cdot10^{-7})^2 + 4\cdot1{,}0\cdot10^{-14}}}{2} = 4{,}3\cdot10^{-7}\ M$$

$pH = -\log (4{,}3\cdot10^{-7}) = 6{,}37$

Si lo hubiésemos resuelto despreciando la contribución del disolvente:

$pH = -\log (4\cdot10^{-7}) = 6{,}40$

El pH es de 6,40.

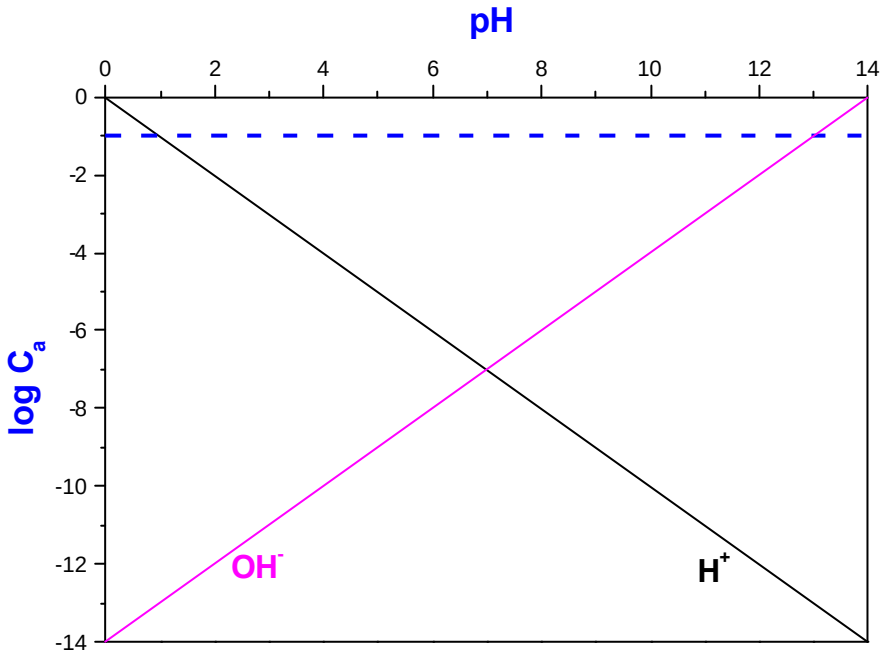
Una disolución 0,1 M de ácido fórmico, HCOOH, se disocia un 4,6%. Calcule su constante de ionización. Resuélvalo, también, gráficamente.

$$HCOOH \leftrightarrows H^+ + HCOO^-$$
$$C_a(1-\alpha) \qquad C_a\alpha \qquad C_a\alpha$$

$$K_a = \frac{[H^+][HCOO^-]}{[HCOOH]} = \frac{C_a^2\alpha^2}{C_a(1-\alpha)} = C_a\alpha^2 = 2{,}12\cdot 10^{-4}$$

La constante de ionización es de $2{,}12.10^{-4}$

RESOLUCION GRÁFICA:

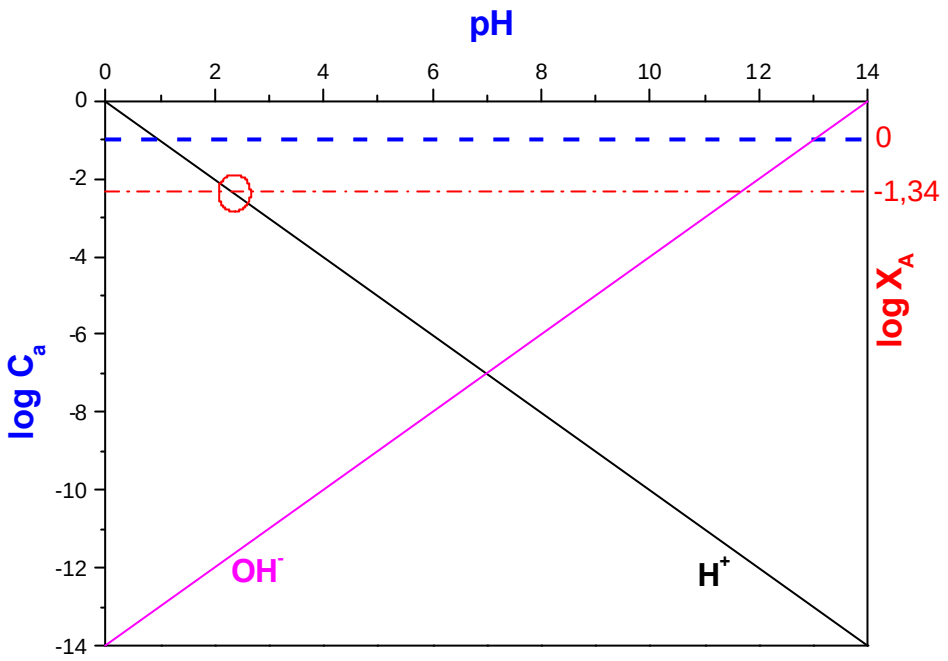


Trazaremos el diagrama logarítmico, en el que la línea del ácido corresponderá a log C_a= -1.

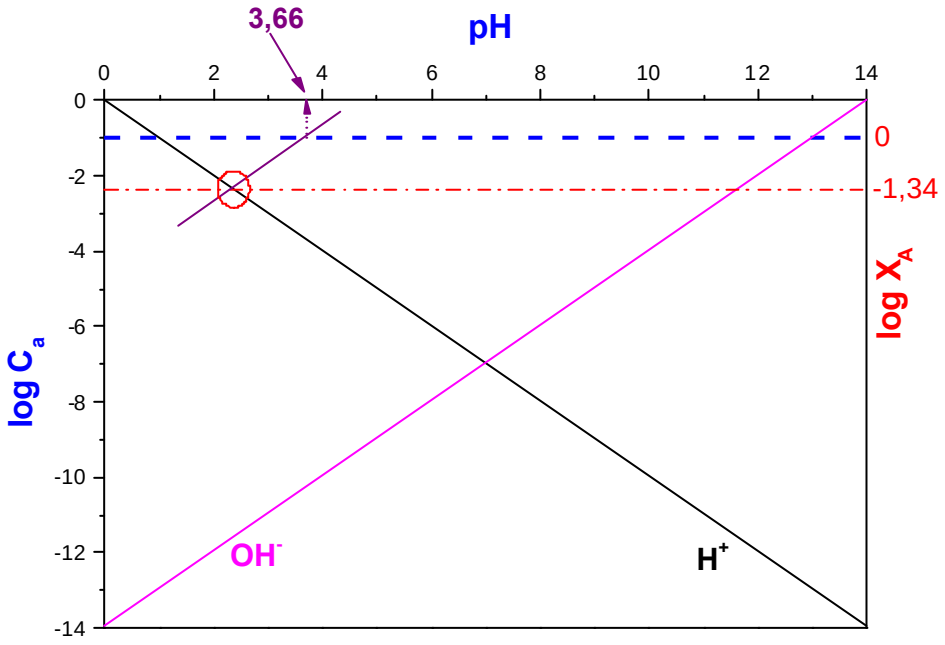
Sabiendo que $\alpha = X_{A^-} = 0{,}046 \rightarrow \log X_{A^-} = -1{,}34$.

Eso implica que el punto de corte de la recta de protones con la de A^- tiene que coincidir con ese valor.

Buscamos ese punto de corte sobre la gráfica:



Finalmente, por ese punto de corte, trazaremos la recta de pendiente +1. Donde corte a la recta de log Ca, coincidirá con el valor del pK_a.



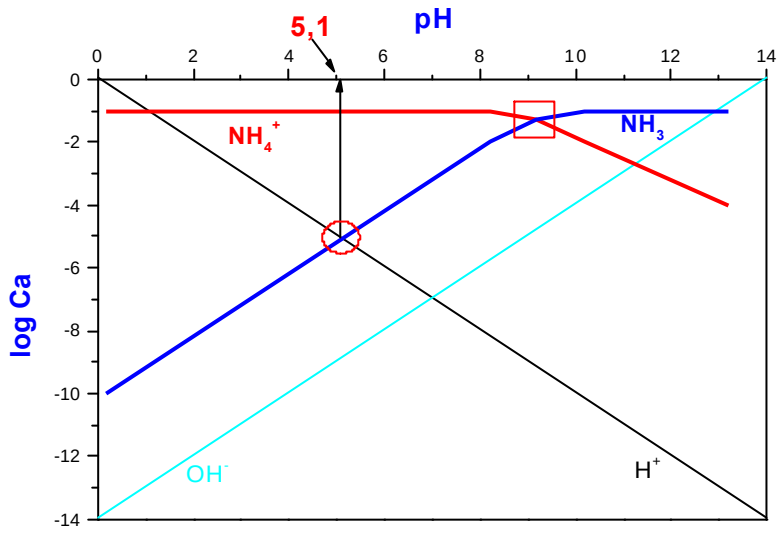
De la gráfica deducimos que el $pK_a \cong 3{,}66 \rightarrow K_a \cong 2{,}2 \cdot 10^{-4}$

Luego la constante es de K_a=2,2.10^{-4}

Trace el diagrama logarítmico del sistema NH_4^+/ NH_3 para una concentración 0,1 M, sabiendo que el pK_a es 9,2.

a) Calcule el pH de esa disolución.
b) Deduzca gráficamente, y compruebe numéricamente, el pH de la disolución cuando $[NH_4^+] = [NH_3]$.
c) Calcule la concentración total de ácido fuerte que debe añadirse a una disolución 0,1 M de NH_3 para que el pH tenga un valor de 7,2.

El diagrama logarítmico que se obtiene es el siguiente:



a) Del diagrama se concluye fácilmente que el pH es 5,1. Lo podemos contrastar con el valor que obtendríamos numéricamente:

$$NH_4^+ \leftrightarrows NH_3 + H^+; \quad [H^+] = \frac{C_a K_a}{\cancel{K_a} + [H^+]} \Rightarrow [H^+] = \sqrt{C_a K_a} \Rightarrow pH = 5{,}1$$

El pH es de 5,1.

b) Las concentraciones serán idénticas cuando se crucen sus respectivas líneas, que ya sabemos que es justo en el punto del sistema. Por tanto el pH será igual al pK_a: 9,2.

Numéricamente: $pH = pK_a + \log \frac{[NH_3]}{[NH_4^+]} = pK_a + \log 1 = pK_a = 9{,}2$

El pH de la disolución en esas condiciones es 9,2

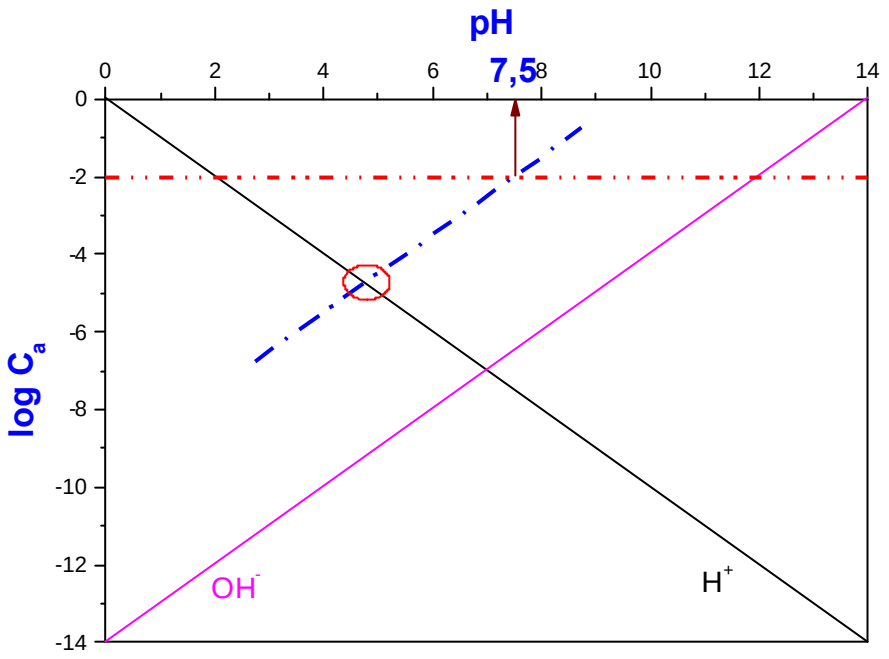
c) A pH=7,2, queda $[NH_3] = 10^{-3}$ M. Por tanto, se habrá formado:

$[NH_4^+] = 10^{-1} - 10^{-3} = 0{,}099$ M.
Como $[H^+] = 10^{-7,2}$ M, la concentración total de protones añadida habrá tenido que ser:
$[H^+]_{añadido} = (0{,}099 + 10^{-7,2}) \cong 0{,}099$ M.

La cantidad de ácido añadido es 0,099 M

Deduzca gráficamente la constante de disociación del ácido hipocloroso, sabiendo que una disolución $1{,}0\cdot10^{-2}$ M tiene un pH = 4,75

Si el pH = 4,75, quiere decir que la recta de ClO^- cruzará a la de H^+ para un valor de $[H^+] = 10^{-4,75}$. En ese punto podemos trazar una recta de pendiente +1, y al prolongarla obtendremos un punto de corte con log C_a = -1, que se corresponderá con el pKa del ácido débil. **El valor obtenido es de 7,5.**



¿De qué concentraciones son las disoluciones de ácido acético que tienen un pH de:

a) 3,0 ; b) 5,0 ; c) 6,5 . Resuélvalo numérica y gráficamente.

$$HAc \leftrightarrows Ac^- + H^+ \quad ; \quad K_a = \frac{[Ac^-]\cdot[H^+]}{[HAc]} = 1{,}8\cdot10^{-5}$$

$$H_2O \leftrightarrows H^+ + OH^- \quad ; \quad K_w = [H^+]\cdot[OH^-] = 1{,}0\cdot10^{-14}$$

Balance de masas: $Ca = [Ac^-] + [HAc]$
Balance de cargas: $[H^+] = [Ac^-] + [OH^-]$

Despejando [HAc] de la expresión de la constante de acidez y sustituyendo su valor en el balance de masa, junto con [Ac-] = [H+] - Kw/[H+]:

$$[HAc] = \frac{[Ac^-]\cdot[H^+]}{K_a}$$

$$C_a = [Ac^-] + \frac{[Ac^-]\cdot[H^+]}{K_a} = [Ac^-]\cdot\left(1+\frac{[H^+]}{K_a}\right) = \left([H^+] - \frac{K_w}{[H^+]}\right)\cdot\left(1+\frac{[H^+]}{K_a}\right)$$

a)

$pH = 3 \Rightarrow \quad [H^+] = 10^{-3}$ M

$$C_a = \left(10^{-3} - \frac{10^{-14}}{10^{-3}}\right)\cdot\left(1+\frac{10^{-3}}{1{,}8\cdot10^{-5}}\right) = 5{,}66\cdot10^{-2}\,M$$

La concentración del ácido acético es de Ca = 5,66.10^{-2} M

b)

$pH = 5 \Rightarrow \quad [H^+] = 10^{-5}$ M

$$C_a = \left(10^{-5} - \frac{10^{-14}}{10^{-5}}\right)\cdot\left(1+\frac{10^{-5}}{1{,}8\cdot10^{-5}}\right) = 1{,}56\cdot10^{-5}\,M$$

La concentración de ácido acético es de Ca = 1.56.10^{-5}

c)

$pH = 6{,}5 \Rightarrow \quad [H^+] = 10^{-6{,}5}$ M

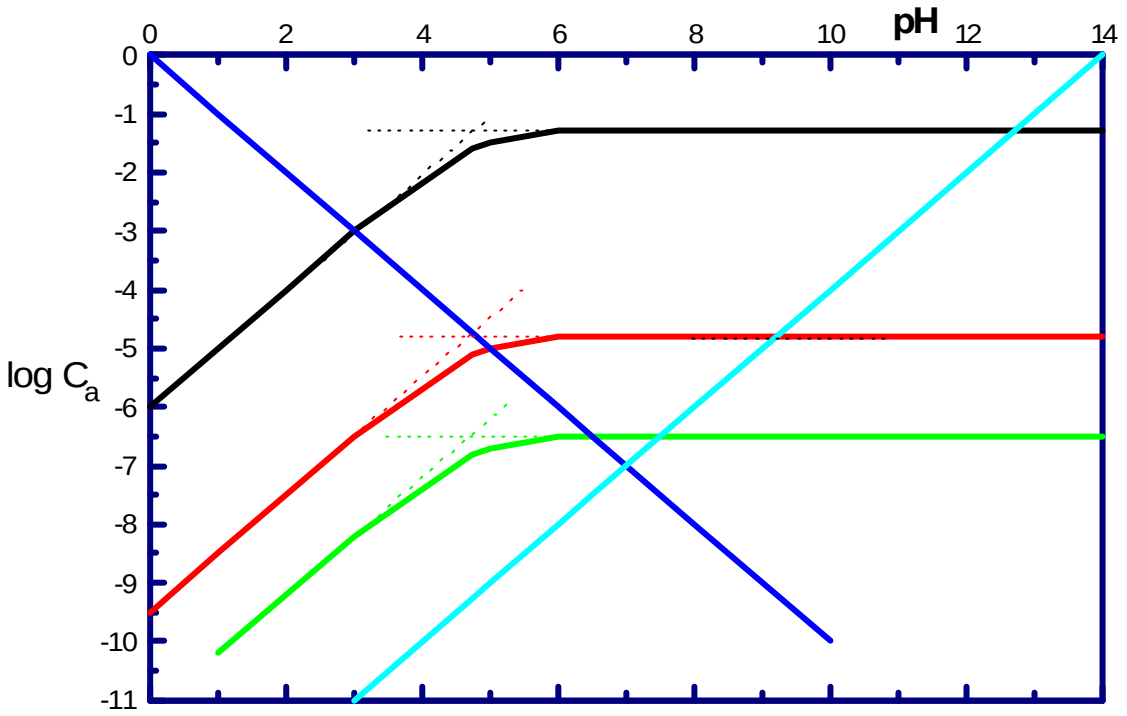
$$C_a = \left(10^{-6{,}5} - \frac{10^{-14}}{10^{-6{,}5}}\right)\left(1+\frac{10^{-6{,}5}}{1{,}8\cdot10^{-5}}\right) = 2{,}90\cdot10^{-7}\,M$$

La concentración de ácido acético es de Ca = 2,90.10^{-7} M

RESOLUCIÓN GRÁFICA

Representando el sistema para las tres concentraciones, observamos que:

a) pH = 3; log C_a = -1,3; **C_a = 5,01·10^{-2} M**
b) pH = 5; log C_a = -4,8; **C_a = 1,58·10^{-5} M**
c) pH = 6,5; log C_a = -6,5; **C_a = 3,16·10^{-7} M**



Si el pK_b del amoníaco es 4,74, calcule , numérica y gráficamente, el pH y el porcentaje de amoníaco ionizado en una disolución: a) 0,1 M y b) $1{,}0\cdot10^{-5}$ M.

$$[OH^-] = \frac{C_a \cdot K_b}{K_b + [OH^-]} + \frac{K_w}{[OH^-]}$$ Ecuación general para una base débil

$$\alpha = \frac{[NH_4^+]}{C_a} = \frac{\dfrac{C_a . K_b}{K_b + [OH^-]}}{C_a} = \frac{K_b}{K_b + [OH^-]}$$

a) Despreciando la contribución del agua:

$$[OH^-] = \frac{-1{,}82\cdot10^{-5} \pm \sqrt{(1{,}82\cdot10^{-5})^2 + 4\cdot1{,}82\cdot10^{-6}}}{2} = \frac{-1{,}82\cdot10^{-5} \pm 2{,}70\cdot10^{-3}}{2} = 1{,}35\cdot10^{-3}\,M$$

pOH = 2,87 pH = 14 - pOH = 11,13

$$\alpha = \frac{1{,}82\cdot10^{-5}}{1{,}82\cdot10^{-5} + 1{,}35\cdot10^{-3}} = 0{,}0133 = 1{,}33\,\%$$

El pH es de 11,13 y el grado de disociación es a =1,33%

b) Despreciando la contribución del agua:

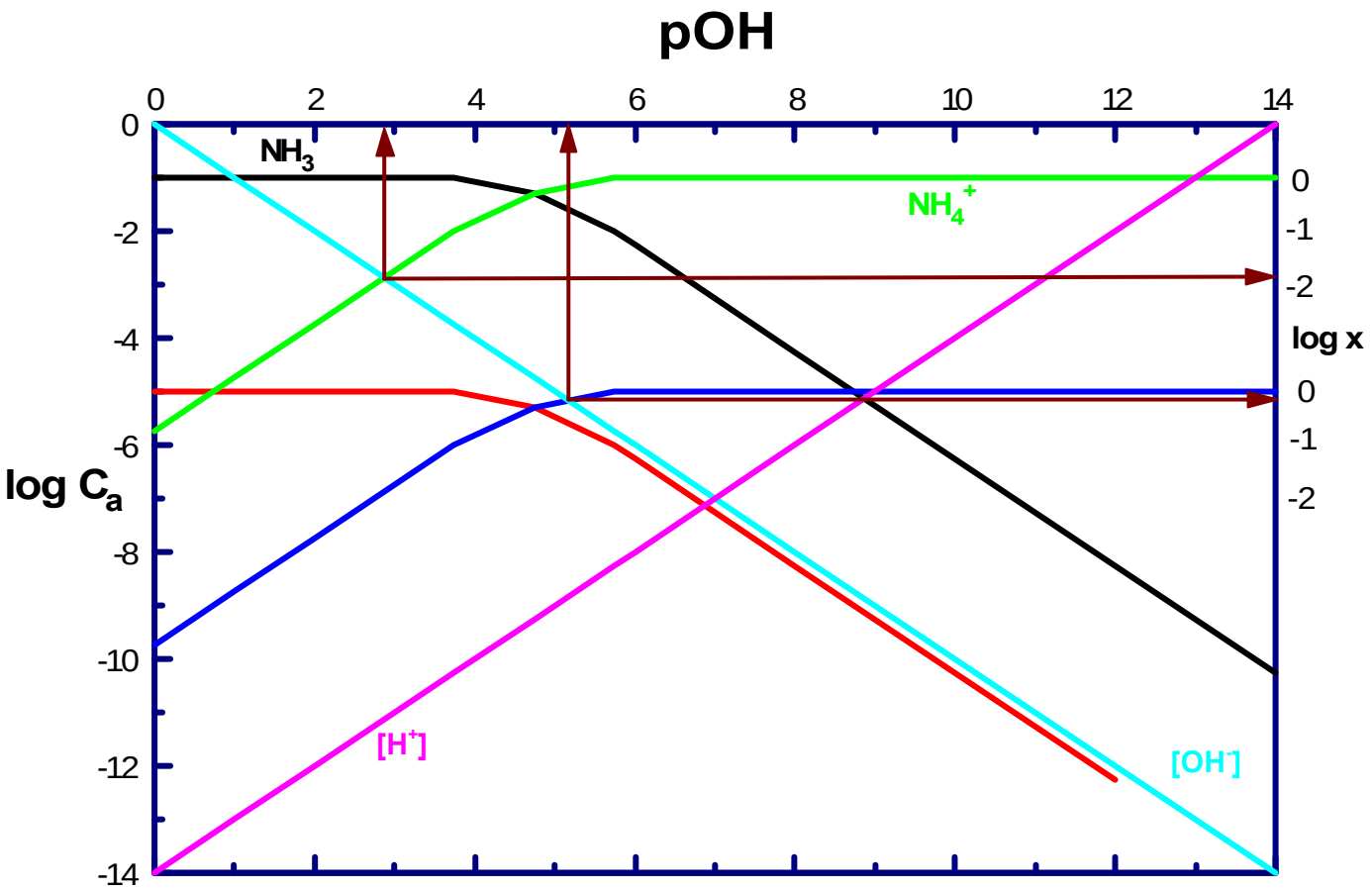
$$[OH^-] = \frac{-1{,}82\cdot10^{-5} \pm \sqrt{(1{,}82\cdot10^{-5})^2 + 4\cdot1{,}82\cdot10^{-10}}}{2} = \frac{-1{,}82\cdot10^{-5} \pm 3{,}25\cdot10^{-5}}{2} = 7{,}17\cdot10^{-6}\,M$$

pOH = 5,14 pH = 14 - pOH = 8,86

$$\alpha = \frac{1{,}82\cdot10^{-5}}{1{,}82\cdot10^{-5} + 7.17\cdot10^{-6}} = 0{,}717$$

El pH = 8,86 y el grado de disociación es a = 71,7%

RESOLUCIÓN GRÁFICA:



Calcule, numérica y gráficamente, el pH y el grado de disociación de las disoluciones de ácido fórmico de concentraciones a)$1{,}0\cdot10^{-1}$ M y b)$1{,}0\cdot10^{-4}$ M

DATOS: $K_a = 1{,}76\cdot10^{-4}$ Ecuación general para los ácidos débiles $[H^+] = \frac{C_a\cdot K_a}{K_a + [H^+]} + \frac{K_w}{[H^+]}$

a) Para esta concentración y K_a, podemos -en principio- despreciar el segundo sumando:

$$[H^+] = \frac{-1{,}76\cdot10^{-4} \pm \sqrt{(1{,}76\cdot10^{-4})^2 + 4\cdot1{,}76\cdot10^{-5}}}{2} = \frac{-1{,}76\cdot10^{-4} \pm \sqrt{3{,}09\cdot10^{-8} + 7{,}04\cdot10^{-5}}}{2}$$

$$= \frac{-1{,}76\cdot10^{-4} \pm 8{,}39\cdot10^{-3}}{2} = 4{,}11\cdot10^{-3}\ \text{M}$$

pH = -log ($4{,}11\cdot10^{-3}$) = 2,39

El pH = 2,39

Vamos a comprobar que hemos hecho bien al despreciar el término $K_w/[H^+]$:

$10^{-14}/4{,}11\cdot10^{-3} = 2{,}43\cdot10^{-12}$, este valor es muy pequeño con respecto al primer sumando, por tanto está bien despreciado .

$$\alpha = \frac{[A^-]}{C_a} = \frac{\frac{C_a\cdot K_a}{K_a + [H^+]}}{C_a} = \frac{K_a}{K_a + [H^+]} = \frac{1{,}76\cdot10^{-4}}{1{,}76\cdot10^{-4} + 4{,}11\cdot10^{-3}} = 0{,}0411 = 4{,}11\%$$

El grado de disociación de las disoluciones es de a = 4,11%

b) Operando igual que en el caso anterior:

$$[H^+] = \frac{-1{,}76\cdot10^{-4} \pm \sqrt{(1{,}76\cdot10^{-4})^2 + 4\cdot1{,}76\cdot10^{-8}}}{2} = \frac{-1{,}76\cdot10^{-4} \pm \sqrt{3{,}09\cdot10^{-8} + 7{,}04\cdot10^{-8}}}{2}$$

$$= \frac{-1{,}76\cdot10^{-4} \pm 3{,}18\cdot10^{-4}}{2} = 7{,}12\cdot10^{-5}\ \text{M}$$

pH = -log ($7{,}12\cdot10^{-5}$) = 4,15

$$\alpha = \frac{1{,}76\cdot10^{-4}}{1{,}76\cdot10^{-4} + 7{,}12\cdot10^{-5}} = 0{,}712 = 71{,}2\ \%$$

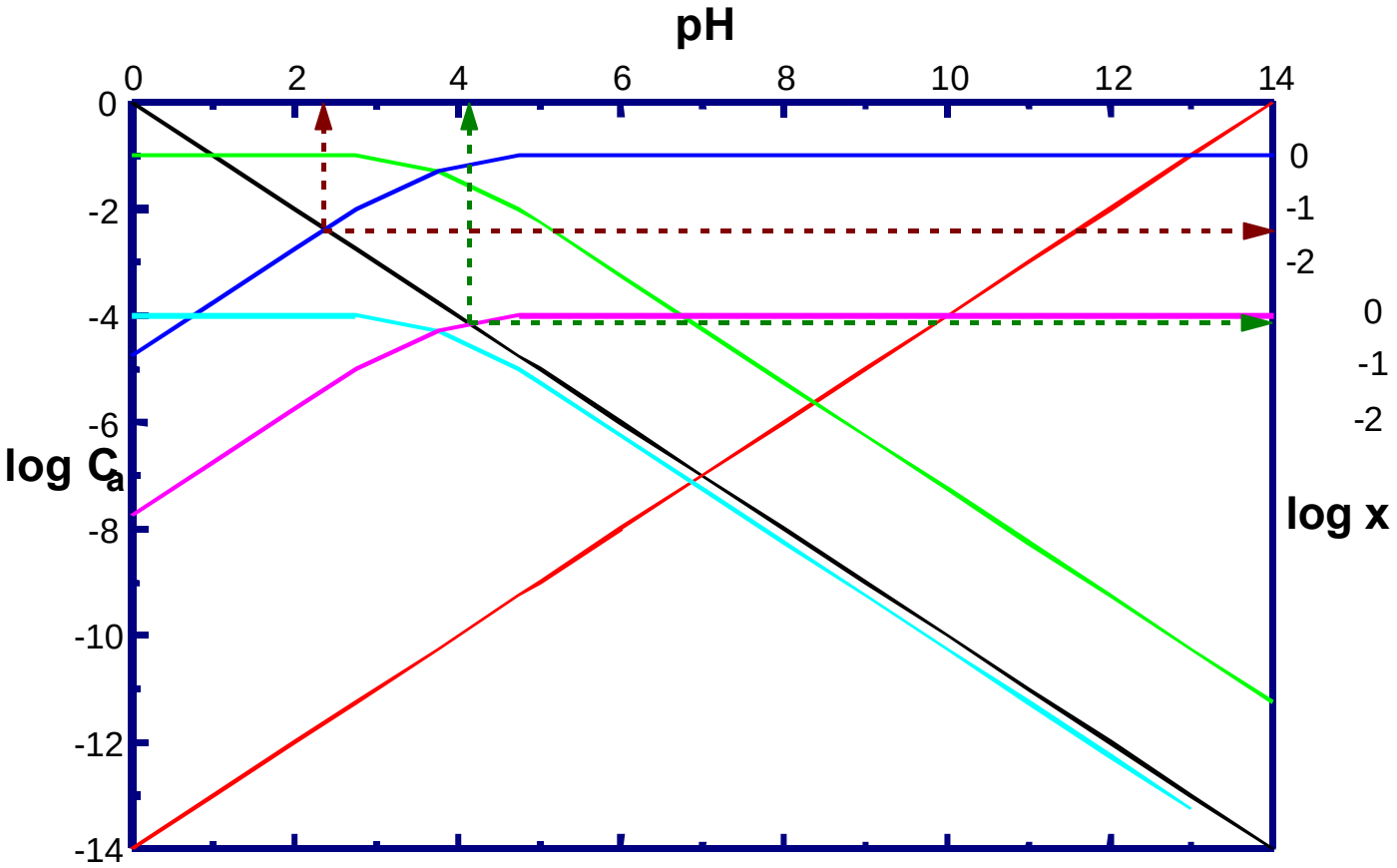
El pH = 4,15 y el grado de disociación es a = 71,2%

Vemos que en este caso, como consecuencia de una concentración analítica que está por debajo del valor de la constante de disociación ácida ($10^{-4}<10^{-3,75}$), el ácido está bastante disociado con un valor de α superior al 70%.

RESOLUCIÓN GRÁFICA

Representando el sistema para las dos concentraciones, observamos que:

a)pH = 2,35; log α = -1,4; $\alpha = 10^{-1,4} = 0,0398 \cong 0,04$; a **= 4,0%**
b)pH = 4,15; log α = -0,15; $\alpha = 10^{-0,15} = 0,7079 \cong 0,708$; a **= 70,8%**



Si el pK_a de la hidroxilamina es 6,0, halle -gráficamente- el pH de una disolución 0,5 M de la misma, así como el porcentaje de hidroxilamina que se ha ionizado.

La hidroxilamina es una base débil que se protona en disolución acuosa:

$$NH_2OH + H_2O \leftrightarrows NH_3^+OH + OH^- \qquad K_b = K_w/K_a = 10^{-8}$$

$$[OH^-] = \frac{C_a \cdot K_b}{K_b + [OH^-]} + \frac{K_w}{[OH^-]}$$

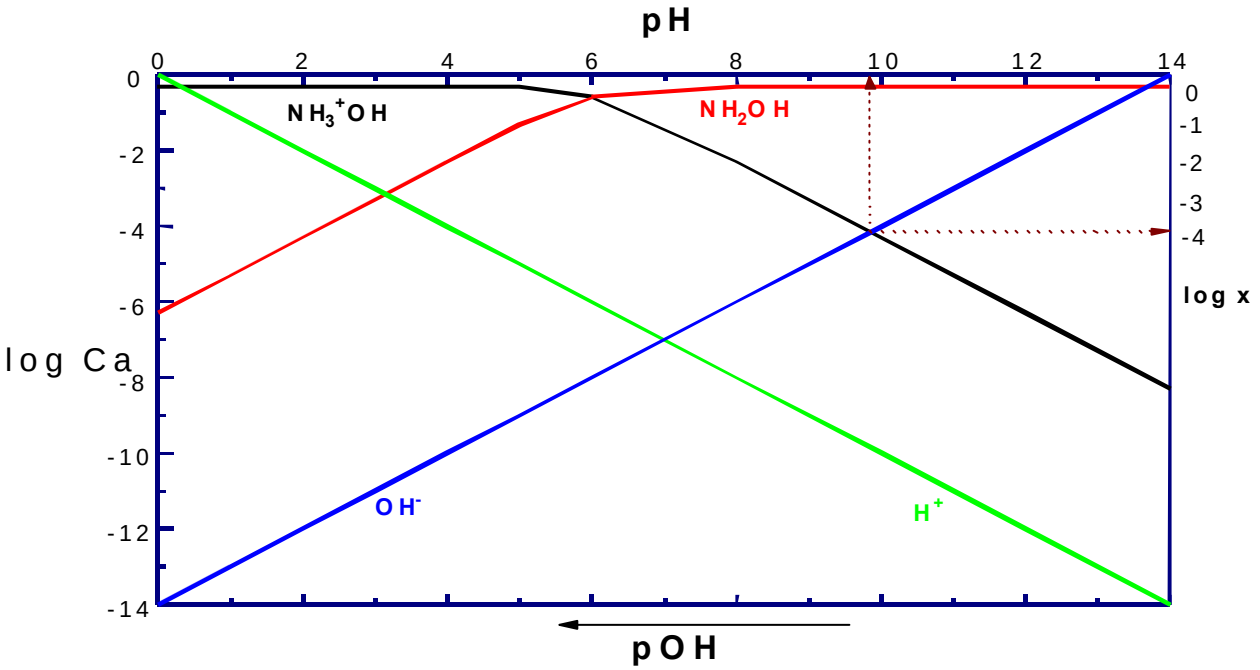
Despreciando el sumando del agua y resolviendo:

$$[OH^-] = \frac{-1 \cdot 10^{-8} \pm \sqrt{(1 \cdot 10^{-8})^2 + 4 \cdot 0{,}5 \cdot 1 \cdot 10^{-8}}}{2} = 7{,}07 \cdot 10^{-5} M$$

pOH = 4,15; pH = 14 - pOH = 9,85

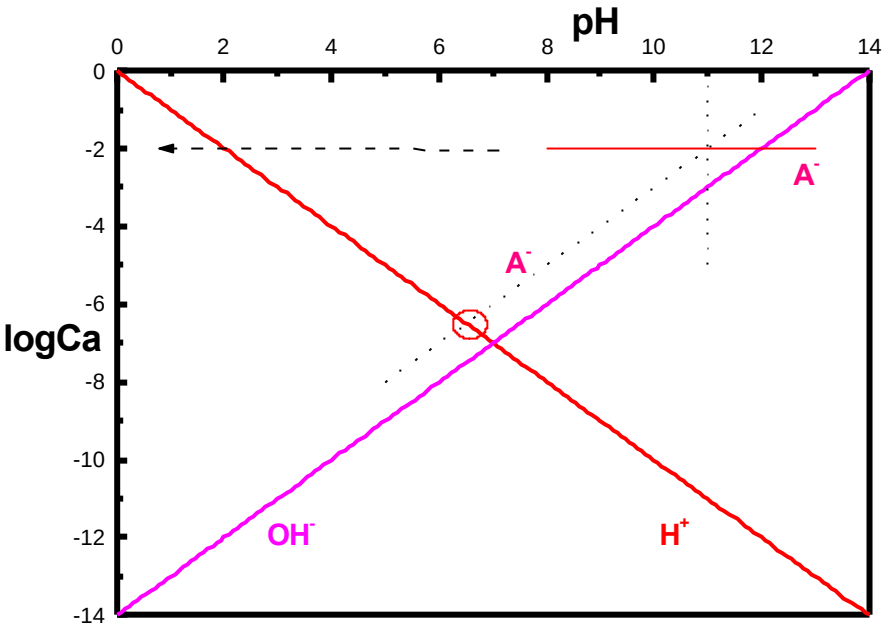
$$\alpha = \frac{\frac{C_a \cdot K_b}{K_b + [OH^-]}}{C_a} = \frac{K_b}{K_b + [OH^-]} = \frac{1 \cdot 10^{-8}}{1 \cdot 10^{-8} + 7{,}07 \cdot 10^{-5}} \cdot 100 = 0{,}014\ \%$$

El pH es de 9,85 y el coeficiente de actividad es de 0,014 %



Calcule gráficamente la concentración de una disolución de ácido HA que proporciona un pH = 6,5, si es conocido que su pK_a = 11.

Trazamos el diagrama logarítmico y en el punto de corte de la recta de los protones con pH = 6,5 trazamos una recta de pendiente +1 hasta que corte a la recta pH = pK_a = 11.
En ese punto trazamos la horizontal y leemos en las abscisas el valor de la concentración:
log HA = 2,00 ⇒ **[HA] = $1{,}0 \cdot 10^{-2}$ M**



Calcular aritmética y gráficamente las concentraciones de todas las especies, así como el pH y el grado de disociación, de las disoluciones siguientes:

a) ácido hipocloroso 0,1 M ($pK_a = 7,5$)
b) ácido benzoico 0,01 M ($pK_a = 4,2$)
c) NH_3 0,01 M ($NH_4^+ \leftrightarrows NH_3 + H^+$ $pK_a = 9,2$)
d) $NaNO_2$ 0,01 M ($HNO_2 \leftrightarrows NO_2^- + H^+$ $pK_a = 3,3$)

a) $K_a = 10^{-7,5} \cong 3,16 \cdot 10^{-8}$

$$[H^+] = \frac{C_a \cdot K_a}{K_a + [H^+]} + \frac{K_w}{[H^+]}$$ Despreciando la contribución del disolvente:

$$[H^+] = \frac{3,16 \cdot 10^{-8} \pm \sqrt{(3,16 \cdot 10^{-8})^2 + 4 \cdot (3,16 \cdot 10^{-8}) \cdot 1,0 \cdot 10^{-1}}}{2} = 5,62 \cdot 10^{-5}\ M$$

pH = 4,25

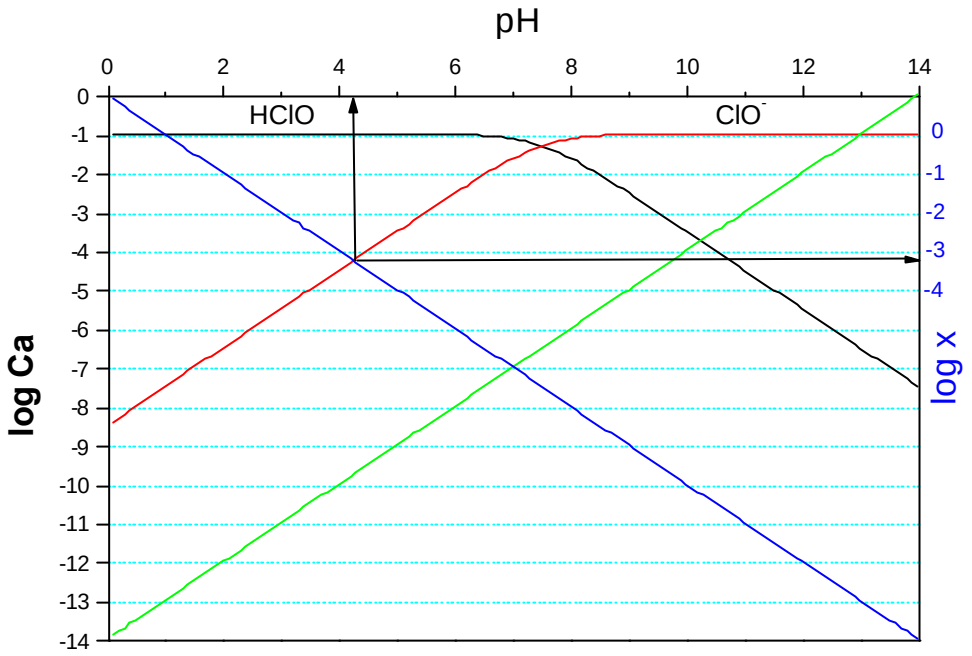
$$\alpha = \frac{[A^-]}{C_a} = \frac{\frac{C_a \cdot K_a}{K_a + [H^+]}}{C_a} = \frac{K_a}{K_a + [H^+]} = \frac{3,16 \cdot 10^{-8}}{3,16 \cdot 10^{-8} + 5,62 \cdot 10^{-5}} = 5,62 \cdot 10^{-4} = 5,62 \cdot 10^{-2}\%$$

El grado de disociación es $5,62 \cdot 10^{-2}$ %

$$[A^-] = [ClO^-] = \frac{C_a \cdot K_a}{K_a + [H^+]} = \frac{10^{-1} \cdot 3,16 \cdot 10^{-8}}{3,16 \cdot 10^{-8} + 5,62 \cdot 10^{-5}} = 5,62 \cdot 10^{-5}\ M$$

$$[HA] = [HClO] = \frac{C_a \cdot K_a}{K_a + [H^+]} = \frac{10^{-1} \cdot 5,62 \cdot 10^{-5}}{3,16 \cdot 10^{-8} + 5,62 \cdot 10^{-5}} = 9,99 \cdot 10^{-2} \cong 1 \cdot 10^{-1}\ M$$

Gráficamente, podemos llegar a los mismos resultados:



pH = 4,25; log α = -3,25 $\Rightarrow$ $\alpha = 10^{-3,25} = 5,62 \cdot 10^{-4}$; a **$= 5,62 \cdot 10^{-2}$%**
$[ClO^-] = 10^{-4,25}$ M; **[HClO]** $= 10^{-1} - 10^{-4,25} \cong$ **10^{-1} M**

b)

$K_a = 10^{-4,2} \cong 6,31 \cdot 10^{-5}$

$$[H^+] = \frac{C_a \cdot K_a}{K_a + [H^+]} + \frac{K_w}{[H^+]}$$ Despreciando la contribución del disolvente:

$$[H^+] = \frac{6,31 \cdot 10^{-5} \pm \sqrt{(6,31 \cdot 10^{-5})^2 + 4 \cdot (6,31 \cdot 10^{-5}) \cdot 1,0 \cdot 10^{-2}}}{2} = 8,27 \cdot 10^{-4}\ M$$

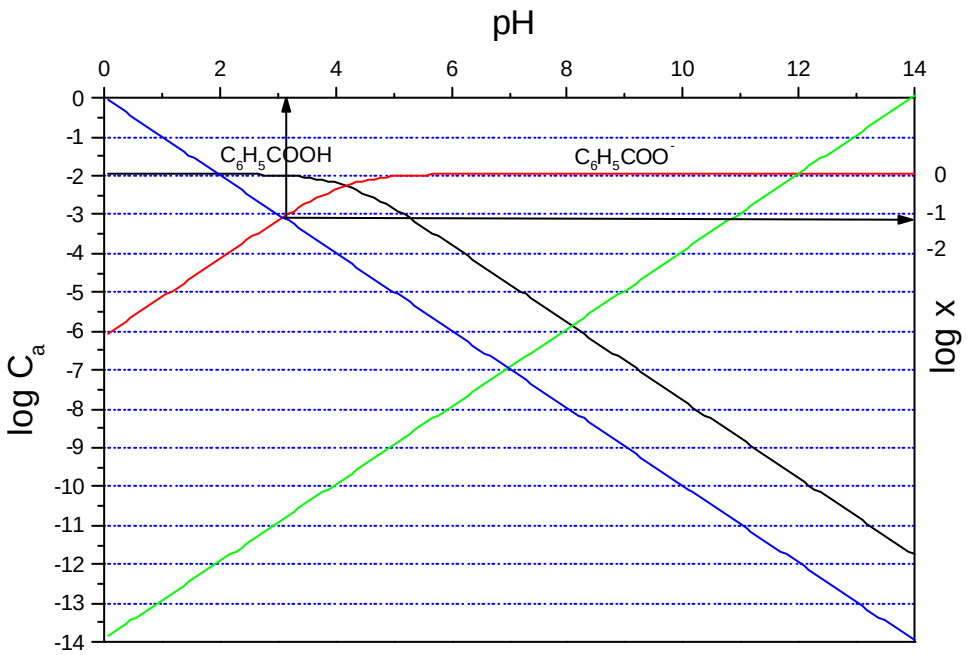
pH = 3,08

$$\alpha = \frac{[A^-]}{C_a} = \frac{\frac{C_a \cdot K_a}{K_a + [H^+]}}{C_a} = \frac{K_a}{K_a + [H^+]} = \frac{6,31 \cdot 10^{-5}}{6,31 \cdot 10^{-5} + 8,27 \cdot 10^{-4}} = 0,071 = 7,1\%$$

El grado de disociación es 7,1 %

$$[A^-] = [C_6H_5COO^-] = \frac{C_a \cdot K_a}{K_a + [H^+]} = \frac{10^{-2} \cdot 6,31 \cdot 10^{-5}}{6,31 \cdot 10^{-5} + 8,27 \cdot 10^{-4}} = 7,09 \cdot 10^{-4}\ M$$

$$[HA] = [C_6H_5COOH] = \frac{C_a \cdot [H^+]}{K_a + [H^+]} = \frac{10^{-2} \cdot 8,27 \cdot 10^{-4}}{6,31 \cdot 10^{-5} + 8,27 \cdot 10^{-4}} = 9,29 \cdot 10^{-3}\ M$$



pH = 3,15; log α = -1,15 ⇒ α = $10^{-1,15}$ = 0,071; a **= 7,1%**
[$C_6H_5COO^-$] = $10^{-3,15}$ = 7,08·10^{-4} M; **[C_6H_5COOH]** = 10^{-2} - $10^{-3,15}$ = **9,29·10^{-3} M**

c)

$NH_3 + H_2O \leftrightarrows NH_4^+ + OH^-$

$[OH^-] = \frac{C_b \cdot K_b}{K_b + [OH^-]} + \frac{K_w}{[OH^-]}$ Despreciando el segundo sumando y resolviendo la ecuación de segundo grado:

$$[OH^-] = \frac{10^{-4,8} \pm \sqrt{(10^{-4,8})^2 + 4\cdot(10^{-4,8})\cdot 1,0\cdot 10^{-2}}}{2} = 4,05\cdot 10^{-4}\ M$$

pOH = 3,39 $\Rightarrow$ **pH = 10,61**

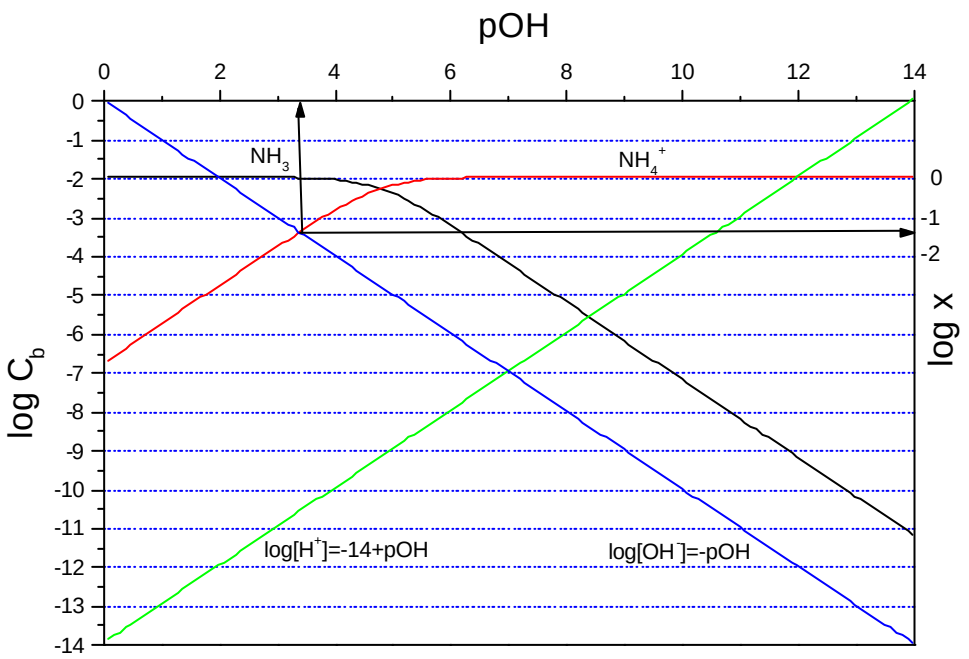
$$\alpha = \frac{[B^+]}{C_b} = \frac{\frac{C_b \cdot K_b}{K_b + [OH^-]}}{C_b} = \frac{K_b}{K_b + [OH^-]} = \frac{1,58\cdot 10^{-5}}{1,58\cdot 10^{-5} + 4,05\cdot 10^{-4}} = 0,038 = 3,8\%$$

El grado de disociación es 3,8 %

$$[B^+] = [NH_4^+] = \frac{C_b \cdot K_b}{K_b + [OH^-]} = \frac{10^{-2}\cdot 1,58\cdot 10^{-5}}{1,58\cdot 10^{-5} + 4,05\cdot 10^{-4}} = 3,75\cdot 10^{-4}\ M$$

$$[BOH] = [NH_3] = \frac{C_b \cdot [OH^-]}{K_b + [OH^-]} = \frac{10^{-2}\cdot 4,05\cdot 10^{-4}}{1,58\cdot 10^{-5} + 4,05\cdot 10^{-4}} = 9,62\cdot 10^{-3}\ M$$

Gráficamente:



pOH = 3,45; **pH = 10,55**; log α = -1,45 ⇒ α = $10^{-1,45}$ = 0,071; a **= 3,5%**

$[NH_4^+]$ = $10^{-3,45}$ = $3,55\cdot10^{-4}$ M; **$[NH_3]$** = $10^{-2} - 10^{-3,45}$ = **$9,65\cdot10^{-3}$ M**

d) $NaNO_2 \rightarrow Na^+ + NO_2^-$

$NO_2^- + H_2O \leftrightarrows HNO_2 + OH^-$

$$K_b = K_h = \frac{K_w}{K_a} = \frac{10^{-14}}{10^{-3,3}} = 10^{-10,7} = 2\cdot10^{-11}$$

Dada la elevada concentración de la sal podemos despreciar la contribución del agua y asumir que la K_h << $[OH^-]$:

$$[OH^-] = \frac{[sal]\cdot K_h}{[OH^-]}; \quad [OH^-] = \sqrt{[sal]\cdot K_h} = \sqrt{[sal]\cdot\frac{K_w}{K_a}}$$

$$[OH^-] = \sqrt{[sal]\cdot\frac{K_w}{K_a}} = \sqrt{1,0\cdot10^{-2}\cdot\frac{10^{-14}}{10^{-3,3}}} = 4,47\cdot10^{-7}\,M;$$

$$pOH = -\log(4,47\cdot10^{-7}) = 6,35 \Rightarrow pH = 7,65$$

$$\alpha_h = \frac{[HNO_2]}{C_{inicial}} = \frac{4,47\cdot10^{-7}}{1,0\cdot10^{-2}} = 4,47\cdot10^{-5} \Rightarrow \alpha = 0,0044\%$$

El pH es 7,65 y el grado de ionización es de 0,0044 %

Siempre podremos comprobar si la suposición $[HNO_2]$ = $[OH^-]$ se cumple.

$$[HNO_2] = \frac{K_h\cdot[NO_2^-]}{[OH^-]} = \frac{K_h\cdot\frac{[sal]\cdot[OH^-]}{K_h+[OH^-]}}{[OH^-]} = \frac{[sal]\cdot K_h}{K_h+[OH^-]} =$$

$$= \frac{1,0\cdot10^{-2}\cdot2\cdot10^{-11}}{2\cdot10^{-11}+4,47\cdot10^{-7}} = 4,47\cdot10^{-7}\,M = [OH^-]$$

Luego la aproximación era válida.

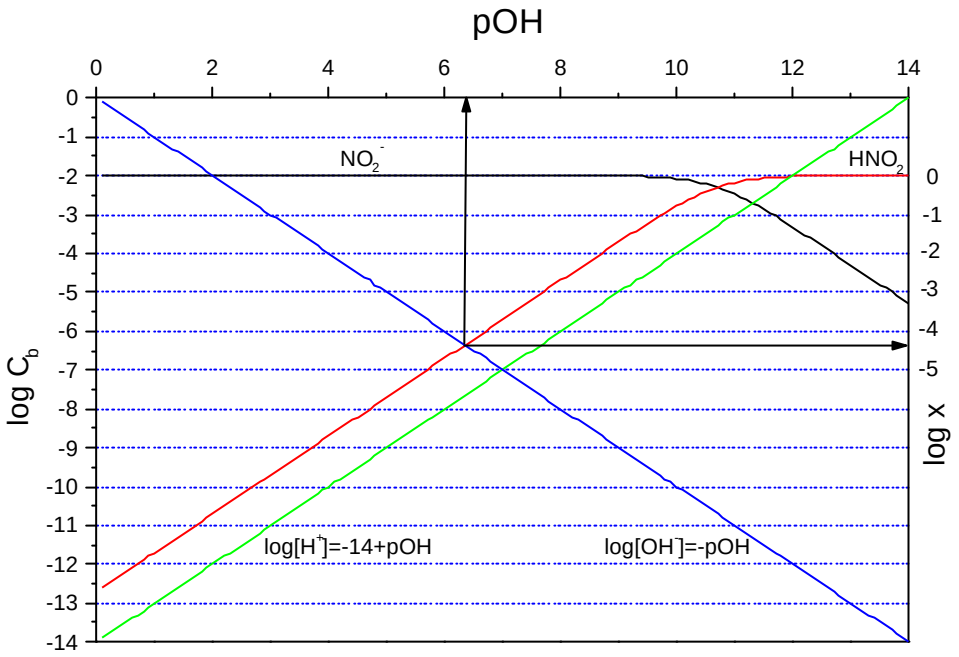
También podríamos haberlo calculado aplicando directamente la ecuación de Noyes:

$$[H^+] = \sqrt{\frac{\left(1+\frac{[sal]}{K_b'}\right)K_w}{1+\frac{[sal]}{K_a}}}$$

Como K_b' >>1, la expresión queda simplificada a:

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_w}{1+\frac{[sal]}{K_a}}} = \sqrt{\frac{K_w\cdot K_a}{K_a+[sal]}} = \sqrt{\frac{10^{-14}\cdot5,01\cdot10^{-4}}{5,01\cdot10^{-4}+10^{-2}}} = 2,18\cdot10^{-8}\,M$$

El **pH** es de **7,66**



pOH = 6,35; **pH = 7,65**; log α = -4,35 ⇒ α = $10^{-4,35}$ = 4,47·10^{-5}; a **= 4,47·10^{-3}%**
[HNO_2] = $10^{-6,35}$ **= 4,47·10^{-7} M**; **[NO_2^-]** = 10^{-2} - $10^{-6,35}$ = **10^{-2} M**

Hallar las concentraciones de todas las especies y el pH de las siguientes disoluciones, sabiendo que el volumen total de todas las disoluciones es 1 L.
a) 1 mol de NaAc + 0,5 mol de HCl ($HAc \leftrightarrows Ac^- + H^+$; $pK_a = 4,8$)
b) 2 mol de NH_3 + 1 mol de HCl ($NH_4^+ \leftrightarrows NH_3 + H^+$; $pK_a = 9,2$)

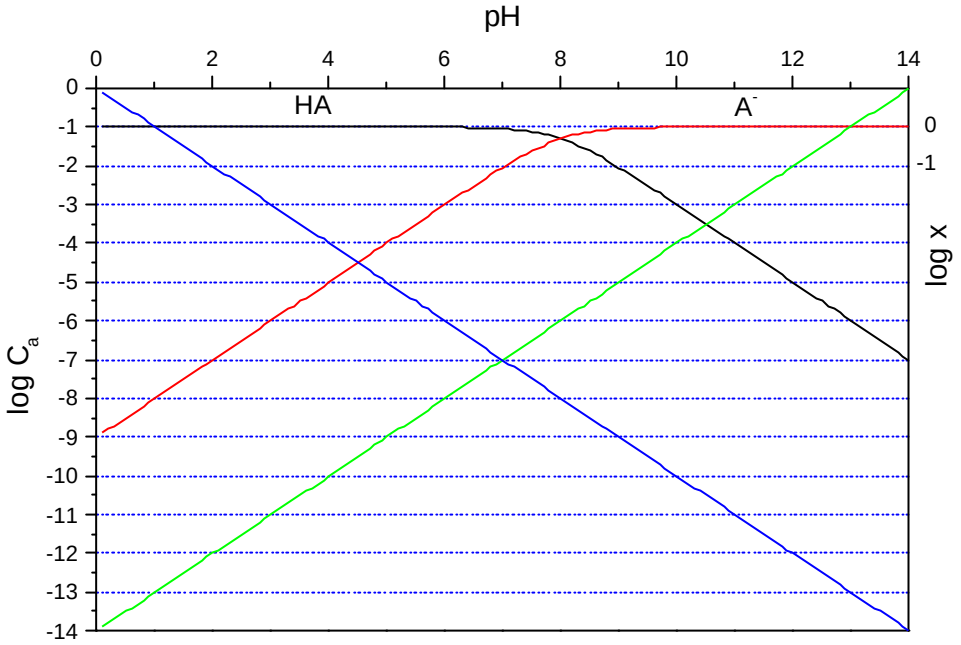
Tanto en a) como en b) se forman sendas disoluciones reguladoras con un pH igual a su pK.

En a) se habrán generado 0,5 mol de HAc y restarán 0,5 mol de Ac^-.

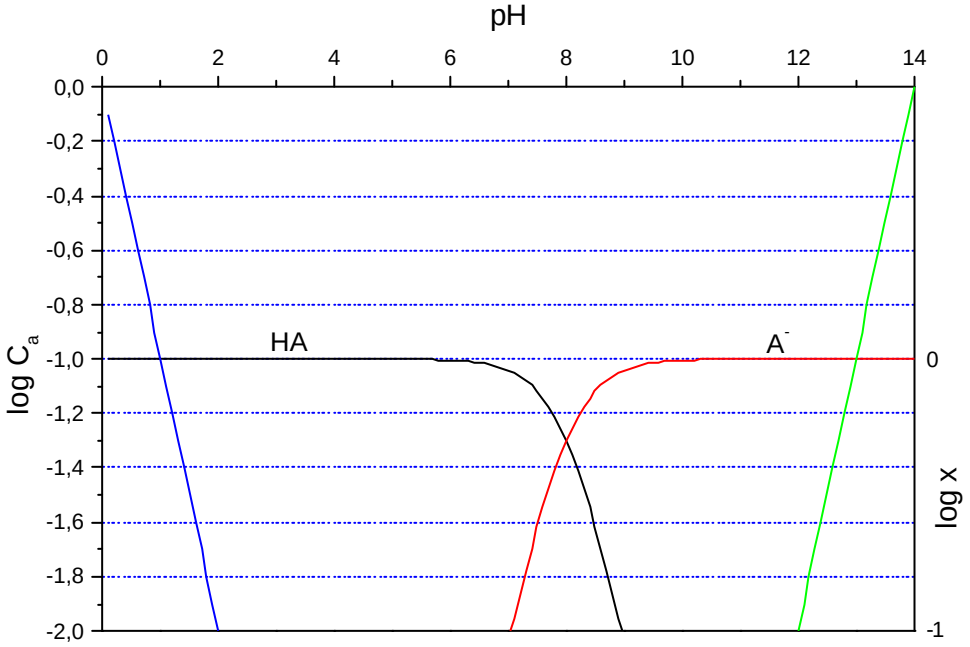
En b) se formaría 1 mol de NH_4^+ y quedaría 1 mol de base (NH_3).

Así pues, en ambos casos, el cociente de concentraciones es la unidad y por tanto se anula el logaritmo.

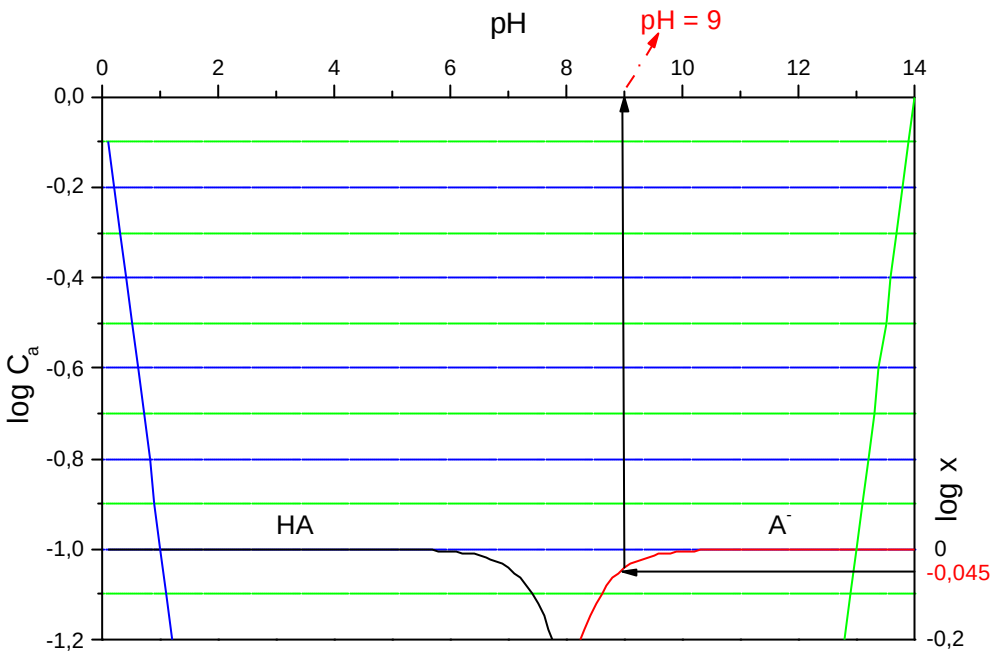
Suponga que tiene un ácido débil con un pK_a de 8,00. ¿A qué valor de pH estaría disociado en un 90% (α = 0,90) si la concentración formal del ácido es 0,10 M?



Ampliando la escala:



Una mayor ampliación nos permitirá medir para log x = log α = log 0,9 = - 0,045



Aritméticamente:

$$\alpha = \frac{K_a}{K_a + [H^+]} \qquad 0{,}90 = \frac{10^{-8}}{10^{-8} + [H^+]} \Rightarrow [H^+] = 1{,}1 \cdot 10^{-9}\,M \Rightarrow pH = 8{,}96$$

El pH es 8,96

Se añaden unas gotas de verde de bromocresol (pKa = 4,66) y de azul de bromotimol (pK_a = 6,75) a sendas alícuotas de una disolución incolora. Ambos indicadores son amarillos en su forma ácida y azul cuando están desprotonados. Si las dos disoluciones alícuotas se vuelven amarillas en presencia de ambos indicadores, el valor aproximado del pH de la disolución desconocida es:
a) 2,0; b) 4,8; c) 6,0; d) 8,4

Si ambas disoluciones toman color amarillo, quiere decir que los indicadores están en su forma protonada. Como el indicador con pK_a más bajo es el verde de bromocresol, el pH tendrá que estar, necesariamente, por debajo de 4,6. **La solución correcta es la a)**

¿Qué valor de pH tendrá la disolución resultante de mezclar 50,0 mL de HCl 0,1 M con 30,0 mL de NaCl 0,1 M?
a) 1,00; b) 1,20; c) 7,00; d) 13,80; e) 14,00

El NaCl es una sal procedente de ácido fuerte y base fuerte. En disolución está ionizada y ninguno de sus iones tiene tendencia a reaccionar con el agua. No aportan basicidad o acidez a la disolución. Sólo afecta, en este caso, a la dilución de la disolución del ácido:

$$[H^+] = \frac{50\,mL \cdot \frac{0{,}1\,mmol}{mL}}{(50+30)\,mL} = 6{,}25 \cdot 10^{-2}\,M; \quad pH = 1{,}20$$

La respuesta correcta es la b)

Al añadir unas gotas de un indicador ácido-base a una solución acuosa desconocida se observa color verde. El indicador tiene un intervalo de viraje de 3,8 a 5,4; a pH < 3,8 es amarillo, a pH > 5,4 es azul, y entre ambos pH es verde.
Razonar cuál o cuáles de las soluciones siguientes, todas ellas de concentración 0,5 M, pueden ser la solución desconocida.
a) HNO_3; b) NaClO; c) KOH; d) NH_4Cl

DATOS: K_b (amoníaco) = $1,8\cdot10^{-5}$; K_a (ácido hipocloroso) = $3,1\cdot10^{-8}$.

a) No puede ser la disolución desconocida, pues una disolución de HNO_3 0,5 M tiene un pH = 0,3.

b) Esta disolución tampoco puede ser, puesto que al ser el ácido hipocloroso muy débil, se hidroliza el ClO^- (formado en la disolución total del NaClO) y forma una disolución básica: pH > 7.

c) Tampoco puede ser, pues una disolución de KOH 0,5 M tiene un pOH = 0,3 y un pH de 13,7.

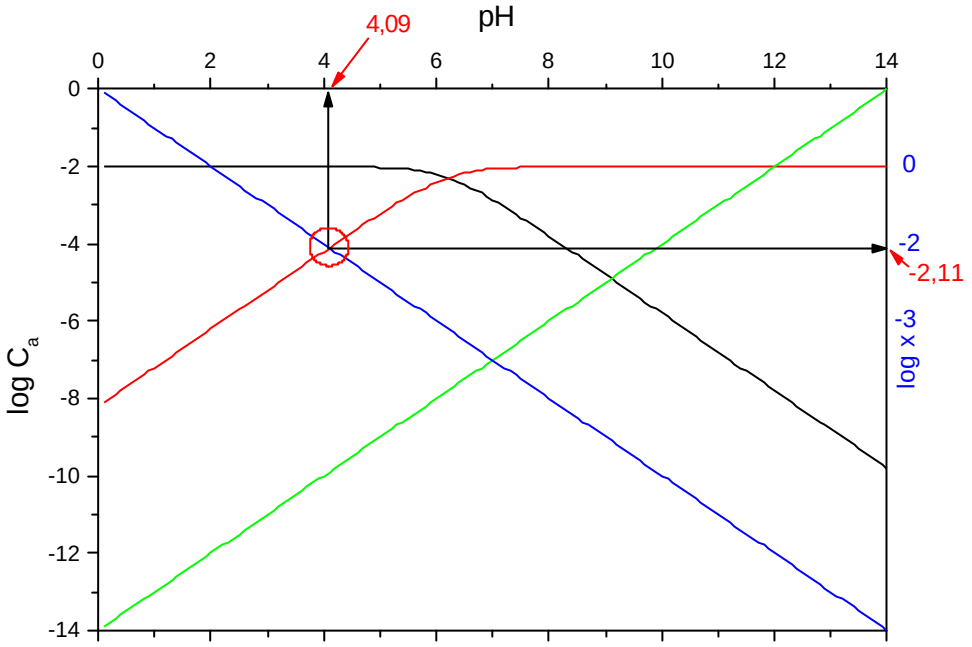
d) Esta sí puede ser. Por ser NH_3 una base muy débil, el catión NH_4^+ (formado en la disociación total del NH_4Cl) se hidroliza:

Reacción de hidrólisis $NH_4^+ + H_2O \leftrightarrows NH_3 + H_3O^+$

$$[H^+]=\sqrt{0,5\frac{10^{-14}}{1,8\cdot10^{-5}}}=1,67\cdot10^{-5}\,M \Rightarrow pH \cong 4,8$$

El valor del pH está comprendido en el intervalo de viraje (3,8 - 5,4) del indicador. **Por tanto ésta es la solución desconocida.**

Deduzca gráficamente, sobre una hoja de papel milimetrado, el pH y el grado de disociación de una disolución $1{,}0\cdot10^{-2}$ M de ácido cacodílico [$(CH_3)_3AsO_2H$].
DATO: $pK_a = 6{,}2$



$\log x_A = \log \alpha = -2{,}11 \Rightarrow$ a **= 0,78%**; **pH = 4,09**

Se analizó por el método Kjeldahl una muestra de 0,5843 g de un preparado alimenticio de origen vegetal para determinar su contenido en nitrógeno; el NH liberado se recogió en 50,00 mL de HCl 0,1062 M. La valoración por retroceso del exceso de ácido consumió 11,89 mL de NaOH 0,0925 M. Exprese el resultado del análisis en porcentaje de 3

a) N
b) Urea, H_2NCONH_2
c) $(NH_4)_2SO_4$
d) $(NH_4)_3PO_4$

(50,00 mL · 0,1062 mmol/mL) – (11,89 mL · 0,0925 mmol/mL) = 4,21 mmol H^+

4,21 mmol H^+ ≡ 4,21 mmol NH_4^+ ≡ 4,21 mmol NH_3 ≡ 4,21 mmol N

$$\frac{4{,}21\,\text{mmol N}}{0{,}5843\,\text{g muestra}}\,\frac{14\,\text{g N}}{\text{mmol N}}\,\frac{100}{100} = 10{,}08\,\%\text{N}$$

$$\frac{4{,}21\,\text{mmol N}}{0{,}5843\,\text{g muestra}}\,\frac{\text{mmol H}_2\text{NCONH}_2}{2\,\text{mmol N}}\,\frac{60\cdot10^{-3}\,\text{g H}_2\text{NCONH}_2}{\text{mmol H}_2\text{NCONH}_2}\,\frac{100}{100} = 21{,}62\,\%\,\text{urea}$$

$$\frac{4{,}21\,\text{mmol N}}{0{,}5843\,\text{g muestra}}\,\frac{\text{mmol}(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4}{2\,\text{mmol N}}\,\frac{132\cdot10^{-3}\,\text{g}(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4}{\text{mmol}(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4}\,\frac{100}{100} = 29{,}79\,\%\,(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$$

$$\frac{4{,}21\,\text{mmol N}}{0{,}5843\,\text{g muestra}}\,\frac{\text{mmol}(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4}{3\,\text{mmol N}}\,\frac{149\cdot10^{-3}\,\text{g}(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4}{\text{mmol}(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4}\,\frac{100}{100} = 20{,}91\,\%\,(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$$

El resultado del análisis es el siguiente: 10,08 % de N; 21,2 % de urea; 29,79 % de $(NH_4)_2SO_4$; 20,91 % de $(NH_4)_3PO_4$

El ingrediente activo del Antabuse, un medicamento utilizado para el tratamiento del alcoholismo crónico, es el disulfuro de tetraetiluramo (296,54 g mol $^{-1}$). El azufre contenido en una muestra de 0,4329 g de Antabuse se oxidó hasta SO_2, que se absorbió en H_2O_2 formando H_2SO_4. El ácido se valoró con 22,13 mL de base fuerte 0,03736 M. Calcule el porcentaje de principio activo en la muestra.

$$SO_{2(g)} + H_2O_2 \rightarrow H_2SO_4$$

$$\frac{22{,}13\ \text{mL}}{0{,}4329\ \text{g Antabuse}}\ \frac{0{,}03736\ \text{mmol}\,OH^-}{\text{mL}}\ \frac{\text{mmol}\,H_2SO_4}{2\,\text{mmol}\,OH^-}\ \frac{\text{mmol}\,SO_2}{\text{mmol}\,H_2SO_4}\cdot$$

$$\cdot\frac{\text{mmol principio activo}}{2\,\text{mmol}\,SO_2}\ \frac{296{,}64\cdot 10^{-3}\ \text{g}}{\text{mmol principio activo}}\ \frac{100}{100} = 6{,}13\%\ \text{de principio activo}$$

El porcentaje de principio activo de la muestra es 6,13 %

Demuestre si en la valoración de 100 mL de una disolución $1\cdot10^{-3}$ M de un ácido débil HA (pK_a=5) con NaOH $1\cdot10^{-2}$ M, se produce un incremento del pH de al menos 2 unidades en la proximidad (± 0,05 mL) al punto equivalente.

La equivalencia teórica se alcanzará cuando hayamos añadido un volumen de NaOH:

$100\ mL \cdot 1\cdot10^{-3}\ mmol/mL = x\ mL \cdot 1\cdot10^{-2}\ mmol/mL$

x = 10 mL de NaOH

Calcularemos el pH una gota antes de la equivalencia teórica y una gota después, es decir cuando llevemos añadidos 9,95 y 10,05 mL.

Pre-equivalencia:

$$[HA] = \frac{100\,mL\,\frac{1\cdot10^{-3}\,mmol}{mL} - 9{,}95\,ml\,\frac{1\cdot10^{-2}\,mmol}{mL}}{(100+9{,}95)\,mL} = \frac{5\cdot10^{-4}\,mmol}{109{,}95\,mL}$$

$$[A^-] = \frac{9{,}95\,ml\,\frac{1\cdot10^{-2}\,mmol}{mL}}{(100+9{,}95)\,mL} = \frac{9{,}95\cdot10^{-2}\,mmol}{109{,}95\,mL}$$

$$[H^+] = K_a\frac{[HA]}{[A^-]} = 10^{-5}\,\frac{\frac{5\cdot10^{-4}}{109{,}95}M}{\frac{9{,}95\cdot10^{-2}}{109{,}95}M} = 5{,}03\cdot10^{-8}\,M \rightarrow pH = 7{,}30$$

Post-equivalencia:

$$[OH^-] = \frac{0{,}05\,mL\,\frac{1\cdot10^{-2}\,mmol}{mL}}{(100+10{,}05)\,mL} = 4{,}54\cdot10^{-6}\,M \rightarrow pOH = 5{,}34 \rightarrow pH = 8{,}66$$

El salto de pH es de 1,36 unidades.

Se desea valorar una disolución de 50,0 mL de ácido glicólico 0,5 M ($HOCH_2COOH$; $K_a = 1{,}48\cdot10^{-4}$) con NaOH 0,5 M. ¿Podrá determinar, con un error inferior al 1%, el volumen de reactivo necesario para alcanzar el punto equivalente, si el indicador de que dispone en el laboratorio vira a pH = 10,5? Razónelo numéricamente.

En primer lugar, nos convendrá conocer a que pH tiene lugar la equivalencia teórica, que vendrá dado por la hidrólisis de la sal:

$$HG + NaOH \leftrightarrows NaG + H_2O$$

$$NaG \rightarrow Na^+ + G^-$$

$$G^- + H_2O \leftrightarrows HG + OH^-$$

$$K_h = \frac{[HG][OH^-]}{[G^-]} = \frac{K_w}{K_a} = 6{,}76\cdot10^{-11}$$

Asumiendo que $[HG] \cong [OH^-]$:

$$K_h = \frac{[OH^-]^2}{[G^-]} \Rightarrow [OH^-] = \sqrt{6{,}76\cdot10^{-11}\cdot\frac{50\text{ mL}\cdot\frac{0{,}5\text{ mmol}}{\text{mL}}}{100\text{ mL}}} = 4{,}11\cdot10^{-6}\text{ M}$$

pOH = 5,39 $\Rightarrow$ pH = 8,61

Si el volumen teórico para alcanzar la equivalencia es de 50 mL, y el error máximo permitido es de 1%, quiere decir que contamos con un margen de 0,5 mL. Como el indicador vira a un pH superior a la equivalencia, estaríamos cometiendo un error por exceso. Comprobaremos entonces cuál será el pH cuando se haya añadido un exceso de 0,5 mL.

El pH viene controlado por el exceso de base añadida:

$$[OH^-] = \frac{50{,}5\text{ mL}\cdot\frac{0{,}5\text{ mmol}}{\text{mL}} - 50\text{ mL}\cdot\frac{0{,}5\text{ mmol}}{\text{mL}}}{(50+50{,}5)\text{ mL}} = 2{,}49\cdot10^{-3}\text{ M}$$

pOH = 2,60 $\Rightarrow$ pH = 11,40

Como el indicador vira a 10,5, estará indicando el punto final dentro del margen de error consentido.

Se valora una disolución de HAc 0,05 M con NaOH 0,10 M. Calcule el pH de la disolución cuando se ha valorado: a) el 0 %; b) el 99,9 %; c) el 100 % y d) cuando se ha añadido un exceso del 0,1% sobre la equivalencia teórica. e) ¿Qué porcentaje de error se habrá cometido si se ha utilizado un indicador que vira a pH =7,00?
DATO: $K_a = 1{,}8\cdot10^{-5}$

a)
Aún no se ha iniciado la valoración. Tendremos únicamente una disolución de ácido débil y su pH vendrá dado por:

$$[H^+] = \frac{C_a\cdot K_a}{K_a + [H^+]} + \frac{K_w}{[H^+]}$$

Despreciando el segundo sumando:

$$[H^+]^2 + K_a[H^+] - C_aK_a = 0$$

$$[H^+] = \frac{-1{,}8\cdot10^{-5} \pm \sqrt{(1{,}8\cdot10^{-5})^2 + 4\cdot0{,}05\cdot1{,}8\cdot10^{-5}}}{2} = \frac{-1{,}8\cdot10^{-5} \pm \sqrt{3{,}24\cdot10^{-10} + 3{,}6\cdot10^{-6}}}{2}$$

$$= \frac{-1{,}8\cdot10^{-5} \pm 1{,}90\cdot10^{-3}}{2} = 9{,}40\cdot10^{-4}\,M \Rightarrow pH = 3{,}03$$

El pH obtenido es de 3,03

b)
Se trata de una disolución reguladora HAc/Ac^-:

Podemos suponer, por conveniencia, un volumen inicial, si bien el valor del pH va a ser independiente del volumen considerado. Tomemos pues un volumen de ácido igual a 100 mL; puesto que la normalidad de la base es el doble, se precisarán 50 mL para la equivalencia, luego cuando se haya valorado el 99,9%, se habrán añadido 50·0,999 = 49,95 mL de base.

$$[H^+] = K_a\cdot\frac{[HAc]}{[Ac^-]}$$

$$[H^+] = 1{,}8\cdot10^{-5}\cdot\frac{\dfrac{100mL\cdot\dfrac{0{,}05mmol}{mL} - 49{,}95mL\cdot\dfrac{0{,}10mmol}{mL}}{149{,}95mL}}{\dfrac{49{,}95mL\cdot\dfrac{0{,}10mmol}{mL}}{149{,}95mL}} = 1{,}80\cdot10^{-8}\,M \Rightarrow pH = 7{,}74$$

El pH obtenido es de 7,74

c)
En este punto se habrá neutralizado todo el ácido y el pH vendrá fijado por la hidrólisis de la sal que procede de un ácido débil y una base fuerte:

$NaAc \rightarrow Na^+ + Ac^-$; $Ac^- + H_2O \leftrightarrows HAc + OH^-$;

Despreciando la contribución del agua:

$$K_h = K_b = \frac{K_w}{K_a} = \frac{[HAc][OH^-]}{[Ac^-]} = \frac{[OH^-]^2}{[Ac^-]} \Rightarrow [OH^-] = \sqrt{\frac{K_w \cdot [Ac^-]}{K_a}}$$; calculamos la $[Ac^-]$:

$$[Ac^-] = \frac{100\,mL \cdot \frac{0{,}05\ mmol}{mL}}{150\,mL} = 0{,}033\ M$$, y sustituimos:

$$[OH^-] = \sqrt{\frac{K_w \cdot [Ac^-]}{K_a}} = \sqrt{\frac{1{,}0 \cdot 10^{-14} \cdot (0{,}033)}{1{,}8 \cdot 10^{-5}}} = 4{,}30 \cdot 10^{-6}\,M \Rightarrow pOH = 5{,}37 \Rightarrow pH = 8{,}63$$

El pH obtenido es de 8,63

d)
En esta situación, el pH vendrá controlado por el exceso de base fuerte añadida.

0,001·50 mL = 0,05 mL de NaOH en exceso, es decir, se habrán añadido un total de 50,05 mL.

$$[OH^-] = \frac{0{,}05\,mL \cdot \frac{0{,}1\,mmol}{mL}}{150{,}05\,mL} = 3{,}33 \cdot 10^{-5}\,M \Rightarrow pOH = 4{,}48 \Rightarrow pH = 9{,}52$$

El pH obtenido es de 9,52

e)
Hemos visto que la equivalencia teórica se alcanza a un pH = 8,63, por lo que si el indicador utilizado vira a pH = 7,0 estará indicando el punto final antes de tiempo, es decir, se cometerá un **error por defecto**. En ese momento la disolución es una reguladora y como tal hemos de tratarla.

$$[H^+] = K_a \cdot \frac{[HAc]}{[Ac^-]};\ 10^{-7} = 1{,}8 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{\frac{100\,mL \cdot \frac{0{,}05\ mmol}{mL} - x\,mL \cdot \frac{0{,}1\,mmol}{mL}}{(100+x)\,mL}}{\frac{x\,mL \cdot \frac{0{,}1\,mmol}{mL}}{(100+x)\,mL}} \Rightarrow x = 49{,}72\ mL$$

Este resultado implica que el indicador ha virado cuando todavía faltaban (50-49,72) mL para llegar a la equivalencia, es decir 0,28 mL antes o, lo que es igual, se ha cometido un error de (0,28/50)·100= **0,56% por defecto**.

10,00 mL de una disolución de ácido fórmico se valoran con NaOH $1{,}0\cdot10^{-3}$ M, gastándose 12,50 mL para alcanzar la equivalencia. Si el indicador empleado vira a pH = 9,00, calcule el error cometido y la concentración de la disolución de ácido fórmico.
DATO: $K_a = 1{,}58\cdot10^{-4}$

$$HCOOH \leftrightarrows HCOO^- + H^+; \qquad K_a = \frac{[HCOO^-][H^+]}{[HCOOH]}$$

En la equivalencia, se habrá formado la sal, cuya hidrólisis fijará el pH:

$$\left.\begin{array}{l} HCOONa \rightarrow HCOO^- + Na^+ \\ HCOO^- + H_2O \leftrightarrows HCOOH + OH^- \end{array}\right\} [OH^-] = \frac{[sal]K_h}{K_h + [OH^-]} + \frac{K_w}{[OH^-]}$$

A priori, desconocemos la concentración del ácido es justamente lo que nos pide el problema- y por tanto no podemos calcular la concentración de la sal. Podemos hacer una aproximación, consistente en suponer que el punto final detectado coincide con la equivalencia.

$$10{,}0\ mL \cdot [HCOOH] \cong 12{,}50\ mL \cdot 0{,}001M \Rightarrow [HCOOH] \cong 1{,}25\cdot10^{-3}\ M.$$

Entonces:

$$[sal] = \frac{10{,}0\ mL \cdot \frac{1{,}25\cdot10^{-3}\ mmol}{mL}}{(10+12{,}5)\ mL} = 5{,}55\cdot10^{-4}\ M$$

$$[OH^-] = \frac{(5{,}55\cdot10^{-4})\cdot(6{,}33\cdot10^{-11})}{6{,}33\cdot10^{-11} + [OH^-]} + \frac{10^{-14}}{[OH^-]}$$

↳ despreciable

$$[OH^-] \cong \sqrt{3{,}52\cdot10^{-14} + 10^{-14}} = \sqrt{4{,}52\cdot10^{-14}} = 2{,}13\cdot10^{-7}\,M \Rightarrow pOH = 6{,}67 \Rightarrow pH = 7{,}33 \text{ aproximado}$$

A pH=9 ($[H^+] = 10^{-9}$ M, $[OH^-] = 10^{-5}$ M) estaríamos en la post-equivalencia, luego el pH vendrá fijado por el exceso de base valorante y la contribución del sumando del agua será totalmente despreciable.

$$\left.\begin{array}{l} NaOH \rightarrow Na^+ + OH^- \\ H_2O \rightarrow H^+ + OH^- \end{array}\right\} \text{b. cargas: } [OH^-] = [Na^+] + [H^+]$$

$$[OH^-] = 10^{-5} = \frac{x\ mL_{exceso} \cdot \frac{0{,}001 mmol}{mL}}{(22{,}5 + x)\ mL} + \frac{10^{-14}}{10^{-5}} \Rightarrow x = 0{,}23 mL_{\text{en exceso}}$$

↳ despreciable

El volumen teórico de valorante para alcanzar la equivalencia hubiera sido:
12,50-0,23 = 12,27 mL, y **el error**: (0,23/12,27)·100 = **1,87 % por exceso**.

La concentración real del ácido será:

10,0 mL · [HCOOH] = 12,27 · 0,001 M ⇒ **[HCOOH] = 1,23·10^{-3} M**

Ahora resta comprobar que la aproximación inicial era válida:

$$[\text{sal}] = \frac{10{,}0\ \text{mL} \cdot \dfrac{1{,}23 \cdot 10^{-3}\ \text{mmol}}{\text{mL}}}{(10 + 12{,}27)\ \text{mL}} = 5{,}52 \cdot 10^{-4}\text{M};$$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{(5{,}52 \cdot 10^{-4} \cdot 6{,}33 \cdot 10^{-11}) + 10^{-14}} = 2{,}12 \cdot 10^{-7}\text{M}$$

pOH = 6,67 ⇒ pH = 7,33 Aproximación inicial correcta.

Una mezcla de Na_2CO_3, NaOH y/o $NaHCO_3$ y materia inerte, pesa 0,7500 g. Cuando la disolución acuosa de la misma se valora con HCl 0,5 N, el color de la fenolftaleína desaparece cuando se han añadido 21,00 mL de ácido. Después se añade naranja de metilo y se necesitan otrows 5,00 mL más del ácido para conseguir el viraje del indicador. Calcule la composición porcentual de la muestra.

RESOLUCIÓN POR MILIEQUIVALENTES:

F.T.: a) meq HCl = meq NaOH + ½ meq Na_2CO_3
b) meq HCl = ½ meq Na_2CO_3 } 21 mL

N.M.: a) meq HCl = ½ meq Na_2CO_3
b) meq HCl = ½ meq Na_2CO_3 + meq $NaHCO_3$ } 5 mL

Si se tratara de una mezcla de CO_3^{2-} + HCO_3^- se gastaría más HCl en la segunda valoración que en la primera. En realidad se trata de una **mezcla de NaOH y de CO_3^{2-}**.

F.T.: meq HCl = meq NaOH + ½ meq Na_2CO_3

$$V \cdot N = \frac{mg\ NaOH}{\frac{PM}{1}} + \frac{1}{2}\frac{mg\ Na_2CO_3}{\frac{PM}{2}}$$

N.M.: meq HCl = ½ meq Na_2CO_3

$$V' \cdot N = \frac{1}{2}\frac{mg\ Na_2CO_3}{\frac{PM}{2}};\ 50 \cdot 0{,}5 = \frac{1}{2}\frac{mg\ Na_2CO_3}{\frac{106}{2}} \Rightarrow mg\ Na_2CO_3 = 265$$ .Sustituyendo arriba:

$$21 \cdot 0{,}5 = \frac{mg\ NaOH}{\frac{40}{1}} + \frac{1}{2}\frac{265}{\frac{106}{2}} \Rightarrow mg\ NaOH = 320$$

$$\%\ Na_2CO_3 = \frac{0{,}265\ g\ Na_2CO_3}{0{,}7500\ g\ muestra} \cdot 100 = 35{,}33\%$$

$$\%\ NaOH = \frac{0{,}320\ g\ NaOH}{0{,}7500\ g\ muestra} \cdot 100 = 42{,}67\%$$

%MI. = 100 - (35,33 + 42,67) = 22,00%

Los porcentajes son: Na_2CO_3= 35,33 %; NaOH = 42,67 %;M.I = 22,00%

RESOLUCIÓN POR MILIMOLES:

V_{FT}= 21 ml
V_{NM} = 5 ml

$V_1 > V_2$: Luego estamos ante una mezcla de NaOH + Na_2CO_3

mmol H^+_{FT} = mmol OH+ mmol CO_3^{2-}
mmol H^+_{NM} = mmol CO_3^{2-} }

$$5\ \text{mL}.0{,}5\frac{0{,}5\ \text{mmol}}{\text{mL}} = 2{,}5\ \text{mmol}\ CO_3^{2-}$$

$$\frac{2{,}5\ \text{mmoles}\ CO_3^{2-}}{0{,}75\ \text{g muestra}} - \frac{106.10^{3-}\ \text{g}}{\text{mmol}\ CO_3^{2-}}.100 = 35{,}33\ \%$$

$$\text{mmol}\ OH^- = \text{mmol}\ H^+ - \text{mmol}\ CO_3^{2-}$$

$$\text{mmol}OH^- = 21\,\text{mL}.0{,}5\frac{\text{mmol}}{\text{mL}} - 2{,}5\ \text{mmol}$$

$$\text{mmol}\ OH^- = 8\ \text{mmol}\ OH^-$$

$$\frac{8\ \text{mmol NaOH}}{0{,}75\ \text{g muestra}}.\frac{40.10^{3-}\text{g NaOH}}{\text{mmol NaOH}}.100 = 42{,}66\ \%$$

$$\text{M.I} = 100 - (35{,}23 + 42{,}66) = 22{,}10\ \%$$

La composición de la muestra es 35,33 % Na_2CO_3; 42,66 % NaOH y 22,10 % M.I.

Una muestra de Na_2CO_3 y $NaHCO_3$ y materia inerte de 0,5000 g de peso consume 15,40 mL de HCl 0,5 N para su valoración en presencia de naranja de metilo. A una segunda muestra que pesa 0,7500 g se añaden 50,00 mL de NaOH 0,2 M y 20 mL de $BaCl_2$ 1 M. Se separa el precipitado formado, y en la disolución se valora el exceso de NaOH con HCl 0,5 N en presencia de fenolftaleína, la cual vira cuando se han añadido 13,75 mL de ácido. Calcule la composición de la muestra en tanto por ciento.

RESOLUCIÓN POR MILIEQUIVALENTES:

Primera muestra (0,5000 g):

N.M.: meq HCl = meq Na_2CO_3 + meq $NaHCO_3$

$$V\cdot N = \frac{mg\,Na_2CO_3}{\frac{106}{2}} + \frac{mg\,NaHCO_3}{\frac{84}{1}}$$

Segunda muestra (0,7500 g):

$$\left.\begin{array}{l} HCO_3^- + NaOH \rightarrow CO_3^{2-} + Na^+ + H_2O \\ CO_3^{2-} + Ba^{2+} \rightarrow \downarrow BaCO_3 \end{array}\right\}$$

meq $NaOH_{puestos}$ = meq $NaOH_{exceso}$ + meq $NaHCO_3$

$$V\cdot N = V'\cdot N' + \frac{mg\,NaHCO_3}{\frac{PM}{1}};$$

$$50\cdot 0{,}2 = 13{,}75\cdot 0{,}5 + \frac{mg\,NaHCO_3}{\frac{84}{1}} \Rightarrow mg\,NaHCO_3 = 262{,}5$$

$$\%NaHCO_3 = \frac{0{,}2625\ g\,NaHCO_3}{0{,}7500\ g\,muestra}\cdot 100 = 35{,}00$$

Calculamos ahora la cantidad de bicarbonato que habrá en la primera muestra y, a continuación, podemos hallar la cantidad de carbonato presente.

$$\frac{35\ g\,NaHCO_3}{100\ g\,muestra}\cdot 0{,}5\ g\,muestra = 0{,}175\ g\ NaHCO_3$$

$$15{,}4\cdot 0{,}5 = \frac{mg\,Na_2CO_3}{53} + \frac{175\,mg\,NaHCO_3}{84} \Rightarrow mg\,Na_2CO_3 = 297{,}7$$

$$\%Na_2CO_3 = \frac{0{,}2977\ g\,Na_2CO_3}{0{,}5000\ g\,muestra}\cdot 100 = 59{,}54\%$$

%M.I.= 100-(35+59,54)=5,46%

La composición es :$NaHCO_3$ = 35,00 %; Na_2CO_3 = 59,54 %; M.I = 5,46 %

RESOLUCIÓN POR MILIMOLES:

$$\text{mmol}H^{+}_{NM} = 15{,}40\ \text{mL}.0{,}5\frac{\text{mmol}}{\text{mL}} = 7{,}7\ \text{mmol}\ H^{+}$$

$$7{,}7\ \text{mmol} = \text{mmol}\ NaHCO_3 + 2.\text{mmol}\ Na_2CO_3$$

$$\text{NaOH puesto} = 50\ \text{mL}.0{,}2\frac{\text{mmol}}{\text{mL}} = 10\ \text{mmol}\ OH^{-}\text{puestos}$$

$$\text{NaOH exceso libre} = 13{,}75\ \text{mL}.0{,}5\frac{\text{mmol}}{\text{mL}} = 6{,}875\ \text{mmol}\ OH^{-}\ \text{exceso}$$

$$\text{milimol}\ OH^{-}\ \text{puesto} - \text{milimol}\ OH^{-}\text{exceso} = \text{mmol}\ NaHCO_3 = 3{,}125\ \text{mmol}\ NaHCO_3$$

$$3{,}125\ \text{mmol}\ NaHCO_3.\frac{84\ \text{mg}}{\text{mmol}} = 262{,}5\ \text{mg en}\ 0{,}75\ \text{g de muestra}$$

$$\frac{262{,}5\ \text{mg}}{0{,}75\ \text{g muestra}}.0{,}5\ \text{g} = 175\ \text{mg}\ NaHCO_3.\frac{1\ \text{mmol}}{84\ \text{mg}} = 2{,}08\ \text{mmol}$$

$$7{,}7\ \text{mmol}\ H^{+} = 2{,}08\ \text{mmol} + 2.\text{mmol}\ NaCO_3$$

$$\frac{5{,}62}{2} = 2{,}81\ \text{mmol}\ Na_2CO_3.\frac{106\ \text{mg}}{\text{mmol}} = 297{,}86\ \text{mg}\ Na_2CO_3$$

$$\frac{297{,}86.10^{-3}\ \text{g}}{0{,}5\ \text{g}}.100 = 59{,}57\ \%$$

$$\frac{175.10^{-3}\ \text{g}\ NaHCO_3}{0{,}5\ \text{g}} = 35\%$$

$$\text{M.I} = 100 - (59{,}57 + 35) = 5{,}43\ \%$$

La composición es :$NaHCO_3$ = 35,00 %;Na_2CO_3 = 59,57 %;M.I = 5,43 %

Determine la composición cualitativa y cuantitativa de una mezcla alcalina, si al pesar una muestra de 0,4508 g y disolverla en agua se consumen a) 18,65 mL de HCl 0,3 M al utilizar como indicador fenolftaleína y b) 25,40 mL del mismo ácido al emplear naranja de metilo como indicador.

Al cumplirse que $V_{FT} > ½ V_{NM}$ se puede concluir que se trata de una mezcla de NaOH y de Na_2CO_3.

El sistema a resolver es:

$$\left.\begin{array}{l} \text{mmol } H^+_{FT} = \text{mmol } OH^- + \text{mmol } CO_3^{2-} \\ \text{mmol } H^+_{NM} = \text{mmol } OH^- + 2 \text{ mmol } CO_3^{2-} \end{array}\right\}$$

$$\text{mmol } OH^- = 3{,}57; \quad \text{mmol } CO_3^{2-} = 2{,}025$$

Expresándolo en porcentaje:

$$\frac{2{,}025 \text{ mmol } Na_2CO_3}{0{,}4508 \text{ g muestra}} \cdot \frac{106 \cdot 10^{-3} \text{ g}}{\text{mmol } Na_2CO_3} \cdot 100 = 47{,}62 \text{ \% de } Na_2CO_3$$

$$\frac{3{,}57 \text{ mmol NaOH}}{0{,}4508 \text{ g muestra}} \cdot \frac{40 \cdot 10^{-3} \text{ g}}{\text{mmol NaOH}} \cdot 100 = 31{,}68 \text{ \% de NaOH}$$

$$\text{\% de M.I.} = 100 - (47{,}62 + 31{,}68) = 20{,}70 \text{ \%}$$

La composición de la muestra es 47,62 % de Na_2CO_3; 31,68 % de NaOH y 20,70 % de materia inerte.

¿Qué volumen de HCl 0,2 M será preciso para decolorar la fenolftaleína presente en una disolución resultante de disolver en agua 321,0 mg de $NaHCO_3$ y 251,5 mg de Na_2CO_3?

El único componente que contribuye a que el pH del medio sea lo suficientemente básico como para que la fenolftaleína esté en su forma coloreada es el Na_2CO_3:

$$251{,}5\ \text{mg}\ Na_2CO_3 \cdot \frac{1\ \text{mmol}\ Na_2CO_3}{106\ \text{mg}\ Na_2CO_3} \cdot \frac{1\ \text{mmol}\ H^+}{1\ \text{mmol}\ CO_3^{2-}} \cdot \frac{1\ \text{mL HCl}}{0{,}2\ \text{mmol}\ H^+} = 11{,}86\ \text{mL de HCl}$$

Serán necesarios 11,86 mL de HCl.

Se sospecha que una muestra alcalina, además de materia inerte, puede contener Na_2CO_3 y/o $NaHCO_3$ y/o NaOH. Se tomó una muestra exactamente pesada de 0,3254 g y se valoró con HCl 0,15 M, consumiendo 23,00 mL de ácido hasta el viraje del naranja de metilo. A continuación, se tomó otra muestra de 0,4187 g y se trató con 50,00 mL de NaOH 0,2 M y con 30 mL de $BaCl_2$ 2 M. Una vez sedimentado el precipitado blanco, se procedió a valorar la disolución resultante con HCl 0,25 M, consumiendo 40,00 mL para alcanzar el punto final indicado por el viraje de la fenolftaleína. Razone la composición cualitativa de la muestra, y cuantifique el porcentaje de cada uno de los componentes.

Calculamos, en primer lugar, el nº de milimoles de NaOH puestos inicialmente y los milimoles que quedan al final sin utilizar, que son los que se cuantifican mediante la valoración con HCl.

mmol $NaOH_{puestos}$: 50,00 mL · 0,2 mmol / mL = 10 mmol NaOH

mmol $NaOH_{restantes}$: 40,00 mL · 0,25 mmol / mL = 10 mmol NaOH

Como resulta que no se ha consumido nada de NaOH, podemos deducir que la muestra no contiene nada de $NaHCO_3$. Si se hubiera tratado de una mezcla de Na_2CO_3 y NaOH, la valoración con HCl habría indicado un mayor número de milimoles de NaOH que los adicionados (10,00 mmol).Así pues, la muestra sólo contiene Na_2CO_3.

Calculamos los mmol de H^+ consumidos hasta el viraje del N.M.:

23,00 mL · 0,15 mmol H^+ / mL = 3,45 mmol H^+.

Sabemos que la concentración de H^+ ha de igualar al doble de la de CO_3^{2-}, luego:

3,45 mmol H^+ = 2 mmol CO_3^{2-} ⇒ mmol CO_3^{2-} = 1,725

$$\frac{1{,}725\ \text{mmol}\ CO_3^{2-}}{0{,}3254\ \text{g muestra}} \cdot \frac{106 \cdot 10^{-3}\ \text{g}\ Na_2CO_3}{\text{mmol}\ CO_3^{2-}} \cdot 100 = 56{,}19\ \%$$

% de M.I. = 100 – 56,19 = 43,81 %

La composición de la muestra es 56,19 % de Na_2CO_3 y 43,81 % de materia inerte.

Un matraz de 100 mL estaba enrasado con una disolución de NaOH 0,250 M. Al cabo de un tiempo de estar destapado en la atmósfera del laboratorio, absorbió 1,5 mmol de CO_2. Si se procede a valorar de nuevo la disolución de sosa con una disolución estándar de HCl, utilizando fenolftaleína como indicador, ¿qué normalidad se encontrará?

La cantidad de NaOH presente es de:

0,250 mmol / mL · 100 mL = 25 mmol NaOH

Sabemos que los álcalis absorben CO_2 según:

$$2\ OH^- + CO_2 \leftrightarrows CO_3^{2-} + H_2O$$

Si se absorbieron 1,5 mmol de CO_2, se han destruido el doble de grupos hidroxilo, es decir que se han perdido 3 mmol de la base fuerte por el efecto de carbonatación.

Por tanto, en la situación final existen 22 mmol de OH^- en 100 mL, o lo que es igual, la molaridad de la sosa ha pasado a ser de 0,22 M.

Sin embargo, a efectos prácticos – si se emplea F.T. como indicador- cada mmol de CO_3^{2-} toma un protón, por lo que suple la mitad de la capacidad de neutralización de protones que debería poseer la base. En definitiva, sólo habrá un déficit de 1,5 mmol, y por tanto la normalidad de la base es 0,235 N.

La normalidad es de 0,235 N

El dióxido de carbono presente en 3,00 mL de muestra de aire urbano se burbujeó a través de 50,00 mL de $Ba(OH)_2$ 0,0116 M. El exceso de ión hidróxido se valoró con 23,6 mL de HCl 0,0108 M hasta el punto final de la fenolftaleína. Exprese el resultado de este análisis en ppm de CO_2 (es decir, mL CO_2/10^6 mL de aire).

DATO:La densidad del CO_2 es 1,98 g/L.

$Ba(OH)_2 \rightarrow Ba^{2+} + 2\ OH^-$

$2\ OH^- + CO_2 \rightarrow CO_3^{2-} + H_2O$

Hallaremos, en primer lugar, los milimoles de hidróxido bárico consumidos como consecuencia de la absorción del CO_2:

Cantidad puesta: 50,00 mL · 0,0116 mmol / mL = 0,58 mmol $Ba(OH)_2$

Cantidad en exceso: $23{,}6\ \text{mL HCl} \cdot \frac{0{,}0108\ \text{mmol H}^+}{\text{mL HCl}} \cdot \frac{1\ \text{mmol Ba(OH)}_2}{2\ \text{mmol H}^+} = 0{,}13\ \text{mmol Ba(OH)}_2$

Cantidad consumida: 0,58 – 0,13 = 0,45 mmol $Ba(OH)_2$ consumidos.

$$0{,}45\ \text{mmol Ba(OH)}_2 \cdot \frac{2\ \text{mmol OH}^-}{\text{mmol Ba(OH)}_2} \cdot \frac{1\ \text{mmol CO}_2}{2\ \text{mmol OH}^-} = 0{,}45\ \text{mmol CO}_2$$

$$\frac{0{,}45\ \text{mmol CO}_2}{3{,}00\ \text{mL aire}} \cdot \frac{44 \cdot 10^{-3}\ \text{g}}{\text{mmol CO}_2} \cdot \frac{10^3\ \text{mL CO}_2}{1{,}98\ \text{g}} \cdot \frac{10^6\ \text{mL aire}}{10^6\ \text{mL aire}} \cong 3{,}33 \cdot 10^6\ \text{ppm}$$

La cantidad de CO_2 es de $3{,}33 \cdot 10^6$ ppm.

Si se dispone de *verde de bromocresol* (intervalo de viraje: 3,8-5,4), *azul de bromotimol* (intervalo de viraje: 6,2-7,6), y *fenolftaleína* (intervalo de viraje: 8,3-10,0), ¿cuál de estos indicadores se podría utilizar para detectar el punto equivalente de la valoración de

a)$Ba(OH)_2$ 0,0400 M con HCl 0,100 M?
b)Ácido propanoico ($K_a = 1{,}34\cdot10^{-5}$) 0,0400 M con NaOH 0,0500 M?
c)HCl $2{,}00\cdot10^{-3}$ M con NaOH $2{,}00\cdot10^{-3}$ M?
d)Fenolato sódico (Fenol, $K_a = 1{,}0\cdot10^{-10}$) 0,0500 M con HCl 0,0400 M?

En todos los casos, estudiaremos el pH teórico en la equivalencia, y la variación del mismo en un intervalo de volumen de ± 0,05 mL con respecto al volumen equivalente.

a) $Ba(OH)_2 \rightarrow Ba^{2+} + 2\ OH^-$

El volumen necesario para alcanzar la equivalencia es:

$$50{,}00\ \text{mL}\cdot\frac{0{,}04\ \text{mmol}}{\text{mL}}\cdot\frac{2\ \text{mmol}\ H^+}{1\ \text{mmol}\ Ba(OH)_2}\cdot\frac{1\ \text{mL}}{0{,}1\ \text{mmol}\ H^+} = 40\ \text{mL}$$

a.1) El pH en la equivalencia es 7.

a.2) Cuando se llevan añadidos 39,95 mL:

$$[OH^-] = \frac{\left(50\ \text{mL}\cdot\frac{0{,}04\ \text{mmol}\ Ba(OH)_2}{\text{mL}}\cdot\frac{2\ \text{mmol}\ OH^-}{\text{mmol}\ Ba(OH)_2}\right) - \left(39{,}95\ \text{mL}\cdot\frac{0{,}1\ \text{mmol}}{\text{mL}}\right)}{(50+39{,}95)\ \text{mL}} = 5{,}56\cdot10^{-5}\ \text{M}$$

$$pOH = 4{,}26 \Rightarrow\ pH = 9{,}74$$

a.3) En el exceso, cuando se hayan añadido 40,05 mL, el pH viene controlado por el exceso de reactivo:

$$[H^+] = \frac{0{,}05\ \text{mL}\cdot\frac{0{,}1\ \text{mmol}}{\text{mL}}}{(50+40{,}05)\ \text{mL}} = 5{,}56\cdot10^{-5}\ \text{M};\quad pH = 4{,}26$$

Comprobamos que el intervalo de variación del pH en ese volumen es muy grande, y permite usar cualquiera de los indicadores.

b) $CH_3\text{-}CH_2\text{-}COOH \leftrightarrows CH_3\text{-}CH_2\text{-}COO^- + H^+$

Para alcanzar la equivalencia se precisarán: $50\ \text{mL}\cdot\frac{0{,}04\ \text{mmol}}{\text{mL}}\cdot\frac{1\ \text{mL NaOH}}{0{,}05\ \text{mmol}} = 40\ \text{mL}$

b.1) +39,95 mL de reactivo: se trata de una disolución reguladora.

$$[H^+] = K_a \cdot \frac{[HA]}{[A^-]} = 1{,}34\cdot 10^{-5} \cdot \frac{\dfrac{50\ mL \cdot \dfrac{0{,}04\ mmol}{mL} - 39{,}95\ mL \cdot \dfrac{0{,}05\ mmol}{mL}}{89{,}95\ mL}}{\dfrac{39{,}95\ mL \cdot \dfrac{0{,}05\ mmol}{mL}}{89{,}95\ mL}} = 1{,}68\cdot 10^{-8}; \qquad pH = 7{,}78$$

b.2) +40,00 mL: Equivalencia: hidrólisis de la sal.

$$K_h = \frac{k_w}{k_a} = 7{,}46\cdot 10^{-10} = \frac{[HA]\,[OH^-]}{[A^-]} = \frac{[OH^-]^2}{[A^-]}$$

$$[A^-] = \frac{50\ mL \cdot \dfrac{0{,}04\ mmol}{mL}}{90\ mL} = 2{,}22\cdot 10^{-2}\ M$$

$$[OH^-] = \sqrt{(7{,}46\cdot 10^{-10} \cdot 2{,}22\cdot 10^{-2})} = 4{,}07\cdot 10^{-6} M$$

$$pOH = 5{,}39; \quad pH = 8{,}61$$

b.3) +40,05 mL: Exceso de base

$$[OH^-] = \frac{0{,}05\ mL \cdot \dfrac{0{,}05\ mmol}{mL}}{90{,}05\ mL} = 2{,}78\cdot 10^{-5}\ M; \ \ pOH = 4{,}56; \ \ pH = 9{,}44$$

Fenolftaleína

c) idem a)

d) Volumen para alcanzar la equivalencia:

$$50\ mL \cdot \frac{0{,}05\ mmol}{mL} \cdot \frac{mL\ HCl}{0{,}04\ mmol\ H^+} = 62{,}5\ mL\ de HCl$$

$\varnothing$-OH ⇆ $\varnothing$-O^- + H^+ ; $K_a = 1{,}0\cdot 10^{-10}$

$\varnothing$-ONa → $\varnothing$-O^- + Na^+

d.1) + 62,45 mL: reguladora fenolato/ fenol.

$$[H^+] = K_a \cdot \frac{[HA]}{[A^-]} = 1{,}0 \cdot 10^{-10} \cdot \frac{\dfrac{62{,}45\ \text{mL} \cdot \dfrac{0{,}04\ \text{mmol}}{\text{mL}}}{(50 + 62{,}45)\ \text{mL}}}{\dfrac{50\ \text{mL} \cdot \dfrac{0{,}05\ \text{mmol}}{\text{mL}} - 62{,}45\ \text{mL} \cdot \dfrac{0{,}04\ \text{mmol}}{\text{mL}}}{(50 + 62{,}45)\ \text{mL}}} = 1{,}25 \cdot 10^{-7}\ \text{M}; \quad \text{pH} = 6{,}90$$

d.2) Equivalencia: ácido débil

$$[H^+] = \frac{C_a K_a}{K_a + [H^+]}$$; K_a puede despreciarse frente a $[H^+] \Rightarrow$

$$[H^+] = \sqrt{C_a \cdot K_a} = \sqrt{\left(\frac{50\ \text{mL} \cdot \dfrac{0{,}05\ \text{mmol}}{\text{mL}}}{112{,}5\ \text{mL}}\right) \cdot 1{,}0 \cdot 10^{-10}} = 1{,}49 \cdot 10^{-6}\ \text{M}; \ \text{pH} = 6{,}90$$

d.3) +62,55 mL: exceso de ácido

$$[H^+] = \frac{0{,}05\ \text{mL} \cdot \dfrac{0{,}04\ \text{mmol}}{\text{mL}}}{(50 + 62{,}55)\ \text{mL}} = 1{,}78 \cdot 10^{-5}\ \text{M}; \ \text{pH} = 4{,}75$$

Si al valorar 400 mL de una disolución que contiene NH_4OH (NH_3 en disolución acuosa) con HCl 0,250 N, son necesarios 40,0 mL del ácido para alcanzar el punto de equivalencia, calcule el pH de la disolución a) al iniciarse la valoración, b) al agregar la cuarta parte del ácido necesario para alcanzar la equivalencia,
c) al añadir justo la mitad del ácido preciso para la equivalencia, d) en la equivalencia.

DATO: pK_b NH_4OH = 4,8

A partir de los datos volumétricos podemos calcular de modo inmediato la concentración de la disolución problema:

400 mL · x mmol/mL = 40 mL · 0,25 mmol/mL ➔ x = 0,025 M

$$NH_4OH \leftrightarrows NH_4^+ + OH^- ; \quad K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_4OH]};$$

a) La única contribución al pH del medio es la disociación de la base. Aplicando la expresión del balance de cargas, despreciando el agua, calcularemos $[OH^-]$:

$$[OH^-] = \frac{C_b K_b}{K_b + [OH^-]}$$

Teniendo en cuenta la concentración de la base, cabe despreciar K_b frente a $[OH^-]$:

$[OH^-]^2 = C_b K_b$ ➔ $[OH^-] = 1{,}58 \cdot 10^{-1}$ M; pOH = 1,44 → pH = 12,56

El pH es de 12,56.

b) Tendremos una reguladora NH_4Cl-NH_4OH

$$[OH^-] = K_b \frac{[NH_4OH]}{[NH_4^+]} = 10^{-4,8} \frac{\dfrac{400\,mL \dfrac{0{,}025\,mmol}{mL} - 10\,mL \dfrac{0{,}25\,mmol}{mL}}{(400+10)\,mL}}{\dfrac{10\,ml \dfrac{0{,}25\,mmol}{mL}}{(400+10)\,mL}} = 4{,}75 \cdot 10^{-5}\,M$$

Es obvio que el segundo factor (el cociente) tiene que tomar un valor de 3, ya que quedará un 75% de la base sin valorar y se habrá formado un 25% de la sal.

pOH = 4,32 → pH = 9,68

El pH es de 9,68.

c) A mitad de la equivalencia las concentraciones de base y de sal serán idénticas, por lo que el pOH coincidirá con el pK_b:

pOH = pK_b = 4,8 → pH = 9,2

El pH es de 9,2

d) En la equivalencia tendrá lugar la hidrólisis de la sal:

$NH_4Cl \rightarrow NH_4^+ + Cl^-$; $NH_4^+ + H_2O \leftrightarrows NH_3 + H_3O^+$; $K_h = K_w / K_b = K_a = 10^{-9,2}$

$$10^{-9,2} = \frac{[NH_3][H^+]}{[NH_4^+]} = \frac{[H^+]^2}{[NH_4^+]};$$

$$[H^+]^2 = 10^{-9,2}\,\frac{400\,\text{mL}\,\dfrac{0,025\,\text{mmol}}{\text{mL}}}{(400+40)\,\text{mL}} = 1,43\cdot 10^{-11}$$

$[H^+] = 3,79\cdot 10^{-6}$ M $\rightarrow$ pH = 5,42

El pH es de 5,42

Determine la composición cualitativa y cuantitativa de una posible mezcla básica si dos alícuotas idénticas procedentes de la disolución de 0,9250 g de muestra consumieron 19,50 mL y 27,8 mL de HCl 0,40 M para alcanzar el punto final al utilizar fenolftaleína y naranja de metilo, respectivamente.

DATOS: Na_2CO_3 : 106 g mol^{-1} ; $NaHCO_3$: 84 g mol^{-1} ; NaOH: 40 g mol^{-1}

Observamos que se cumple la relación $V_{F.T.} > ½ \ V_{N.M.}$, por lo que deducimos que se trata de una mezcla de Na_2CO_3 y de NaOH.

Planteamos el sistema de dos ecuaciones con dos incógnitas:

mmol $H^+_{F.T.}$ = 19,5 mL · 0,4 mmol/mL = 7,8 mmol H^+ = mmol OH^- + mmol CO_3^{2-}
mmol $H^+_{N.M.}$ = 27,8 mL · 0,4 mmol/mL = 11,12 mmol H^+ = mmol OH^- + 2 mmol CO_3^{2-}

Al resolver este sistema se obtiene: mmol OH^- = 4,48; mmol CO_3^{2-} = 3,32

No tenemos más que expresar este resultado en porcentaje en peso:

$$\frac{4{,}48\,\text{mmol}\,OH^-}{0{,}9250\,\text{g muestra}}\,\frac{40\cdot10^{-3}\,\text{g NaOH}}{\text{mmol NaOH}}\,\frac{100}{100}=19{,}37\,\%$$

$$\frac{3{,}32\,\text{mmol}\,CO_3^{2-}}{0{,}9250\,\text{g muestra}}\,\frac{106\cdot10^{-3}\,\text{g}\,Na_2CO_3}{\text{mmol}\,Na_2CO_3}\,\frac{100}{100}=38{,}05\,\%$$

100 – (19,37 + 38,05) = 42,58 % de Materia Inerte.

La composición de la muestra es de: 19,37 % de NaOH; 38,05 % de Na_2CO_3; y 42,58 % de Materia Inerte

Una muestra básica de composición desconocida que pesa 0,4750 g fue disuelta y valorada con ácido clorhídrico 0,10 M. Inicialmente se añadieron unas gotas de fenolftaleína y la disolución tomó un color violáceo. Tras la adición de 9,00 mL de HCl, la disolución se volvió incolora. A continuación, sobre esa misma disolución, se añadieron unas gotas de naranja de metilo y se precisaron otros 12,5 mL de HCl para observar su viraje. Calcule la composición porcentual de la muestra desconocida.

A partir de los datos volumétricos, comprobamos que $V_1 < V_2$, lo que implica que los componentes activos de la mezcla son carbonato y bicarbonato. Escribimos y resolvemos el sistema:

mmol $H^+_{F.T.}$ = 9,00 mL · 0,1 mmol/mL = 0,9 mmol H^+ = mmol CO_3^{2-}
mmol $H^+_{N.M.}$ = 12,5 mL · 0,1 mmol/mL = 1,25 mmol H^+ = mmol HCO_3^- + mmol CO_3^{2-}

Se obtiene que mmol CO_3^{2-} = 0,9; mmol HCO_3^- = 0,35

$$\frac{0{,}35\,\text{mmol HCO}_3^-}{0{,}4750\ \text{g muestra}}\,\frac{84\cdot10^{-3}\ \text{g NaHCO}_3}{\text{mmol NaHCO}_3}\,\frac{100}{100} = 6{,}19\,\%$$

$$\frac{0{,}90\,\text{mmol CO}_3^{2-}}{0{,}4750\ \text{g muestra}}\,\frac{106\cdot10^{-3}\ \text{g Na}_2\text{CO}_3}{\text{mmol Na}_2\text{CO}_3}\,\frac{100}{100} = 20{,}08\,\%$$

100 – (6,19 + 20,08) = 73,73 % de Materia Inerte.

La composición de la muestra es: 6,19 % de $NaHCO_3$; 20,08 % de Na_2CO_3 y 73,73 % de Materia Inerte.

Una muestra de 0,1247 g que contiene neoetramina, $C_{16}H_{21}ON_4$ (285,37 g mol $^{-1}$, un antihistamínico), fue analizada por el método Kjeldahl. El amoniaco que se produjo se recogió en H_3BO_3; el $H_2BO_3^-$ producido se valoró con 26,13 mL de HCl 0,01477 M. Calcule el porcentaje de neoetramina en la muestra.

$$26{,}13\,\text{mL}\cdot\frac{0{,}01477\,\text{mmol}}{\text{mL}} = 0{,}39\,\text{mmol}\,H_2BO_3^-$$

$$\frac{0{,}39\,\text{mmol}\,H_2BO_3^-}{0{,}1247\,\text{g muestra}}\,\frac{\text{mmol}\,NH_3}{\text{mmol}\,H_2BO_3^-}\,\frac{\text{mmol}\,N}{\text{mmol}\,NH_3}\,\frac{\text{mmol}\,C_{16}H_{21}ON_4}{4\,\text{mmol}\,N}\,\cdot$$

$$\cdot\frac{285{,}37\cdot10^{-3}\,C_{16}H_{21}ON_4}{\text{mmol}\,C_{16}H_{21}ON_4}\,\frac{100}{100} = 22{,}31\%$$

El porcentaje de neoetramina de la muestra es de 22,31 %

Una muestra de 1,047 g de atún enlatado se analizó por el método Kjeldahl, necesitándose 24,61 mL de HCl 0,1180 M para valorar el amoniaco liberado.

a) Calcule el porcentaje de nitrógeno en la muestra.

b) Calcule los gramos de proteína contenidos en una lata de atún de 183,95 g.

$$24{,}61\,\text{mL}\cdot\frac{0{,}1180\ \text{mmol}}{\text{mL}} = 2{,}90\ \text{mmol HCl}$$

$$\frac{2{,}90\ \text{mmol HCl}}{1{,}047\ \text{g muestra}}\,\frac{\text{mmol NH}_3}{\text{mmol HCl}}\,\frac{\text{mmol N}}{\text{mmol NH}_3}\,\frac{14\cdot10^{-3}\ \text{N}}{\text{mmol N}}\,\frac{100}{100} = 3{,}88\%$$

$$183{,}95\ \text{g atún}\,\frac{3{,}88\ \text{g N}}{100\ \text{g atún}}\,\frac{6{,}25\ \text{g proteina}}{\text{g N}} = 44{,}61\ \text{g proteina}$$

El porcentaje de nitrógeno en la muestra es de 3,88% y la cantidad de proteínas de una lata de atún es de 44,61 g de proteína.

Una muestra de 0,9092 g de harina de trigo se analizó por el método Kjeldahl. El amoniaco formado se destiló en 50,00 mL de HCl 0,05063 M; la valoración por retroceso necesitó 7,46 mL de NaOH 0,04917 M. Calcule el porcentaje de proteína en la harina.

(50,00 mL · 0,05063 mmol/mL) – (7,46 mL · 0,04917 mmol/mL) = 2,16 mmol N

$$\frac{2{,}16\ \text{mmol N}}{0{,}9092\ \text{g harina}}\ \frac{14\cdot 10^{-3}\ \text{g N}}{\text{mmol N}}\ \frac{5{,}70\ \text{g proteina}}{\text{g N}}\ \frac{100}{100} = 18{,}96\ \%\ \text{proteina}$$

El porcentaje de proteína en la harina es de 18,96 %.

Se sospecha que una muestra alcalina, además de materia inerte, puede contener Na_2CO_3 y/o $NaHCO_3$ y/o NaOH. Se tomó una muestra exactamente pesada de 0,3254 g y se valoró con HCl 0,15 M, consumiendo 23,00 mL de ácido hasta el viraje del naranja de metilo. A continuación, se tomó otra muestra de 0,4187 g y se trató con 50,00 mL de NaOH 0,2 M y con 30 mL de $BaCl_2$ 2 M. Una vez sedimentado el precipitado blanco, se procedió a valorar la disolución resultante con HCl 0,25 M, consumiendo 40,00 mL para alcanzar el punto final indicado por el viraje de la fenolftaleína.
Razone la composición cualitativa de la muestra, y cuantifique el porcentaje de cada uno de los componentes.

mmol OH^- puestos = 50,00 mL ·0,2 mmol/mL = 10 mmol

mmol OH^- gastados = 40 mL · 0,25 mmol/mL = 10 mmol

Deducimos que no había nada de bicarbonato.

mmol H^+_{NM} = 23 mL·0,15 mmol/mL = 3,45 mmol

$$\frac{3{,}45\,\text{mmol}\,H^+}{0{,}3254\,\text{g}}\,\frac{\text{mmol}\,CO_3^{2-}}{2\,\text{mmol}\,H^+}\,\frac{106\cdot10^{-3}\,\text{g}\,Na_2CO_3}{\text{mmol}\,CO_3^{2-}}\,\frac{100}{100} = 56{,}19\%\,Na_2CO_3$$

No hay nada de bicarbonato sódico y el porcentaje de Na_2CO_3 es de 56,19 %

Un matraz aforado de 500,00 mL contiene una disolución de NaOH que recién valorada tenía una concentración 0,1019 M. Al dejarla expuesta al aire durante varios días, absorbió 0,6520 g de CO_2. ¿Cuál será la nueva molaridad al valorarla frente a una disolución patrón de HCl si a) se emplea fenolftaleína como indicador; b) si se emplea naranja de metilo?

La cantidad de NaOH presente es de:

0,1019 mmol / mL · 500,00 mL = 50,95 mmol NaOH

Sabemos que los álcalis absorben CO_2 según:

$$2\ OH^- + CO_2 \leftrightarrows CO_3^{2-} + H_2O$$

Los milimoles de CO_2 absorbidos fueron:

$$0{,}6520\ g\,CO_2 \frac{10^3\ mmol\,CO_2}{44\ g\,CO_2} = 14{,}82\ mmol\,CO_2$$

Si se absorbieron 14,82 mmol de CO_2, se han destruido el doble de grupos hidroxilo, es decir que se han perdido 29,64 mmol de la base fuerte por el efecto de carbonatación.

Por tanto, en la situación final existen 50,95 – 29,64 = 21,31 mmol de OH^- en 500 mL, o lo que es igual, la molaridad de la sosa ha pasado a ser de 0,04 M.

Sin embargo, a efectos prácticos – si se emplea **F.T**. como indicador- cada mmol de CO_3^{2-} toma un protón, por lo que suple la mitad de la capacidad de neutralización de protones que debería poseer la base. En definitiva, sólo habrá un déficit de 14,82 mmol, y por tanto la **molaridad** de la base es **0,07 M**.

Si se emplea **N.M**., entonces cada mmol de CO_3^{2-} es capaz de tomar los 2 protones, por lo que finalmente compensa toda la pérdida de capacidad neutralizadora de la base. En este caso, la **molaridad** de la base se ve **inalterada**.

Construya la curva de valoración del ácido sulfuroso 0,10 M con hidróxido sódico isomolar. Seleccione los indicadores más adecuados para obtener el menor error teórico posible en cada uno de los puntos finales, asumiendo que el indicador vira en el valor superior del intervalo indicado.

DATOS: ácido sulfuroso pK_{a1} = 1,9 pK_{a2} = 7,2

indicador	*ácido*	*básico*	*pH viraje*
timolftaleína	incoloro	azul	9,3 - 10,6
rojo de fenol	amarillo	rojo	6,7 - 8,4
fenolftaleína	incoloro	rosa	8,0 - 9,8
paranitrofenol	incoloro	amarillo	2,0 - 4,0
rojo congo	azul	rojo	3,0 - 5,0

Al tener unos valores de pK_a suficientemente dispares, podemos tratar los dos equilibrios de disociación del H_2SO_3 de modo independiente.

$H_2SO_3 \leftrightarrows HSO_3^- + H^+$ $K_{a1} = 1{,}26\cdot10^{-2}$

$HSO_3^- \leftrightarrows SO_3^{2-} + H^+$ $K_{a2} = 6{,}31\cdot10^{-8}$

Si suponemos que partimos, por ejemplo, de 25 mL de ácido, las situaciones tipo para cada una de las zonas de la curva serán:

Inicio: V_{NaOH} = 0 mL

$$[H^+] = \frac{C_a K_a}{K_a + [H^+]}$$

Dada la elevada K_{a1}, no vamos a despreciar su contribución frente a H^+ y resolvemos la ecuación de segundo grado:

$$[H^+]^2 + K_a[H^+] - C_a K_a = 0 \rightarrow [H^+] = 2{,}98\cdot10^{-2}\ M \rightarrow \mathbf{pH = 1{,}53}$$

1ª pre-equivalencia: V_{NaOH} = 10 mL

Reguladora H_2SO_3 / HSO_3^-

$$[H^+] = K_{a1}\frac{[H_2SO_3]}{[HSO_3^-]} = 1{,}26\cdot10^{-2}\frac{\dfrac{25\,mL\dfrac{0{,}1\,mmol}{mL} - 10\,mL\dfrac{0{,}1\,mmol}{mL}}{(25+10)\,mL}}{\dfrac{10\,mL\dfrac{0{,}1\,mmol}{mL}}{(25+10)\,mL}} = 1{,}89\cdot10^{-2}\ M$$

pH = 1,72

1ª equivalencia: V_{NaOH} = 25 mL **pH** = (pK_{a1} + pK_{a2}) / 2 = **4,55**

2ª pre-equivalencia: V_{NaOH} = 35 mL

$$[H^+]=K_{a2}\frac{[HSO_3^-]}{[SO_3^{2-}]}=6{,}31\cdot10^{-8}\frac{\dfrac{25\,mL\dfrac{0{,}1mmol}{mL}-10mL\dfrac{0{,}1mmol}{mL}}{(50+10)mL}}{\dfrac{10\,mL\dfrac{0{,}1mmol}{mL}}{(50+10)\,mL}}=9{,}47\cdot10^{-8}\,M$$

pH = 7,02

2ª equivalencia: V_{NaOH} = 50 mL

Hidrólisis del sulfito sódico:

$SO_3^{2-} + H_2O \leftrightarrows HSO_3^- + OH^-$ $\qquad K_h = K_w / K_{a2} = K_{b1} = 1{,}58\cdot10^{-7}$

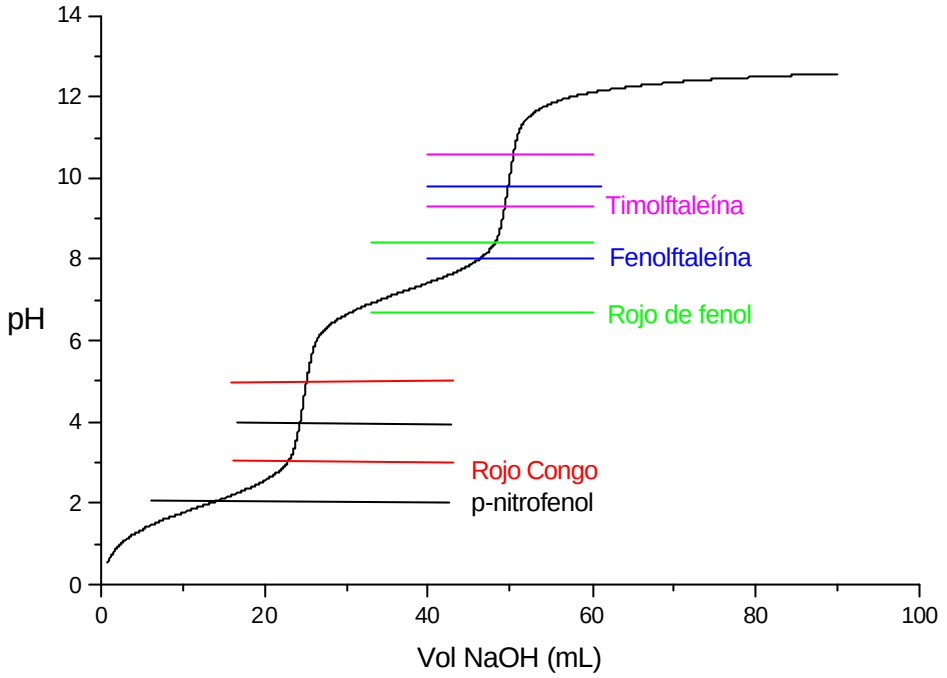
$$1{,}58\cdot10^{-7}=\frac{[HSO_3^-][OH^-]}{[SO_3^{2-}]}=\frac{[OH^-]^2}{[SO_3^{2-}]}\qquad [SO_3^{2-}]=\frac{25\,mL\dfrac{0{,}1mmol}{mL}}{(25+50)\,mL}=3{,}33\cdot10^{-2}\,M$$

$[OH^-]=\sqrt{(1{,}58\cdot10^{-7})(3{,}33\cdot10^{-2})}=7{,}25\cdot10^{-5}\,M$ → pOH = 4,14 → **pH = 9,86**

Post 2ª equivalencia: **V_{NaOH} = 60 mL**

El exceso de NaOH es el que fija el pH:

$[OH^-]=\dfrac{10\,mL\dfrac{0{,}1mmol}{mL}}{(25+60)mL}=1{,}18\cdot10^{-2}\,M$ → pOH = 1,93 → **pH = 12,07**



Se deduce que los indicadores más adecuados son el Rojo Congo para el primer punto final, y la Timolftaleína para el segundo.

Una muestra vegetal se deja en digestión con H_2SO_4 concentrado hasta ebullición y en presencia de un catalizador que asegura que todo el nitrógeno pasa a amonio. Una vez finalizado el ataque se alcaliniza la disolución y se destila recogiéndose el amoniaco sobre 10,00 mL de HCl 0,02140 M. El exceso de ácido se valora con NaOH requiriéndose 3,26 mL del álcali 0,0198 M. Calcular el contenido proteico de la muestra, sabiendo que la proteína vegetal contiene un 16,2% de nitrógeno.

(10,00 mL x 0,02140 mmol/mL) – (3,26 mL x 0,0198 mmol/mL) = 0,15 mmol H^+

$$0{,}15\ \text{mmol}\,H^+ \frac{\text{mmol}\,NH_3}{\text{mmol}\,H^+}\frac{\text{mmol}\,N}{\text{mmol}\,NH_3}\frac{14\ \text{mg}\,N}{\text{mmol}\,N}\frac{100\ \text{mg proteina}}{16{,}2\ \text{mg}\,N} = 12{,}96\ \text{mg de proteina}$$

El contenido proteico de la muestra es de 12,96 mg

La concentración de CO_2 en el aire puede determinarse mediante una valoración ácido-base indirecta. Se hace burbujear una muestra de aire a través de una disolución que contiene un exceso de $Ba(OH)_2$, que precipita en forma de $BaCO_3$. El exceso de $Ba(OH)_2$ se valora por retroceso con HCl. En un análisis típico, se hizo burbujear una muestra de 3,5 L de aire a través de 50,00 mL de $Ba(OH)_2$ 0,020 M. La valoración por retroceso con HCl 0,0316 M necesitó 38,58 mL para llegar al punto final. Determine las partes por millón (p.p.m.) de CO_2 en la muestra de aire, teniendo en cuenta que la densidad del CO_2 a la temperatura de la muestra es de 1,98 g L^{-1}.

$$\left(50{,}00\,\text{mL}\,\frac{0{,}02\,\text{mmol Ba(OH)}_2}{\text{mL}}\,\frac{2\,\text{mmol OH}^-}{\text{mmol Ba(OH)}_2}\right)-\left(38{,}58\,\text{mL}\,\frac{0{,}0316\,\text{mmol H}^+}{\text{mL}}\right)=$$

$$=0{,}78\,\text{mmol OH}^-\text{ consumidos}$$

$$CO_2 + 2\,OH^- \leftrightarrows CO_3^{2-} + H_2O$$

$$\frac{0{,}78\,\text{mmol OH}^-}{3{,}5\,\text{L aire}}\,\frac{1\,\text{mmol CO}_2}{2\,\text{mmol OH}^-}\,\frac{44\cdot10^{-3}\,\text{g CO}_2}{\text{mmol CO}_2}\,\frac{\text{L CO}_2}{1{,}98\,\text{g CO}_2}\,\frac{10^6\,\mu\text{L CO}_2}{\text{L CO}_2}=2476\,\text{ppm}$$

La cantidad de CO_2 presente en el aire es de 2476 ppm

Determine, para cada uno de los casos siguientes, las formas de alcalinidad presentes (OH^-, HCO_3^-, CO_3^{2-}) y sus porcentajes respectivos. En todos los casos, se procedió a valorar una única alícuota de 25,00 mL con HCl 0,1198 M hasta los puntos finales secuenciales de la fenolftaleína y del naranja de metilo.

	Vol. HCl (mL) F.T.	Vol HCl (mL) N.M.
A	21,36	21,38
B	5,67	21,13
C	0,00	14,28
D	17,12	34,26
E	21,36	25,69

De los resultados numéricos se deduce que la composición cualitativa es:

A	CO_3^{2-}
B	$CO_3^{2-} + HCO_3^-$
C	HCO_3^-
D	$CO_3^{2-} + HCO_3^-$
E	$CO_3^{2-} + HCO_3^-$

A) Tomando como volumen promedio 21,37 mL de HCl:

21,37 mL · 0,1198 mmol/mL = 2,56 mmol H^+ = 2,56 mmol CO_3^{2-} ≡ 271,4 mg Na_2CO_3

B)

$$\left.\begin{array}{l} 5{,}67\,\text{mL}\cdot 0{,}1198\,\dfrac{\text{mmol}}{\text{mL}} = \text{mmol}\,CO_3^{2-} \\ 21{,}13\,\text{mL}\cdot 0{,}1198\,\dfrac{\text{mmol}}{\text{mL}} = \text{mmol}\,CO_3^{2-} + \text{mmol}\,HCO_3^- \end{array}\right\}$$

$$\text{mmol}\,CO_3^{2-} = 0{,}68 \equiv 72{,}1\,\text{mg}\,Na_2CO_3$$

$$\text{mmol}\,HCO_3^- = 1{,}85 \equiv 155{,}4\,\text{mg}\,NaHCO_3$$

C) 14,28 mL · 0,1198 mmol/mL = 0,28 mmol H^+ = 0,28 mmol HCO_3^- ≡ 23,5 mg $NaHCO_3$

D)

$$\left.\begin{array}{l} 17{,}12\,\text{mL}\cdot 0{,}1198\,\dfrac{\text{mmol}}{\text{mL}} = \text{mmol}\,CO_3^{2-} \\ 34{,}26\,\text{mL}\cdot 0{,}1198\,\dfrac{\text{mmol}}{\text{mL}} = \text{mmol}\,CO_3^{2-} + \text{mmol}\,HCO_3^- \end{array}\right\}$$

$$\text{mmol}\,CO_3^{2-} = 2{,}05 \equiv 217{,}3\,\text{mg}\,Na_2CO_3$$

$$\text{mmol}\,HCO_3^- = 2{,}05 \equiv 172{,}2\,\text{mg}\,NaHCO_3$$

E)

$$\left.\begin{array}{l} 21{,}36\,\text{mL}\cdot 0{,}1198\,\dfrac{\text{mmol}}{\text{mL}} = \text{mmol}\,CO_3^{2-} \\ 25{,}69\,\text{mL}\cdot 0{,}1198\,\dfrac{\text{mmol}}{\text{mL}} = \text{mmol}\,CO_3^{2-} + \text{mmol}\,HCO_3^{-} \end{array}\right\}$$

$$\text{mmol}\,CO_3^{2-} = 2{,}56 \equiv 271{,}4\,\text{mg}\,Na_2CO_3$$

$$\text{mmol}\,HCO_3^{-} = 0{,}52 \equiv 43{,}7\,\text{mg}\,NaHCO_3$$

Una muestra de 2,000 g que contiene materia inerte, Na_2CO_3 y NaOH o $NaHCO_3$ se disuelve y se lleva a 250,00 mL con agua. Una alícuota de 25,00 mL se valora con HCl 0,1120 M hasta desaparición del color de la fenolftaleína, necesitándose para ello 10,15 mL de ácido. Otra alícuota de 25,00 mL consume 28,30 mL de ácido para conseguir el viraje del naranja de metilo. Calcular la composición porcentual de la muestra.

DATOS: Na_2CO_3 = 105,99 g mol^{-1}; $NaHCO_3$ = 84,01 g mol^{-1}; NaOH = 40,00 g mol^{-1}

$V_{FT} < ½\ V_{NM} \Rightarrow Na_2CO_3 + NaHCO_3$

$$10{,}15\ \text{mL} \cdot 0{,}1120\ \frac{\text{mmol}}{\text{mL}} = 1{,}1368\ \text{mmol}\ H^+_{FT}$$

$$28{,}10\ \text{mL} \cdot 0{,}1120\ \frac{\text{mmol}}{\text{mL}} = 3{,}1696\ \text{mmol}\ H^+_{NM}$$

$$\left.\begin{array}{l} 1{,}1368\ \text{mmol}\ H^+_{FT} = \text{mmol}\ CO_3^{2-} \\ 3{,}1696\ \text{mmol}\ H^+_{NM} = 2\ \text{mmol}\ CO_3^{2-} + \text{mmol}\ HCO_3^- \end{array}\right\} \begin{array}{l} \text{mmol}\ CO_3^{2-} = 1{,}1368 \\ \text{mmol}\ HCO_3^- = 0{,}896 \end{array}$$

$$\frac{1{,}1368\ \text{mmol}\ CO_3^{2-}}{2\ \text{g muestra}} \frac{105{,}99 \cdot 10^{-3}\ \text{g}\ Na_2CO_3}{\text{mmol}\ Na_2CO_3} \frac{250{,}0\ \text{mL}}{25{,}0\ \text{mL}} \frac{100}{100} = 60{,}24\%\ Na_2CO_3$$

$$\frac{0{,}896\ \text{mmol}\ HCO_3^-}{2\ \text{g muestra}} \frac{84{,}01 \cdot 10^{-3}\ \text{g}\ NaHCO_3}{\text{mmol}\ NaHCO_3} \frac{250{,}0\ \text{mL}}{25{,}0\ \text{mL}} \frac{100}{100} = 37{,}63\%\ NaHCO_3$$

100 - (60,24 + 37,63) = 2,13% M.I.

La composición porcentual de la muestra es de 2,13 %

La cantidad de proteína contenida en una muestra de 0,9814 g de queso de Roncal se determinó por el método de Kjeldahl, en el que el destilado se recogió sobre 50,00 mL de HCl 0,1047 M. El exceso de ácido consumió 22,84 mL de NaOH 0,1183 M. Calcule el porcentaje en peso de proteínas en el queso sabiendo que el contenido promedio en productos lácteos es de 6,3 g proteína por gramo de nitrógeno.

(50,00 mL · 0,1047 M) – (22,84 mL · 0,1183 M) = 2,53 mmol N

$$\frac{2{,}53\ \text{mmol N}}{0{,}9814\ \text{g queso}}\ \frac{14\cdot 10^{-3}\ \text{g N}}{\text{mol N}}\ \frac{6{,}3\ \text{g proteína}}{\text{g N}}\ \frac{100}{100} = 22{,}74\%\ \text{de proteína}$$

El porcentaje de proteína de la muestra es de 22,74 %

Se valoran 14,30 mL de hidrazina ($H_2N\text{-}NH_2$; en su forma ácida: $H_2N\text{-}NH_3^+$; $K_b = 9{,}8\cdot10^{-7}$) 0,10 M con HCl 0,20 M. Construya la curva de valoración y escoja el indicador más adecuado de entre los que se proporcionan.

a) naranja de metilo, pKa 3,5
b) verde de bromocresol, pKa 4,7
c) rojo de metilo, pKa 5,2
d) azul de bromotimol, pKa 7,1
e) fenolftaleína, pKa 9,3

La reacción base de la determinación cuantitativa es:

$$H_2N\text{-}NH_2 + H^+ \leftrightarrows H_2N\text{-}NH_3^+$$

El volumen de valorante preciso para alcanzar la equivalencia es:

14,30 mL · 0,1 M = x mL · 0,2 M → x = 7,15 mL de HCl

El pH inicial vendrá dado por la disociación de la base débil:

$$[OH^-] = \frac{C_b \cdot K_b}{K_b + [OH^-]}$$ Despreciando K_b frente a $[OH^-]$:

$$[OH^-] = \sqrt{C_b \cdot K_b} = \sqrt{0{,}1\cdot 9{,}8\cdot 10^{-7}} = 3{,}13\cdot 10^{-4}\ M \rightarrow pOH = 3{,}50 \rightarrow \mathbf{pH = 10{,}5}$$

En todas las situaciones de **pre-equivalencia** tendremos disoluciones **reguladoras**. Podemos escribirlas en función de la K_a, para así obtener directamente los valores de pH:

$$H_2N\text{-}NH_3^+ \leftrightarrows H_2N\text{-}NH_2 + H^+ \qquad K_a = K_w/K_b = 1{,}02\cdot 10^{-8}$$

$$[H^+] = K_a \frac{[H_2N-NH_3^+]}{[H_2N-NH_2]}$$

V_{HCl} = 3 mL

$$[H^+] = K_a \frac{[H_2N-NH_3^+]}{[H_2N-NH_2]} = 1{,}02\cdot 10^{-8} \frac{\dfrac{3\,mL \dfrac{0{,}2\,mmol}{mL}}{(14{,}3+3)\,mL}}{\dfrac{14{,}3\,mL \dfrac{0{,}1\,mmol}{mL} - 3\,mL \dfrac{0{,}2\,mmol}{mL}}{(14{,}3+3)\,mL}} = 7{,}37\cdot 10^{-9}\ M$$

pH = 8,13

V_{HCl} = 5 mL

$$[H^+] = 1{,}02\cdot 10^{-8}\,\frac{\dfrac{5\,mL\,\dfrac{0{,}2\,mmol}{mL}}{(14{,}3+5)\,mL}}{\dfrac{14{,}3\,mL\,\dfrac{0{,}1\,mmol}{mL} - 5\,mL\,\dfrac{0{,}2\,mmol}{mL}}{(14{,}3+5)\,mL}} = 2{,}37\cdot 10^{-8}\,M; \qquad \textbf{pH = 7,63}$$

V_{HCl} = 7 mL

$$[H^+] = 1{,}02\cdot 10^{-8}\,\frac{\dfrac{7\,mL\,\dfrac{0{,}2\,mmol}{mL}}{(14{,}3+7)\,mL}}{\dfrac{14{,}3\,mL\,\dfrac{0{,}1\,mmol}{mL} - 7\,mL\,\dfrac{0{,}2\,mmol}{mL}}{(14{,}3+7)\,mL}} = 4{,}76\cdot 10^{-7}\,M; \qquad \textbf{pH = 6,32}$$

Equivalencia: V_{HCl} = 7,15 mL

El pH viene dado por la hidrólisis de la sal:

$$[H^+] = \frac{[sal]\,K_h}{K_h + [H^+]} + \frac{K_w}{[H^+]}$$

Despreciando el segundo sumando debido a la contribución del agua, y asumiendo que $K_h << [H^+]$:

$$[sal] = [H_2N - NH_3^+] = \frac{14{,}3\,mL\,\dfrac{0{,}1\,mmol}{mL}}{(14{,}3+7{,}15)\,mL} = 0{,}066\,M$$

$$[H^+] = \sqrt{[sal]\cdot 1{,}02\cdot 10^{-8}} = \sqrt{(0{,}066)\,1{,}02\cdot 10} = 2{,}59\cdot 10^{-5}\,M \qquad \textbf{pH = 4,58}$$

En la **post-equivalencia** el pH viene regido por el exceso de ácido añadido:

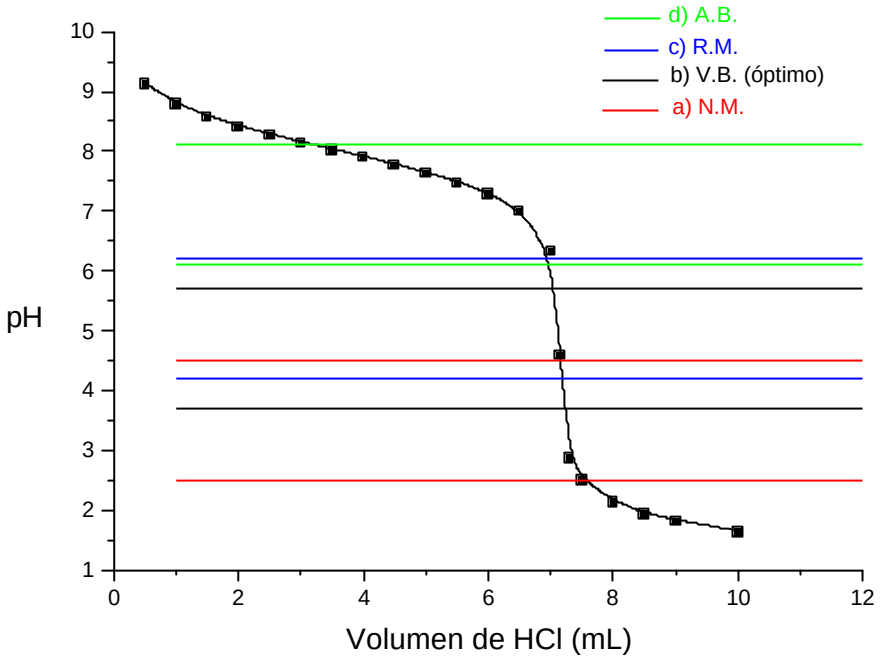
V_{HCl} = 7,30 mL

$$[H^+] = \frac{0{,}15\,mL\,\dfrac{0{,}2\,mmol}{mL}}{(14{,}30+7{,}30)\,mL} = 1{,}39\cdot 10^{-3}\,M \qquad \textbf{pH = 2,86}$$

V_{HCl} = 9,00 mL

$$[H^+] = \frac{1{,}85\,mL\,\dfrac{0{,}2\,mmol}{mL}}{(14{,}30+9{,}00)\,mL} = 1{,}59\cdot 10^{-2}\,M \qquad \textbf{pH = 1,80}$$

De todos los indicadores, el último está descartado por tener una franja de viraje en la zona muy básica. En la gráfica se ve que el indicador óptimo es el verde de bromocresol (b) que tiene un $pK_a \pm 1$ justo en torno a la equivalencia teórica. También sería adecuado el rojo de metilo (c).



Capítulo 5

Equilibrios de formación de complejos

5.0. Nota: Resolución numérica rigurosa
5.1. Equilibrios
5.2. Volumetrías

Nota : Resolución numérica en las volumetrías de complejación

Este tipo de problemas puede resolverse aplicando un tratamiento matemático más riguroso, en el que no se desprecia ninguna de las formas posibles tanto del analito como del reactivo.
Sean $\mathbf{C_0}$ y $\mathbf{V_0}$ la concentración y el volumen iniciales de analito.
Sea $\mathbf{C_a}$ la concentración del reactivo valorante y $\mathbf{V_a}$ el volumen añadido en un instante determinado.
En todo momento han de cumplirse los balances de masa aplicados a las 2 especies:
Un tratamiento riguroso, aplicando el balance de masas al analito y al reactivo, nos conduce a la ecuación general correspondiente.

$$\left.\begin{array}{l}[Cu^{2+}]+[CuY^{2-}]=\dfrac{C_0V_0}{V_0+V_a}\\[2ex] [Y^{4-}]'+[CuY^{2-}]=\dfrac{C_aV_a}{V_0+V_a}\end{array}\right\}[CuY^{2-}]=\frac{C_aV_a}{V_0+V_a}-[Y^{4-}]';\quad [Cu^{2+}]=\frac{C_0V_0-C_aV_a}{V_0+V_a}+[Y^{4-}]'$$

$$[Cu^{2+}]=\frac{C_0V_0-\dfrac{C_0V_0}{V_{p.e.}}\cdot V_a}{V_0+V_a}+[Y^{4-}]'=\left\{f=\frac{V_a}{V_{p.e.}}\right\}=\frac{C_0V_0}{V_0+V_a}(1-f)+\frac{[CuY^{2-}]}{[Cu^{2+}]\cdot K_f'}$$

Halle la constante condicional de formación del complejo YCo^{2-} a pH = 7 sabiendo:

a) que la constante aparente de formación es $10^{15,9}$

b) que las constantes globales de formación de las distintas especies hidroxiladas del Co^{2+} son, respectivamente: $b_1 = 10^{1,8}$; $b_2 = 10^{8,5}$ y $b_3 = 10^{10,3}$

c) las constantes globales de formación de las distintas especies protonadas de la complexona son: $b_1 = 10^{11}$; $b_2 = 10^{17,3}$; $b_3 = 10^{19,8}$ y $b_4 = 10^{21,7}$

Reacción principal:

$$Co^{2+} + Y^{4-} \leftrightarrows CoY^{2-}; K_f = \frac{[CoY^{2-}]}{[Co^{2+}][Y^{4-}]} = 10^{15,9}$$

$$\left.\begin{array}{l} Co^{2+} + OH^- \leftrightarrows Co(OH)^+;\ ß_1 = \dfrac{[Co(OH)^+]}{[Co^{2+}][OH^-]} \\ Co^{2+} + 2\ OH^- \leftrightarrows Co(OH)_2;\ ß_2 = \dfrac{[Co(OH)_2]}{[Co^{2+}][OH^-]^2} \\ Co^{2+} + 3\ OH^- \leftrightarrows Co(OH)_3;\ ß_3 = \dfrac{[Co(OH)_3]}{[Co^{2+}][OH^-]^3} \end{array}\right\} \text{Reacciones secundarias del metal}$$

$$\left.\begin{array}{l} Y^{4-} + H^+ \leftrightarrows HY^{3-};\ ß_1 = \dfrac{[HY^{3-}]}{[Y^{4-}][H^+]} \\ Y^{4-} + 2\ H^+ \leftrightarrows H_2Y^{2-}; ß_2 = \dfrac{[H_2Y^{2-}]}{[Y^{4-}][H^+]^2} \\ Y^{4-} + 3\ H^+ \leftrightarrows H_3Y^-;\ ß_3 = \dfrac{[H_3Y^-]}{[Y^{4-}][H^+]^3} \\ Y^{4-} + 4\ H^+ \leftrightarrows H_4Y;\ ß_4 = \dfrac{[H_4Y]}{[Y^{4-}][H^+]^4} \end{array}\right\} \text{Reacciones secundarias del ligando}$$

$$K_f' = \frac{[CoY^{2-}]}{[Co^{2+}]'[Y^{4-}]'}$$

$$\left.\begin{array}{l} a_{Co^{2+}} = \dfrac{[Co^{2+}]'}{[Co^{2+}]} \rightarrow [Co^{2+}]' = a_{Co^{2+}} \cdot [Co^{2+}] \\ a_{Y^{4-}} = \dfrac{[Y^{4-}]'}{[Y^{4-}]} \rightarrow [Y^{4-}]' = a_{Y^{4-}} \cdot [Y^{4-}] \end{array}\right\} K_f' = \frac{[CoY^{2-}]}{[Co^{2+}][Y^{4-}]} \cdot \frac{1}{a_{Co^{2+}} \cdot a_{Y^{4-}}} = \frac{K_f}{a_{Co^{2+}} \cdot a_{Y^{4-}}}$$

$$a_{Co^{2+}} = 1 + \sum_{i=1}^{3} ß_i [OH^-]^i = 1 + 10^{1,8} \cdot 10^{-7} + 10^{8,5} \cdot 10^{-14} + 10^{10,3} \cdot 10^{-21} = 1 + 10^{-5,2} + 10^{-5,4} + 10^{-10,7} \cong 1$$

Luego la hidroxilación del metal, a este pH, no influye en el equilibrio principal.

$$a_{Y^{4-}} = 1 + \sum_{i=1}^{4} ß_i [H^+]^i = 1 + 10^{11} \cdot 10^{-7} + 10^{17,3} \cdot 10^{-14} + 10^{19,8} \cdot 10^{-21} + 10^{21,7} \cdot 10^{-28} =$$

$$1 + 10^4 + 10^{3,3} + 10^{-1,2} + 10^{-6,3} = 10^{4,08}$$

Vemos que, sin embargo, el coeficiente de la reacción parásita de protonación del ligando es muy elevada, y será la que influya marcadamente sobre el equilibrio.

$$K_f^{'} = \frac{K_f}{a_{Co^{2+}} \cdot a_{Y^{4-}}} = \frac{K_f}{a_{Y^{4-}}} = \frac{10^{15,9}}{10^{4,08}} = 6,62 \cdot 10^{11}$$

La constante condicional de formación del complejo es de 6.62. 10^{11}

El Fe^{3+} forma complejos con el anión tiocianato de constantes: $b_1 = 10^{2,2}$; $b_2 = 10^{3,6}$; $b_3 = 10^{5,0}$ y $b_4 = 10^{6,3}$. Calcule la concentración de la especie mayoritaria y la de Fe^{3+} libre si la concentración analítica de Fe^{3+} es 0,1 M y el pSCN de la disolución es la unidad.

$$Fe^{3+} + SCN^- \leftrightarrows Fe(SCN)^{2+};\ \beta_1 = \frac{[Fe(SCN)^{2+}]}{[Fe^{3+}][SCN^-]}; \qquad Fe^{3+} + 2\,SCN^- \leftrightarrows Fe(SCN)_2^+;\ \beta_2 = \frac{[Fe(SCN)_2^+]}{[Fe^{3+}][SCN^-]^2}$$

$$Fe^{3+} + 3\,SCN^- \leftrightarrows Fe(SCN)_3;\ \beta_3 = \frac{[Fe(SCN)_3]}{[Fe^{3+}][SCN^-]^3}; \qquad Fe^{3+} + 4\,SCN^- \leftrightarrows Fe(SCN)_4^-;\ \beta_4 = \frac{[Fe(SCN)_4^-]}{[Fe^{3+}][SCN^-]}$$

$$f_{Fe^{3+}} = \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{3+}]_T} = \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{3+}] + [Fe(SCN)^{2+}] + [Fe(SCN)_2^+] + [Fe(SCN)_3] + [Fe(SCN)_4^-]}$$

$$f_{Fe^{3+}} = \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{3+}] + [Fe^{3+}]\beta_1[SCN^-] + [Fe^{3+}]\beta_2[SCN^-]^2 + [Fe^{3+}]\beta_3[SCN^-]^3 + [Fe^{3+}]\beta_4[SCN^-]^4}$$

$$f_{Fe^{3+}} = \frac{1}{1 + \sum_{i=1}^{4} \beta_i [SCN^-]^i} = 2{,}81 \cdot 10^{-3}$$

$$f_{Fe(SCN)^{2+}} = \frac{[Fe(SCN)^{2+}]}{[Fe^{3+}]_T} = \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{3+}]_T} \cdot \beta_1[SCN^-] = f_{Fe^{3+}} \cdot \beta_1[SCN^-] = 0{,}0455$$

$$f_{Fe(SCN)_2^+} = \frac{[Fe(SCN)_2^+]}{[Fe^{3+}]_T} = \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{3+}]_T} \cdot \beta_2[SCN^-]^2 = f_{Fe^{3+}} \cdot \beta_2[SCN^-]^2 = 0{,}118$$

$$f_{Fe(SCN)_3} = \frac{[Fe(SCN)_3]}{[Fe^{3+}]_T} = \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{3+}]_T} \cdot \beta_3[SCN^-]^3 = f_{Fe^{3+}} \cdot \beta_3[SCN^-]^3 = 0{,}281$$

$$f_{Fe(SCN)_4^-} = \frac{[Fe(SCN)_4^-]}{[Fe^{3+}]_T} = \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{3+}]_T} \cdot \beta_4[SCN^-]^4 = f_{Fe^{3+}} \cdot \beta_4[SCN^-]^4 = 0{,}560$$

$$[Fe^{3+}] = f_{Fe^{3+}} \cdot [Fe^{3+}]_T = 2{,}81 \cdot 10^{-3} \cdot 0{,}1 = 2{,}81 \cdot 10^{-4}\,M$$

La especie mayoritaria es $Fe(SCN)_4^-$, y su concentración será :

$$[Fe(SCN)_4^-] = f_{Fe(SCN)_4^-} \cdot [Fe^{3+}]_T = 0{,}560 \cdot 0{,}1 = 5{,}60 \cdot 10^{-2}\,M$$

La concentración de la especie mayoritaria es $[Fe(SCN)_4^-] = 5{,}60 \cdot 10^{-2}$ M

Calcule la constante de los siguientes equilibrios e indique en cuáles de ellos tendrá lugar la reacción de desplazamiento:

DATOS:

a) $FeSCN^{2+} + Hg^{2+} \leftrightarrows HgSCN^{+} + Fe^{3+}$; $K_{fFeSCN^{2+}} = 10^{2,1}; K_{fHgSCN^{+}} = 10^{10}$

b) $FeF^{2+} + SCN^{-} \leftrightarrows FeSCN^{2+} + F^{-}$; $K_{fFeSCN^{2+}} = 10^{2,1}; K_{fFeF^{2+}} = 10^{5,5}$

c) $BaY^{2-} + Ca^{2+} \leftrightarrows CaY^{2-} + Ba^{2+}$; $K_{fBaY^{2-}} = 10^{7,8}; K_{fCaY^{2-}} = 10^{10,7}$

a) $Fe^{3+} + SCN^{-} \leftrightarrows Fe(SCN)^{2+}$; $K_{fFeSCN^{2+}} = \dfrac{[Fe(SCN)^{2+}]}{[Fe^{3+}][SCN^{-}]}$

$Hg^{2+} + SCN^{-} \leftrightarrows Hg(SCN)^{+}$; $K_{fHgSCN^{+}} = \dfrac{[Hg(SCN)^{+}]}{[Hg^{2+}][SCN^{-}]}$

$Fe(SCN)^{2+} + Hg^{2+} \leftrightarrows Hg(SCN)^{+} + Fe^{3+}$; $K = \dfrac{[Hg(SCN)^{+}][Fe^{3+}]}{[Fe(SCN)^{2+}][Hg^{2+}]} = \dfrac{K_{fHgSCN^{+}}}{K_{fFeSCN^{2+}}}$

$K = \dfrac{10^{10}}{10^{2,1}} = 10^{7,9} \Rightarrow$ Tiene lugar el desplazamiento

La constante de equilibrio es de $10^{7,9}$

b) De igual modo:

$FeF^{2+} + SCN^{-} \leftrightarrows FeSCN^{2+} + F^{-}$

$K = \dfrac{K_{fFeSCN^{2+}}}{K_{fFeF^{2+}}} = \dfrac{10^{2,1}}{10^{5,5}} = 10^{-3,4} \Rightarrow$ No hay desplazamiento

La constante de equilibrio es de $10^{-3,4}$

c) $BaY^{2-} + CaH_2 + \leftrightarrows CaY^{2-} + Ba^{2+}$

$K = \dfrac{K_{fCaY^{2-}}}{K_{fBaY^{2-}}} = \dfrac{10^{10,7}}{10^{7,8}} = 10^{2,9} \Rightarrow$ Tiene lugar el desplazamiento

La constante de equilibrio es de $10^{2,9}$

NOTA: Se ha considerado que existe o no desplazamiento en base a razones exclusivamente termodinámicas, pero –aún en el caso de que la constante sea elevada- puede no tener lugar el desplazamiento debido a razones cinéticas.

Se desean valorar 10,00 mL de una disolución 0,010 M de Cu^{2+}, a los que se han añadido 10,00 mL de reguladora de pH = 5,00, con AEDT 0,100 M. Calcule el pCu cuando se hayan añadido los siguientes volúmenes de complexona: a) 0,00 mL; b) 0,50 mL; c) 0,98 mL; d) 1,00 mL y e) 1,02 mL.

DATOS: $b_1 = 1{,}82\cdot10^{10}$; $b_2 = 2{,}64\cdot10^{16}$; $b_3 = 1{,}25\cdot10^{18}$; $b_4 = 1{,}25\cdot10^{20}$; $K_f\ CuY^{2-} = 6{,}17\cdot10^{18}$

$$Cu^{2+} + Y^{4-} \leftrightarrows CuY^{2-}; \quad K_f = \frac{[CuY^{2-}]}{[Cu^{2+}][Y^{4-}]};$$

$$K_f' = \frac{[CuY^{2-}]}{[Cu^{2+}][Y^{4-}]'} = \frac{[CuY^{2-}]}{[Cu^{2+}][Y^{4-}]\alpha_{Y^{4-}}} = \frac{K_f}{\alpha_{Y^{4-}}}$$

$$\alpha_{Y^{4-}} = 1 + b_1[H^+] + b_2[H^+]^2 + b_3[H^+]^3 + b_4[H^+]^4 = 2{,}82\cdot10^6;$$

$$K_f' = \frac{6{,}17\cdot10^{18}}{2{,}82\cdot10^6} = 2{,}19\cdot10^{12}$$

$10\ mL \cdot 0{,}01M = V_{p.e.} \cdot 0{,}1\ M \Rightarrow V_{p.e.} = 1\ mL$

a) f= 0

$$[Cu^{2+}] = \frac{10\ mL\cdot0{,}01M}{(10+10)\ mL} = 5\cdot10^{-3}\ M; \quad pCu = 2{,}30$$

El pCu es de 2,30

b) f= 0,5

$$[Cu^{2+}] = \frac{10\ mL\cdot0{,}01M}{(20+0{,}5)\ mL}(1-0{,}5) + \cancel{\frac{[CuY^{2-}]}{[Cu^{2+}]\cdot K_f'}} = 2{,}44\cdot10^{-3}\ M; \quad pCu = 2{,}61$$

El pCu es de 2,61

c) f= 0,98

$$[Cu^{2+}] = \frac{10\ mL\cdot0{,}01M}{(20+0{,}98)\ mL}(1-0{,}98) + \cancel{\frac{[CuY^{2-}]}{[Cu^{2+}]\cdot K_f'}} = 9{,}53\cdot10^{-5}\ M; \quad pCu = 4{,}02$$

El pCu es de 4,02

d) f= 1

$$[Cu^{2+}]=[Y^{4-}]'; \quad K_f' = \frac{[CuY^{2-}]}{[Cu^{2+}]^2}$$

$$[Cu^{2+}] = \sqrt{\frac{[CuY^{2-}]}{K_f'}} = \sqrt{\frac{\frac{C_0V_0}{V_0+V_a}}{K_f'}} = \sqrt{\frac{\frac{10\,mL\cdot 0{,}01\,M}{(20+1)\,mL}}{2{,}19\cdot 10^{12}}} = 4{,}67\cdot 10^{-8}\ M; \qquad pCu = 7{,}33$$

El pCu es de 7,33

e) f= 1,02

$$[Y^{4-}]' = \frac{C_aV_{exc}}{V_{p.e.}+V_{exc}} = \frac{0{,}1\ M\cdot 0{,}02\ mL}{(20+1+0{,}02)\,mL} = 9{,}51\cdot 10^{-5}\ M$$

$$[Cu^{2+}] = \frac{[CuY^{2-}]}{K_f'\cdot[Y^{4-}]'} = \frac{\frac{10\,mL\cdot 0{,}01\ M}{21{,}02\,mL}}{2{,}19\cdot 10^{12}\cdot\frac{0{,}1\,M\cdot 0{,}02\,mL}{21{,}02\,mL}} = 2{,}29\cdot 10^{-11}\ M; \qquad pCu = 10{,}64$$

El pCu es de 10,64

100,0 mL de una muestra de agua necesitan -para su valoración a pH=10,0- 22,74 mL de una disolución 0,00998 M de AEDT. Otra muestra de 100,0 mL se tratan con NaOH para precipitar el magnesio y se valora el filtrado con la misma disolución de AEDT, esta vez a pH=13, necesitando 15,86 mL. Calcule: a) La dureza total en grados franceses (Fº; mg $CaCO_3$/100mL), en grados alemanes (Dº; mg CaO/100mL) y en grados americanos (ppm de $CaCO_3$); b) las ppm de $CaCO_3$ y de $MgCO_3$ en la muestra.

a)

22,74 mL · 0,00998 M = 0,23 mmol totales (Ca^{2+} y Mg^{2+})

15,86 mL · 0,00998 M = 0,16 mmol Ca^{2+}

$$\frac{0{,}16\ \text{mmol}\ Ca^{2+}}{100\ \text{mL}} \cdot \frac{\text{mmol}\ CaCO_3}{\text{mmol}\ Ca^{2+}} \cdot \frac{100{,}08\ \text{mg}\ CaCO_3}{\text{mmol}\ CaCO_3} = \frac{16{,}01\ \text{mg}\ CaCO_3}{100\ \text{mL}} \cong 16\ F^o$$

$$\frac{0{,}16\ \text{mmol}\ Ca^{2+}}{100\ \text{mL}} \cdot \frac{\text{mmol}\ CaO}{\text{mmol}\ Ca^{2+}} \cdot \frac{56{,}08\ \text{mg}\ CaO}{\text{mmol}\ CaO} = \frac{8{,}97\ \text{mg}\ CaO}{100\ \text{mL}} \cong 9\ D^o$$

La dureza total es de 16 F ^{0} y 9 D^0

b)

$$\frac{16{,}01\ \text{mg}\ CaCO_3}{100\ \text{mL}} \cdot \frac{10^3\ \mu\text{g}}{1\text{mg}} = \frac{160{,}1\ \mu\text{g}}{\text{mL}} \cong 160\ \text{p.p.m.}\ CaCO_3$$

Como las alícuotas valoradas son idénticas:

0,23 – 0,16 = 0,07 mmol Mg^{2+}

$$\frac{0{,}07\ \text{mmol}\ Mg^{2+}}{100\ \text{mL}} \cdot \frac{\text{mmol}\ MgCO_3}{\text{mmol}\ Mg^{2+}} \cdot \frac{84{,}31 \cdot 10^3\ \mu\text{g}\ MgCO_3}{\text{mmol}\ MgCO_3} \cong 59\ \text{p.p.m.}\ MgCO_3$$

En la muestra tenemos 59 ppm de $MgCO_3$ y 160 ppm de $CaCO_3$

¿Cuál será la concentración de Hg(II) libre en una disolución 0,1 M de $Hg(CN)_4^{2-}$ si el pH = 1,0?. ¿Aumentará o disminuirá la concentración de Hg(II) libre si el pH se vuelve alcalino?

DATOS: $b_{4\,Hg(CN)_4^{2-}} = 10^{39}; K_a = 10^{-9,2}$

$$ML_4^{2-} \leftrightarrows M^{2+} + 4L^-; \qquad ß_4 = \frac{[ML_4^{2-}]}{[M^{2+}][L^-]^4} = 10^{39} \qquad (1)$$

$$L^- + H^+ \leftrightarrows HL; \qquad K_a = \frac{[L^-][H^+]}{[HL]} = 10^{-9,2} \qquad (2)$$

Sabemos que la fórmula general para un complejo M_mL_n es:

$$[M^{n+}] = \sqrt[m+n]{\frac{C_A}{K_f \cdot n^n} \cdot \left(1 + \frac{[H^+]}{K_a}\right)^n}$$ En este caso: $$[Hg^{2+}] = \sqrt[5]{\frac{C_A}{ß_4 \cdot 4^4} \cdot \left(1 + \frac{[H^+]}{K_a}\right)^4}$$

Si el complejo está poco disociado, $C_A = [Hg(CN)_4^{2-}]$

pH = 1: $$[Hg^{2+}] = \sqrt[5]{\frac{0,1}{10^{39} \cdot 4^4} \cdot \left(1 + \frac{10^{-1}}{10^{-9,2}}\right)^4} = 0,01_{198}\,M$$

Según este resultado: $[Hg(CN)_4^{2-}] = 0,1 - 0,01198 = 0,08802$ M, e iterando:

$$[Hg^{2+}] = \sqrt[5]{\frac{0,08802}{10^{39} \cdot 4^4} \cdot \left(1 + \frac{10^{-1}}{10^{-9,2}}\right)^4} = 0,01_{168}\,M$$, por lo que ahora quedaría:

$[Hg(CN)_4^{2-}] = 0,1 - 0,01168 = 0,08832$ M, y volviendo a sustituir en la ecuación:

$$[Hg^{2+}] = \sqrt[5]{\frac{0,08832}{10^{39} \cdot 4^4} \cdot \left(1 + \frac{10^{-1}}{10^{-9,2}}\right)^4} = 0,01_{168}\,M$$, que ya es coincidente con el anterior.

Por tanto:

$[Hg^{2+}] = 0,01168$ M y $[Hg(CN)_4^{2-}] = 0,1 – 0,01168 =$ **0,08832 M**

Si el **pH** se vuelve **más alcalino** aumenta $[OH^-]$ y disminuye $[H^+]$, con lo que la protonación del ligando estará menos favorecida y el complejo se disociará menos y, como consecuencia, **la $[Hg^{2+}]$ libre será menor** . Sin embargo, a pH alcalinos tendríamos que empezar a contar con las reacciones de hidroxilación del metal.

El Co^{2+} reacciona con el ligando hidroxilo hasta un índice de coordinación 3, con las siguientes constantes globales de formación: $b_1 = 10^{1,8}$; $b_2 = 10^{8,5}$; $b_3 = 10^{10,3}$. Calcular la concentración de la especie mayoritaria, así como la de Co^{2+} libre, si la concentración total de Co^{2+} es 0,15 M y el pH de la disolución es 13.

$$Co^{2+} + OH^- \leftrightarrows Co(OH)^+ \; ; \; ß_1 = \frac{[Co(OH)^+]}{[Co^{2+}][OH^-]}$$

$$Co^{2+} + 2\,OH^- \leftrightarrows Co(OH)_2 \; ; \; ß_2 = \frac{[Co(OH)_2]}{[Co^{2+}][OH^-]^2}$$

$$Co^{2+} + 3\,OH^- \leftrightarrows Co(OH)_3^- \; ; \; ß_3 = \frac{[Co(OH)_3^-]}{[Co^{2+}][OH^-]^3}$$

$$f_{Co^{2+}} = \frac{[Co^{2+}]}{[Co^{2+}]_T} = \frac{1}{1 + \sum_{i=1}^{3} ß_i\,[OH^-]^i} = 4{,}33 \cdot 10^{-8}\ M$$

$$f_{Co(OH)^+} = \frac{[Co(OH)^+]}{[Co^{2+}]_T} = \frac{[Co^{2+}]\beta_1[OH^-]}{[Co^{2+}]_T} = f_{Co^{2+}}\beta_1[OH^-] = 2{,}73 \cdot 10^{-7}$$

$$f_{Co(OH)_2} = \frac{[Co(OH)_2]}{[Co^{2+}]_T} = \frac{[Co^{2+}]\beta_2[OH^-]^2}{[Co^{2+}]_T} = f_{Co^{2+}}\beta_2[OH^-]^2 = 0{,}137$$

$$f_{Co(OH)_3^-} = \frac{[Co(OH)_3^-]}{[Co^{2+}]_T} = \frac{[Co^{2+}]\beta_3[OH^-]^3}{[Co^{2+}]_T} = f_{Co^{2+}}\beta_3[OH^-]^3 = 0{,}864$$

$$[Co^{2+}] = f_{Co^{2+}}[Co^{2+}]_T = (4{,}33 \cdot 10^{-8})(0{,}15) = 6{,}50 \cdot 10^{-9}\ M$$

$$[Co(OH)_3^-] = f_{Co(OH)_3^-}[Co^{2+}]_T = (0{,}864)(0{,}15) = 0{,}13\ M$$

La concentración del Co^{2+} libre es de $6{,}50.10^{-9}$ M

El Hg^{2+} forma un complejo muy estable con el AEDT con una constante de formación igual a $6{,}3\cdot10^{21}$. Calcular las constantes condicionales de este complejo a pH=10 y a pH=3, teniendo en cuenta las reacciones parásitas tanto del catión como del ligando.
DATOS: Las constantes sucesivas de formación de las especies hidroxiladas del Hg^{2+}son: $K_1 = 10^{11,3}$; $K_2 = 10^{10,6}$; $K_3 = 10^{8,2}$.
Las constantes globales de formación de las distintas especies protonadas del AEDT son: $b_1 = 10^{11}$; $b_2 = 10^{17,3}$; $b_3 = 10^{19,8}$; $b_4 = 10^{21,7}$.

Equilibrio principal: $Hg^{2+} + Y^{4-} \leftrightarrows HgY^{2-}$ $K = 6{,}3\cdot10^{21}$

Las reacciones sucesivas del catión son:

$$Hg^{2+} + OH^- \leftrightarrows Hg(OH)^+; \quad K_1$$
$$Hg(OH)^+ + OH^- \leftrightarrows Hg(OH)_2; \quad K_2$$
$$Hg(OH)_2 + OH^- \leftrightarrows Hg(OH)_3^-; \quad K_3$$

Las constantes globales se pueden calcular a partir de las anteriores:

$$Hg^{2+} + OH^- \leftrightarrows Hg(OH)^+; \quad ß_1 = K_1 = 10^{11,3}$$
$$Hg^{2+} + 2OH^- \leftrightarrows Hg(OH)_2; \quad ß_2 = K_1\cdot K_2 = 10^{21,9}$$
$$Hg^{2+} + 3OH^- \leftrightarrows Hg(OH)_3^-; \quad ß_3 = K_1\cdot K_2\cdot K_3 = 10^{30,1}$$

La constante condicional del equilibrio de complejación del Hg^{2+} con el Y^{4-} estará afectada por las reacciones laterales del catión y del ligando:

$$K'_{HgY^{2-}} = \frac{K_{HgY^{2-}}}{\alpha_{Hg^{2+}}\cdot\alpha_{Y^{4-}}}$$

pH = 10 $[H^+] = 10^{-10}$ M; $[OH^-] = 10^{-4}$ M

$$\alpha_{Hg^{2+}} = \frac{[Hg^{2+}]'}{[Hg^{2+}]} = 1 + ß_1[OH^-] + ß_2[OH^-]^2 + ß_3[OH^-]^3 = 1{,}26\cdot10^{18}$$

$$\alpha_{Y^{4-}} = \frac{[Y^{4-}]'}{[Y^{4-}]} = 1 + ß_1[H^+] + ß_2[H^+]^2 + ß_3[H^+]^3 + ß_4[H^+]^4 = 11$$

Comprobamos que el catión es el que sufre reacciones parásitas en una mayor extensión.

$$K'_{HgY^{2-}} = \frac{K_{HgY^{2-}}}{\alpha_{Hg^{2+}}\cdot\alpha_{Y^{4-}}} = \frac{6{,}3\cdot10^{21}}{(1{,}26\cdot10^{18})(11)} = 4{,}54\cdot10^{2}$$

El valor de la constante se ve muy disminuida a este valor de pH. Esto significa que aunque el medio básico es bueno de cara a evitar la protonación del AEDT, es muy perjudicial para el mercurio.

pH = 3 $[H^+] = 10^{-3}$ M; $[OH^-] = 10^{-11}$ M

$$\alpha_{Hg^{2+}} = \frac{[Hg^{2+}]'}{[Hg^{2+}]} = 1 + ß_1[OH^-] + ß_2[OH^-]^2 + ß_3[OH^-]^3 = 3{,}79$$

$$\alpha_{Y^{4-}} = \frac{[Y^{4-}]'}{[Y^{4-}]} = 1 + ß_1[H^+] + ß_2[H^+]^2 + ß_3[H^+]^3 + ß_4[H^+]^4 = 2{,}68 \cdot 10^{11}$$

A pH ácido, se han cambiado los papeles: ahora es el ligando el que sufre una severa protonación y el metal apenas padece reacción parásita.

$$K'_{HgY^{2-}} = \frac{K_{HgY^{2-}}}{\alpha_{Hg^{2+}} \cdot \alpha_{Y^{4-}}} = \frac{6{,}3 \cdot 10^{21}}{(3{,}79)(2{,}68 \cdot 10^{11})} = 6{,}20 \cdot 10^{9}$$

Comparativamente, la complejación transcurrirá mejor en medio ácido que en medio básico.

Una muestra de orina recogida durante 24 horas se tamponó a pH 10 y se diluyó a 2,0 L. Una alícuota de 10,00 mL consumió en su valoración 26,81 mL de AEDT 0,003474 M. Se precipitó el calcio de una segunda alícuota de 10,00 mL como oxalato cálcico, CaC_2O_4, se filtró y se redisolvió en ácido, consumiendo 13,63 mL de AEDT. Suponiendo que son normales de 15 a 300 mg de Mg y de 50 a 400 mg de Ca por día, ¿que condición posee el espécimen analizado?

En la primera alícuota se valoran los contenidos totales de Ca y Mg:

26,81 mL · 0,003474 M = 0,093 mmol de Ca y Mg

En la segunda alícuota se valora solamente el Ca:

11,63 mL · 0,003474 M = 0,040 mmol de Ca

Como las alícuotas son idénticas:

mmol de Mg = 0,093 – 0,040 = 0,053

$$\frac{0{,}053\ \text{mmol Mg}}{10\ \text{mL}} \cdot \frac{24{,}31\ \text{mg Mg}}{\text{mmol Mg}} \cdot 2000\ \text{mL} = 257\ \text{mg Mg}$$

$$\frac{0{,}040\ \text{mmol Ca}}{10\ \text{mL}} \cdot \frac{40{,}08\ \text{mg Ca}}{\text{mmol Ca}} \cdot 2000\ \text{mL} = 320\ \text{mg Ca}$$

Los valores obtenidos, 257 mg de Mg y 320 mg de Ca corresponden a un individuo sano

Se preparó una disolución de AEDT disolviendo unos 4 g de la sal disódica en 1 L de agua, aproximadamente. Alícuotas de 50,00 mL de un estándar que contenía 0,7682 g de $MgCO_3$ por litro consumieron una media de 43,25 mL de dicha disoliución. La valoración de una muestra de 25,00 mL de agua mineral a pH 10 consumió 18,81 mL de la disolución de AEDT. Otra alícuota de 50,00 mL se alcalinizó fuertemente para precipitar el Mg como $Mg(OH)_2$. La valoración con un indicador específico de calcio consumió 31,54 mL de disolución de AEDT. Calcule: a) La molaridad de la disolución de AEDT; b) las ppm de $CaCO_3$ y c) las ppm de $MgCO_3$ en el agua mineral.

a) La concentración molar de la disolución estándar de $MgCO_3$ es:

$$\frac{0{,}7682\ \text{g}\ MgCO_3}{\text{L}} \cdot \frac{\text{mol}\ MgCO_3}{84{,}31\ \text{g}\ MgCO_3} \cdot \frac{\text{mol}\ Mg}{\text{mol}\ MgCO_3} = 9{,}11 \cdot 10^{-3}\ \text{M}$$

La molaridad del AEDT será:

50 mL · $9{,}11 \cdot 10^{-3}$ M = 42,35 mL · x M → x = **$1{,}08 \cdot 10^{-2}$ M**

b) El contenido en Ca se obtiene directamente de los datos de la segunda alícuota:

31,54 mL · $1{,}08 \cdot 10^{-2}$ M = 0,34 mmol de Ca^{2+}

$$\frac{0{,}34\ \text{mmol}\ Ca^{2+}}{50{,}00\ \text{mL}} \cdot \frac{\text{mmol}\ CaCO_3}{\text{mmol}\ Ca^{2+}} \cdot \frac{100{,}08\ \text{mg}\ CaCO_3}{\text{mmol}\ CaCO_3} \cdot \frac{10^3\ \mu\text{g}}{\text{mg}} = 681\ \text{p.p.m. de}\ CaCO_3$$

La cantidad de $CaCO_3$ es de 681 p.p.m

c) Si en 50 mL hay 0,34 mmol de Ca^{2+}, en la primera alícuota que es de 25 mL habrá 0,17 mmol de Ca^{2+}. Por tanto el resto son los mmol de Mg^{2+}:

0,20 – 0,17 = 0,03 mmol Mg^{2+}

$$\frac{0{,}03\ \text{mmol}\ Mg^{2+}}{25{,}00\ \text{mL}} \cdot \frac{\text{mmol}\ MgCO_3}{\text{mmol}\ Mg^{2+}} \cdot \frac{84{,}31\ \text{mg}\ MgCO_3}{\text{mmol}\ MgCO_3} \cdot \frac{10^3\ \mu\text{g}}{\text{mg}} = 101\ \text{p.p.m. de}\ MgCO_3$$

La cantidad de $MgCO_3$ es de 101 p.p.m

Se desean valorar 10,00 mL de una disolución 0,010 M de Co^{2+} a pH = 11,00 con AEDT 0,100 M. Calcule el pCo cuando se hayan añadido los siguientes volúmenes de complexona: a) 0,00 mL; b) 0,50 mL; c) 0,98 mL; d) 1,00 mL y e) 1,02 mL.

DATOS:

a) Constantes globales de protonación del AEDT:

$b_1 = 1{,}82\cdot10^{10}$; $b_2 = 2{,}64\cdot10^{16}$; $b_3 = 1{,}25\cdot10^{18}$; $b_4 = 1{,}25\cdot10^{20}$;

b) Constantes globales de formación de las especies hidroxiladas del Co^{2+}:

$b_1 = 10^{1,8}$; $b_2 = 10^{8,5}$ y $b_3 = 10^{10,3}$

K_f $CoY^{2-} = 7{,}94\cdot10^{15}$

Reacción principal: $Co^{2+} + Y^{4-} \leftrightarrows CoY^{2-}$; $K_f = \dfrac{[CoY^{2-}]}{[Co^{2+}][Y^{4-}]} = 10^{15,9}$

Reacciones secundarias del metal:

$$Co^{2+} + OH^- \leftrightarrows Co(OH)^+ \; ; ß_1 = \frac{[Co(OH)^+]}{[Co^{2+}][OH^-]}$$

$$Co^{2+} + 2OH^- \leftrightarrows Co(OH)_2 \; ; ß_2 = \frac{[Co(OH)_2]}{[Co^{2+}][OH^-]^2}$$

$$Co^{2+} + 3OH^- \leftrightarrows Co(OH)_3^- \; ; ß_3 = \frac{[Co(OH)_3^-]}{[Co^{2+}][OH^-]^3}$$

Reacciones secundarias del ligando:

$$Y^{4-} + H^+ \leftrightarrows HY^{3-} \; ; ß_1 = \frac{[HY^{3-}]}{[Y^{4-}][H^+]}$$

$$Y^{4-} + 2H^+ \leftrightarrows H_2Y^{2-} \; ; ß_2 = \frac{[H_2Y^{2-}]}{[Y^{4-}][H^+]^2}$$

$$Y^{4-} + 3H^+ \leftrightarrows H_3Y^- \; ; ß_3 = \frac{[H_3Y^-]}{[Y^{4-}][H^+]^3}$$

$$Y^{4-} + 4H^+ \leftrightarrows H_4Y \; ; ß_4 = \frac{[H_4Y]}{[Y^{4-}][H^+]^4}$$

La constante condicional, teniendo en cuenta las reacciones parásitas de ambos, será:

$$k_f' = \frac{[CoY^{2-}]}{[Co^{2+}]'[Y^{4-}]'}$$

$$\left.\begin{array}{l} \alpha_{Co^{2+}} = \dfrac{[Co^{2+}]'}{[Co^{2+}]} \rightarrow [Co^{2+}]' = \alpha_{Co^{2+}}\cdot[Co^{2+}] \\ \alpha_{Y^{4-}} = \dfrac{[Y^{4-}]'}{[Y^{4-}]} \rightarrow [Y^{4-}]' = \alpha_{Y^{4-}}\cdot[Y^{4-}] \end{array}\right\} k_f' = \frac{[CoY^{2-}]}{[Co^{2+}][Y^{4-}]}\frac{1}{\alpha_{Co^{2+}}\cdot\alpha_{Y^{4-}}} = \frac{k_f}{\alpha_{Co^{2+}}\cdot\alpha_{Y^{4-}}}$$

$$\alpha_{Co^{2+}} = 1 + \sum_{i=1}^{3} ß_i [OH^-]^i = 1 + 10^{1,8} \cdot 10^{-3} + 10^{8,5} \cdot 10^{-6} + 10^{10,3} \cdot 10^{-9} =$$
$$= 1 + 0,063 + 316,23 + 19,95 \cong 337,24$$

$$\alpha_{Y^{4-}} = 1 + \sum_{i=1}^{4} ß_i [H^+]^i = 1 + 1,82 \cdot 10^{10} \cdot 10^{-11} + 2,64 \cdot 10^{16} \cdot 10^{-22} + 1,25 \cdot 10^{18} \cdot 10^{-33} + 1,25 \cdot 10^{20} \cdot 10^{-44} =$$
$$1 + 0,182 + 2,64 \cdot 10^{-6} + 1,25 \cdot 10^{-15} + 1,25 \cdot 10^{-24} \cong 1,18$$

$$K_f^{'} = \frac{K_f}{\alpha_{Co^{2+}} \cdot \alpha_{Y^{4-}}} = \frac{7,94 \cdot 10^{15}}{(337,24)(1,18)} \cong 2,00 \cdot 10^{13}$$

a) 0,00 mL

$$[Co^{2+}] = 0,01M \Rightarrow pCo = 2$$

b) 0,50 mL

$$[Co^{2+}] = \frac{10,00\ mL \cdot \frac{0,01\ mmol}{mL} - 0,50\ mL \cdot 0,1 \frac{mmol}{mL}}{(10 + 0,50)\ mL} = 4,76 \cdot 10^{-3}\ M \Rightarrow pCo = 2,32$$

c) 0,98 mL

$$[Co^{2+}] = \frac{10,00\ mL \cdot \frac{0,01\ mmol}{mL} - 0,98\ mL \cdot 0,1 \frac{mmol}{mL}}{(10 + 0,98)\ mL} = 1,82 \cdot 10^{-4}\ M \Rightarrow pCo = 3,74$$

d) 1,00 mL

$$[CoY^{2-}] = \frac{10,00\ mL \cdot \frac{0,01\ mmol}{mL}}{(10,00 + 1,00)\ mL} = 9,09 \cdot 10^{-3}\ M$$

$$K_f^{'} = 2,00 \cdot 10^{13} = \frac{[CoY^{2-}]}{[Co^{2+}][Y^{4-}]} = \frac{[CoY^{2-}]}{[Co^{2+}]^2} = \frac{9,09 \cdot 10^{-3}}{[Co^{2+}]^2} \Rightarrow$$
$$[Co^{2+}] = 2,13 \cdot 10^{-8} M \Rightarrow pCo = 7,67$$

e) 1,02 mL

$$[CoY^{2-}] = \frac{10,00\ mL \cdot 0,01 M}{(10,00 + 1,02)\ mL} = 9,07 \cdot 10^{-3}\ M$$
$$[Y^{4-}] = \frac{0,02\ mL \cdot 0,1 M}{(10,00 + 1,02)\ mL} = 1,81 \cdot 10^{-4} M$$

$$K_f^{'} = 2{,}00 \cdot 10^{13} = \frac{[CoY^{2-}]}{[Co^{2+}][Y^{4-}]} = \frac{9{,}07 \cdot 10^{-3}}{[Co^{2+}](1{,}81 \cdot 10^{-4})} \Rightarrow$$

$$[Co^{2+}] = 2{,}51 \cdot 10^{-12}\,M \Rightarrow pCo = 11{,}60$$

Los resultados obtenidos:

V (mL)	pCo
0,00	2,00
0,50	2,32
0,98	3,74
1,00	7,67
1,02	11,60

Una muestra de latón puro (plomo, zinc, cobre y estaño) de 0,3284 g fue disuelta en ácido nítrico. El $SnO_2 \cdot 4\ H_2O$ formado se retiró mediante filtración, y la disolución se llevó a un volumen de 500,00 mL.
Se tomó una alícuota de 10,00 mL, se tamponó adecuadamente y se valoró con AEDT 0,0025M, consumiendo 37,56 mL en la complejación de los tres cationes presentes.
En otra alícuota de 25,00 mL, el Cu se enmascaró con tiosulfato, y la valoración con la misma disolución de AEDT consumió 27,67 mL.
Por último, se recurrió al cianuro para enmascarar el Cu y el Zn en una alícuota de 100,00 mL, necesitándose 10,80 mL de AEDT para alcanzar el punto final de la valoración.
Determine la composición porcentual del latón.

DATOS: Pb: 207,2 g mol^{-1}; Zn: 65,4 g mol^{-1}; Cu: 53,5 g mol^{-1}; Sn: 118,7 g mol^{-1}

Calculamos en primer lugar el número de milimoles consumidos en cada complexometría con el AEDT:

37,56 mL · 0,0025 M = 0,094 mmol

27,67 mL · 0,0025 M = 0,069 mmol

10,80 mL · 0,0025 M = 0,027 mmol

$$\frac{0{,}027\ \text{mmol Pb}}{100\ \text{mL}} \cdot \frac{500\ \text{mL}}{0{,}3284\ \text{g muestra}} \cdot \frac{207{,}2 \cdot 10^{-3}\ \text{g Pb}}{\text{mmol Pb}} \cdot \frac{100}{100} = 8{,}52\%\ \text{Pb}$$

Calculamos la parte proporcional de Pb en la alícuota de 25 mL, antes de restar para calcular el contenido en Zn:

$$\frac{0{,}027\ \text{mmol Pb}}{100\ \text{mL}} \cdot 25\ \text{mL} = 6{,}75 \cdot 10^{-3}\ \text{mmol Pb}$$

$0{,}069 - 6{,}75 \cdot 10^{-3} = 0{,}062$ mmol Zn

$$\frac{0{,}062\ \text{mmol Zn}}{25\ \text{mL}} \cdot \frac{500\ \text{mL}}{0{,}3284\ \text{g muestra}} \cdot \frac{65{,}4 \cdot 10^{-3}\ \text{g Zn}}{\text{mmol Zn}} \cdot \frac{100}{100} = 24{,}69\%\ \text{Zn}$$

El contenido en Zn y en Pb en la alícuota de 10 mL será:

$$\frac{0{,}062\ \text{mmol Zn}}{25\ \text{mL}} \cdot 10\ \text{mL} = 0{,}025\ \text{mmol Zn}$$

$$\frac{0{,}027\ \text{mmol Pb}}{100\ \text{mL}} \cdot 10\ \text{mL} = 0{,}0027\ \text{mmol Pb}$$

Restando, conoceremos los mmol de Cu:

0,094 - 0,025 - 0,0027 = 0,066 mmol Cu

$$\frac{0{,}066\ \text{mmol Cu}}{10\ \text{mL}} \cdot \frac{500\ \text{mL}}{0{,}3284\ \text{g muestra}} \cdot \frac{53{,}5 \cdot 10^{-3}\ \text{g Cu}}{\text{mmol Cu}} \cdot \frac{100}{100} = 53{,}76\ \%\ \text{Cu}$$

% Sn = 100- (8,52 + 24,69 + 53,76) = 13,03%

La composición porcentual del latón es :

8,52 % Pb; 24,69 % Zn; 53,76 % Cu; 13,03 % Sn

Una disolución de 50,00 mL que contiene Ni^{2+} y Zn^{2+}, fue tratada con 25,00 mL de AEDT 0,0452 M con el fin de complejar todo el contenido metálico. El exceso de AEDT que quedó libre necesitó 12,40 mL de una disolución estándar de Mg^{2+} 0,0123 M para su valoración. La adición de un exceso de 2,3-dimercapto-1-propanol desplazó completamente al AEDT del Zn, siendo necesarios otros 29,20 mL de la disolución estándar de Mg^{2+} para valorar el AEDT liberado. Calcule la molaridad de Ni^{2+} y de Zn^{2+} en la disolución original.
DATOS: Ni: 58,9 g mol^{-1}; Zn: 65,4 g mol^{-1}; Mg: 24,3 g mol^{-1}

25,00 mL · 0,0452 mmol/mL = 1,13 mmol AEDT puestos

12,40 mL · 0,0123 mmol/mL = 0,15 mmol AEDT libres en exceso

1.13 - 0,15 = 0,98 mmol AEDT consumidos en complejar Ni^{2+} + Zn^{2+}

29,20 mL · 0,0123 mmol/mL = 0,36 mmol Zn^{2+}

0,36 mmol Zn^{2+}/50,00 mL = $7,2 \cdot 10^{-3}$ M Zn^{2+}

0,98 - 0,36 = 0,62 mmol Ni^{2+}

0,62 mmol Ni^{2+}/50,00 mL = $1,24 \cdot 10^{-2}$ M Ni^{2+}

Las molaridades son: $7,2.10^{-3}$ M Zn^{2+} y $1,24.10^{-2}$ M Ni^{2+}

Demuestre si se cumple que DpCd ³ 2 en las inmediaciones del punto equivalente (± 0,05 mL) en la valoración complexométrica de 100 mL de Cd^{2+} 0,05 M con AEDT 0,05 M, en un medio tamponado a pH =11 y en presencia de una concentración total de NH_3 = 0,5 M.

DATOS:
El complejo CdY^{2-} tiene una $K_f = 2{,}9\cdot10^{16}$
Las constantes sucesivas de formación de los complejos amoniacales del cadmio son:
$K_1 = 320$; $K_2 = 91$; $K_3 = 20$; $K_4 = 6{,}2$
Las constantes globales de protonación del AEDT:
$b_1 = 1{,}82\cdot10^{10}$; $b_2 = 2{,}64\cdot10^{16}$; $b_3 = 1{,}25\cdot10^{18}$; $b_4 = 1{,}25\cdot10^{20}$

$$K_f' = \frac{K_f}{a_{Cd}\cdot a_Y}$$

$$a_{Cd} = 1 + \sum_i b_i[NH_3]^i =$$

$$= 1 + K_1[NH_3] + K_1\cdot K_2[NH_3]^2 + K_1\cdot K_2\cdot K_3[NH_3]^3 + K_1\cdot K_2\cdot K_3\cdot K_4[NH_3]^4 = 305.921$$

$$a_Y = 1 + \sum_i ß_i[H^+]^i = 1 + ß_1[H^+] + ß_2[H^+]^2 + ß_3[H^+]^3 + ß_4[H^+]^4 = 1{,}182$$

$$K_f' = \frac{2{,}9\cdot10^{16}}{(1{,}182)(305921)} \cong 8{,}0\cdot10^{10}$$

Antes de la equivalencia, cuando llevemos añadidos 99,95 mL de AEDT, el contenido en Cd^{2+}, será:

$$[Cd^{2+}] = \frac{\left(100\text{ mL}\cdot\frac{0{,}05\text{ mmol}}{\text{mL}}\right) - \left(99{,}95\text{ mL}\cdot\frac{0{,}05\text{ mmol}}{\text{mL}}\right)}{199{,}95\text{mL}} = 1{,}25\cdot10^{-5}\text{ M} \quad ⇨ \quad pCd = 4{,}90$$

En la **postequivalencia**, cuando llevemos añadidos 100,05 mL de AEDT, la concentración del metal vendrá determinada por el exceso de reactivo, en función de la constante condicional.

$$K_f' = 8{,}0\cdot10^{10} = \frac{[CdY^{2-}]}{[Cd^{2+}][Y^{4-}]} = \frac{\frac{100\text{ mL}\cdot0{,}05\text{ M}}{200{,}05\text{ mL}}}{[Cd^{2+}]\cdot\frac{(100{,}05\text{ mL}\cdot0{,}05\text{ M}) - (100\text{ mL}\cdot0{,}05\text{ M})}{200{,}05\text{ mL}}}$$

Despejando:

$$[Cd^{2+}] = \frac{100\cdot0{,}05}{(8{,}0\cdot10^{10})(2{,}5\cdot10^{-3})} = 2{,}5\cdot10^{-8}\text{ M}$$

$pCd = 7{,}60 \Rightarrow \Delta pCd = 7{,}60 - 4{,}90 = 2{,}7 \geq 2$

Queda demostrado que DpCd es mayor que 2

El cianuro puede ser cuantificado indirectamente mediante una valoración con AEDT. Se añade un exceso conocido de Ni^{2+} a la disolución de cianuros para formar el complejo:

$$4\ CN^- + Ni^{2+} \rightarrow Ni(CN)_4^{2-}$$

Cuando el exceso de Ni^{2+} se valora con una disolución patrón de AEDT, el complejo $Ni(CN)_4^{2-}$ no reacciona.
En un análisis de cianuro, 12,70 mL de disolución problema fueron tratados con 25,00 mL de una disolución estándar de Ni^{2+} para formar el tetracianoniquelato. El exceso de Ni^{2+} requirió 10,1 mL de AEDT 0,0130 M para su valoración.
En un experimento aparte, 30,00 mL de la disolución estándar de Ni^{2+} precisaron 39,3 mL de AEDT 0,0130 M para alcanzar el punto final.
Calcule la molaridad de CN^- en los 12,7 mL de la disolución problema.

Calculamos, en primer lugar, la concentración de la disolución estandar de Ni empleada:

39,3 mL · 0,0130 mmol/mL = $[Ni^{2+}]$ · 30,00 mL → $[Ni^{2+}]$ = 0,01703 M

Ahora no tenemos más que calcular los mmol totales puestos y los que quedaron libres en esceso. Por diferencia sabremos los que se han consumido, y los podremos relacionar con el contenido en CN^-:

25,00 mL · 0,01703 mmol/mL = 0,42575 mmol Ni^{2+} puestos

10,1 mL · 0,0130 mmol/mL = 0,1313 mmol Ni^{2+} libres en exceso

0,42575 – 0,1313 = 0,29445 mmol Ni^{2+} consumidos

0,29445 mmol Ni^{2+} · 4mmol CN^- / mmol Ni^{2+} = 1,1778 mmol CN^- presentes

1,1778 mmol CN^- / 12,70 mL = $9{,}27 \cdot 10^{-2}$ M

La molaridad del CN^- es de $9{,}27.10^{-2}$ M

La calamina es una mezcla de óxidos de zinc y de hierro que se emplea en tratamientos dermatológicos. Una muestra de 1,022 g de calamina se disolvió en medio ácido y se diluyó a un volumen exacto de 250,00 mL. Posteriormente, se tomó una alícuota de 10,00 mL y se le añadieron unos cristales de NaF para enmascarar el hierro; después de un ajuste de pH, el Zn consumió 38,78 mL de AEDT 0,01294 M. Una segunda alícuota de 50,00 mL, una vez tamponada, se valoró con 2,40 mL de ZnY^{2-} 0,002727 M:

$$Fe^{3+} + ZnY^{2-} \rightarrow FeY^{-} + Zn^{2+}$$

Calcule los porcentajes en peso de ZnO y de Fe_2O_3 en la muestra.

38,78 mL · 0,01294 M = 0,5018 mmol AEDT = 0,5018 mmol Zn^{2+}

$$\frac{0{,}5018\ \text{mmol Zn}^{2+}}{10\ \text{mL}} \cdot \frac{250\ \text{mL}}{1{,}022\ \text{g de muestra}} \cdot \frac{\text{mmol ZnO}}{\text{mmol Zn}} \cdot \frac{81{,}37 \cdot 10^{-3}\ \text{g ZnO}}{\text{mmol ZnO}} \cdot \frac{100}{100} = 99{,}88\%$$

2,40 mL · 0,002727 M = $6{,}54 \cdot 10^{-3}$ mmol Fe^{3+}

$$\frac{6{,}54 \cdot 10^{-3}\ \text{mmol Fe}^{3+}}{50\ \text{mL}} \cdot \frac{250\ \text{mL}}{1{,}022\ \text{g de muestra}} \cdot \frac{\text{mmol Fe}_2\text{O}_3}{2\ \text{mmol Fe}^{3+}} \cdot \frac{103{,}85 \cdot 10^{-3}\ \text{g Fe}_2\text{O}_3}{\text{mmol Fe}_2\text{O}_3} \cdot \frac{100}{100} = 0{,}17\ \%$$

Los porcentajes de la muestra son: 99,88 % de ZnO y 0,17 % de Fe_2O_3

En las disoluciones que contienen tanto Fe^{3+} como Al^{3+}, puede determinarse selectivamente el Fe^{3+} tamponando el medio a pH=2 y valorando con AEDT. A continuación, se eleva el pH de la disolución a 5 y se añade un exceso de AEDT, con lo que se forma el complejo Al^{3+}-AEDT. Se hace una valoración por retroceso del exceso de AEDT usando una disolución patrón de Fe^{3+} y se obtiene así una medida indirecta del Al^{3+}.
Una alícuota de 50,00 mL de una muestra que contiene Fe^{3+} y Al^{3+} se coloca en un matraz Erlenmeyer y se tampona a pH=2. Se añade una pequeña cantidad de ácido salicílico, con lo que se forma un complejo soluble Fe^{3+}-ácido salicílico de color rojo. La disolución se valora con AEDT 0,05002 M, necesitándose 24,82 mL para llegar al punto final marcado por la desaparición del color rojo del complejo Fe^{3+}-ácido salicílico. A continuación, se tampona a pH=5 y se añaden 50,00 mL de AEDT 0,05002 M. Tras constatar que la formación del complejo Al^{3+}-AEDT se ha completado, se procede a la valoración por retroceso del exceso de AEDT con Fe^{3+} 0,04109 M, para lo que se requieren 17,48 mL hasta llegar al punto final, señalado por la reaparición del complejo rojo Fe^{3+}-ácido salicílico. Calcular las concentraciones molares de Fe^{3+} y Al^{3+} en la muestra.

24,82 mL · 0,05002 mmol/mL = 1,241 mmol Y^{4-} ≡ 1,241 mmol Fe^{3+}

1,241 mmol Fe^{3+} / 50,00 mL = **$2{,}48 \cdot 10^{-2}$ M = $[Fe^{3+}]$**

50,00 mL · 0,05002 mmol/mL = 2,501 mmol Y^{4-} puestos

17,48 mL · 0,04109 mmol/mL = 0,718 mmol Y^{4-} libres en exceso

2,501 - 0,718 = 1,783 mmol Y^{4-} consumidos ≡ 1, 783 mmol Al^{3+}

1,783 mmol Al^{3+} / 50,00 mL = **$3{,}57 \cdot 10^{-2}$ M = $[Al^{3+}]$**

Trace la curva de valoración de 90 mL de una disolución $4\cdot10^{-2}$ M de Ni^{2+} con AEDT $6\cdot10^{-2}$ M en un medio tamponado a pH = 6. ¿Se cumple que $\Delta pNi \geq 2$ en el entorno de la equivalencia (± 0,05 mL)? ¿Se mejoraría la nitidez del salto en la equivalencia si la volumetría se efectuase a pH = 10?

DATOS: Constante de formación del NiY^{2-} : $K_f = 4{,}2\cdot10^{18}$

Constantes globales de hidroxilación del Ni^{2+} : $\beta_1 = 10^{4,7}$; $\beta_2 = 10^{8,0}$; $\beta_3 = 10^{11,6}$

Las constantes globales de formación de las distintas especies protonadas del AEDT son: $\beta_1 = 10^{11}$; $\beta_2 = 10^{17,3}$; $\beta_3 = 10^{19,8}$; $\beta_4 = 10^{21,7}$.

$Ni^{2+} + Y^{4-} \leftrightarrows NiY^{2-}$ $\quad K = 4{,}2\cdot10^{18}$

pH = 6; $[H^+] = 10^{-6}$ M; $\quad [OH^-] = 10^{-8}$ M

$$\alpha_{Ni^{2+}} = \frac{[Ni^{2+}]'}{[Ni^{2+}]} = 1 + \beta_1[OH^-] + \beta_2[OH^-]^2 + \beta_3[OH^-]^3 = 1$$

Es decir, el Ni^{2+} no sufre reacción parásita de hidroxilación.

$$\alpha_{Y^{4-}} = \frac{[Y^{4-}]'}{[Y^{4-}]} = 1 + \beta_1[H^+] + \beta_2[H^+]^2 + \beta_3[H^+]^3 + \beta_4[H^+]^4 \cong 3\cdot10^5$$

$$K'_{NiY^{2-}} = \frac{K_{NiY^{2-}}}{\alpha_{Ni^{2+}}\cdot\alpha_{Y^{4-}}} = \frac{4{,}2\cdot10^{18}}{(1)(3\cdot10^5)} = 1{,}4\cdot10^{13}$$

La equivalencia teórica se alcanzará cuando se lleven añadidos 60 mL de Y^{4-}. Por tanto, la concentración de Ni^{2+} una gota antes del punto equivalente es:

$$[Ni^{2+}] = \frac{90\,mL\,\frac{4\cdot10^{-2}\,mmol}{mL} - 59{,}95\,mL\,\frac{6\cdot10^{-2}\,mmol}{mL}}{(90+59{,}95)\,mL} = 2\cdot10^{-5}\,M;\ \mathbf{pNi = 4{,}70}$$

La concentración en la post-equivalencia vendrá marcada por el exceso de AEDT:

$$[Y^{4-}] = \frac{0{,}05\,mL\,\frac{6\cdot10^{-2}\,mmol}{mL}}{(90+60{,}05)\,mL} = 2\cdot10^{-5}\,M$$

$$[NiY^{2-}] = \frac{90\,mL\,\frac{4\cdot10^{-2}\,mmol}{mL}}{(90+60{,}05)\,mL} = 2{,}4\cdot10^{-2}\,M$$

Despejando de la expresión de la K':

$$[Ni^{2+}] = \frac{[NiY^{2-}]}{K'[Y^{4-}]} = \frac{(2{,}4\cdot10^{-2}\,M)}{(1{,}4\cdot10^{13})(2\cdot10^{-5}\,M)} = 8{,}57\cdot10^{-11}\,M;\ \mathbf{pNi = 10{,}07} \not\geq \mathbf{\Delta pNi \geq 2}$$

pH = 10; $[H^+] = 10^{-10}$ M; $\quad [OH^-] = 10^{-4}$ M

$$\alpha_{Ni^{2+}} = \frac{[Ni^{2+}]'}{[Ni^{2+}]} = 1 + ß_1[OH^-] + ß_2[OH^-]^2 + ß_3[OH^-]^3 = 7{,}41$$

$$\alpha_{Y^{4-}} = \frac{[Y^{4-}]'}{[Y^{4-}]} = 1 + ß_1[H^+] + ß_2[H^+]^2 + ß_3[H^+]^3 + ß_4[H^+]^4 = 11$$

$$K'_{NiY^{2-}} = \frac{K_{NiY^{2-}}}{\alpha_{Ni^{2+}} \cdot \alpha_{Y^{4-}}} = \frac{4{,}2 \cdot 10^{18}}{(7{,}41)(11)} = 5{,}15 \cdot 10^{16}$$

Este valor de K' indica claramente que la reacción será aún mejor a pH = 10. Lo podemos calcular aritméticamente, siguiendo la misma dinámica que en el apartado anterior:

En la preequivalencia sabemos que no afecta el valor de K'. Luego el resultado ha de ser idéntico al del apartado anterior: $[Ni^{2+}] = 2 \cdot 10^{-5}$ M; **pNi = 4,70**

En la post-equivalencia:

$$[Y^{4-}] = \frac{0{,}05\,mL \dfrac{6 \cdot 10^{-2}\,mmol}{mL}}{(90 + 60{,}05)\,mL} = 2 \cdot 10^{-5}\,M$$

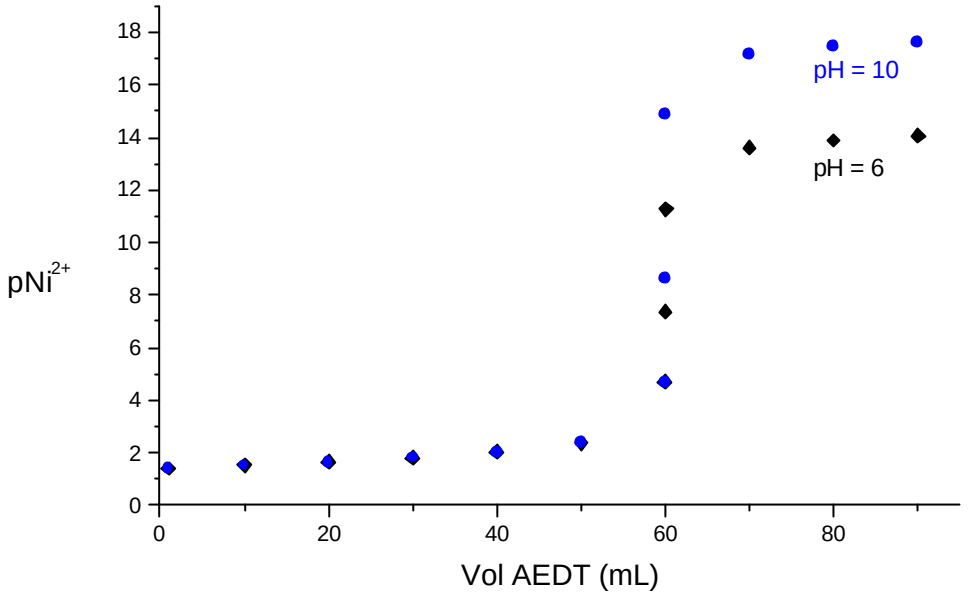
$$[NiY^{2-}] = \frac{90\,mL \dfrac{4 \cdot 10^{-2}\,mmol}{mL}}{(90 + 60{,}05)\,mL} = 2{,}4 \cdot 10^{-2}\,M$$

Despejando de la expresión de la K':

$$[Ni^{2+}] = \frac{[NiY^{2-}]}{K'[Y^{4-}]} = \frac{(2{,}4 \cdot 10^{-2}\,M)}{(5{,}15 \cdot 10^{16})(2 \cdot 10^{-5}\,M)} = 2{,}33 \cdot 10^{-14}\,M;$$ **pNi = 13,63**

El salto en la equivalencia sería mejor a pH = 10.

La representación gráfica muestra las dos curvas obtenidas:



La cantidad de calcio existente en un líquido fisiológico puede determinarse mediante valoración complexométrica con AEDT. A una muestra de 0,100 mL de suero se le añadieron 2 gotas de NaOH y se valoró con AEDT $1{,}19\cdot10^{-3}$ M, necesitándose 0,268 mL para alcanzar el punto final. Expresar la concentración de calcio en la muestra como mg Ca /100 mL.

$$Ca^{2+} + Y^{4-} \leftrightarrows CaY^{2-}$$

$$0{,}268\ mL \cdot 1{,}19\cdot10^{-3}\ mmol/mL = 3{,}19\cdot10^{-4}\ mmol\ Y^{4-} = 3{,}19\cdot10^{-4}\ mmol\ Ca^{2+}$$

$$\frac{3{,}19\cdot10^{-4}\ mmol\,Ca^{2+}}{0{,}100\ mL\,suero}\ \frac{40{,}01\,mg\,Ca^{2+}}{mmol\,Ca^{2+}}\ \frac{100}{100} = \frac{12{,}8\,mg\,Ca^{2+}}{100\,mL\,suero}$$

La concentración es de 12,8 mg Ca^{2+}/100 mL suero

A una cáscara de huevo se le retiraron las membranas y después se secó, dando un peso seco de 5,6130 g. Se atacó con HCl concentrado y una vez filtrada, la disolución resultante se transfirió a un matraz de 250 mL y se enrasó hasta el aforo con agua destilada. A continuación se pipeteó una alícuota de 10,00 mL de este matraz y se transfirió a un Erlenmeyer al que se añadieron unos mL de disolución tampón de pH = 10. La valoración de esa disolución consumió 44,11 mL de AEDT $49{,}88\cdot10^{-3}$ M. Exprese la concentración de Ca en la cáscara de huevo como porcentaje en peso de $CaCO_3$.

$$Ca^{2+} + Y^{4-} \leftrightarrows CaY^{2-}$$

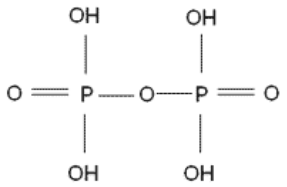
$$44{,}11\ \text{mL} \cdot 49{,}88\cdot10^{-3}\ \text{mmol/mL} = 2{,}20\ \text{mmol}\ Y^{4-} = 2{,}20\ \text{mmol}\ Ca^{2+}$$

$$\frac{2{,}20\ \text{mmol}\ Ca^{2+}}{5{,}6130\ \text{g muestra seca}}\ \frac{250\ \text{mL}}{10\ \text{mL}}\ \frac{\text{mmol}\ CaCO_3}{\text{mmol}\ Ca}\ \frac{100{,}01\cdot10^{-3}\ \text{g}\ CaCO_3}{\text{mmol}\ CaCO_3}\ \frac{100}{100} = 98\%\ CaCO_3$$

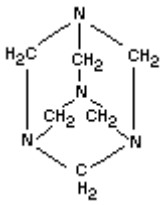
La concentración de Ca de la cáscara de huevo es de 98 % $CaCO_3$

Una aleación de cromel que contiene Ni, Fe y Cr se analizó mediante una volumetría de complejación utilizando AEDT como agente valorante. Para ello, se disolvió una muestra de 0,7176 g de la aleación en HNO_3 y se diluyó a un volumen de 250,00 mL en un matraz aforado. A continuación, una alícuota de 50,00 mL - tratada con pirofosfato ($Na_4P_2O_7$*) para enmascarar el Fe y el Cr- precisó 26,14 mL de AEDT 0,05831 M para alcanzar el punto final, usando murexida como indicador. Una segunda alícuota de 50,00 mL se trató con hexametilenetetramina ($C_6H_{12}N_4$) para enmascarar el Cr. Su valoración consumió 35,43 mL de la disolución valorante de AEDT para alcanzar el punto final con la murexida. Por último, una tercera alícuota idéntica se trató con 50,00 mL de AEDT 0,05831 M, haciéndose una valoración por retroceso hasta el punto final de la murexida con 6,21 mL de Cu^{2+} 0,06316 M. Calcule los porcentajes en peso de los tres metales existentes en la aleación.**

*



**



De los datos volumétricos se concluye que:

26,14 mL · 0,05831 mmol/mL = 1,524 mmol Ni

35,43 mL · 0,05831 mmol/mL = 2,066 mmol (Ni + Fe)

(50,00 mL · 0,05831 mmol/mL) - (6,21 mL · 0,06316 mmol/mL) = 2,523 mmol (Ni+Fe+Cr)

Por diferencia podemos hallar los mmol de Cr y de Fe:

2,523 - 2,066 = 0,457 mmol Cr

2,066 - 1,524 = 0,542 mmol Fe

$$\frac{1{,}524\ \text{mmol Ni}}{0{,}7176\ \text{g}}\ \frac{58{,}70\cdot 10^{-3}\ \text{g Ni}}{\text{mmol Ni}}\ \frac{250\ \text{mL}}{50\ \text{mL}}\ \frac{100}{100} = 62{,}33\%\ \text{Ni}$$

$$\frac{0{,}457\ \text{mmol Cr}}{0{,}7176\ \text{g}}\ \frac{51{,}99\cdot 10^{-3}\ \text{g Cr}}{\text{mmol Cr}}\ \frac{250\ \text{mL}}{50\ \text{mL}}\ \frac{100}{100} = 16{,}55\%\ \text{Cr}$$

$$\frac{0{,}542\ \text{mmol Fe}}{0{,}7176\ \text{g}}\ \frac{55{,}85\cdot 10^{-3}\ \text{g Fe}}{\text{mmol Fe}}\ \frac{250\ \text{mL}}{50\ \text{mL}}\ \frac{100}{100} = 21{,}09\%\ \text{Fe}$$

Los porcentajes de los tres metales son: 62,33 % Ni, 16,55 % Cr, 21,09 % Fe

La concentración de una disolución de AEDT se determinó estandarizándola con una disolución de Ca^{2+} preparada a partir del patrón primario $CaCO_3$. En un matraz volumétrico de 500,00 mL se colocó una muestra de 0,4071 g de $CaCO_3$ que se disolvió usando el mínimo de HCl y enrasando a volumen. Una porción de 50,00 mL de esta disolución se traspasó a un matraz Erlenmeyer de 250 mL y se ajustó el pH añadiendo 5 mL de un tampón NH_3-NH_4Cl a pH 10 que contenía una pequeña cantidad de Mg^{2+}-AEDT. Tras añadir calmagita como indicador, la disolución se valoró con AEDT y se precisaron 42,63 mL para alcanzar el punto final. Calcule la concentración molar del agente valorante.

La disolución patrón de Ca^{2+} tiene una concentración:

$$\frac{0{,}4071\,\text{g}\,CaCO_3}{0{,}500\,\text{L}}\,\frac{\text{mol}\,CaCO_3}{100{,}08\,\text{g}\,CaCO_3}\,\frac{\text{mol}\,Ca}{\text{mol}\,CaCO_3}=8{,}135\cdot10^{-3}\,\text{M}$$

50,00 mL · 8,135 mol//L = 42,63 mL · [AEDT] $\Rightarrow$ **[AEDT] = $9{,}541\cdot10^{-3}$ M**

La concentración de Cl^- en una muestra de 100,00 mL de agua extraída de un acuífero de agua dulce que sufrió una contaminación por agua salada, se determinó mediante una valoración con $Hg(NO_3)_2$ 0,0516 M. La muestra se acidificó y se valoró hasta el punto final indicado por la difenilcarbazona, para lo que se necesitaron 6,18 mL de agente valorante. Calcule la concentración de Cl^- en partes por millón.

$$Hg(NO_3)_2 \rightarrow Hg^{2+} + 2\ NO_3^- \qquad 2\ Cl^- + Hg^{2+} \leftrightarrows HgCl_{2\ soluble}$$

$$\frac{6{,}18\ mL}{100{,}00\ mL}\ \frac{0{,}0516\ mmol\ Hg(NO_3)_2}{mL}\ \frac{mmol\ Hg}{mmol\ Hg(NO_3)_2}\ \frac{2\ mmol\ Cl}{mmol\ Hg}\ \frac{35{,}45\cdot 10^3\ \mu g\ Cl}{mmol\ Cl} = 226\ ppm$$

La concentración de Cl^- es de 226 ppm

La concentración de CN^- existente en un baño de galvanización de cobre puede determinarse mediante una valoración complexométrica con Ag^+, con la que forma un complejo soluble $Ag(CN)_2^-$. En un análisis típico, se introdujo una muestra de 5,00 mL de un baño de galvanización en un matraz Erlenmeyer de 250 mL y se trató con 100 mL de H_2O, 5 mL de NaOH al 20% en peso y 5 mL de KI al 10% p/v. La muestra se valoró con $AgNO_3$ 0,1012 M e hicieron falta 27,36 mL para llegar al punto final, señalado por la formación de un precipitado amarillo de AgI. Calcular el contenido de cianuro expresado como ppm de NaCN.

$$AgNO_3 \rightarrow Ag^+ + NO_3^- \qquad\qquad Ag^+ + 2\,CN^- \leftrightarrows Ag(CN)_2^-$$

$$\frac{27{,}36\,mL}{5{,}00\,mL}\,\frac{0{,}1012\,mmol}{mL}\,\frac{mmol\,Ag}{mmol\,AgNO_3}\,\frac{2\,mmol\,CN}{mmol\,Ag}\,\frac{49\cdot 10^3\,\mu g\,NaCN}{mmol\,CN} = 54.269\,ppm\,NaCN$$

El contenido de cianuro es de 54.269 ppm NaCN

Antes de que se introdujera el AEDT como reactivo complejante, en la mayoría de las valoraciones de complejación se utilizaban Ag^+ o CN^- como agentes valorantes. Por ejemplo, el análisis de Cd^{2+} se hacía de forma indirecta: se añadía un exceso de KCN para formar $Cd(CN)_4^{2-}$ con posterior valoración por retroceso del exceso de CN^- con Ag^+ y formación de $Ag(CN)_2^-$. En uno de estos análsisis, se disolvió una muestra de 0,3000 g de una mena y se trató con 20,00 mL de KCN 0,0518 M. El exceso de CN^- precisó 13,98 mL de $AgNO_3$ 0,1518 M para alcanzar el punto final. Determine el porcentaje en peso de Cd en la mena.

$Cd^{2+} + 4\,CN^- \leftrightarrows Cd(CN)_4^{2-}$ $\qquad$ $Ag^+ + 2\,CN^- \leftrightarrows Ag(CN)_2^-$

$$20{,}00\,\text{mL}\,\frac{0{,}5000\,\text{mmol}}{\text{mL}} = 10\,\text{mmol}\,CN^-\ \text{puestos}$$

$$13{,}98\,\text{mL}\,\frac{0{,}1518\,\text{mmol}\,AgNO_3}{\text{mL}}\,\frac{\text{mmol}\,Ag}{\text{mmol}\,AgNO_3}\,\frac{2\,\text{mmol}\,CN^-}{\text{mmol}\,Ag} = 4{,}244\,\text{mmol}\,CN^-\ \text{en exceso}$$

10 - 4,244 = 5,756 mmol CN^- consumidos

$$\frac{5{,}756\,\text{mmol}\,CN^-}{0{,}300\,\text{g mena}}\,\frac{\text{mmol}\,Cd^{2+}}{4\,\text{mmol}\,CN^-}\,\frac{112{,}40\cdot 10^{-3}\,\text{g}\,Cd}{\text{mmol}\,Cd}\,\frac{100}{100} = 53{,}91\%\,Cd$$

El porcentaje de Cadmio de la muestra es de 53,91 %

Capítulo 6

Equilibrios de precipitación

6.0. Nota: Resolución numérica rigurosa
6.1. Equilibrios
6.2. Volumetrías

Enlaces relacionados: **H_2O en sólidos**

Capítulo 6

Equilibrios de precipitación

6.0. Nota: Resolución numérica rigurosa
6.1. Equilibrios
6.2. Volumetrías

Enlaces relacionados:

Tema 4
Tema 8
Tema 9
Tema 10
H_2O en sólidos

Nota : Resolución numérica en las volumetrías de precipitación

Este tipo de problemas puede resolverse aplicando un tratamiento matemático más riguroso, en el que no se desprecia ninguna de las formas posibles tanto del analito como del reactivo.

Sean $\mathbf{C_0}$ y $\mathbf{V_0}$ la concentración y el volumen iniciales de analito.
Sea $\mathbf{C_a}$ la concentración del reactivo valorante y $\mathbf{V_a}$ el volumen añadido en un instante determinado.
En todo momento han de cumplirse los balances de masa aplicados a las 2 especies:

$$\left.\begin{array}{l}[SCN^-]+[AgSCN]=\dfrac{C_0V_0}{V_0+V_a}\\[2ex] [Ag^+]+[AgSCN]=\dfrac{C_aV_a}{V_0+V_a}\end{array}\right\}[AgSCN]=\frac{C_aV_a}{V_0+V_a}-[Ag^+];\quad [SCN^-]+\frac{C_aV_a}{V_0+V_a}-[Ag^+]=\frac{C_0V_0}{V_0+V_a}$$

$$[SCN^-]=\frac{C_0V_0-C_aV_a}{V_0+V_a}+[Ag^+]=\left\{C_0V_0=C_aV_{eq};C_a=\frac{C_0V_0}{V_{eq}}\right\}=\frac{C_0V_0-\dfrac{C_0V_0V_a}{V_{eq}}}{V_0+V_a}+\frac{P_S}{[SCN^-]}$$

Si llamamos f a la fracción valorada: $f=\dfrac{V_a}{V_{eq}}$, entonces:

$$[SCN^-]=\frac{C_0V_0}{V_0+V_a}(1-f)+\frac{P_S}{[SCN^-]}$$ **ECUACIÓN GENERAL**

Calcule la solubilidad en agua, expresada en mgL^{-1}, de los siguientes compuestos: a) $PbSO_4$; b) Hg_2Br_2; c) $Ba_3(PO_4)_2$, sabiendo que, en las mismas condiciones, los valores de los pP_s son, respectivamente: 7,89; 21,89 y 38,2

a)

$$\downarrow PbSO_4 \leftrightarrows PbSO_{4\,(dis.)} \rightarrow Pb^{2+} + SO_4^{2-}$$

S(mol/L) S S

$$P_s = [Pb^{2+}][SO_4^{2-}] = S^2$$

$$S = \sqrt{P_S} = \sqrt{10^{-7,89}} = 1,135 \cdot 10^{-4} M;$$

$$\frac{1,135 \cdot 10^{-4} mol}{L} \frac{303,254\ g\,PbSO_4}{1\,mol\,PbSO_4} \frac{10^3\ mg}{1g} = 34,42\ mg\,PbSO_4\ L^{-1}$$

La solubilidad es de 34,42 mg $PbSO_4$ L^{-1}

b)

$$\downarrow Hg_2Br_2 \leftrightarrows Hg_2Br_{2\,dis} \rightarrow Hg_2^{2+} + 2Br^-$$

S(mol/L) S 2S

$$P_S = [Hg_2^{2+}][Br^-]^2 = S \cdot (2s)^2 = 4S^3$$

$$S = \sqrt[3]{\frac{P_S}{4}} = \sqrt[3]{\frac{10^{-21,89}}{4}} = 3,182 \cdot 10^{-8} M;$$

$$\frac{3,182 \cdot 10^{-8}\ mol\,Hg_2Br_2}{L} \frac{479,38\ g\,Hg_2Br_2}{1\,mol\,Hg_2Br_2} \frac{10^3 mg}{1g} = 0,015\ mg\,Hg_2Br_2\ L^{-1}$$

La solubilidad es de 0,015 mg Hg_2Br_2 L^{-1}

c)

$$\downarrow Ba_3(PO_4)_2 \leftrightarrows Ba_3(PO_4)_{2\,dis} \rightarrow 3\,Ba^{2+} + 2\,PO_4^{3-}$$

S 3S 2S

$$P_S = [Ba^{2+}]^3[PO_4^{3-}]^2 = (3S)^3(2S)^2 = 27\ S^3 \cdot 4S^2 = 108\ S^5;$$

$$S = \sqrt[5]{\frac{P_S}{108}} = \sqrt[5]{\frac{10^{-38,2}}{108}} = 8,98 \cdot 10^{-9} M$$

$$\frac{8,98 \cdot 10^{-9}\ mol\,Ba_3(PO_4)_2}{L} \frac{601,97\ g\,Ba_3(PO_4)_2}{1\,mol\,Ba_3(PO_4)_2} \frac{10^3 mg}{1g} = 0,0054\ mg\,Ba_3(PO_4)_2\ L^{-1}$$

La solubilidad es de 0,0054 mg Ba_3 $(PO_4)_2$ L^{-1}

Se encontró, por medio de medidas potenciométricas, que la concentración de Ag^+ en una disolución saturada de Ag_2CrO_4 era igual a $1{,}56\cdot10^{-4}$ M. Calcule la solubilidad del Ag_2CrO_4 en g L^{-1}, así como el valor del producto de solubilidad.

$$\downarrow Ag_2CrO_4 \leftrightarrows \underset{S}{Ag_2CrO_{4\,dis}} \rightarrow \underset{2S}{2\,Ag^+} + \underset{S}{CrO_4^{2-}}\,; \qquad P_S = [Ag^+]^2[CrO_4^{2-}] = (2S)^2 S = 4\,S^3$$

$[Ag^+] = 2S = 1{,}56\cdot10^{-4}$ M $\rightarrow$ $S = 1{,}56\cdot10^{-4}/2 = 7{,}8\cdot10^{-5}$ mol Ag_2CrO_4 L^{-1}

$$\frac{7{,}8\ \text{mol}\ Ag_2CrO_4}{L}\,\frac{331{,}796\ \text{g}\ Ag_2CrO_4}{1\text{mol}\ Ag_2CrO_4} = 0{,}0259\text{g}\ L^{-1}$$

$P_S = 4S^3 = 4\cdot(7{,}8\cdot10^{-5})^3 = 1{,}90\cdot10^{-12}$

La solubilidad es de $1{,}90.10^{-12}$g L^{-1}

Calcule las concentraciones de los iones en equilibrio presentes en una disolución obtenida mezclando 25,00 mL de NaCl 0,30 M con 50,00 mL de NaI 0,40 M y 50,00 mL de $AgNO_3$ 0,50 M.

DATOS: $P_{s\ AgCl} = 1{,}8\cdot10^{-10}$; $P_{s\ AgI} = 8{,}5\cdot10^{-17}$

$$25{,}00\ \text{mL NaCl}\cdot\frac{0{,}30\ \text{mmol NaCl}}{\text{mL}} = 7{,}5\ \text{mmol NaCl}$$

$$50{,}00\ \text{mL NaI}\cdot\frac{0{,}40\ \text{mmol NaI}}{\text{L}} = 20\ \text{mmol NaI} \qquad V_F = 125{,}00\ \text{mL}$$

$$50{,}00\ \text{mL AgNO}_3\cdot\frac{0{,}50\ \text{mmol AgNO}_3}{\text{L}} = 25\ \text{mmol AgNO}_3$$

$$\left.\begin{array}{l} NaCl \rightarrow Na^+ + Cl^- \\ NaI \rightarrow Na^+ + I^- \\ AgNO_3 \rightarrow Ag^+ + NO_3^- \end{array}\right\} \begin{array}{l} [Na^+] = \dfrac{7{,}5\ \text{mmol}}{125\ \text{mL}} + \dfrac{20{,}0\ \text{mmol}}{125\ \text{mL}} = 0{,}22\ \text{M} \\ [NO_3^-] = \dfrac{25{,}0\ \text{mmol}}{125\ \text{mL}} = 0{,}20\ \text{M} \end{array}$$

El AgI es más insoluble que el AgCl, y además, la concentración de I^- añadida es mayor que la de Cl^-, lo que quiere decir que la Ag^+ precipitará todo el I- y parte del Cl^-: 25 mmol de Ag^+ añadida precipitan los 20 mmol de I^- y 5 mmol de Cl^-, quedando 2,5 mmol de Cl^- sin precipitar.

$$[Cl^-] = \frac{2{,}5\ \text{mmol}}{125\ \text{mL}} = 0{,}020\ \text{M}$$

La plata ha de cumplir los dos equilibrios:

$$\begin{cases} \downarrow AgI \leftrightarrows AgI_{dis} \rightarrow Ag^+ + I^-; P_S = [Ag^+][I^-] \\ \downarrow AgCl \leftrightarrows AgCl_{dis} \rightarrow Ag^+ + Cl^-; P_S = [Ag^+][Cl^-] \end{cases}$$

La $[Ag^+]$ vendrá fijada por la concentración de Cl^- libre:

$$[Ag^+] = \frac{1{,}8\cdot10^{-10}}{0{,}020} = 9{,}0\cdot10^{-9}\ \text{M}$$

A su vez, esta concentración de plata regirá el equilibrio de disociación del AgI:

$$[I^-] = \frac{8{,}5\cdot10^{-17}}{9{,}0\cdot10^{-9}} = 9{,}4\cdot10^{-9}\ \text{M}$$

La concentración de los iones presentes es: $[Cl^-]$ =0,020 M; $[Ag^+]$ = $9{,}0.10^{-9}$ M ; $[I^-]$ = $9{,}4.10^{-9}$ M

¿Qué volumen de KI 0,50 M será preciso añadir a 50,00 mL de una disolución de $Pb(NO_3)_2$ 0,025 M para que la concentración de Pb^{2+} en la disolución sea inferior a $1{,}0\cdot10^{-6}$ M?

DATO: $pP_{s\,PbI_2} = 7{,}6$

$$\left.\begin{array}{l} Pb(NO_3)_2 \rightarrow Pb^{2+} + 2NO_3^- \\ KI \rightarrow K^+ + I^- \end{array}\right\} 2I^- + Pb^{2+} \rightarrow\downarrow PbI_2; \qquad P_S = [I^-]^2[Pb^{2+}] = 10^{-7,6}$$

$$\left.\begin{array}{l} 50{,}00\ mL \dfrac{0{,}025\ mmol\,Pb(NO_3)_2}{L} = 1{,}25\ mmol\,Pb^{2+}\ totales \\ V\ mL \dfrac{0{,}025\ mmol\,KI}{mL} = 0{,}50V\ mmol\,I^-\ necesarios \end{array}\right\} V_F = (50+V)\ mL$$

Podemos plantear el siguiente sistema:

$$\left.\begin{array}{l} mmol\,Pb^{2+}_{dis} + mmol\,Pb^{2+}_{pdo} = mmol\,Pb^{2+}_{T} \\ mmol\,I^-_{dis} + mmol\,I^-_{pdo} = mmol\,I^-_{T} \end{array}\right\}$$

Según (1), sabemos que $mmol\,I^-_{pdo} = 2\,mmol\,Pb^{2+}_{pdo}$.

Además, para que $[Pb^{2+}]_{dis} = 10^{-6}\,M \Rightarrow [I^-]_{dis} = \sqrt{\dfrac{10^{-7,6}}{10^{-6}}} = 0{,}1585M$

Sustituyendo en el sistema de ecuaciones:

$$\left.\begin{array}{l} \dfrac{10^{-6} mmol\,Pb^{2+}_{dis}}{mL}\cdot(50+V)mL + mmol\,Pb^{2+}_{pdo} = 1{,}25\ mmol\,Pb^{2+}_{T} \\ \dfrac{0{,}1585\ mmol\,I^-_{dis}}{mL}\cdot(50+V)mL + 2\,mmol\,Pb^{2+}_{pdo} = 0{,}50V\ mmol\,I^-_{T} \end{array}\right\}$$

$V = 30{,}53$ mL. Luego el volumen preciso para asegurar 10^{-6} M de Pb^{2+} en disolución ha de ser $\geq 30{,}53$mL.

El volumen preciso debe ser de [3] **30,53 mL**

Una disolución contiene Ag^+, Pb^{2+}, y Hg_2^{2+}, todos ellos en concentración $1{,}0\cdot10^{-2}$ M. A esta disolución se va añadiendo, lentamente, otra de HCl. a) ¿cuál será el orden de precipitación de los iones?; b) en qué condiciones podrían ser separados cuantitativamente?; c) resuelva el problema gráficamente.

DATOS: $pP_{s\,Hg_2Cl_2} = 17{,}9$; $pP_{s\,AgCl} = 9{,}7$; $pP_{s\,PbCl_2} = 4{,}8$

a)

$$1)\,Ag^+ + Cl^- \rightarrow\downarrow AgCl \leftrightarrows Ag^+_{dis} + Cl^-_{dis};\quad P_S = [Ag^+][Cl^-]$$

$$2)\,Pb^{2+} + 2Cl^- \rightarrow\downarrow PbCl_2 \leftrightarrows Pb^{2+}_{dis} + 2Cl^-_{dis};\quad P_S = [Pb^{2+}][Cl^-]^2$$

$$3)\,Hg_2^{2+} + 2Cl^- \rightarrow\downarrow Hg_2Cl_2 \leftrightarrows Hg^{2+}_{2\,dis} + 2Cl^-_{dis};\quad P_S = [Hg_2^{2+}][Cl^-]^2$$

Precipitará primero aquel que necesite menor cantidad de Cl^-.

$$[Cl^-]_1 = \frac{P_{S1}}{[Ag^+]} = \frac{10^{-9,7}}{10^{-2}} = 1{,}99\cdot10^{-5}\,M$$

$$[Cl^-]_2 = \sqrt{\frac{P_{S2}}{[Pb^{2+}]}} = \sqrt{\frac{10^{-4,8}}{10^{-2}}} = 3{,}98\cdot10^{-2}\,M$$

Orden de precipitación : Hg_2^{2+}, Ag^+, Pb^{2+}

$$[Cl^-]_3 = \sqrt{\frac{P_{S3}}{[Hg_2^{2+}]}} = \sqrt{\frac{10^{-17,9}}{10^{-2}}} = 1{,}12\cdot10^{-8}\,M$$

b)

Se considera que un ión ha precipitado cuantitativamente cuando queda en disolución una concentración menor o igual al 0,1% de la inicial. Entonces, cuando de Hg_2^{2+} quede 10^{-5} M, ya se puede considerar precipitado, y para alcanzar esa situación se habrá precisado una concentración de Cl^- igual a:

$[Cl^-] = \sqrt{\frac{10^{-17,9}}{10^{-5}}} = 3{,}55\cdot10^{-7}\,M$, que es mayor que la precisa para empezar la precipitación de la Ag^+, luego el AgCl estará precipitando antes de que haya terminado la precipitación del Hg_2Cl_2: **NO HAY SEPARACIÓN CUANTITATIVA**

Estudiemos ahora si se puede separar el Pb^{2+} de ambos.

La precipitación cuantitativa de toda la Ag^+ exige la adición de una concentración de Cl^- de:

$$[Cl^-] = \frac{10^{-9,7}}{10^{-5}} = 10^{-4,7} = 1{,}99\cdot10^{-5}\,M$$

En ese momento, existirá en equilibrio una concentración de Hg_2^{2+} de:

$[Hg_2^{2+}] = \frac{P_S}{[Cl^-]^2} = \frac{10^{-17,9}}{(1{,}99\cdot10^{-5})^2} = 3{,}16\cdot10^{-9}\,M$, es decir, el Hg_2^{2+} está totalmente precipitado.

Así pues, la plata y el mercurio habrán precipitado totalmente para una $[Cl^-] = 1{,}99\cdot10^{-5}$ M, y el plomo no habrá empezado a precipitar todavía. Por lo tanto los dos primeros iones pueden separarse cuantitativamente del tercero en el intervalo: $1{,}99\cdot10^{-5}$ M < $[Cl^-]$ <$3{,}98\cdot10^{-2}$ M ó también podemos definir el intervalo como 4,7> pCl > 1,40

A una disolución ácida 0,010 M en Pb(II) se le añade lentamente NaOH. ¿A qué pH comienza a precipitar el hidróxido y a cuál se disuelve éste por formación de PbO_2H^-?

DATOS: $pP_{s\,Pb(OH)_2} = 14{,}4$; $ß_{PbO_2H^-} = 10^{14}$

$$Pb^{2+} + 2\,NaOH \rightarrow Pb(OH)_2 + 2\,Na^+$$

$$Pb(OH)_2 \leftrightarrows Pb^{2+} + 2OH^-; \qquad P_S = [Pb^{2+}][OH^-]^2$$

$$\left.\begin{array}{l}[Pb^{2+}] = 0{,}010M \\ P_{S\,Pb(OH)_2} = 10^{-14{,}4}\end{array}\right\}[OH^-] = \sqrt{\frac{10^{-14{,}4}}{0{,}010}} = \sqrt{3{,}98\cdot 10^{-13}} = 6{,}31\cdot 10^{-7}M; \quad pOH = 6{,}2; \quad pH = 7{,}8$$

A pH = 7,8 comienza a precipitar el hidróxido de plomo.

$$Pb(OH)_2 + OH^- \rightarrow Pb(OH)_3^- \rightarrow PbO_2H^- + H_2O$$

$$P_S' = [Pb^{2+}]'[OH^-]^2 = P_S \cdot \alpha_{Pb^{2+}} \qquad (1)$$

$$Pb^{2+} + 3\,OH^- \leftrightarrows PbO_2H^- + H_2O; \qquad ß = \frac{[PbO_2H^-]}{[Pb^{2+}][OH^-]^3}$$

$$\alpha_{Pb^{2+}} = \frac{[Pb^{2+}] + [PbO_2H^-]}{[Pb^{2+}]} = 1 + ß[OH^-]^3$$

Si todo el hidróxido se redisuelve para formar PbO_2H^-, entonces:
$[Pb^{2+}]' = [Pb^{2+}] + [PbO_2H^-] = 10^{-2}$ M, que es la concentración total que había. Por tanto, yendo a la expresión (1):

$$10^{-2}\cdot[OH^-]^2 = (1 + 10^{14}[OH^-]^3)\cdot 10^{-14{,}4} = \{\text{despreciando el } 1\} = 10^{-0{,}4}\cdot[OH^-]^3$$

$$[OH^-] = \frac{10^{-2}}{10^{-0{,}4}} = 10^{-1{,}6} \rightarrow pOH = 1{,}6 \rightarrow pH = 12{,}4$$

El pH obtenido es de 12,4

NOTA: El 1 está bien despreciado pues $10^{14} \cdot (10^{-1,6})^3 = 10^{9,2}$ >>>1

¿De qué concentración ha de ser una disolución de amoníaco para que 200 mL de la misma logren disolver selectivamente el AgCl de un precipitado compuesto por 0,50 g de AgCl y 0,50 g de AgI?

DATOS: $pP_{s\,AgI} = 16{,}10;\quad pP_{s\,AgCl} = 9{,}70;\quad K_{f\,Ag(NH_3)_3^{2+}} = 10^{7}$

$$AgI \leftrightarrows Ag^+ + I^-; \qquad P_S = [Ag^+][I^-]$$

$$AgCl \leftrightarrows Ag^+ + Cl^-; \qquad P_S = [Ag^+][Cl^-]$$

$$Ag^+ + 2\,NH_3 \leftrightarrows Ag(NH_3)_2^+; \quad K_f = \frac{[Ag(NH_3)_2^+]}{[Ag^+][NH_3]^2}$$

$$P_S' = [Ag^+]'[Cl^-] = P_S \cdot \alpha_{Ag^+}; \qquad \alpha_{Ag^+} = \frac{[Ag^+]'[Cl^-]}{P_S}$$

$$\left.\begin{array}{l} [Ag^+] = \dfrac{0{,}50\text{ g AgCl}}{200\text{ mL}}\,\dfrac{10^3\text{ mL}}{\text{L}}\,\dfrac{1\text{ mol AgCl}}{143{,}35\text{ g AgCl}}\,\dfrac{1\text{ mol }Ag^+}{1\text{ mol AgCl}} = 1{,}74\cdot 10^{-2}\text{M} \\ [Cl^-] = 1{,}74\cdot 10^{-2}\text{M} \end{array}\right\} \alpha_{Ag^+} = \frac{(1{,}74\cdot 10^{-2})^2}{10^{-9{,}70}} = 1517396$$

Por otra parte: $\alpha_{Ag^+} = \dfrac{[Ag^+]'}{[Ag^+]} = \dfrac{[Ag^+] + [Ag(NH_3)_2^+]}{[Ag^+]} = 1 + K_f[NH_3]^2$, de donde:

$$[NH_3] = \sqrt{\frac{\alpha_{Ag^+} - 1}{K_f}} = \sqrt{\frac{1517396 - 1}{10^7}} = 0{,}39\text{ M}$$

$$[NH_3]_{Total} = [NH_3]_{eq.}^{libre} + 2\cdot[Ag(NH_3)_2^+] = 0{,}39\text{ M} + (2\cdot 1{,}74\cdot 10^{-2})\text{ M} = 0{,}42\text{ M}$$

Podemos comprobar ahora que el AgI permanece precipitado. Para ello, calculamos el I^- disuelto en estas condiciones:

$$[I^-]_{dis} = \frac{P_S}{[Ag^+]'} = \frac{P_S \cdot \alpha_{Ag^+}}{[Ag^+]'} = \frac{10^{-16{,}10}\cdot 1517396}{1{,}74\cdot 10^{-2}} = 6{,}93\cdot 10^{-9}\text{ M}$$

$$200\text{mL}\,\frac{6{,}93\cdot 10^{-9}\text{mol}}{10^3\text{ mL}}\,\frac{234{,}8\text{ g AgI}}{1\text{mol AgI}} = 3{,}25\cdot 10^{-7}\text{ g AgI disueltos.}$$

Luego, en efecto, prácticamente todo el AgI sigue precipitado.

Se añade lentamente Na_2S a una disolución de pH = 2 que contiene iones Bi^{3+}, Ag^+ y Cd^{2+}, todos ellos en concentración $1{,}0\cdot10^{-2}$ M.
a) ¿Cuál será el orden de precipitación de los sulfuros?; b) ¿en qué condiciones es posible la separación cuantitativa de los tres iones?
DATOS:

$pP_{s\,Ag_2S} = 48{,}8;\quad pP_{s\,Bi_2S_3} = 97;\quad pP_{s\,CdS} = 28;\quad K_{a_1\,H_2S} = 1{,}1\cdot10^{-7};\quad K_{a_2\,H_2S} = 1{,}0\cdot10^{-14}$

$Bi_2S_3 \leftrightarrows 2\,Bi^{3+} + 3\,S^{2-};\qquad P_S' = [Bi^{3+}]^2[S^{2-}]^3 = P_S\cdot\alpha^3_{S^{2-}}\quad(1)$

$Ag_2S \leftrightarrows 2\,Ag^+ + S^{2-};\qquad P_S' = [Ag^+]^2[S^{2-}]' = P_S\cdot\alpha_{S^{2-}}\quad(2)$

$CdS \leftrightarrows Cd^{2+} + S^{2-};\qquad P_S' = [Cd^{2+}][S^{2-}]' = P_S\cdot\alpha_{S^{2-}}\quad(3)$

$$H_2S \leftrightarrows HS^- + H^+;\quad K_{a1} = \frac{[HS^-][H^+]}{[H_2S]} = 1{,}1\cdot10^{-7}$$

$$HS^- \leftrightarrows S^{2-} + H^+;\quad K_{a2} = \frac{[S^{2-}][H^+]}{[HS^-]} = 1{,}0\cdot10^{-14}$$

$$\alpha_{S^{2-}} = \frac{[S^{2-}]'}{[S^{2-}]} = \frac{[S^{2-}]+[HS^-]+[H_2S]}{[S^{2-}]} = \frac{[S^{2-}] + \frac{[S^{2-}][H^+]}{K_{a2}} + \frac{[S^{2-}][H^+]^2}{K_{a2}K_{a1}}}{[S^{2-}]} = 1 + \frac{[H^+]}{K_{a2}} + \frac{[H^+]^2}{K_{a2}K_{a1}}$$

pH = 2 ® $[H^+] = 10^{-2}$ M

$$\alpha_{S^{2-}} = 1 + \frac{[H^+]}{K_{a2}} + \frac{[H^+]^2}{K_{a2}K_{a1}} = 1 + \frac{10^{-2}}{10^{-14}} + \frac{10^{-4}}{10^{-14}\cdot1{,}1\cdot10^{-7}} = 1 + 10^{12} + 9{,}09\cdot10^{16} = 9{,}09_{01}\cdot10^{16}$$

$$\left.\begin{array}{l}
(1)\ P_S' = 10^{-97}(9{,}09\cdot10^{16})^3 = 7{,}51\cdot10^{-47} = [Bi^{3+}]^2[S^{2-}]'^3 \\
(2)\ P_S' = 10^{-48{,}8}(9{,}09\cdot10^{16}) = 1{,}44\cdot10^{-32} = [Ag^+]^2[S^{2-}]' \\
(3)\ P_S' = 10^{-28}(9{,}09\cdot10^{16}) = 9{,}09\cdot10^{-12} = [Cd^{2+}][S^{2-}]'
\end{array}\right\}\ \text{Precipitará antes el que necesite menor } [S^{2-}]'$$

$$\left.\begin{array}{l}
[S^{2-}]'_{Bi_2S_3} = \sqrt[3]{\dfrac{P_S'}{[Bi^{3+}]^2}} = \sqrt[3]{\dfrac{7{,}51\cdot10^{-47}}{10^{-4}}} = 9{,}09\cdot10^{-15}\,M \\
[S^{2-}]'_{Ag_2S} = \dfrac{P_S'}{[Ag^+]^2} = \dfrac{1{,}44\cdot10^{-32}}{10^{-4}} = 1{,}44\cdot10^{-28}\,M \\
[S^{2-}]'_{CdS} = \dfrac{P_S'}{[Cd^{2+}]} = \dfrac{9{,}09\cdot10^{-12}}{10^{-2}} = 9{,}09\cdot10^{-10}\,M
\end{array}\right\}\ \text{ORDEN: } Ag^+, Bi^{3+}, Cd^{2+}$$

Cuando la precipitación de la plata sea cuantitativa, es decir, $[Ag^+] = 10^{-5}$ M:

$$[S^{2-}]'_{\downarrow Ag_2S\ cuantitativa} = \frac{P_S'}{[Ag^+]} = \frac{1{,}44\cdot10^{-32}}{10^{-10}} = 1{,}44\cdot10^{-22}\,M$$

Esta concentración es muy inferior a la precisa para comenzar a precipitar el bismuto, por lo tanto se pueden precipitar fraccionadamente en el intervalo:

$1{,}44\cdot10^{-22}$ M < $[S^{2-}]'$ < $9{,}09\cdot10^{-15}$ M
21,84 > pS' > 14,04

Cuando haya precipitado todo el bismuto:

$$[S^{2-}]'_{\downarrow Bi_2S_3\ cuantitativa} = \sqrt[3]{\frac{P'_S}{[Bi^{3+}]^2}} = \sqrt[3]{\frac{7{,}51\cdot10^{-47}}{(10^{-5})^2}} = 9{,}09\cdot10^{-13}\,M$$

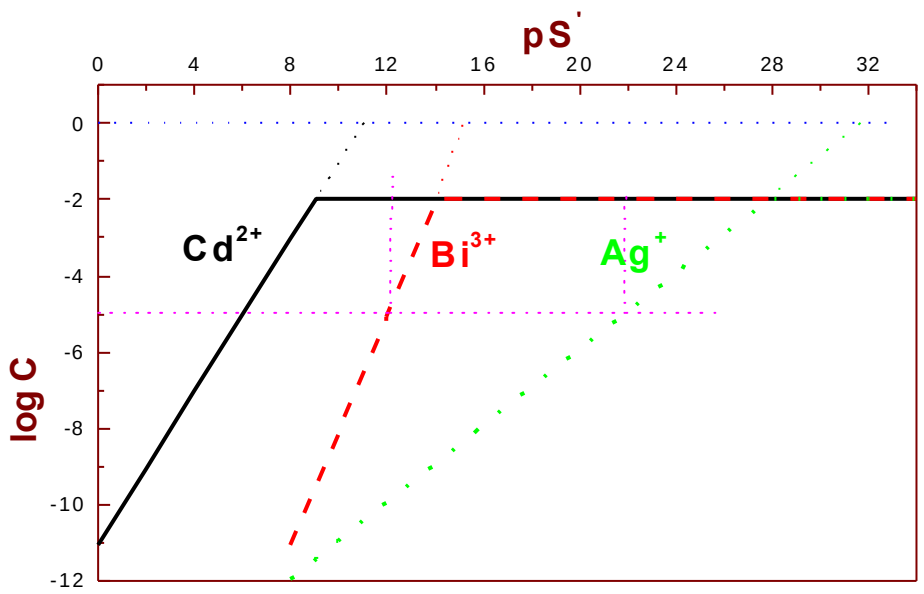
Como esta concentración es inferior a la que hace falta para comenzar a precipitar el cadmio, la precipitación fraccionada de ambos iones es posible, siempre que:
$9{,}09\cdot10^{-13}$ M < $[S^{2-}]'$ < $9{,}09\cdot10^{-10}$ M
12,04 > pS' > 9,04

RESOLUCIÓN GRÁFICA

$$\left.\begin{array}{ll} (1)\ P'_S = [Bi^{3+}]^2[S^{2-}]'^3 \Rightarrow \log[Bi^{3+}] = -\frac{1}{2}pP'_S + \frac{3}{2}pS' & \text{Pendiente: +3/2} \\ (2)\ P'_S = [Ag^{+}]^2[S^{2-}]' \Rightarrow \log[Ag^{+}] = -\frac{1}{2}pP'_S + \frac{1}{2}pS' & \text{Pendiente: +1/2} \\ (3)\ P'_S = [Cd^{2+}][S^{2-}]' \Rightarrow \log[Cd^{2+}] = -pP'_S + pS' & \text{Pendiente: +1} \end{array}\right\}$$

Una forma práctica de trazar las rectas que cumplen los respectivos P_S', consiste en representar el valor de pS' para cuando [i] = 1M, es decir, para cuando el log [i] = 0, y a partir de esos puntos dibujar las líneas rectas con las pendientes correspondientes:

$$si\,[Bi^{3+}] = 1M \Rightarrow pS' = \frac{pP'_S}{3} = 15{,}37$$
$$si\,[Ag^{+}] = 1M \Rightarrow pS' = pP'_S = 31{,}84$$
$$si\,[Cd^{2+}] = 1M \Rightarrow pS' = pP'_S = 11{,}04$$



$1{,}44\cdot10^{-22}$ M < $[S^{2-}]'$ < $9{,}09\cdot10^{-15}$ M
21,84 > pS' > 14,04

Cuando haya precipitado todo el bismuto:

$$[S^{2-}]'_{\downarrow Bi_2S_3\ cuantitativa} = \sqrt[3]{\frac{P'_S}{[Bi^{3+}]^2}} = \sqrt[3]{\frac{7{,}51\cdot10^{-47}}{(10^{-5})^2}} = 9{,}09\cdot10^{-13}\,M$$

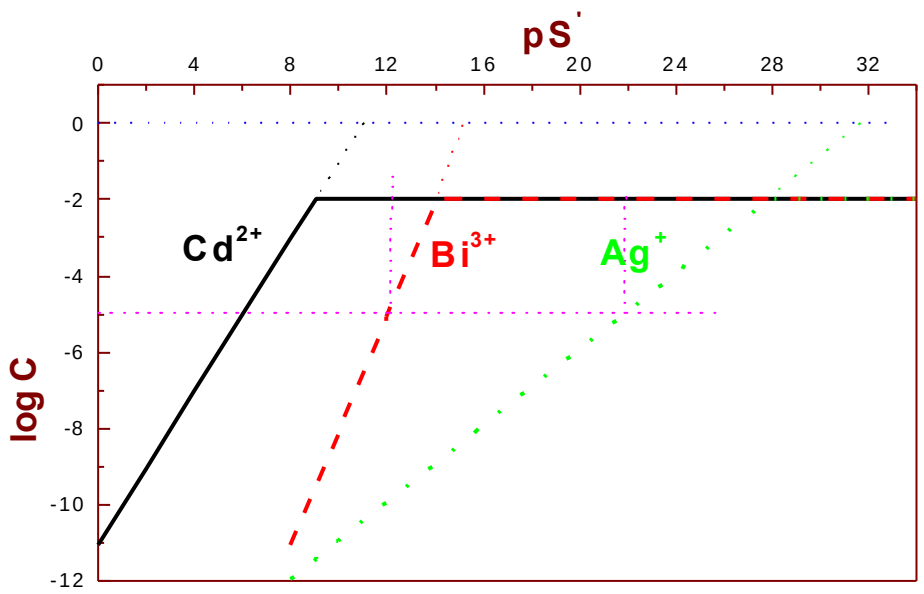
Como esta concentración es inferior a la que hace falta para comenzar a precipitar el cadmio, la precipitación fraccionada de ambos iones es posible, siempre que:
$9{,}09\cdot10^{-13}$ M < $[S^{2-}]'$ < $9{,}09\cdot10^{-10}$ M
12,04 > pS' > 9,04

RESOLUCIÓN GRÁFICA

$$\left.\begin{array}{ll} (1)\ P'_S = [Bi^{3+}]^2[S^{2-}]'^3 \Rightarrow \log[Bi^{3+}] = -\frac{1}{2}pP'_S + \frac{3}{2}pS' & \text{Pendiente: +3/2} \\ (2)\ P'_S = [Ag^{+}]^2[S^{2-}]' \Rightarrow \log[Ag^{+}] = -\frac{1}{2}pP'_S + \frac{1}{2}pS' & \text{Pendiente: +1/2} \\ (3)\ P'_S = [Cd^{2+}][S^{2-}]' \Rightarrow \log[Cd^{2+}] = -pP'_S + pS' & \text{Pendiente: +1} \end{array}\right\}$$

Una forma práctica de trazar las rectas que cumplen los respectivos P_S', consiste en representar el valor de pS' para cuando [i] = 1M, es decir, para cuando el log [i] = 0, y a partir de esos puntos dibujar las líneas rectas con las pendientes correspondientes:

$$si\,[Bi^{3+}] = 1M \Rightarrow pS' = \frac{pP'_S}{3} = 15{,}37$$
$$si\,[Ag^{+}] = 1M \Rightarrow pS' = pP'_S = 31{,}84$$
$$si\,[Cd^{2+}] = 1M \Rightarrow pS' = pP'_S = 11{,}04$$



Se tiene una disolución que es 0,1 M en Al^{3+} y 0,1 M en Zn^{2+}.
a)¿Es factible su separación cuantitativa mediante la precipitación de los hidróxidos respectivos? ¿Por qué?
b)Caso de respuesta afirmativa, ¿entre qué valores habría que mantener el pH para separar uno de otro?

DATOS: $P_{S\,Al(OH)_3} = 10^{-33,5}$; $P_{S\,Zn(OH)_2} = 10^{-14,8}$; Al : 26,9gmol $^{-1}$; Zn : 65,4 gmol $^{-1}$

$$Al^{3+} + 3OH^- \leftrightarrows Al(OH)_3;\quad P_S = [Al^{3+}][OH^-]^3 = 10^{-33,5}$$
$$Zn^{2+} + 2OH^- \leftrightarrows Zn(OH)_2;\quad P_S = [Zn^{2+}][OH^-]^2 = 10^{-14,8}$$

Calculamos la concentración de reactivo necesaria para empezar y finalizar las precipitaciones de los dos iones:

$$[OH^-]_{Al_i} = \sqrt[3]{\frac{10^{-33,5}}{0,1}} = 1,47\cdot 10^{-11}\ M \rightarrow pOH = 10,83 \rightarrow pH = 3,17$$

$$[OH^-]_{Zn_i} = \sqrt[2]{\frac{10^{-14,8}}{0,1}} = 1,26\cdot 10^{-7}\ M \rightarrow pOH = 6,90 \rightarrow pH = 7,10$$

$$[OH^-]_{Alf} = \sqrt[3]{\frac{10^{-33,5}}{10^{-4}}} = 1,47\cdot 10^{-10}\ M \rightarrow pOH = 9,83 \rightarrow pH = 4,17$$

Comprobamos que el Al es el primero que precipita, habiendo precipitado todo (99,9%) para una concentración de reactivo casi 3 órdenes de magnitud inferior a la precisa para el comienzo de la precipitación del Zn. Por tanto:

a) es factible efectuar la separación cuantitativa de ambas especies.
b) 4,17 £ pH £ 7,10

Se desean disolver 0,100 g de $PbSO_4$ en 5,0 mL de una disolución de AEDT (Y^{4-}) de pH = 3,0. ¿Cuál habrá de ser la concentración de la complexona?
DATOS: Constantes globales de las distintas especies protonadas del ligando:
$b_1 = 10^{11}$; $b_2 = 10^{17,3}$; $b_3 = 10^{19,8}$; $b_4 = 10^{21,7}$

$$pP_{S\,PbSO_4} = 7{,}8; \quad \log K_{f\,PbY^{2-}} = 18{,}3; \quad Pb: 207{,}2 \ \text{g mol}^{-1}; S: 32 \ \text{g mol}^{-1}$$

$$PbSO_4 \leftrightarrows Pb^{2+} + SO_4^{2-}; \quad P_S = [Pb^{2+}][SO_4^{2-}] = 10^{-7,8}$$

$$Pb^{2+} + Y^{4-} \leftrightarrows PbY^{2-}; \qquad K_f = \frac{[PbY^{2-}]}{[Pb^{2+}][Y^{4-}]} = 10^{18,3}$$

Las reacciones sucesivas de protonación del ligando son:

$$Y^{4-} + H^+ \leftrightarrows HY^{3-}; \qquad ß_1 = \frac{[HY^{3-}]}{[Y^{4-}][H^+]} = 10^{11}; \qquad Y^{4-} + 2H^+ \leftrightarrows H_2Y^{2-}; \quad ß_2 = \frac{[H_2Y^{2-}]}{[Y^{4-}][H^+]^2} = 10^{17,3}$$

$$Y^{4-} + 3H^+ \leftrightarrows H_3Y^-; \quad ß_3 = \frac{[H_3Y^-]}{[Y^{4-}][H^+]^3} = 10^{19,8}; \qquad Y^{4-} + 4H^+ \leftrightarrows H_4Y; \quad ß_4 = \frac{[H_4Y]}{[Y^{4-}][H^+]^4} = 10^{21,7}$$

La constante de equilibrio se verá afectada por las reacciones laterales del ligando y podemos escribir:

$$K'_f = \frac{[PbY^{2-}]}{[Pb^{2+}][Y^{4-}]'} = \frac{K_f}{a_{Y^{4-}}}.$$

Una vez hallado el coeficiente de reacción parásita, es inmediato calcular la constante condicional.

$$a_{Y^{4-}} = \frac{[Y^{4-}]'}{[Y^{4-}]} = \frac{[Y^{4-}] + [HY^{3-}] + [H_2Y^{2-}] + [H_3Y^-] + [H_4Y]}{[Y^{4-}]} =$$

$$= 1 + ß_1[H^+] + ß_2[H^+]^2 + ß_3[H^+]^3 + ß_4[H^+]^4 = 2{,}68 \cdot 10^{11}$$

$$K'_f = \frac{10^{18,3}}{2{,}68 \cdot 10^{11}} = 7{,}44 \cdot 10^{6}$$

El sulfato de plomo se disolverá como consecuencia de la reacción lateral del Pb^{2+} con el AEDT; podemos escribir el producto de solubilidad condicional como:

$$P'_S = [Pb^{2+}]' \cdot [SO_4^{2-}] = [Pb^{2+}] \cdot a_{Pb^{2+}} \cdot [SO_4^{2-}] = P_S \cdot a_{Pb^{2+}}$$

$$a_{Pb^{2+}} = \frac{[Pb^{2+}]'}{[Pb^{2+}]} = \frac{[Pb^{2+}] + [PbY^{2-}]}{[Pb^{2+}]} = 1 + K'_f \cdot [Y^{4-}]$$

La solubilidad es: $\frac{0{,}100\ g\ PbSO_4}{5\,mL\ dis.} \cdot \frac{1\,mol\,PbSO_4}{303{,}2\ g\,PbSO_4} \cdot \frac{10^3\ mL}{1L} = 0{,}066\ M$, luego:

$$P'_S = S \cdot S = 4{,}35 \cdot 10^{-3} = 10^{-7{,}8}(1 + 7{,}44 \cdot 10^6 \cdot [Y^{4-}]') \Rightarrow [Y^{4-}]' = 0{,}037\ M$$

Finalmente:

$$[Y^{4-}]_{total} = [PbY^{2-}] + [Y^{4-}]' = 0{,}066 + 0{,}037 = 1{,}03 \cdot 10^{-1} M$$

La concentración de complexona deberá ser de 1,03.10^{-1} M

Se desea aprovechar la insolubilidad relativa de los hidróxidos de Cu(II) y Mn(II) para proceder a la separación cuantitativa de estos iones presentes en un efluente industrial. Si se conoce que la disolución es 0,05 M en Cu(II) y 0,04 M en Mn(II),

a) ¿Cuál de los dos hidróxidos comienza antes a precipitar?
b) ¿Qué concentración de NaOH es precisa para que empiece a precipitar ese hidróxido?
c) ¿Qué concentración de NaOH se necesita para que empiece la precipitación del segundo catión?
d) Cuando comience la precipitación del segundo catión, ¿qué concentración queda del primer catión?
e) ¿Se puede hablar de una separación fraccionada de ambos cationes?

Resuelva gráfica y aritméticamente este ejercicio.

DATOS: $Cu(OH)_2$: $P_s = 1{,}6\cdot10^{-19}$; $Mn(OH)_2$: $P_s = 1{,}9\cdot10^{-13}$

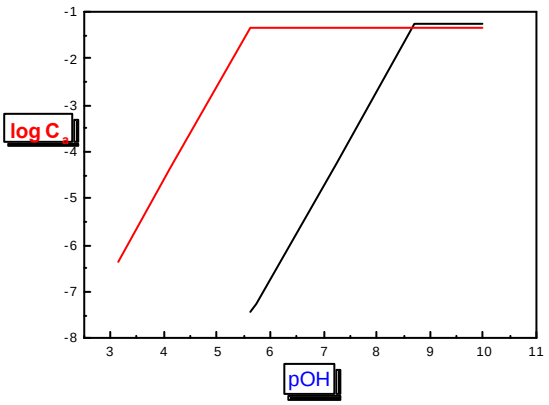
Calculamos la concentración de OH^- necesaria para el inicio de la precipitación de cada una de las dos especies:

$$[OH^-]_{i\ Cu^{2+}} = \sqrt{\frac{P_{s\,Cu(OH)_2}}{[Cu^{2+}]_i}} = \sqrt{\frac{1{,}6\cdot10^{-19}}{0{,}05}} = 1{,}8\cdot10^{-9}\ M$$

$$[OH^-]_{i\ Mn^{2+}} = \sqrt{\frac{P_{s\,Mn(OH)_2}}{[Mn^{2+}]_i}} = \sqrt{\frac{1{,}9\cdot10^{-13}}{0{,}04}} = 2{,}2\cdot10^{-6}\ M$$

A partir de estos datos ya podemos concluir que:

a) El primero en precipitar es el Cu^{2+}.
b) $1{,}8\cdot10^{-9}$ M
c) $2{,}2\cdot10^{-6}$ M
d) $[Cu^{2+}] = \dfrac{P_{s\,Cu(OH)_2}}{[OH^-]^2} = \dfrac{1{,}6\cdot10^{-19}}{(2{,}2\cdot10^{-6})^2} = 3{,}3\cdot10^{-8}\ M$
e) Se considera que el Cu^{2+} está totalmente precipitado cuando su concentración se vea reducida a la milésima parte de la inicial, es decir cuando sea $5{,}0\cdot10^{-5}$ M.
$3{,}3\cdot10^{-8}$ M < $5{,}0\cdot10^{-5}$ M, luego **hay separación fraccionada** de ambas especies.



Una muestra de 6,881 g que contiene magnesio y cloruro de sodio se disolvió y se enrasó con agua hasta 500,0 mL. El análisis del contenido de cloruro en una alícuota de 50,0 mL dio como resultado la formación de 0,5923 g de AgCl. En otra alícuota de 50,0 mL se precipitó el magnesio como $MgNH_4PO_4$; por calcinación se obtuvo un peso de 0,1796 g de $Mg_2P_2O_7$. Calcule el porcentaje en peso de $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ y de NaCl en la muestra.

$$\frac{0{,}5923\ \text{g AgCl}}{6{,}881\ \text{g muestra}}\ \frac{\text{mol AgCl}}{143{,}32\ \text{g AgCl}}\ \frac{\text{mol NaCl}}{\text{mol AgCl}}\ \frac{58{,}44\ \text{g NaCl}}{\text{mol NaCl}}\ \frac{500{,}00\ \text{mL}}{50{,}00\ \text{mL}}\ \frac{100}{100} = 35{,}10\ \%$$

$$\frac{0{,}1796\ \text{g}\ Mg_2P_2O_7}{6{,}881\ \text{g muestra}}\ \frac{\text{mol}\ Mg_2P_2O_7}{222{,}56\ \text{g}\ Mg_2P_2O_7}\ \frac{2\ \text{mol}\ MgCl_2 \cdot 6H_2O}{\text{mol}\ Mg_2P_2O_7}$$

$$\frac{203{,}21\ \text{g}\ MgCl_2 \cdot 6H_2O}{\text{mol}\ MgCl_2 \cdot 6H_2O}\ \frac{500{,}00\ \text{mL}}{50{,}00\ \text{mL}}\ \frac{100}{100} = 47{,}66\ \%$$

El porcentaje en peso en la muestra de $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ es de 47,66 % y el de NaCl es de 35,10 %

Una muestra problema está formada por una mezcla de dos sólidos, $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ y KCl, en una proporción desconocida. Cuando se calienta a 160ºC durante una hora, se elimina el agua de cristalización:

$$BaCl_2 \cdot 2\,H_2O_{(s)} \xrightarrow{160^oC} BaCl_{2\,(s)} + 2\,H_2O_{(g)}$$

Una muestra que originalmente pesaba 1,7839 g, dio un peso final de 1,5623 g después del tratamiento térmico. Calcule el porcentaje en peso de Ba, K y Cl en la muestra problema.

DATOS: Ba: 137,3 g mol^{-1} ; K: 39,1 g mol^{-1} ; Cl: 35,5 g mol^{-1}

La pérdida de peso es debida al agua de cristalización que se pierde:

1,7839 g - 1,5623 g = 0,2216 g de H_2O

$$\frac{0{,}2216\ g\,H_2O}{1{,}7839\ g\,muestra} \cdot \frac{mol\,H_2O}{18\ g\,H_2O} \cdot \frac{mol\,BaCl_2 \cdot 2H_2O}{2\,mol\,H_2O} \cdot \frac{mol\,Ba}{mol\,BaCl_2 \cdot 2H_2O} \cdot \frac{137{,}3\ g\,Ba}{mol\,Ba} \cdot \frac{100}{100} = 47{,}38\ \%\,Ba$$

$$\frac{0{,}2216\ g\,H_2O}{1{,}7839\ g\,muestra} \cdot \frac{mol\,H_2O}{18\ g\,H_2O} \cdot \frac{mol\,BaCl_2 \cdot 2H_2O}{2\,mol\,H_2O} \cdot \frac{2\,mol\,Cl}{mol\,BaCl_2 \cdot 2H_2O} \cdot \frac{35{,}45\ g\,Cl}{mol\,Cl} \cdot \frac{100}{100} = 24{,}50\ \%\,Cl\ en\ el\ BaCl_2 \cdot 2H_2O$$

$$0{,}2216\ g\,H_2O \cdot \frac{mol\,H_2O}{18\ g\,H_2O} \cdot \frac{mol\,BaCl_2 \cdot 2H_2O}{2\,mol\,H_2O} \cdot \frac{244{,}3\ g\,BaCl_2 \cdot 2H_2O}{mol\,BaCl_2 \cdot 2H_2O} = 1{,}5038\ g\,BaCl_2 \cdot 2H_2O$$

1,7839 g de muestra - 1,5038 g $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ = 0,2801 g KCl

$$\frac{0{,}2801\,g\,KCl}{1{,}7839\ g\,muestra} \cdot \frac{mol\,KCl}{74{,}6\ g\,KCl} \cdot \frac{mol\,K}{mol\,KCl} \cdot \frac{39{,}1\,g\,K}{mol\,K} \cdot \frac{100}{100} = 8{,}23\ \%\,K$$

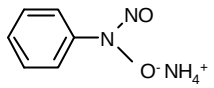
$$\frac{0{,}2801\,g\,KCl}{1{,}7839\ g\,muestra} \cdot \frac{mol\,KCl}{74{,}6\ g\,KCl} \cdot \frac{mol\,Cl}{mol\,KCl} \cdot \frac{35{,}45\ g\,Cl}{mol\,Cl} \cdot \frac{100}{100} = 7{,}47\ \%\,Cl\ en\ el\ KCl$$

El contenido total en Cl es : 24,50 % + 7,47 % = 31,97 %

El contenido de la muestra es de 8,23 % K; 31,97 % Cl; 47,38 % Ba

Una muestra problema sólida que pesa 0,5485 g contiene solamente sulfato ferroso amónico [$FeSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$; 392,13 g mol^{-1}] y cloruro ferroso [$FeCl_2 \cdot 6H_2O$; 234,84 g mol^{-1}].
La muestra fue disuelta en H_2SO_4 1 M, oxidada a Fe(III) con H_2O_2, y precipitada con cupferrón.
El complejo cupferrón férrico fue calcinado produciendo 0,1678 g de óxido férrico (159,69 g mol^{-1}).
Calcule el porcentaje en peso de Cl en la muestra problema.

DATOS: Cl: 35,45 g mol^{-1}



cupferrón; 155,16 g mol^{-1}

$$\left(x\,g\,FeSO_4(NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O \frac{mol\,Fe}{392{,}13\,g\,FeSO_4(NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O} + y\,g\,FeCl_2 \cdot 6H_2O \frac{mol\,Fe}{234{,}84\,g\,FeCl_2 \cdot 6H_2O} \right) \cdot \frac{mol\,Fe_2O_3}{2\,mol\,Fe} \frac{159{,}69\,g\,Fe_2O_3}{mol\,Fe_2O_3} = 0{,}1678\,g\,Fe_2O_3$$

Se puede plantear el sistema de dos ecuaciones con dos incógnitas:

$$\left.\begin{array}{l} \left(\dfrac{x}{392{,}13} + \dfrac{y}{234{,}84} \right) \dfrac{159{,}69}{2} = 0{,}1678 \\ x + y = 0{,}5485 \end{array}\right\}$$

x = 0,1372 g $FeSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$

y = 0,4113 g $FeCl_2 \cdot 6H_2O$

$$\frac{0{,}4113\,g\,FeCl_2 \cdot 6H_2O}{0{,}5485\,g\,muestra} \frac{mol\,FeCl_2 \cdot 6H_2O}{234{,}84\,g\,FeCl_2 \cdot 6H_2O} \frac{2\,mol\,Cl}{mol\,FeCl_2 \cdot 6H_2O} \frac{35{,}45\,g\,Cl}{mol\,Cl} \frac{100}{100} = 22{,}64\,\%$$

El porcentaje de cloro de la muestra es de 22,64 %

El sulfuro de hidrógeno contenido en 50,00 g de una muestra de petróleo crudo se liberó mediante destilación y se recogió en una disolución de cloruro de cadmio. El precipitado de CdS formado se filtró, se lavó y se calcinó a $CdSO_4$. Calcule el porcentaje de H_2S en la muestra si se pesaron 0,1080 g de $CdSO_4$.

DATOS: Cd: 112,41 g mol^{-1}; S: 32,07 g mol^{-1}

$$Cd^{2+} + S^{2-} \rightarrow CdS \qquad CdS \xrightarrow{O_2,\ ?} CdSO_4$$

$$\frac{0{,}1080\ g\,CdSO_4}{50{,}00\ g\,muestra}\ \frac{mol\,CdSO_4}{208{,}48\ g\,CdSO_4}\ \frac{mol\,CdS}{mol\,CdSO_4}\ \frac{mol\,H_2S}{mol\,CdS}\ \frac{34{,}07\ g\,H_2S}{mol\,H_2S}\ \frac{100}{100} \cong 0{,}035\%$$

El porcentaje de H_2S en la muestra es de 0,035 %

Demuestre el orden de precipitación de las especies Fe^{2+}, Cd^{2+} y Pb^{2+}, cuando se utiliza como reactivo precipitante
a) H_2S b) Na_2CO_3.
Deduzca si es posible, en cada caso, la precipitación fraccionada de alguna o de las tres especies.
Indique gráficamente, para cada caso, los intervalos óptimos de reactivo precipitante que permitan la separación cuantitativa –si la hay- de los componentes de la muestra.
DATOS:

$[Fe^{2+}] = 0{,}01$ M; $[Cd^{2+}] = 0{,}1$ M; $[Pb^{2+}] = 0{,}1$ M

$P_{s\ FeS} = 8\cdot10^{-9}$; $P_{s\ CdS} = 8\cdot10^{-27}$; $P_{s\ PbS} = 3\cdot10^{-30}$

$P_{s\ FeCO_3} = 2{,}1\cdot10^{-11}$; $P_{s\ CdCO_3} = 1{,}8\cdot10^{-14}$; $P_{s\ PbCO_3} = 7{,}4\cdot10^{-14}$

a)

$$[S^{2-}]_{Fe\ i} = \frac{8\cdot10^{-9}}{10^{-2}} = 8\cdot10^{-7}\ M \qquad [S^{2-}]_{Fe\ f} = \frac{8\cdot10^{-9}}{10^{-5}} = 8\cdot10^{-4}\ M$$

$$[S^{2-}]_{Cd\ i} = \frac{8\cdot10^{-27}}{10^{-1}} = 8\cdot10^{-26}\ M \qquad [S^{2-}]_{Cd\ f} = \frac{8\cdot10^{-27}}{10^{-4}} = 8\cdot10^{-23}\ M$$

$$[S^{2-}]_{Pb\ i} = \frac{3\cdot10^{-30}}{10^{-1}} = 3\cdot10^{-29}\ M \qquad [S^{2-}]_{Pb\ f} = \frac{3\cdot10^{-30}}{10^{-4}} = 3\cdot10^{-26}\ M$$

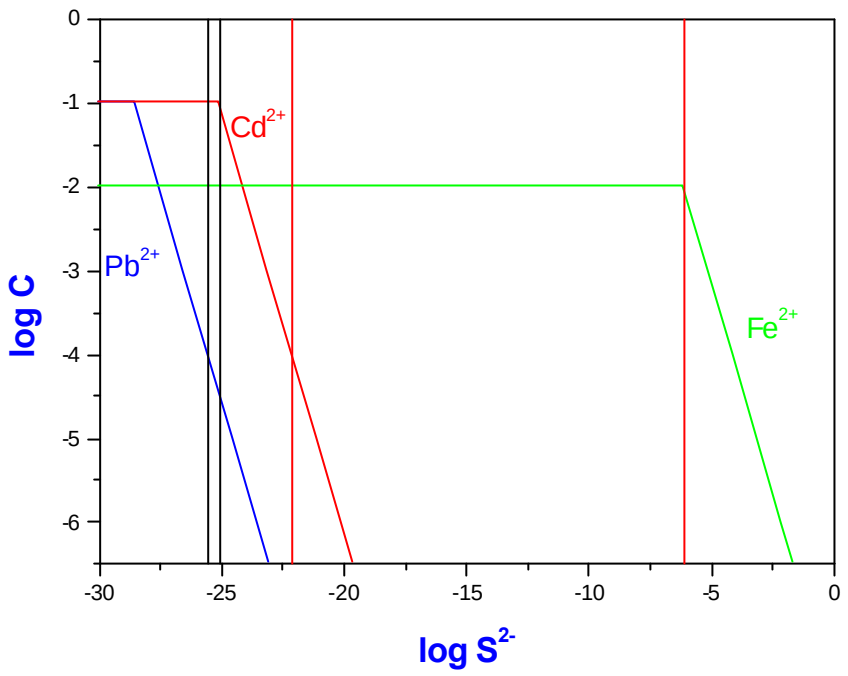
Orden de precipitación: Pb^{2+}, Cd^{2+}, Fe^{2+}

Las tres especies pueden ser precipitadas cuantitativamente por separado, pues el Pb habrá terminado de precipitar antes de que comience a hacerlo el Cd, y éste estará totalmente precipitado mucho antes de que se inicie la precipitación del Fe. Los intervalos óptimos de separación son:

$3\cdot10^{-26}\ M \leq S^{2-} \leq 8\cdot10^{-26}\ M$ para separar el Pb^{2+} del Cd^{2+}

$8\cdot10^{-23}\ M \leq S^{2-} \leq 8\cdot10^{-7}\ M$ para separar el Cd^{2+} del Fe^{2+}

Gráficamente también podemos ver los intervalos óptimos de reactivo precipitante que permitan la separación cuantitativa:



b)

$$[CO_3^{2-}]_{Fe\ i} = \frac{2{,}1\cdot 10^{-11}}{10^{-2}} = 2{,}1\cdot 10^{-9}\ M \quad [CO_3^{2-}]_{Fe\ f} = \frac{2{,}1\cdot 10^{-11}}{10^{-5}} = 2{,}1\cdot 10^{-6}\ M$$

$$[CO_3^{2-}]_{Cd\ i} = \frac{1{,}8\cdot 10^{-14}}{10^{-1}} = 1{,}8\cdot 10^{-13}\ M \quad [CO_3^{2-}]_{Cd\ f} = \frac{1{,}8\cdot 10^{-14}}{10^{-4}} = 1{,}8\cdot 10^{-10}\ M$$

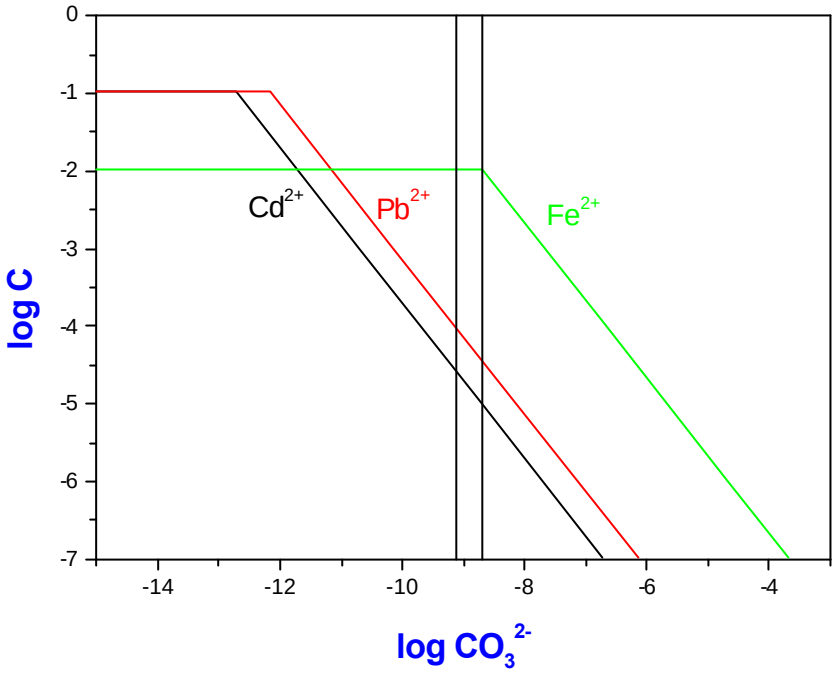
$$[CO_3^{2-}]_{Pb\ i} = \frac{7{,}4\cdot 10^{-14}}{10^{-1}} = 7{,}4\cdot 10^{-13}\ M \quad [CO_3^{2-}]_{Pb\ f} = \frac{7{,}4\cdot 10^{-14}}{10^{-4}} = 7{,}4\cdot 10^{-10}\ M$$

Orden de precipitación: Cd^{2+}, Pb^{2+}, Fe^{2+}

Antes de que termine la precipitación del Cd^{2+}, ya ha comenzado a precipitar el Pb^{2+}, por lo que estas dos especies no pueden separarse cuantitativamente. Sin embargo, el Fe^{2+} puede separarse cuantitativamente de estas dos primeras especies. El intervalo óptimo de separación para separar el Fe^{2+} de la mezcla de Cd^{2+} y Pb^{2+}. es:

$7{,}4\cdot 10^{-10}\ M \leq CO_3^{2-} \leq 2{,}1\cdot 10^{-9}\ M$

Gráficamente también podemos ver los intervalos óptimos de reactivo precipitante que permitan la separación cuantitativa:



Si se toma como criterio de eliminación cuantitativa el que la concentración de un determinado ion se haya visto rebajada a $1{,}0\cdot10^{-6}$ M, deduzca si es factible utilizar:

a) OH^- para separar Ce^{3+} de Hf^{4+} en una disolución que inicialmente es 0,020 M en Ce^{3+} y 0,010 M en Hf^{4+}.

b) IO_3^- para separar In^{3+} de Tl^+ en una disolución que inicialmente es 0,11 M en In^{3+} y 0,06 M en Tl^+.

c) En el caso de que alguna de las separaciones anteriores sea factible, represéntelo gráficamente e indique sobre la gráfica cuál sería el intervalo óptimo de separación.

DATOS:

$Ce(OH)_3$: $P_S = 7{,}0\cdot10^{-22}$; $Hf(OH)_4$: $P_S = 4{,}0\cdot10^{-26}$

$In(IO_3)_3$: $P_S = 3{,}3\cdot10^{-11}$; $TlIO_3$: $P_S = 3{,}1\cdot10^{-6}$

a)

$$[OH^-]_{Ce_i} = \sqrt[3]{\frac{7{,}0\cdot10^{-22}}{0{,}02}} = 3{,}27\cdot10^{-7}\ M$$

$$[OH^-]_{Hf_i} = \sqrt[4]{\frac{4\cdot10^{-26}}{0{,}01}} = 1{,}41\cdot10^{-6}\ M$$

El primero en comenzar a precipitar es el Ce. Para considerar que ha precipitado totalmente, su concentración habrá quedado reducida a $1\cdot10^{-6}$ M:

$$[OH^-]_{Ce_f} = \sqrt[3]{\frac{7\cdot10^{-22}}{1\cdot10^{-6}}} = 8{,}88\cdot10^{-6}\ M$$

Como esta concentración es superior a la necesaria para que comience a precipitar el Hf, **no habrá separación fraccionada.**

b)

$$[IO_3^-]_{In_i} = \sqrt[3]{\frac{3{,}3\cdot10^{-11}}{0{,}11}} = 6{,}69\cdot10^{-4}\ M$$

$$[IO_3^-]_{Tl_i} = \frac{3{,}1\cdot10^{-6}}{0{,}06} = 5{,}16\cdot10^{-5}\ M$$

$$[IO_3^-]_{Tl_f} = \frac{3{,}1\cdot10^{-6}}{1\cdot10^{-6}} = 3{,}1\ M$$

En este caso, el Tl es el primero en precipitar y terminará antes de que comience a precipitar el In, por lo que **no habrá separación fraccionada**.

c)

En ninguno de los dos casos existe intervalo óptimo de separación para las condiciones indicadas.

El producto de solubilidad del Hg_2Cl_2 es $1,2x10^{-18}$. ¿Cuál es la concentración de Hg_2^{2+} en una disolución saturada de Hg_2Cl_2?.

$$Hg_2Cl_2 \rightarrow Hg_2^{2+} + 2Cl^-$$
$$\quad s \qquad 2s$$

$[Hg_2^{2+}]\,[Cl^-]^2 = 1,2\cdot10^{-18}$; $(s)\,(2s)^2 = 4s^3 = 1,2\cdot10^{-18} \Rightarrow$ **$s = 6,7\cdot10^{-7}$ M**

¿Cuál será la concentración de Hg_2^{2+} en una disolución de NaCl 0,030 M saturada de Hg_2Cl_2? ¿Cuál es la máxima concentración de Cl^- en equilibrio de una disolución para que la concentración de Hg_2^{2+} se mantenga fijada de algún modo a $1{,}0\times10^{-9}$ M?

$$\underset{0{,}030}{NaCl} \rightarrow \underset{0{,}030}{Na^+} + \underset{0{,}030}{Cl^-} \qquad\qquad Hg_2Cl_2 \rightarrow Hg_2^{2+} + 2\,Cl^-$$

La concentración de Cl^- viene fijada por el exceso de NaCl, luego:

$(s)\,(0{,}030)^2 = 1{,}2\cdot10^{18} \Rightarrow$ **$s = 1{,}3\cdot10^{-5}$ M**

Para $[Hg_2^{2+}] = 1\cdot10^{-9}$ M:

$$s = 1\cdot10^{-9}\,M = \frac{1{,}2\cdot10^{-18}}{[Cl^-]^2} \Rightarrow [Cl^-] = \sqrt{\frac{1{,}2\cdot10^{-18}}{1\cdot10^{-9}}} = 3{,}5\cdot10^{-5}\,M$$

Las solubilidades son $1{,}3.10^{-5}$M y $3{,}5.10^{-5}$ M

Qué peso de AgBr se disolverá en 200,00 mL de KCN $5\cdot10^{-5}$ M?

DATOS: $Ag^+ + 2\ CN^- \leftrightarrows Ag(CN)_2^-$ $\quad b_2 = 3{,}02\cdot10^{20}$

$AgBr \leftrightarrows Ag^+ + Br^-$ $\quad P_S = 5{,}0\cdot10^{-13}$

$$P_S' = [Ag^+]'[Br^-] = P_S\,\alpha_{Ag^+} \quad (1)$$

$$\alpha_{Ag^+} = \frac{[Ag^+]'}{[Ag]} = \frac{[Ag^+]+[Ag(CN)_2^-]}{[Ag^+]} = 1+ß_2[CN^-]^2$$

$$\alpha_{Ag^+} = 1+3{,}02\cdot10^{20}(5\cdot10^{-5})^2 = 7{,}55\cdot10^{11}$$

Sustituyendo en (1), podremos calcular la concentración de Ag que quedará libre en estas condiciones experimentales:

$$x^2 = P_S\,\alpha_{Ag^+} = 5{,}0\cdot10^{-13}\cdot7{,}55\cdot10^{11} \Rightarrow x = 0{,}61M$$

$$200\,mL\,\frac{0{,}61\,mol\,Ag}{1000\,mL}\,\frac{mol\,AgBr}{mol\,Ag}\,\frac{187{,}7\,g\,AgBr}{mol\,AgBr} = 22{,}9\,g\,AgBr$$

El peso de AgBr es de 22,9 g

Se tiene una disolución de ion PO_4^{3-} en concentración 10^{-2} M.

a) ¿Qué cantidad de ion Ba^{2+} se requiere para que se inicie la precipitación?

b) ¿Cuál es la cantidad de ion Ba^{2+} necesaria para reducir la concentración de PO_4^{3-} hasta la centésima?

c) ¿Qué concentración máxima de ion SO_4^{2-} será tolerable para que el PO_4^{3-} pueda ser precipitado cuantitativamente (hasta la milésima) sin sufrir ninguna contaminación?

DATOS: pPs $Ba_3(PO_4)_2$ = 22,5 pPs $BaSO_4$ = 9,5

$Ba_3(PO_4)_2 \rightarrow 3\ Ba^{2+} + 2\ PO_4^{3-}$ Ps = $10^{-22,5} = 3,16 \cdot 10^{-23}$

$[Ba^{2+}]^3\ [PO_4^{3-}]^2 = 3,16 \cdot 10^{-23}$

a) $$[Ba^{2+}] = \sqrt[3]{\frac{3,16 \cdot 10^{-23}}{(10^{-2})^2}} = 6,81 \cdot 10^{-7}\ M$$

Se requieren $6,81.10^{-7}$ M de Ba^{2+}

b) $$[Ba^{2+}] = \sqrt[3]{\frac{3,16 \cdot 10^{-23}}{(10^{-4})^2}} = 1,47 \cdot 10^{-5}\ M$$

La cantidad de Ba necesaria es de $1,47.10^{-5}$M

c) La concentración de Ba requerida para conseguir una precipitación cuantitativa del PO_4^{3-} es:

$$[Ba^{2+}] = \sqrt[3]{\frac{3,16 \cdot 10^{-23}}{(10^{-5})^2}} = 6,81 \cdot 10^{-5}\ M$$

Para esta concentración de Ba^{2+}, le corresponde una concentración de SO_4^{2-} de :

$$[SO_4^{2-}] = \frac{10^{-9,5}}{6,81 \cdot 10^{-5}} = 4,64 \cdot 10^{-6}\ M$$

que sería la máxima tolerable. A mayor concentración, comenzaría a coprecipitar el $BaSO_4$ antes de finalizar la precipitación del PO_4^{3-}.

La concentración máxima de ión SO_4^{2-} es de $4,64.10^{-6}$ M

¿En qué intervalo de pH sería posible precipitar metales pesados contaminantes como Cd, Pb y Mn presentes en aguas residuales industriales, sin que precipiten Ca y Mg? La concentración de los metales pesados es $2\cdot10^{-3}$ M y la de Ca y Mg es de $5\cdot10^{-3}$ M.

DATOS: Ps $Ca(OH)_2$ = $1,3\cdot10^{-6}$; Ps $Cd(OH)_2$ = $5,9\cdot10^{-15}$; Ps $Mg(OH)_2$ = $8,9\cdot10^{-12}$; Ps $Mn(OH)_2$ = $1,9\cdot10^{-13}$; Ps $Pb(OH)_2$ = $1,2\cdot10^{-15}$

Todas las especies son divalentes y siguen una misma relación estequiométrica en la formación de sus hidróxidos correspondientes:

$$M^{2+} + 2\,OH^- \leftrightarrows \downarrow M(OH)_2$$

Debido a esta circunstancia, se puede establecer *a priori* que las solubilidades respectivas guardarán el orden marcado por los respectivos productos de solubilidad. Es decir, que podemos predecir que de los tres metales pesados, el que va a comenzar a precipitar más tarde -o sea, el que va a necesitar más reactivo (OH^-) - será el Mn por poseer el mayor P_S de los tres. A su vez, de los dos alcalinoterreos, el primero en precipitar- o sea, el que va a necesitar menos reactivo precipitante para alcanzar su producto de solubilidad- será el Mg pues es el que tiene el menor P_S de los dos. En definitiva, se puede resolver el problema sin más que ver cuánto OH^- se precisa para completar la precipitación del Mn y cuánto hace falta para que se inicie la precipitación del Mg. Esos valores constituirían el intervalo de seguridad.

$$[OH^-]_{final\ Mn(OH)_2} = \sqrt{\frac{1,9\cdot10^{-13}}{2\cdot10^{-6}}} = 3,08\cdot10^{-4}\ M$$

$$[OH^-]_{inicio\ Mg(OH)_2} = \sqrt{\frac{8,9\cdot10^{-12}}{5\cdot10^{-3}}} = 4,22\cdot10^{-5}\ M$$

Comprobamos que para cuando todo el Mn se considere precipitado ($2\cdot10^{-6}$ M), ya ha empezado a precipitar el Mg que necesita una concentración menor de OH^- ($4,22\cdot10^{-5}$ M) por lo que **no habrá separación total de todos los metales pesados** antes de que comience la precipitación del Mg.

Podemos hacer los cálculos para cada uno de los metales y estudiar si alguno de ellos puede llegar a precipitarse cuantitativamente antes de que comience a formarse $Mg(OH)_2$:

$$[OH^-]_{inicio\ Cd(OH)_2} = \sqrt{\frac{5,9\cdot10^{-15}}{2\cdot10^{-3}}} = 1,72\cdot10^{-6}\ M \qquad [OH^-]_{fin\ Cd(OH)_2} = \sqrt{\frac{5,9\cdot10^{-15}}{2\cdot10^{-6}}} = 5,43\cdot10^{-5}\ M$$

$$[OH^-]_{inicio\ Pb(OH)_2} = \sqrt{\frac{1,2\cdot10^{-15}}{2\cdot10^{-3}}} = 7,75\cdot10^{-7}\ M \qquad [OH^-]_{fin\ Pb(OH)_2} = \sqrt{\frac{1,2\cdot10^{-15}}{2\cdot10^{-6}}} = 2,45\cdot10^{-5}\ M$$

$$[OH^-]_{inicio\ Mn(OH)_2} = \sqrt{\frac{1,9\cdot10^{-13}}{2\cdot10^{-3}}} = 9,75\cdot10^{-6}\ M \qquad [OH^-]_{fin\ Mn(OH)_2} = \sqrt{\frac{1,9\cdot10^{-13}}{2\cdot10^{-6}}} = 3,08\cdot10^{-4}\ M$$

De todos ellos, vemos que el único que precipitaría cuantitativamente antes que se inicie la precipitación de $Mg(OH)_2$ es el Pb.

Así pues, la única especie contaminante que puede retirarse cuantitativamente del medio sin perturbar las concentraciones de Ca y Mg es el **Pb**. Esta separación queda asegurada en el intervalo:

$$\mathbf{2{,}45 \cdot 10^{-5}\ M \ £\ [OH^-] \ £\ 4{,}22 \cdot 10^{-5}\ M}$$

o lo que es lo mismo:

$$\mathbf{9{,}39\ ^{3}\ pH\ ^{3}\ 8{,}63}$$

En un depósito que contiene 1000 L de agua se tienen en suspensión 100 moles de $SrCrO_4$ y de $SrSO_4$. Calcular la cantidad de Na_2CO_3 necesaria para disolver completamente estos precipitados. ¿Es posible separar CrO_4^{2-} y SO_4^{2-} por este procedimiento?

DATOS: pPs $SrCrO_4$ = 4,6 pPs $SrSO_4$ = 6,5 pPs $SrCO_3$ = 9,1

$SrCrO_4 \rightarrow Sr^{2+} + CrO_4^{2-}$ $P_S = 10^{-4,6} = 2,51\cdot10^{-5}$

$SrSO_4 \rightarrow Sr^{2+} + SO_4^{2-}$ $P_S = 10^{-6,5} = 3,16\cdot10^{-7}$

$SrCO_3 \rightarrow Sr^{2+} + CO_3^{2-}$ $P_S = 10^{-9,1} = 7,94\cdot10^{-10}$

Como las estequiometrías de las reacciones involucradas son iguales, de los valores de P_S se puede deducir inmediatamente que la sal más insoluble de las dos es el $SrSO_4$. Podemos entonces calcular el α_{Sr}, teniendo en cuenta que queremos tener en disolución 0,1 M de SO_4^{2-} (100 mol/1000 L = 0,1 M).

$$\alpha_{Sr} = \frac{P_S'}{P_S} = \frac{[Sr^{2+}][SO_4^{2-}]}{P_S} = \frac{(0,1)(0,1)}{3,16\cdot10^{-7}} \cong 31.646$$

Por otro lado, podemos relacionar α_{Sr} con $[CO_3^{2-}]$:

$$\alpha_{Sr} = \frac{[Sr^{2+}]'}{[Sr^{2+}]} = \frac{[Sr^{2+}]+[SrCO_3]}{[Sr^{2+}]} = \frac{[Sr^{2+}]+1}{[Sr^{2+}]} = 1+\frac{1}{\frac{P_S}{[CO_3^{2-}]}} = 1+\frac{[CO_3^{2-}]}{P_S} \Rightarrow [CO_3^{2-}] = 2,51\cdot10^{-5}\,M$$

Para esta concentración de CO_3^{2-} deberán haberse disuelto las dos sales.

Expresado en masa de Na_2CO_3:

$$1000\,L\,\frac{2,51\cdot10^{-5}\,mol}{L}\,\frac{mol\,Na_2CO_3}{mol\,CO_3^{2-}}\,\frac{106\,g\,Na_2CO_3}{mol\,Na_2CO_3} = 2,66\,g\,Na_2CO_3$$

Podemos calcular ahora cuál sería la concentración de CO_3^{2-} que permitiese disolver la más soluble, el $SrCrO_4$:

$$\alpha_{Sr} = \frac{P_S'}{P_S} = \frac{[Sr^{2+}][CrO_4^{2-}]}{P_S} = \frac{(0,1)(0,1)}{2,51\cdot10^{-5}} \cong 398$$

$$\alpha_{Sr} = \frac{[Sr^{2+}]'}{[Sr^{2+}]} = \frac{[Sr^{2+}]+[SrCO_3]}{[Sr^{2+}]} = \frac{[Sr^{2+}]+1}{[Sr^{2+}]} = 1+\frac{1}{\frac{P_S}{[CO_3^{2-}]}} = 1+\frac{[CO_3^{2-}]}{P_S} \Rightarrow [CO_3^{2-}] = 3,15\cdot10^{-7}\,M$$

Vemos que, efectivamente, hace falta menor concentración de reactivo, puesto que el cromato es más soluble que el sulfato de estroncio.

La cantidad de CO_3^{2-} necesaria para disolver es compuesto es de $3,15.10^{-7}$M

Los productos de solubilidad del PbI_2 y del Hg_2I_2 son $7{,}9\times10^{-9}$ y $1{,}1\times10^{-28}$, respectivamente. ¿Es posible separar cuantitativamente Pb^{2+} de Hg_2^{2+} precipitando selectivamente este último con yoduro, cuando la concentración inicial es 0,01 M para ambas especies? Resuélvalo aritmética y gráficamente. En caso afirmativo, ¿cuál es el intervalo de seguridad?

$PbI_2 \leftrightarrows Pb^{2+} + 2\,I^-$ $\qquad [Pb^{2+}]\,[I^-]^2 = 7{,}9\cdot10^{-9}$

$Hg_2I_2 \leftrightarrows Hg_2^{2+} + 2\,I^-$ $\qquad [Hg_2^{2+}]\,[I^-]^2 = 1{,}1\cdot10^{-28}$

$$[I^-]_{Pb^{2+}\ ini} = \sqrt{\frac{7{,}9\cdot10^{-9}}{0{,}01}} = 8{,}89\cdot10^{-4}\ M \qquad [I^-]_{Pb^{2+}\ fin} = \sqrt{\frac{7{,}9\cdot10^{-9}}{1\cdot10^{-5}}} = 2{,}81\cdot10^{-2}\ M$$

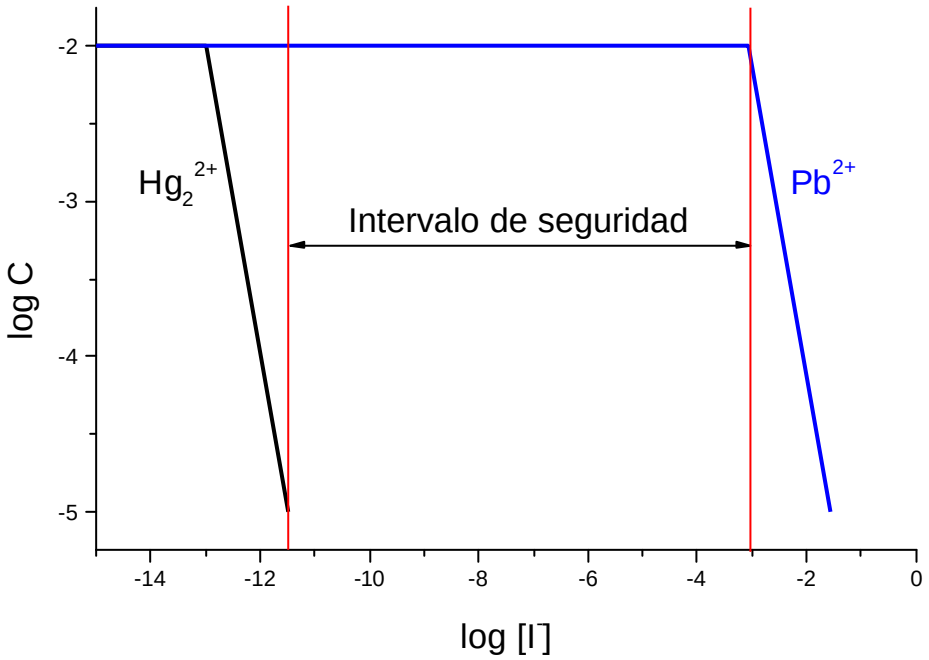
$$[I^-]_{Hg_2^{2+}\ ini} = \sqrt{\frac{1{,}1\cdot10^{-28}}{0{,}01}} = 1{,}05\cdot10^{-13}\ M \qquad [I^-]_{Hg_2^{2+}\ fin} = \sqrt{\frac{1{,}1\cdot10^{-28}}{1\cdot10^{-5}}} = 3{,}32\cdot10^{-12}\ M$$

Hay una separación cuantitativa del Hg_2^{2+} en presencia de Pb^{2+}.

El intervalo de seguridad es:

$$3{,}32\cdot10^{-12}\ M \leq [I^-] \leq 8{,}89\cdot10^{-4}\ M$$

Resolución gráfica:



Se pesan 0,1023 g de un precipitado de $SrSO_4$. ¿Cuál deberá ser la concentración de una disolución de Na_2-EDTA de pH 5,50 para que 100,00 mL de la misma permitan disolver la totalidad del precipitado?.

DATOS: P_S $SrSO_4$ = 3,2 · 10^{-7}; $SrSO_4$ = 183,68 g mol^{-1}; K_f SrY^{2-} = $10^{8,73}$
a_Y = 3,21 · 10^5

$$P_{S\,SrSO_4} = [Sr^{2+}][SO_4^{2-}] = 3{,}2\cdot 10^{-7}$$

$$P'_{S\,SrSO_4} = [Sr^{2+}]'[SO_4^{2-}] = [Sr^{2+}]\alpha_{Sr}[SO_4^{2-}] = P_{S\,SrSO_4}\cdot\alpha_{Sr}$$

$$\alpha_{Sr} = \frac{[Sr^{2+}]'}{[Sr^{2+}]} = \frac{[Sr^{2+}]+[SrY^{2-}]}{[Sr^{2+}]} = 1+K'_f[Y^{4-}]$$

$$K'_f = \frac{10^{8,73}}{3{,}21\cdot 10^5} = 1673$$

Si se desea solubilizar todo el $SrSO_4$, la solubilidad es:

$$\frac{0{,}1023\ g\,SrSO_4}{0{,}100\,L}\frac{1\,mol\,SrSO_4}{183{,}68\ g\,SrSO_4} = 5{,}57\cdot 10^{-3}\ M$$

$$P'_S = (5{,}57\cdot 10^{-3})(5{,}57\cdot 10^{-3}) = 3{,}10\cdot 10^{-5}$$

$$P'_S = 3{,}10\cdot 10^{-5} = P_S\,\alpha_{Sr} = P_S\,(1+K'_f[Y^{4-}]) = 3{,}2\cdot 10^{-7}\,(1+1673[Y^{4-}]) \Rightarrow [Y^{4-}] = 0{,}057\,M$$

Finalmente, $[Y^{4-}]_{total} = [SrY^{2-}]+[Y^{4-}] = 5{,}57\cdot 10^{-3}\,M + 0{,}057\,M = 0{,}063\,M$

La concentración de la disolución de EDTA deberá ser de 0,063 M

Demuestre el orden de precipitación de las especies Hg^{2+}, Cu^{+} y Pb^{2+}, cuando se utiliza como reactivo precipitante: a) H_2S b) NaBr.

Deduzca si es posible, en cada caso, la precipitación fraccionada de alguna o de las tres especies.

Indique gráficamente, para cada caso, los intervalos óptimos de reactivo precipitante que permitan la separación cuantitativa –si la hay- de los componentes de la muestra.

DATOS: **$[Hg^{2+}] = 0,1$ M; $[Cu^{+}] = 0,01$ M; $[Pb^{2+}] = 3,16\cdot10^{-2}$ M**

$$P_{S\,HgS} = 2\cdot10^{-53};\quad P_{S\,Cu_2S} = 3\cdot10^{-49};\quad P_{S\,PbS} = 3\cdot10^{-28}$$
$$P_{s\,HgBr_2} = 1,3\cdot10^{-19};\ P_{s\,CuBr} = 5,0\cdot10^{-9};\ P_{s\,PbBr_2} = 2,1\cdot10^{-6}$$

a)

$Hg^{2+} + S^{2-} \leftrightarrows HgS$ $\qquad P_S = [Hg^{2+}]\,[S^{2-}]$

$2\,Cu^{+} + S^{2-} \leftrightarrows Cu_2S$ $\qquad P_S = [Cu^{+}]^2\,[S^{2-}]$

$Pb^{2+} + S^{2-} \leftrightarrows PbS$ $\qquad P_S = [Pb^{2+}]\,[S^{2-}]$

$$[S^{2-}]_{i\,Hg^{2+}} = \frac{2\cdot10^{-53}}{0,1} = 2\cdot10^{-52}\ M \Rightarrow pS = 51,70$$
$$[S^{2-}]_{f\,Hg^{2+}} = \frac{2\cdot10^{-53}}{1\cdot10^{-4}} = 2\cdot10^{-49}\ M \Rightarrow pS = 48,70$$

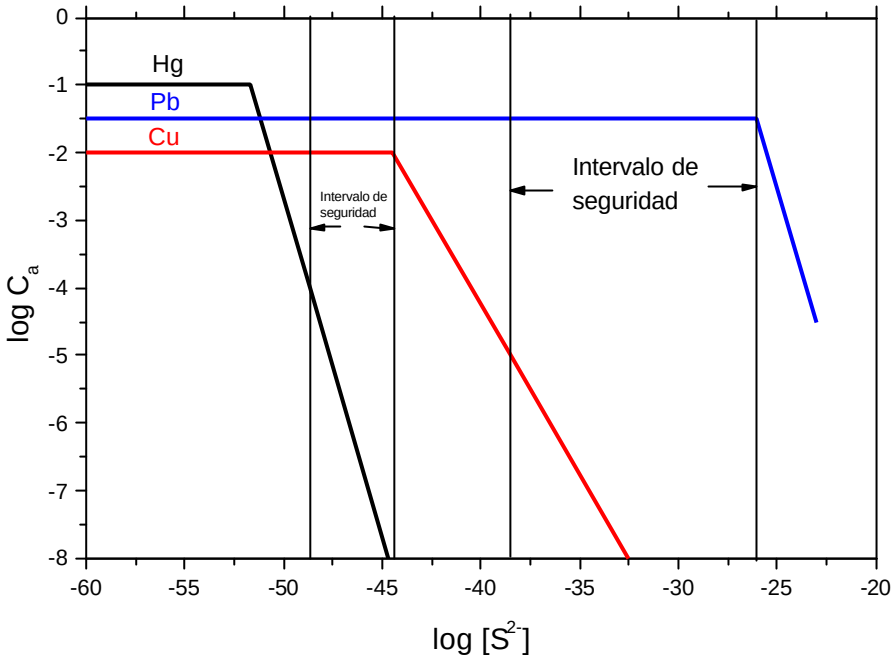
$$[S^{2-}]_{i\,Cu^{+}} = \frac{3\cdot10^{-49}}{(1\cdot10^{-2})^2} = 3\cdot10^{-45}\ M \Rightarrow pS = 44,52$$
$$[S^{2-}]_{f\,Cu^{+}} = \frac{3\cdot10^{-49}}{(1\cdot10^{-5})^2} = 3\cdot10^{-39}\ M \Rightarrow pS = 38,52$$

$$[S^{2-}]_{i\,Pb^{2+}} = \frac{3\cdot10^{-28}}{3,16\cdot10^{-2}} = 9,49\cdot10^{-27}\ M \Rightarrow pS = 26,02$$
$$[S^{2-}]_{f\,Pb^{2+}} = \frac{3\cdot10^{-28}}{3,16\cdot10^{-5}} = 9,49\cdot10^{-24}\ M \Rightarrow pS = 23,02$$

Vemos que las tres especies pueden ser precipitadas fraccionadamente en los intervalos de reactivo precipitante:

48,70 > pS > 44,52 **38,52 > pS > 26,02**

b)



$Hg^{2+} + 2\,Br^- \leftrightarrows HgBr_2$ $\qquad P_S = [Hg^{2+}]\,[Br^-]^2$

$Cu^+ + Br^- \leftrightarrows CuBr$ $\qquad P_S = [Cu^+]\,[Br^-]$

$Pb^{2+} + 2\,Br^- \leftrightarrows PbBr_2$ $\qquad P_S = [Pb^{2+}]\,[Br^-]^2$

$$[Br^-]_{i\ Hg^{2+}} = \sqrt{\frac{1{,}3\cdot 10^{-19}}{0{,}1}} = 1{,}14\cdot 10^{-9}\,M \Rightarrow pBr = 8{,}94$$

$$[Br^-]_{f\ Hg^{2+}} = \sqrt{\frac{1{,}3\cdot 10^{-19}}{1\cdot 10^{-4}}} = 3{,}61\cdot 10^{-8}\,M \Rightarrow pBr = 7{,}44$$

$$[Br^-]_{i\ Cu^+} = \frac{5\cdot 10^{-9}}{0{,}01} = 5\cdot 10^{-7}\,M \Rightarrow pBr = 6{,}30$$

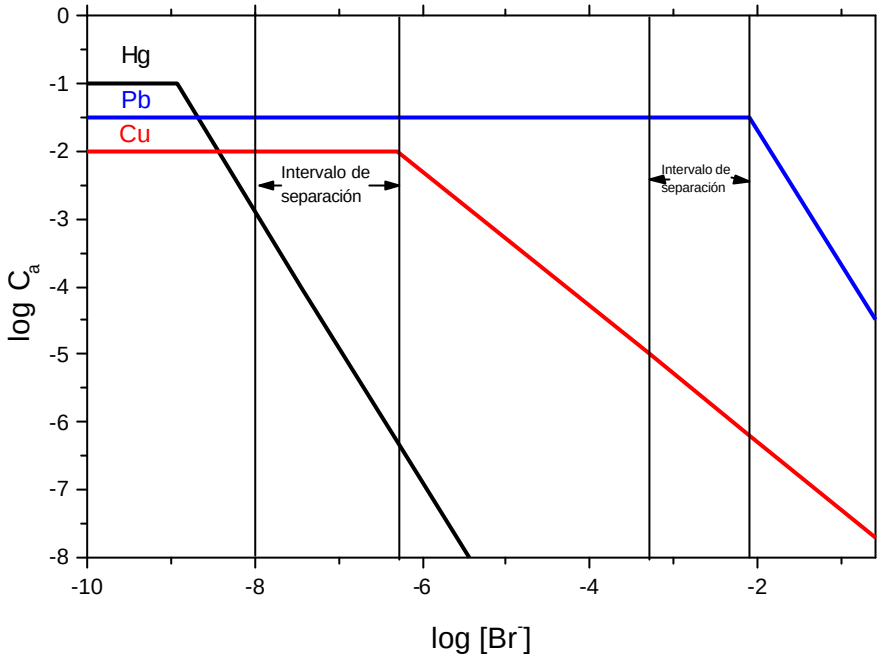
$$[Br^-]_{f\ Cu^+} = \frac{5\cdot 10^{-9}}{1\cdot 10^{-5}} = 5\cdot 10^{-4}\,M \Rightarrow pBr = 3{,}30$$

$$[Br^-]_{i\ Pb^{2+}} = \sqrt{\frac{2{,}1\cdot 10^{-6}}{3{,}16\cdot 10^{-2}}} = 8{,}15\cdot 10^{-3}\,M \Rightarrow pBr = 2{,}09$$

$$[Br^-]_{f\ Pb^{2+}} = \sqrt{\frac{2{,}1\cdot 10^{-6}}{3{,}16\cdot 10^{-5}}} = 0{,}26\,M \Rightarrow pBr = 0{,}59$$

Habrá precipitación fraccionada en los intervalos:

7,44 > pBr > 6,30 **3,30 > pBr > 2,09**



Se desean valorar 30,00 mL de una disolución de SCN^- 0,05 M con $AgNO_3$ 0,1 M. Calcule el pSCN y el pAg cuando se han añadido: a) 7,5 mL; b) 14,95 mL; c) 15,00 y d) 15,05 mLde la disolución de $AgNO_3$.
DATO: $pP_{S\ SCN}$ = 12.

$SCN^- + Ag^+ \rightarrow \downarrow AgSCN$ $\qquad P_S = [Ag^+]\cdot[SCN^-]$ $\qquad pP_S = pAg + pSCN$

El volumen de valorante preciso para alcanzar la equivalencia es:

30,0 mL · 0,05 N = x mL · 0,1 N $\Rightarrow$ x = 15,00 mL

a) Pre-equivalencia

$$[SCN^-] = \frac{30{,}0\ mL \cdot \frac{0{,}05\ mmol}{mL} - 7{,}5\ mL \cdot \frac{0{,}1\ mmol}{mL}}{37{,}5\ mL} = 0{,}02\ M;$$

pSCN = 1,70 $\Rightarrow$ **pAg =** 12-1,70 = **10,30**

b) Pre-equivalencia

$$[SCN^-] = \frac{30{,}0\ mL \cdot \frac{0{,}05\ mmol}{mL} - 14{,}95\ mL \cdot \frac{0{,}1\ mmol}{mL}}{44{,}95\ mL} = 1{,}11 \cdot 10^{-4}\ M$$

pSCN = 3,95 $\Rightarrow$ **pAg =** 12-3,95 = **8,05**

c) Equivalencia

Todo el SCN ha precipitado, y la única fuente de iones es la procedente de la disociación del precipitado disuelto.

$$[SCN^-] = [Ag^+] = \sqrt{P_S} = 10^{-6}\ M \Rightarrow$$

pSCN = pAg = 6

d) Post-equivalencia

$$[Ag^+] = \frac{0{,}05\ mL \cdot \frac{0{,}1\ mmol}{mL}}{45{,}05\ mL} = 1{,}11 \cdot 10^{-4}\ M \Rightarrow$$

pAg = 3,95 $\Rightarrow$ **pSCN = 8,05**

Se ha llevado a cabo una determinación volumétrica de Cl^- con $AgNO_3$ 0,010 M. Para ello, se han tomado 20,00 mL de muestra y se les han añadido 3,00 mL de cromato potásico 0,5 M, gastándose 23,50 mL de la disolución de nitrato de plata para llegar a observar un precipitado de color rojo. Halle la concentración de Cl^- en la muestra y el porcentaje de error que se cometería si no se tuviese en consideración el error debido al indicador.

DATOS: $P_{S\ AgCl} = 10^{-10}$. $P_{S\ Ag_2CrO_4} = 2\cdot10^{-12}$

$Cl^- + Ag^+ \rightarrow \downarrow AgCl$ blanco $P_{S\ AgCl} = [Ag^+]\cdot[Cl^-] = 10^{-10}$

$2\ Ag^+ + CrO_4^{2-} \rightarrow \downarrow Ag_2CrO_4$ rojo $P_{S\ Ag2CrO4} = [Ag^+]^2\cdot[CrO_4^{2-}] = 2\cdot10^{-12}$

A partir de los datos volumétricos podemos calcular la concentración de Cl^- en la muestra inicial:

$$[Cl^-] = \frac{23{,}50\ \text{mL}\cdot 0{,}010\ \text{N}}{20{,}00\ \text{mL}} = 0{,}01_{175}\ \text{M}$$

Además, podemos calcular la concentración del indicador en el punto final (p.f.), la concentración de plata en equilibrio con él y, finalmente, la concentración de cloruros que cumple el equilibrio de precipitación del cloruro de plata.

$$[CrO_4^{2-}]_{p.f.} = \frac{3{,}00\text{mL}\cdot\dfrac{0{,}5\ \text{mmol}}{\text{mL}}}{(20+3+23{,}5)\ \text{mL}} = 3{,}23\cdot10^{-2}\ \text{M};$$

$$[Ag^+]_{p.f.} = \sqrt{\frac{P_{S\ Ag_2CrO_4}}{[CrO_4^{2-}]_{p.f.}}} = 7{,}87\cdot10^{-6}\ \text{M}$$

$$[Cl^-]_{p.f.} = \frac{P_{S\ AgCl}}{[Ag^+]_{p.f.}} = \frac{10^{-10}}{7{,}87\cdot10^{-6}} = 1{,}27\cdot10^{-5}\ \text{M}$$

De acuerdo con estos resultados, el precipitado del cromato de plata -cuyo color rojo indica el punto final- aparecerá cuando en disolución quede una concentración de iones plata tal que la concentración de cloruros sea de $1{,}27\cdot10^{-5}$ M. Ahora bien, nosotros sabemos que cuando hayamos logrado la precipitación de todos los cloruros como cloruro de plata, es decir cuando estemos en el punto equivalente (p.e.), en disolución sólo podrá haber la concentración de cloruros que determina el producto de solubilidad del cloruro de plata, a saber:

$$[Cl^-]_{p.e.} = [Ag^+]_{p.e.} = \sqrt{P_S} = 10^{-5}\text{M}$$

Como **$[Cl^-]_{p.f.} > [Cl^-]_{p.e.}$**, esto quiere decir que la indicación del punto final se adelanta a la equivalencia teórica, y que por tanto aún nos quedan cloruros sin valorar: estamos en la **pre-equivalencia.**

$$[Cl^-]_{p.f.} = \frac{C_0 V_0}{V_0 + V_a + V_{ind}}(1-f) + [Ag^+]_{p.f.} \Rightarrow f = 0{,}999045$$

$0{,}999045 = \frac{V_a}{V_{eq}} \Rightarrow V_{eq} = 23{,}52_{246}\,mL$. Luego la concentración exacta de Cl^- es:

$[Cl^-]_{exacta} = \frac{23{,}52_{246}\,mL \cdot 0{,}010\,N}{20{,}00\,mL} = 0{,}01_{176}\,M$, y el error cometido es:

$$\frac{(V_{p.f..} - V_{p.e..})}{V_{p.e.}} \cdot 100 = -0{,}095\%$$

La concentración de Cl^- es de 0.01_{176} M y el error es de –0.0095 %

Que es despreciable, como cabría esperar al haber comprobado que la concentración de cloruros calculada a partir de los datos experimentales es casi idéntica a la calculada teóricamente.

¿Cuántos mg de bromuro han quedado sin precipitar en el punto final de la valoración de una disolución de KBr 0,1 M con $AgNO_3$ 0,1 M si en ese momento la concentración de cromato es 0,010 M?. ¿Qué porcentaje de errror se ha cometido?

DATOS: $pP_{S\ AgBr}$ = 12,40. $P_{S\ Ag_2CrO_4} = 2\cdot10^{-12}$

La concentración de cromato fija la concentración de ión plata libre, que será:

$$[Ag^+] = \sqrt{\frac{10^{-11,70}}{0,01}} = 1,41\cdot10^{-5}\ M$$

En equilibrio con esta plata libre, habrá una concentración de bromuro de:

$$[Br^-] = \frac{10^{-12,40}}{1,41\cdot10^{-5}} = 2,82\cdot10^{-8}\ M\text{, que equivale a:}$$

$$\frac{2,82\cdot10^{-8}\ mol}{L}\cdot\frac{79,91\cdot10^{3}\ mg\,Br}{mol} = 2,3\cdot10^{-3}\ mg\,Br^{-}\ \text{sin valorar}$$

Idealmente, la concentración de plata en la equivalencia debería ser igual a la de bromuro y ambas procedentes únicamente del equilibrio de disociación del AgBr formado:

$AgBr \leftrightarrows Ag^+ + Br^-$ $\qquad [Ag^+] = [Br^-] = \sqrt{P_{S\ AgBr}} = \sqrt{10^{-12,40}} = 6,31\cdot10^{-7}\ M$

Por tanto, el punto final se está viendo cuando hemos sobrepasado la equivalencia teórica ($2,82\cdot10^{-7}$ M en Br^-), y por eso la concentración de plata es superior (ya habremos añadido un cierto exceso de reactivo valorante).

Si suponemos que inicialmente teníamos 100 mL de muestra, la concentración de plata en la post-equivalencia será:

$$[Ag^+] = \frac{x\ mL\cdot0,1M}{(100+100+x)\,mL} = 1,41\cdot10^{-5}\ M \Rightarrow x = 0,03\ mL\ \text{de más.}$$

Luego el error por exceso es de 0,03%.

El Pb puede ser determinado gracias a la formación del precipitado insoluble de $PbCrO_4$, usando un indicador de adsorción para poner de manifiesto el punto final. Una muestra de 1,1622 g de un mineral compuesto principalmente por, fue disuelta por tratamiento ácido y posteriormente valorado con 34,47 mL de K_2CrO_4 0,04176 M. Calcule el porcentaje de Pb_3O_4 en la muestra.

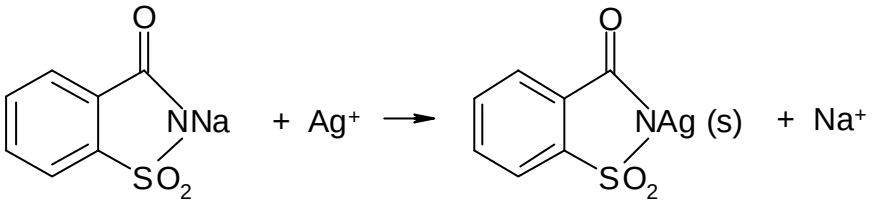
Pb^{2+} + CrO_4^{2-} ® ¯$PbCrO_4$

$$34{,}47\ \text{mL} \cdot \frac{0{,}04176\ \text{mmol}}{\text{mL}} = 1{,}44\ \text{mmol de } CrO_4^{2-} = 1{,}44\ \text{mmol de } Pb^{2+}$$

$$\frac{1{,}44\ \text{mmol } Pb^{2+}}{1{,}1622\ \text{g de muestra}} \cdot \frac{1\ \text{mol } Pb^{2+}}{10^3\ \text{mmol } Pb^{2+}} \cdot \frac{1\ \text{mol } Pb_3O_4}{3\ \text{mol } Pb^{2+}} \cdot \frac{685{,}6\ \text{g } Pb_3O_4}{1\ \text{mol } Pb_3O_4} \cdot 100 = 28{,}32\%$$

El porcentaje de la muestra es de 28,32 %

Una muestra compuesta por 20 tabletas de sacarina soluble fue tratada con 20,00 mL de $AgNO_3$ 0,08181 M. Después de retirar el sólido formado, el filtrado necesitó 2,81 mL de KSCN 0,04124 M para su valoración. Calcule el contenido promedio de sacarina en cada tableta expresado en mg.



milimoles de Ag^+ puestos: 20 mL · 0,08181 M = 1,64 mmol

milimoles de Ag^+ libres en exceso: 2,81 mL · 0,04124 M = 0,12 mmol

milimoles de sacarina: 1,64 - 0,12 = 1,52 mmol

$$\frac{1{,}52 \text{ mmol de sacarina}}{20 \text{ tabletas}} \cdot \frac{205{,}17 \text{ mg de sacarina}}{1 \text{ mmol de sacarina}} = \frac{15{,}60 \text{ mg de sacarina}}{\text{tableta}}$$

Cada tableta contiene 15.60 mg de sacarina

Un método para la determinación de borohidruro se basa en la reacción con la plata:

$$BH_4^- + 8\,Ag^+ + 8\,OH^- \;®\; H_2BO_3^- + 8\,Ag^0_s + 5\,H_2O$$

La pureza de una muestra de KBH_4 utilizado en una reacción de síntesis orgánica se estudió siguiendo los pasos siguientes: dilución de 3,213 g del producto con agua hasta 500,0 mL; una alícuota de 100,0 mL de esta disolución se trata con 50,0 mL de $AgNO_3$ 0,2221 M, y el exceso de ión Ag^+ se valora con KSCN 0,0397 M consumiendo 3,36 mL. Calcule el porcentaje de pureza del reactivo.

milimoles de Ag^+ puestos: 50 mL · 0,2221 M = 11,11 mmol

milimoles de Ag^+ libres en exceso: 3,36 mL · 0,0397 M = 0,13 mmol

milimoles de Ag^+ consumidos: 11,11 - 0,13 = 10,98 mmol

$$10{,}98\ \text{mmol}\ Ag^+ \cdot \frac{1\,\text{mmol}\ KBH_4}{8\,\text{mmol}\ Ag^+} \cdot \frac{53{,}95 \cdot 10^{-3}\ \text{g}\ KBH_4}{1\,\text{mmol}\ KBH_4} \cdot \frac{500\ \text{mL}}{100\ \text{mL}} = 0{,}37\ \text{g}\ KBH_4$$

$$\frac{0{,}37\ \text{g}\ KBH_4}{3{,}213\ \text{g muestra}} \cdot 100 = 11{,}52\%\ \text{pureza}$$

La pureza de la muestra es de 11,52 %

¿Qué volumen de KSCN 0,0462 M serían necesarios si el análisis del ejercicio anterior hubiese incluido la filtración de la plata metálica, su disolución en ácido, la dilución a 250 mL y la ulterior valoración de una alícuota de 50,0 mL?.

10,98 mmol $Ag^+ \equiv$ 10,98 mmol Ag^0

$$\frac{10{,}98 \text{ mmol Ag}}{250 \text{ mL}} \cdot 50 \text{ mL} = 2{,}20 \text{ mmol}$$

2,20 mmol = x mL · 0,04642 M Þ x = 47,39 mL de KSCN

El volumen necesario es de 47,39 ml

El contenido en sulfuros de una muestra de 100 mL de agua salobre fue calculado merced a una volumetría de precipitación del anión con el ión Ag^+:

$$2Ag^+ + S^{2-} \rightarrow Ag_2S$$

en la que se han consumido 8,47 mL de una disolución 0,01310 M de $AgNO_3$. Calcule las partes por millón (p.p.m.) de H_2S en el agua.

8,47 mL · 0,01310 M = 0,11 mmol Ag^+

$$\frac{0{,}11\ \text{mmol}\ Ag^+}{100\ \text{mL}} \cdot \frac{\text{mmol}\ S^{2-}}{2\ \text{mmol}\ Ag^+} \cdot \frac{34{,}96\ \text{mg}\ H_2S}{\text{mmol}\ S^{2-}} \cdot \frac{10^3\ \mu\text{g}}{\text{mg}} = \frac{18{,}7\ \mu\text{g}\ H_2S}{\text{mL}} \cong 19\ \text{p.p.m.}$$

Las partes por millón del H_2S en el agua son de 19 p.p.m

Una muestra de 2,0 L de agua fue evaporada hasta quedar reducida a un pequeño volumen y seguidamente fue tratada con un exceso de $NaB(C_6H_5)_4$, con quien precipita cuantitativamente el K^+. El precipitado formado, $KB(C_6H_5)_4$, se filtró y se procedió a su redisolución en acetona. Finalmente, se realizó una valoración con $AgNO_3$ 0,03981 M gastándose 37,90 mL para completar la reacción:

$$KB(C_6H_5)_4 + Ag^+ \rightarrow AgB(C_6H_5)_4 + K^+$$

Calcule el contenido en K^+ expresado en p.p.m.

37,90 · 0,03981 M = 1,51 mmol Ag^+ = 1,51 mmol K^+

$$\frac{1{,}51\ \text{mmol}\,K^+}{2\,L}\cdot\frac{39{,}10\ \text{mg}\,K^+}{1\,\text{mmol}\,K^+} = \frac{29{,}52\ \text{mg}\,K^+}{L} = 29{,}52\ \text{p.p.m. de}\ K^+$$

El contenido de K^+ de la muestra es de 29,52 p.p.m

El raticida warfarina, $C_{19}H_{16}O_4$, reacciona con el I_2 originando 1 mol de CHI_3 por cada mol de raticida. La determinación de este compuesto puede hacer mediante una volumetría de precipitación merced a la reacción del yodoformo con la plata:

$$CHI_3 + 3\,Ag^+ + H_2O \;®\; 3\,^{-}AgI + 3\,H^+ + CO_{(g)}$$

El CHI_3 producido a partir de una muestra de 13,96 g fue tratado con 25,0 mL de $AgNO_3$ 0,02979 M, y el exceso de ión Ag^+ consumió 2,85 mL de KSCN 0,05411 M. Calcule el porcentaje de warfarina en la muestra.

2,85 mL · 0,05411 M = 0,15 mmol Ag^+ libres en exceso

25,00 mL · 0,02979 M = 0,74 mmol Ag^+ puestos

0,74 – 0,15 = 0,59 mmol Ag^+ consumidos

$$0{,}59\ \text{mmol Ag}^+ \cdot \frac{1\ \text{mmol CHI}_3}{3\ \text{mmol Ag}^+} \cdot \frac{1\ \text{mmol warf.}}{1\ \text{mmol CHI}_3} \cdot \frac{308{,}34 \cdot 10^{-3}\ \text{g warf.}}{1\ \text{mmol warf.}} = 0{,}06\ \text{g warf.}$$

$$\frac{0{,}06\ \text{g warfarina}}{13{,}96\ \text{g de muestra}} \cdot 100 = 0{,}43\ \%$$

El porcentaje de warfarina de la muestra es de 0,43 %

Una muestra de 1,998 g de peso conteniendo Cl^- y ClO_4^- fue disuelta y enrasada a 250,0 mL con agua. Una alícuota de 50,0 mL de esta disolución requirió 13,97 mL de $AgNO_3$ 0,08551 M para valorar los cloruros. Una segunda alícuota de 50,00 mL fue tratada con $V_2(SO_4)_3$, con el fin de reducir el ClO_4^- a Cl^-:

$$ClO_4^- + 4\ V_2(SO_4)_3 + 4\ H_2O \rightarrow Cl^- + 12\ SO_4^{2-} + 8\ VO^{2+} + 8\ H^+$$

La valoración de la muestra reducida precisó 40,12 mL de la disolución valorante de $AgNO_3$. Calcule el porcentaje de ClO_4^- y Cl^- en la muestra.

13,97 mL · 0,08551 M = 1,19 mmol Ag^+ = 1,19 mmol Cl^-

$$\frac{1{,}19\ \text{mmol}\ Cl^-}{1{,}998\ \text{g muestra}} \cdot \frac{\text{mol}\ Cl^-}{10^3\ \text{mmol}} \cdot \frac{35{,}45\ \text{g}\ Cl^-}{\text{mol}\ Cl^-} \cdot \frac{250\ \text{mL}}{50\ \text{mL}} \cdot 100 = 10{,}56\ \%\ \text{de}\ Cl^-$$

(40,12 mL – 13,97 mL) · 0,08551 M = 2,24 mmol ClO_4^-

$$\frac{2{,}24\ \text{mmol}\ ClO_4^-}{1{,}998\ \text{g muestra}} \cdot \frac{\text{mol}\ ClO_4^-}{10^3\ \text{mmol}} \cdot \frac{99{,}45\ \text{g}\ ClO_4^-}{\text{mol}\ ClO_4^-} \cdot \frac{250\ \text{mL}}{50\ \text{mL}} \cdot 100 = 55{,}75\ \%\ \text{de}\ ClO_4^-$$

Los porcentajes de la muestra son: 55,75 % de ClO_4^- ; 10,56 % de Cl^-

Se pesaron 2,4414 g de una muestra que puede contener KCl, K_2SO_4 y materia inerte, se disolvieron en agua, enrasando hasta un volumen final de 250,0 mL. Una alícuota de 50,0 mL de esta disolución se valoró con $AgNO_3$ 0,05818 M gastando 41,36 mL. Una segunda alícuota de 50,0 mL fue tratada con 40,0 mL de $NaB(C_6H_5)_4$, que precipita con el K^+:

$$NaB(C_6H_5)_4 + K^+ \rightarrow KB(C_6H_5)_4 + Na^+$$

El sólido, una vez filtrado y redisuelto en acetona, consumió 49,98 mL de la $AgNO_3$.

$$KB(C_6H_5)_4 + Ag^+ \rightarrow AgB(C_6H_5)_4 + K^+$$

Calcule la composición porcentual de la muestra.

41,36 mL · 0,05818 M = 2,41 mmol Cl^-

$$\frac{2{,}41\ \text{mmol}\ Cl^-}{2{,}4414\ \text{g muestra}} \cdot \frac{1\ \text{mol}\ Cl^-}{10^3\ \text{mmol}\ Cl^-} \cdot \frac{74{,}55\ \text{g KCl}}{\text{mol}\ Cl^-} \cdot \frac{250\ \text{mL}}{50\ \text{mL}} \cdot 100 = 36{,}80\%\ \text{de KCl}$$

En la alícuota en la que se determina el contenido total de K^+:

49,98 mL · 0,05818 M = 2,91 mmol de K^+ totales.

Como las alícuotas valoradas son idénticas, los milimoles de K^+ debidos al sulfato son:

2,91 – 2,41 = 0,50 mmol de K^+ procedentes del K_2SO_4

$$\frac{0{,}50\ \text{mmol}\ K^+}{2{,}4414\ \text{g muestra}} \cdot \frac{10^{-3}\ \text{mol}\ K_2SO_4}{2\ \text{mmol}\ K^+} \cdot \frac{174{,}2\ \text{g}\ K_2SO_4}{\text{mol}\ K_2SO_4} \cdot \frac{250\ \text{mL}}{50\ \text{mL}} \cdot 100 = 8{,}92\%\ \text{de}\ K_2SO_4$$

Finalmente, el porcentaje de materia inerte será:

100 – (36,80 + 8,92) = 54,28 % de Materia Inerte

La composición de la muestra es de: 36,80 % de KCl; 8,92 % de K_2SO_4; 54,28 % de materia inerte

Una muestra de 0,8378 g de oxalato cálcico se calienta a 1.000ºC:

$$CaC_2O_4 \rightarrow CaO + CO + CO_2$$

Calcule: a) el número de moles de CaO que quedan después de la calcinación; b) los mmoles de CO desprendidos; c) el peso de CO_2 producido.

$$a)\ 0{,}8378\ g\ CaC_2O_4 \cdot \frac{mol\ CaC_2O_4}{128{,}08\ g\ CaC_2O_4} \cdot \frac{mol\ CaO}{mol\ CaC_2O_4} = 6{,}54 \cdot 10^{-3}\ mol\ CaO$$

Los moles de CaO que quedan después de la calcinación son $6{,}54.10^{-3}$ moles.

$$b)\ 0{,}8378\ g\ CaC_2O_4 \cdot \frac{mol\ CaC_2O_4}{128{,}08\ g\ CaC_2O_4} \cdot \frac{10^3\ mmol\ CO}{mol\ CaC_2O_4} = 6{,}54\ mmol\ CO$$

Los milimoles de CO desprendidos son 6,54 mmol

$$c)\ 0{,}8378\ g\ CaC_2O_4 \cdot \frac{mol\ CaC_2O_4}{128{,}08\ g\ CaC_2O_4} \cdot \frac{mol\ CO_2}{mol\ CaC_2O_4} \cdot \frac{44\ g\ CO_2}{mol\ CO_2} = 0{,}2878\ g\ CO_2$$

El peso de CO_2 producido es de 0,2878 g

Calcule el porcentaje de KCl presente en una muestra sabiendo que al tratar 0,4000 g de la misma con un exceso de $AgNO_3$ se forman 0,7332 g de AgCl.

$$Cl^- + Ag^+ \rightarrow \downarrow AgCl$$

$$\frac{0{,}7332\ g\ AgCl}{0{,}4000\ g\ KCl\ muestra} \cdot \frac{mol\ AgCl}{143{,}32\ g\ AgCl} \cdot \frac{mol\ KCl}{mol\ AgCl} \cdot \frac{74{,}54\ g\ KCl}{mol\ KCl} \cdot \frac{100}{100} = 95{,}33\%$$

El porcentaje de KCl de la muestra es de 95,33 %

El sulfuro de hidrógeno de una muestra de 50,0 g de petróleo crudo se separó por destilación, recogiéndose en una disolución de $CdCl_2$. El precipitado de CdS se filtró, lavó y calcinó para dar $CdSO_4$. Calcule el porcentaje de H_2S en la muestra, si se recuperaron 0,108 g de $CdSO_4$.

$$S^{2-} + CdCl_2 \rightarrow \downarrow CdS + 2\,Cl^- \xrightarrow{?\,T} CdSO_4$$

$$\frac{0{,}108\ g\ CdSO_4}{50\ g\ crudo} \cdot \frac{mol\ CdSO_4}{208{,}48\ g\ CdSO_4} \cdot \frac{mol\ CdS}{mol\ CdSO_4} \cdot \frac{mol\ H_2S}{mol\ CdS} \cdot \frac{34{,}07\ g\ H_2S}{mol\ H_2S} \cdot \frac{100}{100} = 0{,}035\%\ H_2S$$

El porcentaje de H_2S es de 0,035 %

El mercurio de una muestra de 0,7152 g se precipitó con un exeso de ácido paraperyódico, H_5IO_6:

$$5\ Hg^{2+} + 2\ H_5IO_6 \rightarrow Hg_5(IO_6)_{2\ (s)} + 10\ H^+$$

El precipitado se filtró, se eliminó el exceso de reactivo precipitante, se secó, y pesó 0,3408 g. Calcule el porcentaje de Hg_2Cl_2 en la muestra.

$$\frac{0{,}3408\ g\ Hg_5(IO_6)_2}{0{,}7152\ g\ muestra} \cdot \frac{mol\ Hg_5(IO_6)_2}{1448{,}75\ g\ Hg_5(IO_6)_2} \cdot \frac{5\ mol\ Hg^{2+}}{mol\ Hg_5(IO_6)_2} \cdot \frac{mol\ Hg_2Cl_2}{2\ mol\ Hg^{2+}} \cdot \frac{472{,}08\ g\ Hg_2Cl_2}{mol\ Hg_2Cl_2} \cdot \frac{100}{100} = 38{,}82\%\ Hg_2Cl_2$$

El porcentaje de Hg_2Cl_2 de la muestra es de 38,82 %

Según White y Murphy [*Anal. Chem.,* 51, 1864 (1979)] el complejo aniónico entre la plata(I) y el tiosulfato precipita cuantitativamente con tricloruro de hexamincobalto (III), de acuerdo con la reacción:

$$Co(NH_3)_6^{3+} + Ag(S_2O_3)_2^{3-} \rightarrow [Co(NH_3)_6][Ag(S_2O_3)_2]\ (s)$$

El producto (493,2 g mol^{-1}) se seca a 95ºC hasta peso constante. Una porción de 25,00 mL de disolución de fijador fotográfico dio 0,4161 g de precipitado cuando se analizó por este método. Calcule los gramos de plata contenidos en cada litro de esta disolución, suponiendo que había presente un exceso de tiosulfato en la disolución.

$$\frac{0{,}416\ \text{g pdo.}}{25\ \text{mL}} \cdot \frac{\text{mol pdo.}}{493{,}2\ \text{g pdo.}} \cdot \frac{\text{mol Ag}}{\text{mol pdo.}} \cdot \frac{107{,}87\ \text{g Ag}}{\text{mol Ag}} \cdot \frac{1000\text{mL}}{1\text{L}} = 3{,}64\ \text{g Ag /L}$$

El contenido de plata de la disolución es de 3,64 Ag/L

Se tienen que analizar una serie de muestras de sulfato por precipitación como $BaSO_4$. Si se sabe que el contenido en sulfato de estas muestras oscila entre el 20 % y el 55%, ¿qué peso mínimo de muestra se debe tomar para asegurar que el peso del precipitado producido no es menor de 0,300 g?¿Qué peso máximo de precipitado se debe esperar, si se toma esta cantidad de muestra?

$$0{,}300\ g\,BaSO_4 \cdot \frac{mol\,BaSO_4}{233{,}4\ g\,BaSO_4} \cdot \frac{mol\ SO_4^{2-}}{mol\,BaSO_4} \cdot$$

$$\cdot \frac{96{,}07\ g\,SO_4^{2-}}{mol\,SO_4^{2-}} \cdot \frac{100\ g\,muestra}{20\ g\,SO_4^{2-}} = 0{,}617\ g\,muestra$$

Por otro lado, el peso máximo de sulfato de bario que cabe esperar es:

$$0{,}617\ g\,muestra \cdot \frac{55\ g\,SO_4^{2-}}{100\ g} \cdot \frac{mol\,SO_4^{2-}}{96{,}07\ g\,SO_4^{2-}} \cdot$$

$$\cdot \frac{mol\,BaSO_4}{mol\,SO_4^{2-}} \cdot \frac{233{,}4\ g\,BaSO_4}{mol\,BaSO_4} = 0{,}824\ g\,BaSO_4$$

El peso máximo de precipitado que se debe esperar es de 0,824 g $BaSO_4$

Un exceso de $AgNO_3$ añadido a una muestra de 0,512 g originó una mezcla de AgCl y AgI que pesaba 0,4715 g. Se calentó el precipitado en corriente de cloro para convertir el AgI en AgCl:

$$2\ AgI_{(s)} + Cl_{2\,(g)} \rightarrow 2\ AgCl_{(s)} + I_{2\,(g)}$$

Después de este tratamiento se vio que el precipitado pesaba 0,3922 g. Calcule el porcentaje de KI y NH_4Cl en la muestra.

0,4715 - 0,3922 = 0,0793 g de diferencia de peso de los precipitados

Por cada mol de compuesto, existe una diferencia de peso de:

234,77 (AgI) - 143,32 (AgCl) = 91,45 g

$$\frac{0{,}0793\ \text{g dif.}}{0{,}512\ \text{g muestra}} \cdot \frac{\text{mol AgI}}{91{,}45\ \text{g dif.}} \cdot \frac{\text{mol KI}}{\text{mol AgI}} \cdot \frac{166\ \text{g KI}}{\text{mol KI}} \cdot \frac{100}{100} = 28{,}11\%\ \text{KI}$$

Podemos ver ahora a cuántos g de AgI corresponde esa pérdida de peso del precipitado:

$$0{,}0793\ \text{g dif.} \cdot \frac{\text{mol AgI}}{91{,}45\ \text{g dif.}} \cdot \frac{234{,}77\ \text{g AgI}}{\text{mol AgI}} = 0{,}2036\ \text{g AgI}$$

Restando este valor del peso del precipitado conjunto inicial, tendremos el peso debido al AgCl:

0,4715 - 0,2036 = 0,2679 g AgCl

$$\frac{0{,}2679\ \text{g AgCl}}{0{,}5120\ \text{g muestra}} \cdot \frac{\text{mol } NH_4Cl}{143{,}32\ \text{g AgCl}} \cdot \frac{53{,}45\ \text{g } NH_4Cl}{\text{mol } Cl^-} \cdot \frac{100}{100} = 19{,}51\%\ NH_4Cl$$

Los porcentajes de la muestra son: 28,11 % de KI y 19,51 % de NH_4Cl

Una muestra de 1,008 g que contenía NH_4NO_3, $(NH_4)_2SO_4$ y materiales inertes, se disolvió en una cantidad de agua suficiente para dar exactamente 500,00 mL de disolución. Una alícuota de 50,0 mL de esta disolución produjo 0,3819 g de $(C_6H_5)_4BNH_4$ (337 g mol $^{-1}$), cuando se trató con un exceso de tetrafenilborato sódico $(C_6H_5)_4BNa$. Una segunda alícuota de 50,0 mL, una vez alcalinizada, se calentó con aleación Devarda (50% Cu, 45% Al, 5% Zn) para convertir el NO_3^- en amoníaco:

$$NO_3^- + 6\ H_2O + 8\ e^- \rightarrow NH_3 + 9\ OH^-$$

El NH_3 producido en esta reacción, así como el derivado del NH_4^+, propio de la muestra, se destiló y recogió en ácido diluído. Al tratar el destilado con $(C_6H_5)_4BNa$ se produjeron 0,5996 g de $(C_6H_5)_4BNH_4$. Calcule los porcentajes de $(NH_4)_2SO_4$ y de NH_4NO_3 en la muestra.

En la primera alícuota estaremos cuantificando únicamente el amonio, en tanto que el peso del precipitado obtenido tras el tratamiento de la segunda alícuota será la suma de las contribuciones del amonio y del nitrato.

$$0{,}3819\ g\ (C_6H_5)_4BNH_4 \cdot \frac{mol\ (C_6H_5)_4BNH_4}{337\ g\ (C_6H_5)_4BNH_4} \cdot \frac{mol\ NH_4^+}{mol\ (C_6H_5)_4BNH_4} \cdot$$

$$\cdot \frac{18\ g\ NH_4^+}{mol\ NH_4^+} \cdot \frac{500\ mL}{50\ mL} = 0{,}2040\ g\ NH_4^+$$

A partir de los datos de la 2ª alícuota:

$$0{,}5996\ g\ (C_6H_5)_4BNH_4 \cdot \frac{mol\ (C_6H_5)_4BNH_4}{337\ g\ (C_6H_5)_4BNH_4} \cdot \frac{mol\ NH_4^+}{mol\ (C_6H_5)_4BNH_4} \cdot$$

$$\cdot \frac{18\ g\ NH_4^+}{mol\ NH_4^+} \cdot \frac{500\ mL}{50\ mL} = 0{,}3203\ g\ NH_4^+\ total$$

Restando, sabremos el peso debido al nitrato amónico:

0,3203 - 0,2040 = 0,1163 g NH_4^+ procedente del NH_4NO_3

$$\frac{0{,}1163\ g\ NH_4^+}{1{,}008\ g\ muestra} \cdot \frac{mol\ NH_4^+}{18\ g\ NH_4^+} \cdot \frac{mol\ NH_4NO_3}{mol\ NH_4^+} \cdot$$

$$\cdot \frac{80\ g\ NH_4NO_3}{mol\ NH_4NO_3} \cdot \frac{100}{100} = 51{,}27\%\ NH_4NO_3$$

Finalmente, podemos obtener el contenido en sulfato:

0,2040 - 0,1163 = 0,087 g NH_4^+ procedente del $(NH_4^+)_2SO_4$

$$\frac{0{,}087\ g\ NH_4^+}{1{,}008\ g\ muestra} \cdot \frac{mol\ NH_4^+}{18\ g\ NH_4^+} \cdot \frac{mol\ (NH_4)_2SO_4}{2\ mol\ NH_4^+} \cdot$$

$$\cdot \frac{132{,}07\ g\ (NH_4)_2SO_4}{mol\ (NH_4)_2SO_4} \cdot \frac{100}{100} = 31{,}66\%\ (NH_4)_2SO_4$$

Los porcentajes de la muestra son de 31,66 % de $(NH_4)_2SO_4$ y 51,27 % de NH_4NO_3

Una muestra de silicato que pesa 0,6000 g da lugar a un precipitado formado por NaCl y KCl de 0,1803 g de peso. Cuando estos cloruros se disuelven y se tratan con $AgNO_3$ se encuentra que el precipitado resultante de AgCl pesa 0,3904 g. Calcule el porcentaje de Na_2O y de K_2O en el silicato.

Denominando **x** a los gramos de Na en el precipitado, e **y** a los gramos de K en ese mismo precipitado, podemos expresar el peso de los respectivos cloruros en función de la cantidad de esos iones presentes:

$$x\,g\,Na\,\frac{mol\,Na}{23\,g\,Na}\,\frac{mol\,NaCl}{mol\,Na}\,\frac{58{,}45\,g\,NaCl}{mol\,NaCl} = 2{,}54\,x\,g\,NaCl$$

$$y\,g\,K\,\frac{mol\,K}{39{,}10\,g\,K}\,\frac{mol\,KCl}{mol\,K}\,\frac{74{,}55\,g\,KCl}{mol\,KCl} = 1{,}91\,y\,g\,KCl$$

Ambos cloruros, contribuirán al precipitado total de AgCl:

$$2{,}54\,x\,g\,NaCl\,\frac{mol\,NaCl}{58{,}45\,g\,NaCl}\,\frac{mol\,AgCl}{mol\,NaCl}\,\frac{143{,}32\,g\,AgCl}{mol\,AgCl} = 6{,}23\,x\,g\,AgCl$$

$$1{,}91\,y\,g\,KCl\,\frac{mol\,KCl}{74{,}55\,g\,KCl}\,\frac{mol\,AgCl}{mol\,KCl}\,\frac{143{,}32\,g\,AgCl}{mol\,AgCl} = 3{,}67\,y\,g\,AgCl$$

Planteando un sistema de 2 ecuaciones con 2 incógnitas:

$$\left.\begin{array}{l} 2{,}54\,x\,g\,NaCl + 1{,}91\,y\,g\,KCl = 0{,}1803\,g \\ 6{,}23\,x\,g\,AgCl + 3{,}67\,y\,g\,AgCl = 0{,}3904\,g \end{array}\right\}$$

x = 0,030 g; y = 0,055 g

$$\frac{0{,}030\,g\,Na}{0{,}6000\,g\,silicato}\,\frac{mol\,Na}{23\,g\,Na}\,\frac{mol\,Na_2O}{2\,mol\,Na}\,\frac{62\,g\,Na_2O}{mol\,Na_2O}\,\frac{100}{100} = 6{,}74\%\,Na_2O$$

$$\frac{0{,}055\,g\,K}{0{,}6000\,g\,silicato}\,\frac{mol\,K}{39{,}10\,g\,K}\,\frac{mol\,K_2O}{2\,mol\,K}\,\frac{94{,}20\,g\,K_2O}{mol\,K_2O}\,\frac{100}{100}\,11{,}04\%\,K_2O$$

Los porcentajes en el silicato son: 6,74 % de Na_2O y 11,04 % de K_2O

Una mezcla de $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ y LiCl pesa 0,6000g, y con $AgNO_3$ produce 1,4400 g de AgCl. Calcule el porcentaje de Ba en la mezcla original.

$$x\,g\,Ba \frac{mol\,Ba}{137{,}33\,g\,Ba} \frac{mol\,BaCl_2 \cdot 2\,H_2O}{mol\,Ba} \frac{244{,}23\,g\,BaCl_2 \cdot 2H_2O}{mol\,BaCl_2 \cdot 2H_2O} = 1{,}78\,x\,g\ BaCl_2 \cdot 2H_2O$$

$$y\,g\,Li \frac{mol\,Li}{6{,}94\,g\,Li} \frac{mol\,LiCl}{mol\,Li} \frac{42{,}89\,g\,LiCl}{mol\,LiCl} = 6{,}18\,g\,y\,LiCl$$

$$1{,}78\,x\,g\,BaCl_2 \cdot 2H_2O \frac{mol\,BaCl_2 \cdot 2\,H_2O}{244{,}43\,g\ BaCl_2 \cdot 2H_2O} \frac{2\ mol\,Cl}{mol\ BaCl_2 \cdot 2\,H_2O} \frac{mol\,AgCl}{mol\,Cl} \cdot$$

$$\cdot \frac{143{,}32\,g\,AgCl}{mol\,AgCl} = 2{,}09\,x\,g\,AgCl$$

$$6{,}18\,y\,g\,LiCl \frac{mol\,LiCl}{42{,}89\,g\,LiCl} \frac{mol\,Cl}{mol\,LiCl} \frac{mol\,AgCl}{mol\,Cl} \frac{143{,}32\,g\,AgCl}{mol\,AgCl} = 20{,}65\,y\,g\,AgCl$$

Planteando y resolviendo el sistema de 2 ecuaciones con 2 incógnitas:

$$\left.\begin{array}{l} 1{,}78\,x + 6{,}18\,y = 0{,}6000 \\ 2{,}09\,x + 20{,}65\,y = 1{,}4400 \end{array}\right\}$$

x = 0,15 g Ba; 0,15 g Ba /0,60 g muestra · 100 = 25% Ba

El porcentaje de bario de la muestra inicial es de 25 %

Una muestra de 1,0045 g que contiene solamente $CaCO_3$ y $MgCO_3$ se calcina a CaO y MgO obteniéndose un precipitado de 0,5184 g. Calcule el porcentaje de Ca y Mg en la muestra y en el producto.

$$x\,g\,Ca\,\frac{mol\,Ca}{40{,}08\,g\,Ca}\,\frac{mol\,CaCO_3}{mol\,Ca}\,\frac{100{,}08\,g\,CaCO_3}{mol\,CaCO_3} = 2{,}50\,x\,g\,CaCO_3$$

$$y\,g\,Mg\,\frac{mol\,Mg}{24{,}31\,g\,Mg}\,\frac{mol\,MgCO_3}{mol\,Mg}\,\frac{84{,}31\,g\,MgCO_3}{mol\,MgCO_3} = 3{,}47\,y\ g\ MgCO_3$$

$$2{,}50\,x\,g\,CaCO_3\,\frac{mol\,CaCO_3}{100{,}08\,g\,CaCO_3}\,\frac{mol\,CaO}{mol\,CaCO_3}\,\frac{56{,}08\,g\,CaO}{mol\,CaO} = 1{,}40\,x\,g\,CaO$$

$$3{,}47\,y\,g\,MgCO_3\,\frac{mol\,MgCO_3}{84{,}31\,g\,MgCO_3}\,\frac{mol\,MgO}{mol\,MgCO_3}\,\frac{40{,}31\,g\,MgO}{mol\,MgO} = 1{,}66\,y\,g\,MgO$$

$$\left.\begin{aligned} 2{,}50\,x + 3{,}47\,y &= 1{,}0045 \\ 1{,}40\,x + 1{,}66\,y &= 0{,}5184 \end{aligned}\right\}$$

x = 0,19 g de Ca en la muestra; y = 0,15 g de Mg en la muestra

0,19 g Ca/1,0045 g muestra · 100 = 18,91% Ca en la muestra

0,15 g Mg/1,0045 g muestra · 100 = 14,93% Mg en la muestra

En el producto:

1,40 x g CaO = 1,40 · 0,19 = 0,27 g CaO

$$\frac{0{,}27\,g\ CaO}{0{,}5184\ \ g\ producto}\,\frac{mol\ CaO}{56{,}08\ \ g\ CaO}\cdot$$
$$\cdot\frac{mol\ \ Ca}{mol\ CaO}\,\frac{40{,}08\ \ g\ \ Ca}{mol\ Ca}\,\frac{100}{100} = 37{,}22\ \%\ Ca\,en\,el\,producto$$

1,66 y g MgO = 1,66 · 0,15 = 0,25 g MgO

$$\frac{0{,}25\,g\ \ MgO}{0{,}5184\ \ g\ \ producto}\,\frac{mol\,MgO}{40{,}31\ \ g\ \ MgO}\cdot$$
$$\cdot\frac{mol\ \ Mg}{mol\ \ MgO}\,\frac{24{,}31\,g\ \ Mg}{mol\ \ Mg}\,\frac{100}{100} = 29{,}08\ \%\,Mg\ \ en\ \ el\ \ producto$$

La composición de la muestra es 37,22 % de Ca y 29,08 % de Mg

Un precipitado de AgCl y AgBr pesa 0,8132 g. Al calentarlo en una corriente de Cl_2, el AgBr se convierte en AgCl y la mezcla pierde 0,1450 g de peso. ¿Cuál es el porcentaje de Cl en el precipitado original?

A partir de los pesos atómicos del Br (79,90) y del Cl (35,45), sabemos que por cada átomo de Br que se transforme en Cl se pierden 44,45 g.

$$0{,}1450\ \text{g perdidos}\ \frac{\text{mol Br}}{44{,}45\ \text{g de pérdida}}\ \frac{\text{mol AgBr}}{\text{mol Br}}\ \frac{187{,}77\ \text{g AgBr}}{\text{mol AgBr}} = 0{,}61\ \text{g AgBr}$$

0,8132 g de precipitado – 0,61 g de AgBr = 0,2032 g de AgCl

$$\frac{0{,}2032\ \text{g AgCl}}{0{,}8132\ \text{g precipitado}}\ \frac{\text{mol AgCl}}{143{,}32\ \text{g AgCl}}\ \frac{\text{mol Cl}}{\text{mol AgCl}}\ \frac{35{,}45\ \text{g Cl}}{\text{mol Cl}}\ \frac{100}{100} = 6{,}18\%\ \text{Cl}$$

El porcentaje de cloro en el precipitado original es de 6,18 %

Una mezcla de NaCl, NaBr, NaI y materia inerte que pesa 1,5000 g se disuelve en H_2O y la disolución resultante se divide en dos porciones iguales. Una porción da un precipitado de PdI_2 que pesa 0,1103 g. La otra da un precipitado de los tres haluros de plata que pesa 1,2312 g; además, cuando este último precipitado de sales se calienta en una corriente de Cl_2, se convierte en AgCl que pesa 1,0500 g. ¿Cuáles son los porcentajes de NaCl, NaBr y NaI en la muestra original?

Como la muestra total, una vez disuelta, fue dividida en 2 partes iguales, el resultado –al referirlo a la muestra inicial- hay que multiplicarlo por un factor de 2:

$$\frac{(2)\cdot 0{,}1103\ \text{g}\ PdI_2}{1{,}5000\ \text{g muestra}}\frac{\text{mol}\ PdI_2}{360{,}22\ \text{g}\ PdI_2}\frac{2\,\text{mol NaI}}{\text{mol}\,PdI_2}\frac{149{,}90\ \text{g NaI}}{\text{mol NaI}}\frac{100}{100}=12{,}24\ \%\ \text{NaI}$$

A partir de este primer resultado, se puede calcular el peso de AgI que genera este contenido en yoduro de la muestra original.

$$1{,}5000\ \text{g muestra}\frac{12{,}24\ \text{g NaI}}{100\ \text{g muestra}}\frac{\text{mol NaI}}{149{,}90\ \text{g NaI}}\frac{\text{mol AgI}}{\text{mol NaI}}\frac{234{,}77\ \text{g AgI}}{\text{mol AgI}}=0{,}28\ \text{g AgI}$$

Restando al peso total del precipitado de haluros de plata el correspondiente al yoduro de plata –que al referirlo a la mitad de la muestra, habrá que volver a dividir por 2-, sabremos el peso del precipitado conjunto de AgCl y AgBr:

1,2312 g – (0,28/2) g = 1,09 g (AgCl + AgBr)

Además, se puede calcular cuál es la pérdida de peso debida a la transformación del AgI en AgCl, pues sabemos que en ese precipitado tenemos 0,14 g de AgI.

$$0{,}14\ \text{g AgI}\frac{\text{mol AgI}}{234{,}77\ \text{g AgI}}\frac{\text{mol I}}{\text{mol AgI}}\frac{91{,}45\ \text{g pérdida}}{\text{mol I}}=0{,}05\ \text{g pérdida}$$

Al pasar el precipitado triple de los haluros por la corriente de Cloro se pierden un total de:

1,2312 g – 1,0500 g = 0,1812 g.

Si restamos a este valor, la pérdida originada por la transformación del AgI en AgCl (0,05 g), tendremos la pérdida originada por el paso del AgBr a AgCl:

0,1812 g – 0,05 g = 0,13 g

A partir de los pesos atómicos del Br (79,90) y del Cl (35,45), sabemos que por cada átomo de Br que se transforme en Cl se pierden 44,45 g.

$$0{,}13\ \text{g perdidos}\frac{\text{mol Br}}{44{,}45\ \text{g de pérdida}}\frac{\text{mol AgBr}}{\text{mol Br}}\frac{187{,}77\ \text{g AgBr}}{\text{mol AgBr}}=0{,}55\ \text{g AgBr}$$

Por diferencia, sabremos el peso de AgCl: 1,09 – 0,55 = 0,54 g de AgCl

Pasando los resultados a porcentajes, y recordando el factor multiplicativo 2:

$$\frac{(2)\cdot 0{,}55\ g\ AgBr}{1{,}5000\ g\ muestra}\ \frac{mol\ AgBr}{187{,}77\ g\ AgBr}\ \frac{mol\ NaBr}{mol\ AgBr}\ \frac{102{,}9\ g\ NaBr}{mol\ NaBr}\ \frac{100}{100} = 40{,}19\%\ NaBr$$

$$\frac{(2)\cdot 0{,}54\ g\ AgCl}{1{,}5000\ g\ muestra}\ \frac{mol\ AgCl}{143{,}32\ g\ AgCl}\ \frac{mol\ NaCl}{mol\ AgCl}\ \frac{58{,}45\ g\ NaCl}{mol\ NaCl}\ \frac{100}{100} = 29{,}36\%\ NaCl$$

La composición de la muestra es: 12,24 % de NaI; 40,19 % de NaBr y 29,36 % de NaCl

El Fe y el Al presentes en una muestra de mineral que pesa 0,9505 g se precipitan como Al_2O_3 y Fe_2O_3 arrojando un peso total de 0,1083 g. Por un método volumétrico se halla que, en la mezcla final de óxidos, el contenido de Fe es del 10,50%. ¿Cuál es el porcentaje de Al en el mineral?

Calculamos el peso de Fe_2O_3 en el precipitado final:

$$0{,}1083\ \text{g precipitado}\frac{10{,}50\ \text{g Fe}}{100\ \text{g precipitado}}\frac{\text{mol Fe}}{55{,}85\ \text{g Fe}}\cdot$$

$$\cdot\frac{\text{mol } Fe_2O_3}{2\ \text{mol Fe}}\frac{159{,}70\ \text{g } Fe_2O_3}{\text{mol } Fe_2O_3} = 0{,}02\ \text{g } Fe_2O_3$$

La diferencia corresponderá al Al_2O_3: $0{,}1083 - 0{,}02 \cong 0{,}08$ g

$$\frac{0{,}08\ \text{g } Al_2O_3}{0{,}9505\ \text{g muestra}}\frac{\text{mol } Al_2O_3}{101{,}96\ \text{g } Al_2O_3}\frac{2\ \text{mol Al}}{\text{mol } Al_2O_3}\frac{26{,}98\ \text{g Al}}{\text{mol Al}}\frac{100}{100} = 4{,}45\%\ \text{Al}$$

El porcentaje de aluminio de la muestra es de 4,45 %

¿Qué volumen de una disolución 0,1233 M de $AgNO_3$ es necesario para precipitar el Cl de 0,2280 g de $BaCl_2 \cdot 2H_2O$?

$$0{,}2280\ \text{g}\ BaCl_2 \cdot 2H_2O \frac{\text{mol}\ BaCl_2 \cdot 2H_2O}{244{,}23\ \text{g}\ BaCl_2 \cdot 2\ H_2O} \frac{2\ \text{mol Cl}}{\text{mol}\ BaCl_2 \cdot 2H_2O} \cdot$$

$$\cdot \frac{\text{mol}\ AgNO_3}{\text{mol Cl}} \frac{10^3\ \text{mL}}{0{,}1233\ \text{moL}} = 15{,}14\ \text{mL}$$

El volumen de $AgNO_3$ gastado es de 15,14 mL

El contenido en Ag de una moneda de plata de 0,5000 g que contiene un 90,00 % de Ag se analiza por el método de Volhard. Si el volumen máximo que se desea consumir es de 50,00 mL, ¿cuál es la molaridad mínima que debe poseer el KSCN?

$$0{,}5000\ \text{g muestra}\ \frac{90\ \text{g Ag}}{100\ \text{g muestra}}\ \frac{\text{mol Ag}}{107{,}87\ \text{g Ag}} = 4{,}17\cdot 10^{-3}\ \text{mol Ag}$$

$$4{,}17\cdot 10^{-3}\ \text{mol Ag}^{+} = 50{,}00\cdot 10^{-3}\ \text{L}\cdot x\ \frac{\text{mol SCN}^{-}}{\text{L}} \Rightarrow x = 0{,}0834; \quad x \geq 0{,}09\ \text{M}$$

La molaridad mínima es de 0,09 M

Una muestra de 2,0000 g de feldespato (grupo extenso de minerales compuesto por aluminosilicatos de potasio, sodio, calcio o, a veces, bario. Se encuentran como cristales aislados o en masas y son un constituyente importante de muchas rocas ígneas y metamórficas, incluyendo el granito, el gneis, el basalto y otras rocas cristalinas[1]) produce una mezcla de NaCl y KCl que pesa 0,2558 g. Una vez disueltas estas sales, se añaden 35,00 mL de $AgNO_3$ 0,100 M, y el exceso de Ag^+ precisa 0,92 mL de KSCN 0,0200 M para su valoración. Calcule el porcentaje de K en el feldespato.

Denominando **x** a los gramos de Na en el precipitado, e **y** a los gramos de K en ese mismo precipitado, podemos expresar el peso de los respectivos cloruros en función de la cantidad de esos iones presentes:

$$x\,g\,Na\,\frac{mol\,Na}{23\,g\,Na}\,\frac{mol\,NaCl}{mol\,Na}\,\frac{58{,}45\,g\,NaCl}{mol\,NaCl} = 2{,}54\,x\,g\,NaCl$$

$$y\,g\,K\,\frac{mol\,K}{39{,}10\,g\,K}\,\frac{mol\,KCl}{mol\,K}\,\frac{74{,}55\,g\,KCl}{mol\,KCl} = 1{,}91\,y\,g\,KCl$$

Ambos cloruros, contribuirán al precipitado total de AgCl:

$$2{,}54\,x\,g\,NaCl\,\frac{mol\,NaCl}{58{,}45\,g\,NaCl}\,\frac{mol\,AgCl}{mol\,NaCl}\,\frac{10^3\,mmol\,Ag}{mol\,AgCl} = 43{,}46\,x\,mmol\,Ag$$

$$1{,}91\,y\,g\,KCl\,\frac{mol\,KCl}{74{,}55\,g\,KCl}\,\frac{mol\,AgCl}{mol\,KCl}\,\frac{10^3\,mmol\,Ag}{mol\,AgCl} = 25{,}62\,y\,mmol\,Ag$$

(35,00 mL · 0,1 mmol/mL) – (0,92 mL · 0,0200 mmol/mL) = 3,4816 mmol Ag^+ consumidos para precipitar los Cl^-.

Planteando un sistema de 2 ecuaciones con 2 incógnitas:

$$\left.\begin{array}{l} 2{,}54\,x\,g\,NaCl + 1{,}91\,y\,g\,KCl = 0{,}2558\,g \\ 43{,}46\,x\,mmol\,Ag + 25{,}62\,y\,mmol\,Ag = 3{,}4816\,mmol \end{array}\right\}$$

$y \cong 0{,}13$ g K; $$\frac{0{,}13\,g\,K}{2{,}0000\,g\,feldespato}\,\frac{100}{100} = 6{,}5\%\,de\,K$$

El porcentaje de potasio en el feldespato es de 6,5%

[1] "Feldespato", *Enciclopedia Microsoft® Encarta® 98* © 1993-1997 Microsoft Corporation. Reservados todos los derechos.

¿Cuál es el porcentaje de Br y de materia inerte en una muestra de 1,6000 g consistente en una mezcla de $CaBr_2 \cdot 6\ H_2O$ y materia inerte, si a una solución acuosa de la muestra se agregan 52,00 mL de $AgNO_3$ 0,2000 M y el exceso de Ag^+ requiere 4,00 mL de KSCN 0,1000 M para la precipitación del AgSCN?

DATOS: Br: 79,91 g mol^{-1}; Ca: 40,08 g mol^{-1};

mmol Br = mmol $Ag_{consumidos}$ =

= (52 mL·0,2 mmol/mL) - (4,0 mL·0,1 mmol/mL) = 10 mmol

$$\frac{10\,\text{mmol Br}}{1{,}6000\,\text{g muestra}}\,\frac{79{,}91\cdot 10^{-3}\,\text{g Br}}{\text{mmol Br}}\,\frac{100}{100} = 49{,}94\,\%\,\text{Br}$$

Para poder calcular el porcentaje de materia inerte, es preciso calcular antes el porcentaje de $CaBr_2 \cdot 6\ H_2O$:

$$\frac{10\,\text{mmol Br}}{1{,}600\,\text{g muestra}}\,\frac{\text{mol}\,CaBr_2\cdot 6H_2O}{2\,\text{mol Br}}\,\frac{307{,}8\,\text{g}\,CaBr_2\cdot 6H_2O}{\text{mol}\,CaBr_2\cdot 6H_2O}\,\frac{100}{100} = 96{,}19\,\%\ CaBr_2\cdot 6H_2O$$

% M.I. = 100 – 96,19 = 3,81% M.I.

El porcentaje de bromo de la muestra es 49,94% y el de materia inerte es 3,81%

El arsénico presente en una muestra de 1,223 g de pesticida se trató convenientemente y se oxidó a H_3AsO_4. Posteriormente, el ácido se neutralizó y se añadieron 40,00 mL de $AgNO_3$ 0,07891 M para precipitar cuantitativamente el arsénico como Ag_3AsO_4. Al exceso de Ag^+ presente en el filtrado y en las aguas de lavado del precipitado se valoró con KSCN 0,1000 M, gastando 11,27 mL hasta el punto final:

$Ag^+ + SCN^- \rightarrow AgSCN$.

Calcule el porcentaje de As_2O_3 presente en la muestra.

$(40{,}00\ mL \cdot 0{,}07891\ mmol\ mL^{-1}) - (11{,}27\ mL \cdot 0{,}1000\ mmol\ mL^{-1}) = 2{,}03\ mmol\ Ag^+$

$$\frac{2{,}03\,mmol\,Ag^+}{1{,}223\,g\,muestra}\,\frac{1\,mmol\,AsO_4^{3-}}{3\,mmol\,Ag^+}\,\frac{1\,mmol\,As_2O_3}{2\,mmol\,AsO_4^{3-}}\,\frac{197{,}84\cdot 10^{-3}\,g\,As_2O_3}{mmol\,As_2O_3}\,\frac{100}{100} = 5{,}47\%\,As_2O_3$$

El porcentaje de As_2O_3 presente en la muestra es 5,47 %

Una muestra de $CaC_2O_4 \cdot H_2O$ que pesa 24,60 mg, se calienta desde temperatura ambiente hasta 1000ºC a una velocidad de 5ºC min^{-1}. En el proceso se observaron los siguientes cambios de masa en los intervalos de temperatura que se indican:

100 - 250 ºC 3,03 mg
400 - 500 ºC 4,72 mg
700 - 850 ºC 7,41 mg

Determine cuáles son los productos de volatilización y el residuo sólido en cada paso de la descomposición térmica.

En cada paso iremos comprobando qué pérdida relativa de masa supone cada uno de las etapas con respecto al compuesto original.

Primera etapa

$$\frac{3{,}03\,mg}{24{,}60\,mg}\frac{100}{100}=12{,}32\%$$

Referido al peso fórmula del $CaC_2O_4 \cdot H_2O$:

$$\frac{12{,}32}{100}\frac{146{,}08\,g}{mol}=18{,}00\,g/mol$$

En esta primera etapa se ha eliminado la molécula de agua. El residuo será el oxalato cálcico anhidro.

Segunda etapa

Si se han perdido 3,03 mg, el residuo del que partimos pesa: 24,60 - 3,03 = 21,57 mg

$$\frac{4{,}72\,mg}{21{,}57\,mg}\frac{100}{100}=21{,}88\%$$

Con respecto al peso fórmula del residuo (CaC_2O_4, 128,08 g mol^{-1}) :

$$\frac{21{,}88}{100}\frac{128{,}08\,g}{mol}=28{,}02\,g/mol$$

Esta pérdida es compatible con el peso fórmula del CO, que es volátil, dejando un residuo de $CaCO_3$.

Tercera etapa

El peso del $CaCO_3$ de que partimos ahora será: 21,57- 4,72 = 16,85 mg

$$\frac{7{,}41mg}{16{,}85\,mg}\frac{100}{100}=43{,}97\%$$

Con respecto al peso fórmula del residuo ($CaCO_3$, 100,08 g mol^{-1}) :

$$\frac{43{,}97}{100}\frac{100{,}08\ \text{g}}{\text{mol}} = 44{,}00\ \text{g/mol}$$

Este resultado indica que lo que se pierde es CO_2, quedando un residuo final de CaO.

Por tanto, podemos concluir que la secuencia global del proceso es:

$$CaC_2O_4 \cdot H_2O \xrightarrow{100-250^oC} CaC_2O_4 + \uparrow H_2O$$

$$CaC_2O_4 \xrightarrow{400-500^oC} CaCO_3 + \uparrow CO$$

Una muestra de 101,3 mg de un compuesto orgánico, del que se sabe que contiene Cl, se quema en una corriente de O_2 puro y los gases de combustión se recogen en tubos absorbentes. El incremento de la masa del tubo utilizado para atrapar el CO_2 es de 167,7 mg, y el del tubo que atrapa H_2O es de 13,7 mg. Una segunda muestra de 121,8 mg se trata con HNO_3 concentrado para producir Cl_2, que posteriormente reacciona con Ag^+ formando 262,7 mg de AgCl. Determine la composición del compuesto y su fórmula empírica.

$$167{,}7\ \text{mg}CO_2 \frac{\text{mmol}CO_2}{44\ \text{mg}CO_2} \frac{\text{mmol}C}{\text{mmol}CO_2} \frac{12\ \text{mg}C}{\text{mmol}C} = 45{,}74\ \text{mg}C$$

Y el porcentaje de C en la muestra es:

$$\frac{45{,}74\ \text{mg}C}{101{,}3\ \text{mg muestra}} \frac{100}{100} = 45{,}15\%\ C$$

Procedemos de igual modo para el H y para el Cl:

$$13{,}7\ \text{mg}H_2O \frac{\text{mmol}H_2O}{18\ \text{mg}H_2O} \frac{2\ \text{mmol}H}{\text{mmol}H_2O} \frac{1\ \text{mg}H}{\text{mmol}H} = 1{,}52\ \text{mg}H$$

El porcentaje de H en la muestra es:

$$\frac{1{,}52\ \text{mg}H}{101{,}3\ \text{mg muestra}} \frac{100}{100} = 1{,}50\%\ H$$

Para el Cl:

$$262{,}7\ \text{mg}AgCl \frac{\text{mmol}AgCl}{143{,}32\ \text{mg}AgCl} \frac{\text{mmol}Cl}{\text{mmol}AgCl} \frac{35{,}45\ \text{mg}Cl}{\text{mmol}Cl} = 64{,}97\ \text{mg}Cl$$

Y el porcentaje de Cl en la muestra es:

$$\frac{64{,}97\ \text{mg}Cl}{121{,}8\ \text{mg muestra}} \frac{100}{100} = 64{,}13\%\ Cl$$

Referido a 1 g de muestra:

0,4515 g C º 0,0376 mol C
0,0150 g H º 0,0150 mol H
0,5335 g Cl º 0,0150 mol Cl

Por tanto, las relaciones molares son:

C:H:Cl 2,5:1:1 y la fórmula empírica sería: **$C_5H_2Cl_2$**

En una muestra de escoria procedente de un alto horno se analiza el SiO_2, descomponiendo 1,5002 g de muestra con HCl, lo que deja un residuo de 0,1414 g de peso. Tras tratarlo con HF y H_2SO_4 y evaporar el SiF_4 volátil, queda un residuo de 0,0183 g. Determine el porcentaje en peso de SiO_2 en la muestra.

La diferencia de peso del residuo antes y después de volatilizar el SiF_4 se corresponde con la masa de SiO_2 presente en la muestra.

0,1414 - 0,0183 = 0,1231 g SiO_2

$$\frac{0{,}1231\,\text{g}\,SiO_2}{1{,}5002\,\text{g muestra}}\frac{100}{100}=8{,}21\%$$

El porcentaje de SiO_2 de la muestra es de 8,21 %

Se calienta una muestra de 26,23 mg de $MgC_2O_4 \cdot H_2O$ y material inerte a 1200ºC hasta que el peso permanece constante, con lo que se obtiene un residuo de 20,98 mg. A continuación, se trata una muestra pura de $MgC_2O_4 \cdot H_2O$ de la misma forma y se obtiene un cambio de masa de 69,08%. Determine el porcentaje en peso de $MgC_2O_4 \cdot H_2O$ en la muestra.

La pérdida sufrida es de 26,23 - 20,98 = 5,25 g

Como en una muestra pura sabemos que se pierde el 69,08%, aplicamos este mismo criterio a nuestra muestra:

$$5{,}25\ \text{mg perdidos}\ \frac{100\ \text{mg}\ MgC_2O_4 \cdot H_2O}{69{,}08\ \text{mg perdidos}} = 7{,}60\ \text{mg}\ MgC_2O_4 \cdot H_2O$$

$$\frac{7{,}60\ \text{mg}\ MgC_2O_4 \cdot H_2O}{26{,}23\ \text{mg muestra}}\ \frac{100}{100} = 28{,}97\%$$

El porcentaje en peso de este compuesto es de 28,97 %

Una mena que contenía magnetita, Fe_3O_4, se analizó disolviendo una muestra de 1,5419 g en HCl concentrado, produciéndose así una mezcla de Fe^{2+} y Fe^{3+}. Tras añadir HNO_3 para oxidar el Fe^{2+} a Fe^{3+}, se precipitó en forma de $Fe(OH)_3$. Después de filtrar y lavar el precipitado, se calcinó el residuo hasta obtener 0,8525 g de Fe_2O_3. Calcular el porcentaje en peso de Fe_3O_4 presente en la muestra.

$$\frac{0{,}8525\ g\,Fe_2O_3}{1{,}5419\ g\,muestra}\frac{mol\,Fe_2O_3}{159{,}69\ g\,Fe_2O_3}\frac{2\,mol\,Fe}{mol\,Fe_2O_3}\frac{mol\,Fe_3O_4}{3\,mol\,Fe}\frac{231{,}54\ g\,Fe_3O_4}{mol\,Fe_3O_4}\frac{100}{100}=53{,}44\%\,Fe_3O_4$$

El porcentaje de Fe_3O_4 presente en la muestra es de 53,44 %

Una disolución 0,1 M de IO_3^- se valora con Ag^+ 0,1 M utilizando CrO_4^{2-} como indicador. La concentración de CrO_4^{2-} en el punto final es $10^{-2,69}$ mol/L. Calcular la concentración de IO_3^- en el punto final.
DATOS: Ag_2CrO_4 : $P_S = 10^{-11,9}$; $AgIO_3$: $P_S = 10^{-7,5}$

La reacción base de la determinación volumétrica es:

$IO_3^- + Ag^+ \leftrightarrows AgIO_3$ $\qquad P_S = [Ag^+][IO_3^-] = 10^{-7,5}$

La indicación del punto final radica en la reacción:

$CrO_4^{2-} + 2\,Ag^+ \leftrightarrows \downarrow Ag_2CrO_4$ $\qquad Ps = [Ag^+]^2\,[CrO_4^{2-}] = 10^{-11,9}$

La concentración de Ag^+ viene regida por la concentración del indicador:

$$[Ag^+]_{punto\ final} = \sqrt{\frac{P_{S\,Ag_2CrO_4}}{[CrO_4^{2-}]}} = \sqrt{\frac{10^{-11,9}}{10^{-2,69}}} = 2,48\cdot 10^{-5}\ M$$

Para esta concentración de Ag^+ le corresponderá una concentración de IO_3^- de:

$$[IO_3^-]_{punto\,final} = \frac{P_{S\,AgIO_3}}{[Ag^+]_{punto\,final}} = \frac{10^{-7,5}}{2,48\cdot 10^{-5}} = 1,28\cdot 10^{-3}\ M$$

La concentración teórica de yodato en la equivalencia debería de ser:

$$[IO_3^-]_{equivalencia} = \sqrt{P_{S\,AgIO_3}} = \sqrt{10^{-7,5}} = 1,78\cdot 10^{-4}\ M$$

Como $1,28\cdot 10^{-3}$ M > $1,78\cdot 10^{-4}$ M, quiere decir que cuando se observa la indicación del punto final la concentración de yodato que permanece en disolución es superior a la que teóricamente debería de quedar presente, por lo que la indicación se está adelantando a la equivalencia teórica y se cometerá un error por defecto.

Se valoran 25 mL de una disolución 0,1 M de NaCl con $AgNO_3$ 0,1 M, usando K_2CrO_4 como indicador. Si la concentración del ion CrO_4^{2-} libre en el punto final es de $5\cdot10^{5}$ M, explicar si se comete un error por exceso o bien por defecto en esta valoración.
DATOS: Ag_2CrO_4 : $P_S = 10^{-11,9}$; AgCl : $P_S = 10^{-9,8}$

Reacción base de la determinación volumétrica:

$Cl^- + Ag^+ \leftrightarrows \downarrow AgCl$ $\qquad P_S = [Ag^+][Cl^-] = 10^{-9,8}$

La indicación del punto final viene dada por la reacción:

$CrO_4^{2-} + 2\,Ag^+ \leftrightarrows \downarrow Ag_2CrO_4$ $\qquad Ps = [Ag^+]^2\,[CrO_4^{2-}] = 10^{-11,9}$

Para una concentración del indicador de $5\cdot10^{-5}$ M, tendremos una concentración de Ag^+:

$$[Ag^+]_{\text{punto final}} = \sqrt{\frac{P_{S\,Ag_2CrO_4}}{[CrO_4^{2-}]}} = \sqrt{\frac{10^{-11,9}}{5\cdot10^{-5}}} = 1{,}59\cdot10^{-4}\ \text{M}$$

En equilibrio con esta concentración de Ag^+ tendremos:

$$[Cl^-]_{\text{punto final}} = \frac{P_{S\,AgCl}}{[Ag^+]_{\text{punto final}}} = \frac{10^{-9,8}}{1{,}59\cdot10^{-4}} = 9{,}97\cdot10^{-7}\ \text{M}$$

Comparando este valor experimental con el teóricamente predecible para la equivalencia:

$$[Cl^-]_{\text{equivalencia}} = \sqrt{P_{S\,AgCl}} = \sqrt{10^{-9,8}} = 1{,}26\cdot10^{-5}\ \text{M}$$

Se concluye que se comete un error por exceso, puesto que la concentración de Cl^- en el punto final es más baja que la del punto equivalente.

Se valoran 50 mL de una disolución 0,100 M de cloruro con nitrato de plata isomolar según la técnica de Mohr, usando K_2CrO_4 como indicador. Si la concentración analítica de ion cromato es 0,02 M y el pH = 4,0, ¿cuál es el error de valoración expresado en términos de mL de disolución de plata añadidos en exceso o por adicionar para alcanzar el punto final?

DATOS: Ag_2CrO_4 : $P_S = 10^{-11,9}$; AgCl : $P_S = 10^{-9,8}$; H_2CrO_4: $pKa_1 = 1,0$; $pKa_2 = 6,3$

$Cl^- + Ag^+ \leftrightarrows \downarrow AgCl$ $\qquad P_S = [Ag^+][Cl^-] = 10^{-9,8}$

Reacción indicadora:

$CrO_4^{2-} + 2\,Ag^+ \leftrightarrows \downarrow Ag_2CrO_4$ $\qquad Ps = [Ag^+]^2\,[CrO_4^{2-}] = 10^{-11,9}$

La protonación del cromato supone un equilibrio competitivo que hay que tener en cuenta ya que nos proporcionan los valores de las constantes de disociación ácida del ácido crómico y la concentración de protones del medio.

$$CrO_4^{2-} + H^+ \leftrightarrows HCrO_4^- \qquad K_{b1} = \beta_1 = \frac{[HCrO_4^-]}{[CrO_4^{2-}][H^+]} = \frac{1}{K_{a2}} = 10^{6,3}$$

$$HCrO_4^- + H^+ \leftrightarrows H_2CrO_4 \qquad K_{b2} = \frac{[H_2CrO_4]}{[HCrO_4^-][H^+]} = \frac{1}{K_{a1}} = 10^{1}$$

La reacción global de protonación es:

$$CrO_4^{2-} + 2H^+ \leftrightarrows H_2CrO_4 \qquad \beta_2 = K_{b_1} \cdot K_{b_2} = 10^{7,3}$$

A partir de aquí podemos calcular el producto de solubilidad condicional:

$$P_S^{'} = P_S \cdot \alpha_{CrO_4^{2-}} = P_S\,(1 + \beta_1[H^+] + \beta_2[H^+]^2) = 2,53 \cdot 10^{-10}$$

Calculamos y comparamos las concentraciones de cloruro en los puntos final y equivalente:

$$[Ag^+]_{\text{punto final}} = \sqrt{\frac{P_{S\,Ag_2CrO_4}}{[CrO_4^{2-}]}} = \sqrt{\frac{2,3 \cdot 10^{-10}}{0,02}} = 1,12 \cdot 10^{-4}\ M$$

$$[Cl^-]_{\text{punto final}} = \frac{P_{S\,AgCl}}{[Ag^+]_{\text{punto final}}} = \frac{10^{-9,8}}{1,12 \cdot 10^{-4}} = 1,42 \cdot 10^{-6}\ M$$

$$[Cl^-]_{\text{equivalencia}} = \sqrt{P_{S\,AgCl}} = \sqrt{10^{-9,8}} = 1,26 \cdot 10^{-5}\ M$$

De donde deducimos que se comete un error por exceso.

En la post-equivalencia, podemos escribir:

$$[Ag^+]_{\text{p. final}} = 1,12 \cdot 10^{-4}\ M = \frac{x\,mL\,Ag^+_{\text{exceso}} \cdot 0,1M}{(100 + x)\,mL} \Rightarrow x = 0,11\,mL$$

El contenido de ion Cl^- de una muestra de agua se determina por el método de Mohr. Se valora una alícuota de 100 mL y se gastan 1,68 mL de una disolución de $AgNO_3$ 0,0976 M. ¿Cuál es la concentración, en ppm, del ion Cl^-?
DATOS: Ag_2CrO_4 : $P_S = 10^{-11,9}$; AgCl : $P_S = 10^{-9,8}$

$$1,68\ mL \cdot 0,0976\ mmol\ mL^{-1} = 0,164\ mmol\ Ag^+ = 0,164\ mmol\ Cl^-$$

$$\frac{0,164\ mmol\ Cl^-}{100 mL}\ \frac{35,45\ mg\ Cl^-}{mmol\ Cl^-}\ \frac{10^3\ \mu g\ Cl^-}{mg\ Cl^-} = 58,14\ p.p.m.\ de\ Cl^-$$

La concentración del ión Cl^- es de 58,14 ppm

Un fragmento de una moneda de plata que pesa 0,1238 g, se disuelve en HNO_3 y se valora con KSCN 0,0214 M, consumiéndose 47,0 mL. Sabiendo que un porcentaje en peso de plata inferior al 90% implica que la moneda es falsa, ¿se trata de una moneda original o falsa?

DATOS: Ag = 107,87 g mol^{-1}

$$Ag^+ + SCN^- \leftrightarrows AgSCN$$

$$47{,}0\ mL \cdot \frac{0{,}0214\ mmol\ SCN^-}{mL} = 1{,}0058\ mmol\ SCN^- = 1{,}0058\ mmol\ Ag^+$$

$$\frac{1{,}0058\ mmol\ Ag}{0{,}1238\ g\,muestra}\ \frac{107{,}87 \cdot 10^{-3}\ g\ Ag}{mmol\ Ag}\ \frac{100}{100} = 87{,}63\%\ Ag \Rightarrow \text{La moneda es falsa}$$

La moneda es falsa.

Una muestra de 0,4000 g que contiene únicamente NaCl, NaBr y NaI gasta 44,32 mL de $AgNO_3$ 0,1250 M en la precipitación de los correspondientes haluros. Otra muestra idéntica se trata con dicromato en medio ácido para eliminar el bromuro y el yoduro. La disolución resultante consume 32,85 mL de la misma disolución de $AgNO_3$ para la precipitación del cloruro. Calcular los porcentajes de las tres sales en la muestra.

$$\left.\begin{array}{l} NaCl \\ NaBr \\ NaI \end{array}\right\} \xrightarrow{44{,}32\ mL\ AgNO_3\ 0{,}1250\ M} \left\{\begin{array}{l} \downarrow AgCl \\ \downarrow AgBr \\ \downarrow AgI \end{array}\right.$$

$$\downarrow Cr_2O_7^{2-}$$

$$Cl^- \xrightarrow{32{,}85\ mL\ AgNO_3\ 0{,}1250\ M} \downarrow AgCl$$

$$32{,}85\ mL \frac{0{,}1250\ mmol}{mL} = 4{,}106\ mmol\ Ag^+ = 4{,}106\ mmol\ Cl^-$$

$$44{,}32\ mL \frac{0{,}1250\ mmol}{mL} = 5{,}540\ mmol\ Ag^+ = 5{,}540\ mmol\ X^-_{total}$$

$$5{,}540\ mmol\ X^-_{total} - 4{,}106\ mmol\ Cl^- = 1{,}434\ mmol\ (Br^- + I^-)$$

$$4{,}106\ mmol\ Cl^- \frac{mmol\ NaCl}{mmol\ Cl^-} \frac{58{,}44\ mg\ NaCl}{mmol\ NaCl} = 239{,}95\ mg\ NaCl$$

$$\frac{239{,}95\ mg\ NaCl}{400{,}0\ mg\ muestra} \frac{100}{100} = 59{,}99\%\ NaCl$$

Podemos restar del peso total de la muestra el peso del NaCl, con lo que tendremos el peso conjunto de los otros 2 haluros:

400,0 mg muestra - 239,95 mg NaCl = 160,05 mg (NaBr + NaI)

Llamando **x** a los mg de NaBr e **y** a los mg de NaI, podemos plantear un sistema de 2 ecuaciones con 2 incógnitas:

$$\left.\begin{array}{l} x\ mg\ NaBr + y\ mg\ NaI = 160{,}05\ mg \\ \left(x\ mg\ NaBr \dfrac{mmol\ NaBr}{102{,}89\ mg\ NaBr} \dfrac{mmol\ Br^-}{mmol\ NaBr}\right) + \left(y\ mg\ NaI \dfrac{mmol\ NaI}{149{,}89\ mg\ NaI} \dfrac{mmol\ I^-}{mmol\ NaI}\right) = 1{,}434\ mmol \end{array}\right\}$$

x = 120,17 mg NaBr; y = 39,88 mg NaI

Pasando a porcentajes:

$$\frac{120{,}17\ mg\ NaBr}{400{,}0\ mg\ muestra} \frac{100}{100} = 30{,}04\%\ NaBr\ ; \qquad \frac{39{,}88\ mg\ NaI}{400{,}0\ mg\ muestra} \frac{100}{100} = 9{,}97\%\ NaI$$

Los porcentajes de las tres sales de las muestras son: 30,04 % NaBr, 9,97 % NaI, 59,99 NaCl

Una muestra de una aleación Dow, contiene –entre otros- magnesio y aluminio. Una vez disuelta la muestra y eliminadas las interferencias de los otros metales, se precipitaron el magnesio y el aluminio con 8-hidroxiquinoleína. Tras filtrar y secar, esta mezcla pesó 1,0843 g. Un tratamiento térmico posterior dio lugar a una mezcla de los óxidos correspondientes, que pesó 0,1344 g. Calcule el porcentaje de $Al(C_9H_6NO)_3$ en el precipitado primero.

DATOS:

Al: 26,98 g mol^{-1}; Mg: 24,31 g mol^{-1}

$$Al(C_9H_6NO)_3 + Mg(C_9H_6NO)_2 \xrightarrow{?T} Al_2O_3 + MgO$$

Denominando por x a los gramos de $Al(C_9H_6NO)_3$ e y a los de $Mg(C_9H_6NO)_2$, podemos calcular cuántos g deberíamos obtener de los óxidos correspondientes y plantear un sistema de 2 ecuaciones con 2 incógnitas.

$$x\,g\,AlQ_3 \frac{mol\,AlQ_3}{458{,}98\,g\,AlQ_3} \frac{mol\,Al_2O_3}{2\,mol\,AlQ_3} \frac{101{,}96\,g\,Al_2O_3}{mol\,Al_2O_3} = 0{,}11\,x\,g\,Al_2O_3$$

$$y\,g\,MgQ_2 \frac{mol\,MgQ_2}{312{,}31\,g\,MgQ_2} \frac{mol\,MgO}{mol\,MgQ_2} \frac{40{,}31\,g\,MgO}{mol\,MgO} = 0{,}13\,y\,g\,MgO$$

$$\left.\begin{array}{l} x + y = 1{,}0843 \\ 0{,}11x + 0{,}13y = 0{,}1344 \end{array}\right\} x = 0{,}33 \Rightarrow \frac{0{,}33\,g\,AlQ_3}{1{,}0843\,g\,precipitado} \frac{100}{100} = 30{,}4\%\,AlQ_3$$

El porcentaje obtenido es de 30,4 %

Capítulo 7

Equilibrios de oxidación–reducción

7.0. Nota: Resolución numérica rigurosa
7.1. Equilibrios
7.2. Volumetrías

Capítulo 7

Equilibrios de oxidación–reducción

7.0. Nota: Resolución numérica rigurosa
7.1. Equilibrios
7.2. Volumetrías

Enlaces relacionados: **Tema 4**
Tema 11
Tema 12

Nota : Resolución numérica en las volumetrías redox

Este tipo de problemas puede resolverse aplicando un tratamiento matemático más riguroso, en el que no se desprecia ninguna de las formas posibles tanto del analito como del reactivo.
Sean $\mathbf{C_0}$ y $\mathbf{V_0}$ la concentración y el volumen iniciales de analito.
Sea $\mathbf{C_a}$ la concentración del reactivo valorante y $\mathbf{V_a}$ el volumen añadido en un instante determinado.
En todo momento han de cumplirse los balances de masa aplicados a las 2 especies:

$$\left.\begin{aligned}[Fe^{3+}] &= \frac{C_0 V_0}{V_0 + V_a}\cdot f \\ [Fe^{2+}] &= \frac{C_0 V_0}{V_0 + V_a}(1-f)\end{aligned}\right\} E = E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + 0{,}059\cdot\log\frac{f}{1-f}$$

, que conducirá a un resultado más exacto.

Calcule la constante de formación del complejo $Cu(CN)_2^-$

DATOS:

$E^0_{Cu^{2+}/Cu(CN)_2^-} = +1{,}120\ V$

$E^0_{Cu^{2+}/Cu^+} = +0{,}158\ V$.

$$Cu^+ + 2\,CN^- \leftrightarrows Cu(CN)_2^-\,; \qquad K_f = \frac{[Cu(CN)_2^-]}{[Cu^+][CN^-]^2}$$

$$\left.\begin{array}{ll} Cu^{2+} + 2\,CN^- + 1e^- \leftrightarrows 2(CN)_2^-\,; & E_1 = E_1^0 + 0{,}059\ \log\dfrac{[Cu^{2+}][CN^-]^2}{[Cu(CN)_2^-]} \\ Cu^{2+} + 1e^- \leftrightarrows Cu^+\,; & E_2 = E_2^0 + 0{,}059 \log\dfrac{[Cu^{2+}]}{[Cu^+]} \end{array}\right\}$$

$\Delta G = -RT \ln K$

En el equilibrio: $\Delta E = 0$ por lo tanto $E_1 = E_2$

$\Delta G = -nF\,\Delta E$

$$E_1^0 + 0{,}059\ \log\frac{[Cu^{2+}][CN^-]^2}{[Cu(CN)_2^-]} = E_2^0 + 0{,}059\ \log\frac{[Cu^{2+}]}{[Cu^+]}$$

$$E_1^0 - E_2^0 = 0{,}059\left(\log\frac{[Cu^{2+}]}{[Cu^+]} - \log\frac{[Cu^{2+}][CN^-]^2}{[Cu(CN)_2^-]}\right) = 0{,}059\ \log\frac{[Cu(CN)_2^-]}{[Cu^+][CN^-]^2} = 0{,}059 \log K_f$$

$$K_f = 10^{\frac{1{,}12-0{,}158}{0{,}059}} = 2{,}02\cdot 10^{16}$$

La constante de formación del complejo es de $2.02.10^{16}$

Halle el producto de solubilidad del Hg_2I_2 sabiendo que el potencial de un electrodo de mercurio sumergido en una disolución saturada de Hg_2I_2 y que es 0,01 M en NaI, es 0,084 V.

DATO:

$$E^0_{Hg(I)/Hg(0)} = 0{,}790V$$

$$(A)\ Hg_2I_2 \leftrightarrows Hg_2^{2+} + 2\,I^-;\quad P_S = [Hg_2^{2+}][I^-]^2$$

$$\left.\begin{array}{l}(1)\ Hg_2I_2 + 2\,e^- \leftrightarrows 2\,Hg^0 + 2\,I^- \\ (2)\ Hg_2^{2+} + 2\,e^- \leftrightarrows 2\,Hg^0\end{array}\right\}\ (A) = (1) - (2)$$

$$E_1 = E_1^0 + \frac{0{,}059}{2}\log\frac{1}{[I^-]^2} = 0{,}084V \Rightarrow$$

$$E_1^0 = 0{,}084 - \frac{0{,}059}{2}\log\frac{1}{(0{,}01)^2} = 0{,}084 - 0{,}118 = -0{,}034\ V$$

En el equilibrio: $\Delta E = 0$, por lo que $E_1 = E_2$:

$$E_1^0 + \frac{0{,}059}{2}\log\frac{1}{[I^-]^2} = E_2^0 + \frac{0{,}059}{2}\log\ [Hg_2^{2+}] \Rightarrow$$

$$E_1^0 - E_2^0 = \frac{0{,}059}{2}\log[Hg_2^{2+}][I^-]^2 = \frac{0{,}059}{2}\log P_S$$

$$P_S = 10^{2\left(\frac{-0{,}034-0{,}79}{0{,}059}\right)} = 10^{-27{,}93} = 1{,}17\cdot 10^{-28}$$

El producto de solubilidad del $1{,}17.\ 10^{-28}$

Una disolución (I) que contiene IO_3^- y I^- es 0,05 M en el primero. Una segunda disolución(II) contiene AsO_4^{3-} y AsO_3^{3-}, y es 0,2 M en AsO_4^{3-}. ¿Cuál de las dos disoluciones tiene mayor capacidad oxidante y cuál mayor poder oxidante a pH=4, sabiendo que a pH=0 la primera presenta un potencial de 1,07 V y la segunda de 0,60 V? Calcule las concentraciones de I^- y de AsO_3^{3-} presentes en cada disolución.

DATOS:

$E^0_{IO_3^-/I^-} = 1{,}087$ V; $E^0_{As(V)/As(III)} = 0{,}559$ V

$$(I):\quad IO_3^- + 6\,H^+ + 6\,e^- \leftrightarrows I^- + 3H_2O; \qquad E = E^0 + \frac{0{,}059}{6}\log\frac{[IO_3^-][H^+]^6}{[I^-]}$$

$$(II):\quad AsO_4^{3-} + 2\,H^+ + 2\,e^- \leftrightarrows AsO_3^{3-} + H_2O; \quad E = E^0 + \frac{0{,}059}{2}\log\frac{[AsO_4^{3-}][H^+]^2}{[AsO_3^{3-}]}$$

Sabemos que la **capacidad oxidante** (c.o.) es una propiedad **extensiva** y depende del número de equivalentes de oxidante por unidad de volumen. Así pues, la disolución que tenga una normalidad de forma oxidante mayor, será la de mayor c.o.

$$\left.\begin{array}{l} (I):\ \dfrac{0{,}05\ \text{mol}\ IO_3^-}{\text{L dis}}\cdot\dfrac{6\ \text{eq}\ IO_3^-}{1\text{mol}\ IO_3^-} = 0{,}30\ \text{N en}\ IO_3^- \\ (II):\ \dfrac{0{,}2\ \text{mol}\ AsO_4^{3-}}{\text{L dis}}\cdot\dfrac{2\text{eq}\ AsO_4^{3-}}{1\text{mol}\ AsO_4^{3-}} = 0{,}40\ \text{N en}\ AsO_4^{3-} \end{array}\right\}$$

CAPACIDAD OXIDANTE: (II) > (I)

El poder oxidante (p.o.) es una propiedad intensiva. Posee mayor poder oxidante aquella disolución que tenga un potencial mayor en las condiciones experimentales dadas.

$$E = E^0 + \frac{0{,}059}{6}\log\frac{[IO_3^-][H^+]^6}{[I^-]} = E^0 + \frac{0{,}059}{6}\log\frac{[IO_3^-]}{[I^-]} + 0{,}059\ \log[H^+] =$$

$$= E^0 + \frac{0{,}059}{6}\log\frac{[IO_3^-]}{[I^-]} - 0{,}059\ pH$$

pH = 0:

$$1{,}07 = 1{,}087 + \frac{0{,}059}{6}\log\frac{[IO_3^-]}{[I^-]} \qquad (1)$$

pH = 4:

E = 1,07 - (0,059 · 4) = 1,07 - 0,236 = 0,834 V

La [I⁻] la despejamos de (1):

$$\frac{6\cdot(1{,}07 - 1{,}087)}{0{,}059} = \log\frac{[IO_3^-]}{[I^-]} = -1{,}729$$

$$\frac{[IO_3^-]}{[I^-]} = 10^{-1{,}729};\quad [I^-] = \frac{[IO_3^-]}{0{,}0187} = \frac{0{,}05}{0{,}0187} = 2{,}67M$$

$$(II):\quad E = E^0 + \frac{0{,}059}{2}\log\frac{[AsO_4^{3-}][H^+]^2}{[AsO_3^{3-}]} = E^0 + \frac{0{,}059}{2}\log\frac{[AsO_4^{3-}]}{[AsO_3^{3-}]} - 0{,}059\ pH$$

A pH = 0:

$$0{,}60 = 0{,}559 + \frac{0{,}059}{2}\log\frac{[AsO_4^{3-}]}{[AsO_3^{3-}]} \qquad (2)$$

A pH = 4:

E = 0,60 - (0,059 · 4) = 0,364 V ⇨ **PODER OXIDANTE: (I) > (II)**

Despejando en (2):

$$\log\frac{[AsO_4^{3-}]}{[AsO_3^{3-}]} = \frac{2\cdot(0{,}60 - 0{,}559)}{0{,}059} = 1{,}39$$

$$\frac{[AsO_4^{3-}]}{[AsO_3^{3-}]} = 10^{1{,}39};\quad [AsO_3^{3-}] = \frac{[AsO_4^{3-}]}{10^{1{,}39}} = \frac{0{,}2}{24{,}54} = 8{,}15\cdot 10^{-3}\ M$$

La concentraciones son de $[AsO^{3-}_3] = 8{,}15\ .10^{-3}$ M y $[I^-] = 2{,}67$ M y el de mayor poder oxidante es la (I)

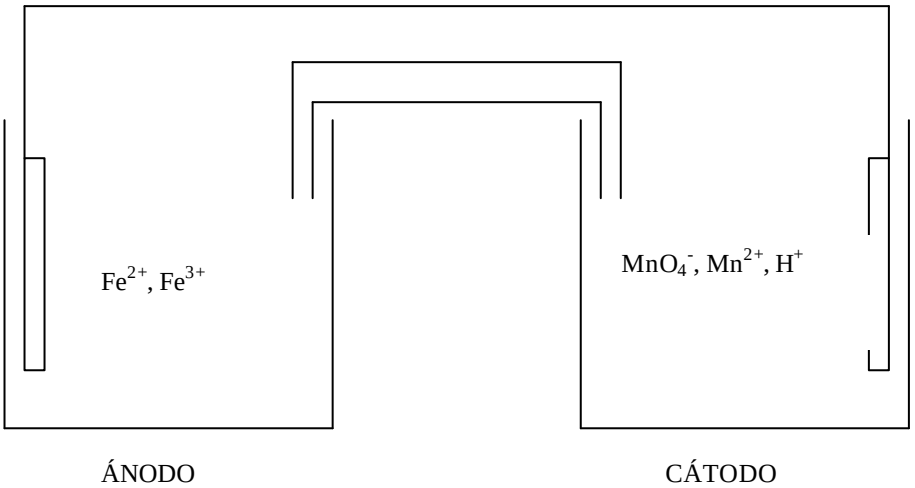
La siguiente celda galvánica contiene volúmenes iguales en ambas semiceldas:

Pt / Fe^{2+}(0,250M), Fe^{3+}(0,0030M) // MnO_4^-(0,040M), Mn^{2+}(0,010M), H^+(1,00M) / Pt

Calcule: a) el potencial de la celda; b) los potenciales de las semiceldas y las concentraciones de los diferentes iones una vez alcanzado el equilibrio.

DATOS: $E^0_{Fe(III)/Fe\ (II)} = 0{,}771$ V; $E^0_{Mn(VII)/Mn\ (II)} = 1{,}510$ V

Pt / Fe^{2+}(0,250M), Fe^{3+}(0,0030M) // MnO_4^-(0,040M), Mn^{2+}(0,010M), H^+(1,00M) / Pt



a)Ánodo: oxidación de Fe^{2+} a Fe^{3+}

$Fe^{3+} + 1\,e^- \leftrightarrows Fe^{2+}$

$$E_a = E_a^0 + 0{,}059\ \log\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} = 0{,}771 + 0{,}059\ \log\frac{0{,}0030}{0{,}250} = 0{,}658\ \text{V}$$

Cátodo: reducción de MnO_4^- a Mn^{2+}

$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \leftrightarrows Mn^{2+} + 4H_2O$

$$E_c = E_c^0 + \frac{0{,}059}{5}\log\frac{[MnO_4^-][H^+]^8}{[Mn^{2+}]} = 1{,}51 + \frac{0{,}059}{5}\log\frac{(0{,}040)(1)^8}{(0{,}010)} = 1{,}517\ \text{V}$$

$E_{celda} = E_{cátodo} - E_{ánodo} = 1{,}517 - 0{,}658 = 0{,}859$ V

El potencial de la celda es de 0,859 V

b) $MnO_4^- + 5Fe^{2+} + 8H^+ \leftrightarrows Mn^{2+} + 5Fe^{3+} + 4H_2O$

En el equilibrio: $E_c = E_a$

$$[Fe^{2+}]_{eq} = [Fe^{2+}]_0 - x; \qquad [MnO_4^-]_{eq} = [MnO_4^-]_0 - \frac{x}{5}$$

$$[Fe^{3+}]_{eq} = [Fe^{3+}]_0 + x; \qquad [Mn^{2+}]_{eq} = [Mn^{2+}]_0 + \frac{x}{5}$$

$$[H^+]_{eq} = [H^+]_0 - \frac{8x}{5}$$

$$E_a^0 + \frac{0,059}{5}\log\frac{[Fe^{3+}]^5}{[Fe^{2+}]^5} = E_c^0 + \frac{0,059}{5}\log\frac{[MnO_4^-][H^+]^8}{[Mn^{2+}]}$$

$$E_c^0 - E_a^0 = \frac{0,059}{5}\log\frac{[Fe^{3+}]^5[Mn^{2+}]}{[Fe^{2+}]^5[MnO_4^-][H^+]^8} = \frac{0,059}{5}\log K \Rightarrow K = 4,3\cdot 10^{62}$$

Se trata de una reacción con una **elevada constante de equilibrio**, por lo que estará muy desplazada hacia los productos.

El permanganato inicial (0,040 M) está por defecto con respecto al hierro (0,250 M), por lo que solo podrá ser oxidada una cierta parte de Fe^{2+}: x = 0,040 M · 5 = 0,200 M.

$[MnO_4^-]_{eq}$ = 0 M (o una concentración muy pequeña procedente del equilibrio)

$[Fe^{2+}]_{eq}$ = 0,250 - 0,200 = 0,050 M

$[Fe^{3+}]_{eq}$ = 0,003 + 0,200 = 0,203 M

$$[Mn^{2+}]_{eq} = 0,01 + \frac{0,200}{5} = 0,050M$$

$$[H^+]_{eq} = 1 - 8\cdot\frac{0,200}{5} = 0,68\ M$$

Las cocentraciones en el equilibrio son de: $[MnO_4^-]_{eq}$ = 0 M; $[Fe^{2+}]_{eq}$ =0,050 M; $[Fe^{3+}]_{eq}$= 0,203 M; $[Mn^{2+}]_{eq}$=0,050 M; $[H^+]_{eq}$=0,68 M

Los potenciales de ambas semiceldas habrán de ser idénticos. Calculamos el del ánodo, ya que disponemos de los valores de las concentraciones de todas las especies involucradas:

$$E_{ánodo} = E_a^0 + 0,059\log\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} = 0,771 + 0,059\log\frac{0,203}{0,050} = 0,807\ V = E_{cátodo}$$

El potencial de la semicelda es 0,807 V

NOTA:
Una vez sabido el potencial de semicelda, podemos hallar el valor real de la concentración de permanganato en disolución:

$$E_{cátodo} = 0,807V = 1,51 + \frac{0,059}{5}\log\frac{[MnO_4^-][0,68]^8}{[0,05]} \Rightarrow [MnO_4^-] = 2,9\cdot 10^{-60}\ M$$, y comprobamos que, en efecto, es prácticamente nula al ser el reactivo por defecto.

Discuta la estabilidad en medio acuoso de los siguientes iones: Co^{2+}, Cu^{2+}, Cu^{+}, Fe^{2+} y Sn^{2+}.

DATOS:

$E^0_{Co^{3+}/Co^{2+}} = 1{,}81$ V; $E^0_{Co^{2+}/Co^0} = -0{,}28$ V

$E^0_{Cu^{2+}/Cu^{+}} = 0{,}15$ V; $E^0_{Cu^{2+}/Cu^0} = 0{,}34$ V

$E^0_{Cu^{+}/Cu^0} = 0{,}52$ V; $E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0{,}77$ V

$E^0_{Sn^{4+}/Sn^{2+}} = 0{,}15$ V; $E^0_{Sn^{2+}/Sn^0} = -0{,}14$ V

$E^0_{O_2/H_2O} = 1{,}23$ V; $E^0_{H_2O/H_2} = -0{,}83$ V

Las posibles reacciones del H_2O son:

$$2\ H_2O + 2\ e^- \leftrightarrows H_2 + 2\ OH^-;\quad E^0 = -0{,}83V$$

Reducción del agua (inversa: oxidación de hidrógeno a protones)

$$O_2 + 4\ H^+ + 4\ e^- \leftrightarrows 2\ H_2O;\quad E^0 = 1{,}23V$$

Se trata de estudiar para cada caso si el ΔE^0 de la reacción del catión con cualquiera de las 2 reacciones arriba indicadas es positivo o negativo y, por consiguiente, si ΔG^0 es negativo (espontáneo) o positivo (no espontáneo).

$$2\ H_2O + 2\ e^- \leftrightarrows H_2 + 2\ OH^-;\quad E^0 = -0{,}83V$$

$$O_2 + 4H^+ + 4\ e^- \leftrightarrows 2H_2O;\quad E^0 = 1{,}23V$$

Para cada especie iónica estudiaremos los posibles procesos de oxidación o reducción por acción del agua o del oxígeno disuelto.

Co^{2+}

Oxidación por el H_2O:
$E_a = 1{,}81$ V; $E_c = -0{,}83$ V
$\Delta E_{celda} = E_c - E_a = -0{,}83 - 1{,}81 = -2{,}64$ V $< 0 \Rightarrow$ Proceso no espontáneo

Oxidación por el O_2:
$E_a = 1{,}81$ V; $E_c = 1{,}23$ V
$\Delta E_{celda} = E_c - E_a = 1{,}23 - 1{,}81 = -0{,}58$ V $< 0 \Rightarrow$ Proceso no espontáneo

Reducción por el H_2O:
$E_a = 1{,}23$ V; $E_c = -0{,}28$ V
$\Delta E_{celda} = E_c - E_a = -0{,}28 - 1{,}23 = -1{,}51$ V $< 0 \Rightarrow$ Proceso no espontáneo

El Co^{2+} es estable en disolución acuosa

Co^{3+}

Reducción por el H_2O:
$E_a = 1{,}23$ V; $E_c = 1{,}81$ V
$\Delta E_{celda} = E_c - E_a = 1{,}81 - 1{,}23 = 0{,}58$ V $> 0 \Rightarrow$ Proceso espontáneo

El Co^{3+} es inestable en disolución acuosa, pues es capaz de oxidar al O^{2-} del H_2O a O_2, reduciéndose él a Co^{2+}.

Cu^{2+}

Reducción por el H_2O, a Cu^+:
E_a = 1,23 V; E_c = 0,15 V
$\Delta E_{celda} = E_c - E_a$ = 0,15 - 1,23 = -1,08 V < 0 $\Rightarrow$ Proceso no espontáneo

Reducción por el H_2O, a Cu^0:
E_a = 1,23 V; E_c = 0,34 V
$\Delta E_{celda} = E_c - E_a$ = 0,34 - 1,23 = -0,89 V < 0 $\Rightarrow$ Proceso no espontáneo

El Cu^{2+} es estable en disolución acuosa

Cu^+

Oxidación por el H_2O:
E_a = 0,15 V; E_c = -0,83 V
$\Delta E_{celda} = E_c - E_a$ = -0,83 – 0,15 = -0,98 V < 0 $\Rightarrow$ Proceso no espontáneo

Oxidación por el O_2:
E_a = 0,15 V; E_c = 1,23 V
$\Delta E_{celda} = E_c - E_a$ = 1,23 – 0,15 = 1,08 V > 0 $\Rightarrow$ Proceso espontáneo

El Cu^+ es inestable en disolución acuosa, al ser oxidado por el oxígeno disuelto.

Pero, además, el cobre (I) puede sufrir el fenómeno de dismutación a Cu(II) y Cu(0):

$\Delta E_{celda} = E_c - E_a$ = 0,52 – 0,15 = 0,37 V > 0 $\Rightarrow$ Proceso espontáneo

Fe^{2+}

Oxidación por el H_2O:
E_a = 0,77 V; E_c = -0,83 V
$\Delta E_{celda} = E_c - E_a$ = -0,83 – 0,77= -1,60 V < 0 $\Rightarrow$ Proceso no espontáneo

Oxidación por el O_2:
E_a = 0,77 V; E_c = 1,23 V
$\Delta E_{celda} = E_c - E_a$ = 1,23 – 0,77 = 0,46 V > 0 $\Rightarrow$ Proceso espontáneo

El Fe^{2+} es inestable en disolución acuosa, pues se oxida con el oxígeno disuelto.

Sn^{2+}

Oxidación por el H_2O:
E_a = 0,15 V; E_c = -0,83 V
$\Delta E_{celda} = E_c - E_a$ = -0,83 – 0,15= -0,98 V < 0 $\Rightarrow$ Proceso no espontáneo

Oxidación por el O_2:
E_a = 0,15 V; E_c = 1,23 V

$\Delta E_{celda} = E_c - E_a = 1{,}23 - 0{,}15 = 1{,}08\ V > 0 \Rightarrow$ Proceso espontáneo

El Sn^{2+} es inestable en disolución acuosa, pues se oxida con el oxígeno disuelto.

Reducción por el H_2O:
$E_a = 1{,}23\ V$; $E_c = -0{,}14\ V$
$\Delta E_{celda} = E_c - E_a = -0{,}14 - 1{,}23 = -1{,}37\ V < 0 \Rightarrow$ Proceso no espontáneo

Las siguientes reacciones tienen lugar espontáneamente tal y como están escritas.

a) $Zn_{(s)} + 2\ Cr^{3+} \leftrightarrows Zn^{2+} + 2\ Cr^{2+}$

b) $Sn^{4+} + 2\ Cr^{2+} \leftrightarrows Sn^{2+} + 2\ Cr^{3+}$

c) $I_2 + Sn^{2+} \leftrightarrows 2\ I^- + Sn^{4+}$

d) $2\ HNO_2 + 2\ I^- + 2\ H^+ \leftrightarrows I_2 + 2\ NO_{(g)} + 2\ H_2O$

i) **Escriba cada reacción global en términos de las dos semirreacciones a reducción ajustadas.**

ii) **Ordene las semirreacciones en orden decreciente de aceptor de electrones.**

iii) **Prediga si es de esperar que reaccionen:**

iii.a) Zn^{2+} **y** Sn^{2+} **; iii.b)** Sn^{4+} **y** $Zn_{(s)}$ **; iii.c)** I_2 **y** Cr^{2+} **; iii.d)** I^- **y** Sn^{4+}

i)

a) $Zn^{2+} + 2e \leftrightarrows Zn^0$
$Cr^{3+} + 1e \leftrightarrows Cr^{2+}$

b) $Sn^{4+} + 2e \leftrightarrows Sn^{2+}$
$Cr^{3+} + 1e \leftrightarrows Cr^{2+}$

c) $I_2 + 2e \leftrightarrows 2I^-$
$Sn^{4+} + 2e \leftrightarrows Sn^{2+}$

d) $I_2 + 2e \leftrightarrows 2I^-$
$HNO_2 + H^+ + 1e \leftrightarrows NO + H_2O$

ii)

De acuerdo con las semirreacciones del apartado anterior, la secuencia de los semisistemas ordenados de más oxidantes a menos queda como a continuación se expresa. Por otro lado, este orden queda corroborado por los valores de los potenciales estándar encontraddos en la bibliografía y que aparecen escritos a la derecha de cada semirreacción.

$HNO_2 + H^+ + 1e \leftrightarrows NO + H_2O;\ E^0 = 1{,}0\ V$

$I_2 + 2e \leftrightarrows 2I^-;\ E^0 = 0{,}615\ V$

$Sn^{4+} + 2e \leftrightarrows Sn^{2+};\ E^0 = 0{,}154\ V$

$Cr^{3+} + 1e \leftrightarrows Cr^{2+};\ E^0 = -0{,}408\ V$

$Zn^{2+} + 2e \leftrightarrows Zn^0;\ E^0 = -0{,}763\ V$

iii.a) NO;
iii.b) SÍ;
iii.c) SÍ;
iii.d) NO

A) Calcule el potencial en el punto de equivalencia de cada una de las siguientes valoraciones, en donde el agente oxidante es el valorante. Cuando sea necesario, tome como concentración inicial del analito y del valorante 0,02 M y un pH constante de 1 a lo largo de toda la valoración.

a) $Fe(CN)_6^{3-} + Cr^{2+} \leftrightarrows Fe(CN)_6^{4-} + Cr^{3+}$

b) $Tl^{3+} + 2\,Fe^{2+} \leftrightarrows Tl^{+} + 2\,Fe^{3+}$

c) $PtCl_6^{2-} + H_2SO_3 + H_2O \leftrightarrows SO_4^{2-} + PtCl_4^{2-} + 4\,H^{+} + 2\,Cl^{-}$

d) $I_3^{-} + 2\,Ti^{3+} + 2\,H_2O \leftrightarrows 3\,I^{-} + 2\,TiO^{2+} + 4\,H^{+}$

B) Elija un indicador de los que figura en la tabla, para cada una de las valoraciones.

Indicador	Color		Potencial de transición, V
	Oxidada	Reducida	
Complejo Fe(II) 5-nitro-1,10-fenantrolina	Azul pálido	Rojo violeta	+1,25
Ácido 2,3'-difenilamino dicarboxílico	Azul violeta	Incoloro	+1,12
Complejo Fe(II) 1,10-fenantrolina	Azul pálido	Rojo	+1,11
Erioglaucina A	Azul-rojo	Amarillo-verde	+0,98
Acido difenilamino sulfónico	Rojo-violeta	Incoloro	+0,85
Difenilamina	Violeta	Incoloro	+0,76
p-Etoxicrisoidina	Amarillo	Rojo	+0,76
Azul de metileno	Azul	Incoloro	+0,53
Indigo tetrasulfonato	Azul	Incoloro	+0,36
Fenosafranina	Rojo	Incoloro	+0,28

B) Calcule las constantes de equilibrio de todas las reacciones.

DATOS:

$E^0_{Fe(CN)_6^{2-}/Fe(CN)_4^{2-}} = 0{,}36\ V;\quad E^0_{Cr^{3+}/Cr^{2+}} = -0{,}408$

$E^0_{Tl^{3+}/Tl^{+}} = 1{,}25\ V;\quad E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0{,}771\ V$

$E^0_{PtCl_6^{2-}/PtCl_4^{2-}} = 0{,}68\ V;\quad E^0_{SO_4^{2-}/H_2SO_3} = 0{,}172\ V$

$E^0_{I_3^{-}/3I^{-}} = 0{,}536\ V;\quad E^0_{TiO^{2+}/Ti^{3+}} = 0{,}099\ V$

A)

a) $\begin{array}{l} Fe(CN)_6^{3-} + 1e \leftrightarrows Fe(CN)_6^{4-} \\ Cr^{3+} + 1e \leftrightarrows Cr^{2+} \end{array}$; $E_{eq} = \dfrac{E^0_{Fe(CN)_6^{3-}} + E^0_{Cr^{3+}/Cr^{2+}}}{2} = \dfrac{0{,}36 + (-0{,}408)}{2} = -0{,}024\ V$

b) $\begin{array}{l} Tl^{3+} + 1e \leftrightarrows Tl^{+} \\ Fe^{3+} + 1e \leftrightarrows Fe^{2+} \end{array}$; $E_{eq} = \dfrac{2\cdot E^0_{Tl^{3+}/Tl^{+}} + E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}}{3} = \dfrac{2\cdot(1{,}25) + 0{,}771}{3} = 1{,}090\ V$

c) $\begin{array}{l} PtCl_6^{2-} + 2e \leftrightarrows PtCl_4^{2-} + 2\,Cl^{-} \\ SO_4^{2-} + 4H^{+} + 2e \leftrightarrows H_2SO_3 + H_2O \end{array}$

Escribimos las expresiones del potencial en la equivalencia para los dos semisistemas:

$$E_{eq} = 0{,}68 + \frac{0{,}059}{2}\log\frac{[PtCl_6^{2-}]}{[PtCl_4^{2-}][Cl^{-}]^2}$$

$$E_{eq} = 0{,}172 + \frac{0{,}059}{2}\log\frac{[SO_4^{2-}][H^{+}]^4}{[H_2SO_3]}$$

Multiplicando por 2 ambas expresiones y sumando:

$$4E_{eq} = 2(0{,}68) + 2(0{,}172) + 0{,}059 \log \frac{[PtCl_6^{2-}][SO_4^{2-}][H^+]^4}{[PtCl_4^{2-}][Cl^-]^2[H_2SO_3]}$$

En la equivalencia, se cumple que $[PtCl_4^{2-}] = [SO_4^{2-}]$; $[PtCl_6^{2-}] = [H_2SO_3]$; además , podemos calcular fácilmente que en la equivalencia $[Cl^-] = 0{,}02$ M, por lo que finalmente el potencial en la equivalencia será:

$$E_{eq} = \frac{2(0{,}68) + 2(0{,}172) + 0{,}059 \log \frac{(0{,}1)^4}{(0{,}02)^2}}{4} = 0{,}417 \text{ V}$$

d)
$$I_3^- + 2e \leftrightarrows 3I^-$$
$$TiO^{2+} + 2H^+ + 1e \leftrightarrows Ti^{3+} + H_2O$$

Al igual que en el caso anterior, procedemos a escribir los potenciales en la equivalencia de ambos semisistemas.

$$E_{eq} = E^0_{I_3^-/3I^-} + \frac{0{,}059}{2} \log \frac{[I_3^-]}{[I^-]^3}$$

$$E_{eq} = E^0_{TiO^{2+}/Ti^{3+}} + \frac{0{,}059}{1} \log \frac{[TiO^{2+}][H^+]^2}{[Ti^{3+}]}$$

$$3E_{eq} = 2E^0_{I_3^-/3I^-} + E^0_{TiO^{2+}/Ti^{3+}} + 0{,}059 \log \frac{[I_3^-][TiO^{2+}][H^+]^2}{[I^-]^3[Ti^{3+}]}$$

En la equivalencia se cumple:

$[Ti^{3+}] = 2 \cdot [I_3^-]$; $[TiO^{2+}] = \frac{2}{3}[I^-]$, y sustituyendo en la expresión anterior:

$$3E_{eq} = 2E^0_{I_3^-/3I^-} + E^0_{TiO^{2+}/Ti^{3+}} + 0{,}059 \log \frac{[H^+]^2}{3[I^-]^2} =$$

$$= 2(0{,}536) + 0{,}099 + 0{,}059 \log \frac{(0{,}1)^2}{3\left(\frac{1L \cdot 0{,}02 \frac{mol I_3^-}{L} \frac{3 mol I^-}{mol I_3^-}}{(1+2)L}\right)^2}$$

$$E_{eq} = 0{,}408 \text{ V}$$

C)

a) $K = 10^{\frac{n}{0{,}059}(E_c^0 - E_a^0)} = 10^{\frac{1}{0{,}059}(0{,}36-(-0{,}408))} = 1{,}04 \cdot 10^{13}$

b) $K = 10^{\frac{n}{0{,}059}(E_c^0 - E_a^0)} = 10^{\frac{2}{0{,}059}(1{,}25-0{,}771)} = 1{,}73 \cdot 10^{16}$

c) $K = 10^{\frac{n}{0,059}(E_c^0 - E_a^0)} = 10^{\frac{2}{0,059}(0,68-0,172)} = 1,66 \cdot 10^{17}$

d) $K = 10^{\frac{n}{0,059}(E_c^0 - E_a^0)} = 10^{\frac{2}{0,059}(0,536-0,099))} = 6,51 \cdot 10^{14}$

Calcular el potencial que adquiere una lámina de plata metálica introducida en una disolución de Ag_2SO_4 0,01 M.

DATOS: $E^0_{Ag^+/Ag^0} = 0{,}800\ V$

$$Ag_2SO_4 \rightarrow 2\ Ag^+ + SO_4^{2-}$$

0,01 M 0,02 M

$$E = E^0_{Ag^+/Ag^0} + \frac{0{,}059}{1}\log\frac{[Ag^+]}{[Ag^0]} = 0{,}800 + 0{,}059\log(0{,}02) = 0{,}700\ V$$

El potencial que adquiere la lámina tiene un valor de 0,700 V

Calcular el potencial estándar del par $Cr_2O_7^{2-}/2Cr^{2+}$ a pH = 0, si los potenciales estándar de los semisistemas $Cr_2O_7^{2-}/2Cr^{3+}$ y Cr^{3+}/Cr^{2+} son 1,33 y -0,41 V, respectivamente.

Reacción principal (P): $Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 8e^- \leftrightarrows 2Cr^{2+} + 7H_2O$

Reacción secundaria 1 (s_1): $Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \leftrightarrows 2Cr^{3+} + 7H_2O$ $E^0 = 1{,}33$ V

Reacción secundaria 2 (s_2): $Cr^{3+} + 1e^- \leftrightarrows Cr^{2+}$ $E^0 = -0{,}41$ V

La reacción P puede escribirse como la combinación: $s_1 + 2(s_2)$

Podemos escribir las expresiones de Nernst para ambas semirreacciones y combinarlas adecuadamente:

$$E = E^0_{Cr_2O_7^{2-}/2Cr^{3+}} + \frac{0{,}059}{6}\log\frac{[Cr_2O_7^{2-}][H^+]^{14}}{[Cr^{3+}]^2} \qquad E = E^0_{Cr^{3+}/Cr^{2+}} + \frac{0{,}059}{1}\log\frac{[Cr^{3+}]}{[Cr^{2+}]}$$

Multiplicando la primera por 6 y la segunda por 2:

$$6E = 6E^0_{Cr_2O_7^{2-}/2Cr^{3+}} + 0{,}059\log\frac{[Cr_2O_7^{2-}][H^+]^{14}}{[Cr^{3+}]^2} \qquad 2E = 2E^0_{Cr^{3+}/Cr^{2+}} + 0{,}059\log\frac{[Cr^{3+}]^2}{[Cr^{2+}]^2}$$

Sumando estas expresiones y reordenando términos se llega a:

$$8E = 6E^0_{Cr_2O_7^{2-}/2Cr^{3+}} + 2E^0_{Cr^{3+}/Cr^{2+}} + 0{,}059\log\frac{[Cr_2O_7^{2-}][H^+]^{14}}{[Cr^{3+}]^2} + 0{,}059\log\frac{[Cr^{3+}]^2}{[Cr^{2+}]^2}$$

$$E = \frac{6E^0_{Cr_2O_7^{2-}/2Cr^{3+}} + 2E^0_{Cr^{3+}/Cr^{2+}}}{8} + \frac{0{,}059}{8}\log\frac{[Cr_2O_7^{2-}][H^+]^{14}}{[Cr^{2+}]^2}$$

Comparando con la expresión de Nernst para la reacción principal, P:

$$E = E^0_{Cr_2O_7^{2-}/2Cr^{2+}} + \frac{0{,}059}{8}\log\frac{[Cr_2O_7^{2-}][H^+]^{14}}{[Cr^{2+}]^2}$$

Se deduce que: $$E^0_{Cr_2O_7^{2-}/2Cr^{2+}} = \frac{6E^0_{Cr_2O_7^{2-}/2Cr^{3+}} + 2E^0_{Cr^{3+}/Cr^{2+}}}{8} = \frac{6(1{,}33) + 2(-0{,}41)}{8} = 0{,}895\text{ V}$$

El potencial estándar de dicho par tiene un valor de 0,895 V

Calcular la constante de equilibrio a pH = 0 de la reacción:

$$2\ MnO_4^- + 5\ Sn^{2+} + 16\ H^+ \leftrightarrows 2\ Mn^{2+} + 5\ Sn^{4+} + 8\ H_2O$$

DATOS: $E^0_{Sn^{4+}/Sn^{2+}} = 0{,}154\ V$; $E^0_{MnO_4^-/Mn^{2+}} = 1{,}510\ V$

Las dos semirreacciones implicadas son:

Cátodo: $MnO_4^- + 8\ H^+ + 5\ e^- \leftrightarrows Mn^{2+} + 4\ H_2O$ $E^0 = 1{,}510\ V$

Ánodo: $Sn^{4+} + 2\ e^- \leftrightarrows Sn^{2+}$ $E^0 = 0{,}154\ V$

Las respectivas expresiones de Nernst son:

$$E = E^0_{MnO_4^-/Mn^{2+}} + \frac{0{,}059}{5}\log\frac{[MnO_4^-][H^+]^8}{[Mn^{2+}]} = E^0_{MnO_4^-/Mn^{2+}} + \frac{0{,}059}{10}\log\frac{[MnO_4^-]^2[H^+]^{16}}{[Mn^{2+}]^2}$$

$$E = E^0_{Sn^{4+}/Sn^{2+}} + \frac{0{,}059}{2}\log\frac{[Sn^{4+}]}{[Sn^{2+}]} = E^0_{Sn^{4+}/Sn^{2+}} + \frac{0{,}059}{10}\log\frac{[Sn^{4+}]^5}{[Sn^{2+}]^5}$$

Como en situaciones de equilibrio el potencial del cátodo ha de ser igual al del ánodo:

$$E^0_{MnO_4^-/Mn^{2+}} + \frac{0{,}059}{10}\log\frac{[MnO_4^-]^2[H^+]^{16}}{[Mn^{2+}]^2} = E^0_{Sn^{4+}/Sn^{2+}} + \frac{0{,}059}{10}\log\frac{[Sn^{4+}]^5}{[Sn^{2+}]^5}$$

Reordenando términos:

$$E^0_{MnO_4^-/Mn^{2+}} - E^0_{Sn^{4+}/Sn^{2+}} = \frac{0{,}059}{10}\log\frac{[Mn^{2+}]^2[Sn^{4+}]^5}{[MnO_4^-]^2[H^+]^{16}[Sn^{2+}]^5} = \frac{0{,}059}{10}\log K$$

$$K = 10^{\frac{10}{0{,}059}(E^0_{MnO_4^-/Mn^{2+}} - E^0_{Sn^{4+}/Sn^{2+}})} = 10^{229{,}83}$$

La constante de equilibrio tiene un valor de $10^{229.83}$

Se añade un exceso de aluminio metal a una disolución de Cu^{2+} 0,3 M; a) ¿cuál será la concentración de Cu^{2+} cuando se alcance el equilibrio?; b) ¿cuál será la constante del equilibrio de la reacción $2\,Al^{0} + 3\,Cu^{2+} \leftrightarrows 2\,Al^{3+} + 3\,Cu^{0}$?

DATOS: $E^{0}_{Al^{3+}/Al^{0}} = -1{,}660\ V\ ;\ E^{0}_{Cu^{2+}/Cu^{0}} = 0{,}337\ V$

Los semisistemas implicados son:

$Cu^{2+} + 2\,e^{-} \leftrightarrows Cu^{0}$ $\qquad E^{0} = 0{,}337\ V$

$Al^{3+} + 3\,e^{-} \leftrightarrows Al^{o}$ $\qquad E^{0} = -1{,}660\ V$

A partir de estos potenciales estándar se deduce inmediatamente que el primero de los semisistemas será el oxidante y el segundo el reductor, por lo que al añadir un exceso de Al^{0}, éste reducirá a todo el Cu^{2+} a estado elemental. Quiere esto decir que la única fuente de Cu^{2+} será la procedente del equilibrio, por lo que nos interesa calcular inicialmente el valor de la K y, a partir de ese valor, calcular la concentración de Cu^{2+} en disolución, que ya podemos prever que será muy pequeña.

$$K = 10^{\frac{6}{0{,}059}[0{,}337-(-1{,}660)]} = 10^{203{,}08}$$

$2\,Al^{0} + 3\,Cu^{2+} \leftrightarrows 2\,Al^{3+} + 3\,Cu^{0}$ $\qquad K = 10^{203{,}08} = \dfrac{[Al^{3+}]^{2}[Cu^{0}]^{3}}{[Al^{0}]^{2}[Cu^{2+}]^{3}} = \dfrac{[Al^{3+}]^{2}}{[Cu^{2+}]^{3}}$

Si la concentración de Cu^{2+} inicial era 0,3 M, se habrá generado la concentración estequiométrica de Al^{3+}: (0,3) ·2/3 = 0,2 M. Despejando Cu^{2+}:

$$[Cu^{2+}] = \sqrt[3]{\frac{(0{,}2)^{2}}{10^{203{,}08}}} = 10^{-68{,}16}$$

La constante vale $10^{203.08}$ y la concentración del Cu^{2+} es de $10^{-68.16}$

¿En qué tipo de celda electroquímica la reacción redox transcurre espontáneamente?

[ ] Celda electrolítica

[X] Celda galvánica

[ ] Reacción química en disolución

Indicar sin son verdaderas (V) o falsas (F) las siguientes afirmaciones:

[F] En una celda electrolítica el sentido de la reacción redox es igual al que se obtiene cuando se "desarrolla en disolución"

[V] El cátodo pasa a ser ánodo cuando se pasa de una celda galvánica a electrolítica

[F] En una celda electroquímica el sentido de la reacción redox siempre es diferente al que se obtiene en disolución

Indicar sin son verdaderas (V) o falsas (F) las siguientes afirmaciones:

[V] En el ánodo de una celda galvánica se origina un proceso de oxidación

[F] En el ánodo de una celda electrolítica se origina un proceso de reducción

[F] El paso de Fe^{3+} a Fe^{2+} en una celda galvánica se origina en el ánodo

[V] El paso de MnO_4^- a Mn^{2+} en una celda electrolítica se origina en el cátodo

¿De qué depende la constante de equilibrio de una reacción redox?

- **[ ] Concentración de las especies implicadas**
- **[X] Potenciales estándar o condicionales de los pares involucrados en la reacción**
- **[ ] Capacidad reguladora redox de la disolución resultante**
- **[X] Número de electrones intercambiados por ambos pares redox**

Si se consideran tres especies de un mismo ion con diferentes estados de oxidación: M^{+}, M^{2+} y M^{3+} cuál es la especie: 1) más oxidante; 2) más reductora; 3) el anfolito. Escribir la reacción de dismutación.

1) M^{3+} 2) M^{+} 3) M^{2+}; $M^{2+} + M^{2+} \leftrightarrows M^{+} + M^{3+}$

Si a una disolución de un par redox se añaden las especies que se indican a continuación, indicar (marcando con una *X* en la casilla correspondiente) en cada caso cómo varía el potencial de la disolución:

	Potencial	
Especie añadida al par	***Aumenta***	***Disminuye***
Precipita con la forma oxidada del par		**X**
Forma complejos con la forma reducida del par	**X**	
Ácido fuerte (en el caso de que exista diferente proporción de oxígeno entre las formas del par)	**X**	
Precipita con la forma reducida del par	**X**	

El poder oxidante de un par redox se incrementa cuando

- **[X] Precipita la forma reducida**
- **[ ] Forma complejos la forma oxidada**
- **[ ] Al subir el pH (H^+ implicados en el par redox)**
- **[X] Al bajar el pH (H^+ implicados en el par redox)**

Indicar, marcando con una X, en qué condiciones el potencial condicional de un par redox será superior a su potencial estándar,

[ ] La forma oxidada forma complejos con un ligando

[X] En presencia de un ligando que forma complejos con la forma reducida

[ ] La forma oxidada participa en un equilibrio heterogéneo de precipitación

[X] Se añade a la disolución un reactivo que precipita con la forma reducida

Calcule la constante de la reacción de dismutación de una disolución de hipoclorito sódico. ¿A qué pH tendría lugar cuantitativamente (concentración final = milésima de la inicial) la dismutación de una disolución 0,01 M de hipoclorito?
DATOS:
$2ClO^- + 4H^+ + 2e^- \leftrightarrows Cl_2 + 2H_2O$ $E^0 = 2,04$ V
$ClO_2^- + 2H^+ + 2e^- \leftrightarrows ClO^- + H_2O$ $E^0 = 1,47$ V

Las expresiones de los 2 semisistemas son:

$$E = E^0_{2ClO^-/Cl_2} + \frac{0,059}{2}\log\frac{[ClO^-]^2[H^+]^4}{[Cl_2]}\ ; \quad E = E^0_{ClO_2^-/ClO^-} + \frac{0,059}{2}\log\frac{[ClO_2^-][H^+]^2}{[ClO^-]}$$

La reacción de dismutación es:

$$3ClO^- + 2H^+ + H_2O \leftrightarrows Cl_2 + ClO_2^- + H_2O\ ; \qquad K_d = \frac{[ClO_2^-][Cl_2]}{[ClO^-]^3[H^+]^2}$$

Igualando las expresiones de los potenciales de los semisistemas y ordenando términos, se alcanza fácilmente el valor de la K_d:

$$E^0_{2ClO^-/Cl_2} + \frac{0,059}{2}\log\frac{[ClO^-]^2[H^+]^4}{[Cl_2]} = E^0_{ClO_2^-/ClO^-} + \frac{0,059}{2}\log\frac{[ClO_2^-][H^+]^2}{[ClO^-]}$$

$$(2,04 - 1,47)\ V = \frac{0,059}{2}\log\frac{[ClO_2^-][H^+]^2[Cl_2]}{[ClO^-][ClO^-]^2[H^+]^4} = \frac{0,059}{2}\log\frac{[ClO_2^-][Cl_2]}{[ClO^-]^3[H^+]^2} = \frac{0,059}{2}\log K_d$$

$$\frac{2(2,04 - 1,47)}{0,059} = \log K_d \ \Rightarrow\ K_d = 10^{19,3}$$

Para que la dismutación sea cuantitativa, la concentración final de hipoclorito ha de ser:

$[ClO^-]_f = 10^{-3} \cdot [ClO^-]_i = 10^{-3} \cdot 10^{-2} = 10^{-5}$ M

Esto quiere decir que habrá reaccionado: $10^{-2} - 10^{-5} = 9,99 \cdot 10^{-3}$ M

Según la estequiometría: $[Cl_2]_{generado} = [ClO_2^-]_{generado} = \frac{[ClO^-]_{reaccionado}}{3} = 3,33 \cdot 10^{-3}$ M

Sustituyendo en la expresión de K_d y despejando $[H^+]$:

$$10^{19,3} = \frac{[ClO_2^-][Cl_2]}{[ClO^-]^3[H^+]^2} = \frac{(3,33 \cdot 10^{-3})(3,33 \cdot 10^{-3})}{(1 \cdot 10^{-5})^3[H^+]^2} \Rightarrow [H^+] = 2,3 \cdot 10^{-5}\ M \Rightarrow pH = 4,6$$

A pH = 4.6 se dará la dismutación del hipoclorito.

Calcule los potenciales que se medirán en el transcurso de una valoración de 50,00 mL de Fe(II) 0,050 M con $KMnO_4$ 0,0200 M a pH = 0,00, cuando se han añadido: a) 0,00 mL; b) 12,50 mL; c) 24,95; d) 25,00 mL y e) 25,05 mL f)¿qué error se cometerá si la valoración se dá por terminada a un potencial de 0,910 V?

DATOS:

$E^0_{Fe(III)/Fe(II)} = 0{,}771\ V;\ \ E^0_{Mn(VII)/Mn(II)} = 1{,}510\ V$

$5\ Fe^{2+} + MnO_4^- + 8H^+ \leftrightarrows 5\ Fe^{3+} + Mn^{2+} + 4\ H_2O$

a) 0 mL. Potencial no Nernstiano.

b) En todas las situaciones de pre-equivalencia será más conveniente utilizar la expresión del potencial del semisistema del analito para calcular el potencial del sistema.

$$E = E^0_{Fe(III)/Fe(II)} + 0{,}059 \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

Estamos justo en la mitad de la equivalencia, luego las concentraciones de hierro di- y tri-valente son idénticas:

$$E = E^0_{Fe(III)/Fe(II)} + 0{,}059\ \log 1 = 0{,}771\ V$$

c) Seguimos en la pre-equivalencia:

$$[Fe^{2+}] = \frac{50{,}00\ mL \cdot \frac{0{,}050\ mmol\ Fe^{2+}}{mL} - 24{,}95\ mL \cdot \frac{0{,}02\ mmol\ MnO_4^-}{mL} \cdot \frac{5\ mmol\ Fe^{2+}}{1\ mmol\ MnO_4^-}}{(50 + 24{,}95)\ mL} =$$

$$= \frac{5 \cdot 10^{-3}\ mmol}{74{,}95\ mL}$$

$$[Fe^{3+}] = \frac{24{,}95\ mL \cdot \frac{0{,}02\ mmol\ MnO_4^-}{mL} \cdot \frac{5\ mmol\ Fe^{3+}}{mmol\ MnO_4^-}}{(50 + 24{,}95)\ mL} = \frac{2{,}495\ mmol}{74{,}95\ mL}$$

$$E = 0{,}771 + 0{,}059 \log \frac{\frac{2{,}495}{74{,}95} M}{\frac{5 \cdot 10^{-3}}{74{,}95} M} = 0{,}930\ V$$

d) Estamos en la equivalencia, donde sabemos que se cumple que:

$$E_{eq} = \frac{E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + 5 \cdot E^0_{MnO_4^-/Mn^{2+}}}{6} + \frac{0{,}059}{6} \log [H^+]^8 = \frac{0{,}771 + (5 \cdot 1{,}510)}{6} = 1{,}387\ V$$

e) En la post-equivalencia, pasamos a emplear el semisistema del agente valorante:

$$E = E^0_{MnO_4^-/Mn^{2+}} + \frac{0{,}059}{5}\log\frac{[MnO_4^-][H^+]^8}{[Mn^{2+}]}$$

$$[MnO_4^-] = \frac{0{,}05\ mL \cdot \frac{0{,}02\ mL\ MnO_4^-}{mL}}{(50+25{,}05)\ mL} = \frac{1\cdot 10^{-3}}{75{,}05}\ M$$

$$[Mn^{2+}] = \frac{25{,}00\ mL \cdot \frac{0{,}02\ mmol\ MnO_4^-}{mL} \cdot \frac{mmol\ Mn^{2+}}{mmol\ MnO_4^-}}{(50+25{,}05)\ mL} = \frac{0{,}5}{75{,}05}\ M$$

$$E = 1{,}510 + \frac{0{,}059}{5}\cdot\log\frac{\frac{1\cdot 10^{-3}}{75{,}05}\ M}{\frac{0{,}5}{75{,}05}\ M} = 1{,}478\ V$$

f) Cuando E = 0,910 V estaremos en la pre-equivalencia. Podemos escribir:

$$E = E^0_{Fe(III)/Fe(II)} + 0{,}059\log\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} =$$

$$= 0{,}771 + 0{,}059\cdot\log\frac{\frac{x\ mL \cdot \frac{0{,}02\ mmol\ MnO_4^-}{mL} \cdot \frac{5\ mmol\ Fe^{3+}}{mmol\ MnO_4^-}}{(50+x)mL}}{\frac{50{,}00\ mL \cdot \frac{0{,}05\ mmol\ Fe^{2+}}{mL} - x\ mL \cdot \frac{0{,}02\ mmol\ MnO_4^-}{mL} \cdot \frac{5\ mmol\ Fe^{2+}}{mmol\ MnO_4^-}}{(50+x)mL}} = 0{,}910\ V$$

x = 24,97 mL $\Rightarrow$ **E_r** = [(24,97 - 25,00)/25,00] ·100= **- 0,12%**

Como estamos muy próximos a la equivalencia, sería más correcto utilizar la expresión general:

$E = E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + 0{,}059\cdot\log\frac{f}{1-f}$, que conducirá a un resultado más exacto.

$$0{,}910 = 0{,}771 + 0{,}059\cdot\log\frac{f}{1-f}$$

$\Rightarrow f = 0{,}9956 \Rightarrow (1-f)\cdot 100 = 0{,}439 \cong 0{,}44\ \%$ de error por defecto

Este mismo tratamiento aplicado al resto de los apartados anteriores daría resultados idénticos a los ya obtenidos, pues estaríamos en situaciones suficientemente alejadas de la equivalencia donde se puede despreciar la cantidad de analito o reactivo procedente del equilibrio.

Los potenciales obtenidos son:

Volumen (mL)	Potencial (V)
0.00	0.000
12.50	0.771
24.95	0.930
25.00	1.387
25.05	1.478

Una muestra de 5,00 mL de un coñac se diluyen con agua a 500,00 mL. Una alícuota de 10,00 mL de esta disolución se destila, y el etanol se recoge en 50,00 mL de una disolución ácida de dicromato potásico $1{,}67\cdot10^{-2}$ M, donde se oxida a ácido acético. El exceso de dicromato gasta 16,24 mL de una disolución 0,1006 M de Fe(II). Calcule el porcentaje de etanol en la muestra.

DATOS:

x3) $CH_3\text{-}CH_2OH + H_2O - 4\,e$ ® $CH_3COOH + 4\,H^+$

x2) $Cr_2O_7^{2-} + 14\,H^+ + 6\,e$ ® $2\,Cr^{3+} + 7\,H_2O$

$3\,CH_3\text{-}CH_2OH + 3\,H_2O + 2\,Cr_2O_7^{2-} + 28\,H^+$ ® $3\,CH_3COOH + 12\,H^+ + 4\,Cr^{3+} + 14\,H_2O$

$3\,CH_3\text{-}CH_2OH + 2\,Cr_2O_7^{2-} + 16\,H^+$ ® $3\,CH_3COOH + 4\,Cr^{3+} + 11\,H_2O$

El nº de milimoles iniciales de dicromato sobre el que se recoge el destilado es:

$$50{,}00\ \text{mL}\cdot\frac{1{,}67\cdot10^{-2}\ \text{mmol}\ Cr_2O_7^{2-}}{\text{mL}} = 0{,}83\ \text{mmol}\ Cr_2O_7^{2-}$$

El nº de milimoles no consumidos que quedan en exceso, se corresponderán con los milimoles de Fe(II) consumidos:

$$16{,}24\ \text{mL}\cdot\frac{0{,}1006\ \text{mmol Fe(II)}}{\text{mL}}\cdot\frac{1\ \text{mmol}\ Cr_2O_7^{2-}}{6\ \text{mmol Fe(II)}} = 0{,}27\ \text{mmol}\ Cr_2O_7^{2-}$$

Por lo tanto, el nº de milimoles de dicromato consumidos en la oxidación del alcohol es:

0,83 - 0,27 = 0,56 mmol consumidos

$$0{,}56\ \text{mmol}\ Cr_2O_7^{2-}\cdot\frac{3\ \text{mmol EtOH}}{2\ \text{mmol}\ Cr_2O_7^{2-}}\cdot\frac{46\cdot10^{-3}\ \text{g EtOH}}{1\ \text{mmol EtOH}}\cdot\frac{500\ \text{mL}}{10\ \text{mL}}\cdot\frac{1}{5\ \text{mL muestra}}\cdot\frac{100}{100} = 38{,}6\%$$

El porcentaje de etanol de la muestra es de 38,6 %

Para determinar el contenido en calcio en una muestra de leche, se pesan 20,00 g de la misma y se llevan a 50,0 mL con ácido tricloroacético para precipitar las proteínas. Se filtra el precipitado, y 5,00 mL del filtrado se alcalinizan y se les añade un exceso de disolución saturada de oxalato amónico. Se separa el precipitado, que se lava con amoníaco diluido y -posteriormente- se disuelve en ácido sulfúrico diluido empleándose 5,35 mL de $KMnO_4$ $4{,}0\cdot10^{-3}$ M para conseguir color violeta persistente. Calcule el tanto por ciento de calcio en la muestra.

$$Ca^{2+} + (NH_4)_2C_2O_4 \rightarrow\downarrow CaC_2O_4 + 2\ NH_4^+$$

$$CaC_2O_4 + H_2SO_4 \rightarrow Ca^{2+} + C_2O_4^{2-} + SO_4^{2-} + 2\ H^+$$

$$5\ C_2O_4^{2-} + 2\ MnO_4^- + 16\ H^+ \rightarrow 10\ CO_2 + 2\ Mn^{2+} + 8\ H_2O$$

$$2\ CO_2 + 2e^- \leftrightarrows C_2O_4^{2-}$$

$$5{,}35\ mL \cdot \frac{4{,}0\cdot10^{-3}\ mmol\,MnO_4^-}{mL} \cdot \frac{5\ mmol\,C_2O_4^{2-}}{2\ mmol\,MnO_4^-} \cdot \frac{1\,mmol\,Ca^{2+}}{1\,mmol\,C_2O_4^{2-}} \cdot$$

$$\cdot \frac{40{,}08\cdot10^{-3}\ g\,Ca^{2+}}{1\,mmol\,Ca^{2+}} \cdot \frac{50{,}00\ mL}{5{,}00\ mL} \cdot \frac{1}{20{,}00\ g\,leche} \cdot \frac{100}{100} = 0{,}11\%$$

El porcentaje de Ca^{2+} de la muestra es de 0,11 %

Se pesan 5,00 g de un acero y se tratan con HCl. El ácido sulfídrico desprendido se valora con una disolución 0,0100 M en KIO_3, que contiene 80,0 g de KI por litro. Si se han gastado 3,00 mL, ¿cuál es el porcentaje de azufre en el acero?.

El reactivo valorante se genera *in situ*, por reacción de KIO_3 estándar con exceso de KI:

$$IO_3^- + 5\,I^- + 6\,H^+ \rightarrow 3\,I_2 + 3\,H_2O$$

La reacción de valoración es:

$$I_2 + S^{2-} \rightarrow 2\,I^- + S^0$$

A partir de los datos proporcionados, podemos hacer directamente el cálculo:

$$3{,}00\ \text{mL} \cdot \frac{0{,}0100\ \text{mmol}\,KIO_3}{\text{mL}} \cdot \frac{3\ \text{mmol}\ I_2}{1\text{mmol}\ IO_3^-} \cdot \frac{1\text{mmol}\,S^{2-}}{1\text{mmol}\ I_2} \cdot \frac{32 \cdot 10^{-3}\,\text{g}\,S}{1\text{mmol}\,S^{2-}} \cdot \frac{1}{5{,}00\ \text{g acero}} \cdot \frac{100}{100} = 0{,}058\ \%$$

El porcentaje de azufre en el acero es de 0,058 %

Una muestra de un producto blanqueador de 2,500 g se diluye a 500 mL con agua. 25,00 mL de esta disolución se acidulan y se tratan con un exceso de KI, y el I_2 liberado se valora con una disolución de $Na_2S_2O_3$ de la cual se necesitan 26,10 mL para valorar 25,00 mL de $KMnO_4$ 0,0210 M. ¿Cuál será el porcentaje de "cloro disponible" en la muestra si se han gastado 13,40 mL en la valoración?.

$$ClO^- + 2\,I^- + 2\,H^+ \rightarrow Cl^- + I_2 + H_2O; \qquad I_2 + 2\,S_2O_3^{2-} \rightarrow 2\,I^- + S_4O_6^{2-}$$

Por su parte, la reacción de valoración del tiosulfato frente a permanganato es:

$$10\,S_2O_3^{2-} + 2\,MnO_4^- + 16\,H^+ \rightarrow 5\,S_4O_6^{2-} + 2\,Mn^{2+} + 8\,H_2O$$

La molaridad del tiosulfato será:

$$25\text{ mL}\cdot\frac{0{,}0210\text{ mmol }MnO_4^-}{\text{mL}}\cdot\frac{10\text{ mmol }S_2O_3^{2-}}{2\text{ mmol }MnO_4^-}\cdot\frac{1}{26{,}10\text{ mL}} = 0{,}1006\text{ M}$$

$$13{,}40\text{ mL}\cdot\frac{0{,}1006\text{ mmol }S_2O_3^{2-}}{\text{mL}}\cdot\frac{1\text{mmol }I_2}{2\text{ mmol }S_2O_3^{2-}}\cdot\frac{1\text{mmol }ClO^-}{1\text{mmol }I_2}\cdot\frac{1\text{mmol }Cl_2}{2\text{ mmol }ClO^-}\cdot$$

$$\cdot\frac{70{,}90\cdot10^{-3}\text{ g }Cl_2}{\text{mmol }Cl_2}\cdot\frac{500{,}00\text{ mL}}{25{,}00\text{ mL}}\cdot\frac{1}{2{,}500\text{ g muestra}}\cdot\frac{100}{100} = 19{,}12\,\%\text{ de "}Cl_2\text{"}$$

El porcentaje de cloro disponible en la muestra es de 19,12 %

El contenido de Cl_2 en H_2O puede cuantificarse mediante tratamiento de la muestra con un exceso de KI y posterior valoración del I_2 generado:

$$Cl_2 + 2I^- \leftrightarrows 2\,Cl^- + I_2; \qquad I_2 + 2\,S_2O_3^{2-} \leftrightarrows 2I^- + S_4O_6^{2-}$$

Una muestra de 100,00 mL de agua clorada fue tratada con exceso de KI y se dejó reaccionar en un matraz tapado. La disolución amarillo pálido resultante se valoró con $Na_2S_2O_3$ $1{,}14\cdot10^{-2}$ M gastándose un volumen de 7,14 mL. Calcule las ppm de Cl_2 en la muestra.

$$Cl_2 + 2I^- \leftrightarrows 2\,Cl^- + I_2; \qquad I_2 + 2\,S_2O_3^{2-} \leftrightarrows 2I^- + S_4O_6^{2-}$$

$7{,}14\ mL \cdot 1{,}14\cdot10^{-2}\ M = 0{,}08\ mmol\ S_2O_3^{2-}$

$$\frac{7{,}14\ mL}{100\ mL\ muestra}\cdot\frac{1{,}14\cdot10^{-2}\ mmol\ S_2O_3^{2-}}{mL}\cdot\frac{1\ mmol\ I_2}{2\ mmol\ S_2O_3^{2-}}\cdot\frac{1\ mmol\ Cl_2}{1\ mmol\ I_2}\cdot\frac{70{,}91\cdot10^{3}\ \mu g\ Cl_2}{1\ mmol\ Cl_2} \cong 29\ p.p.m.$$

Las p.p.m de cloro en la muestra son 29 p.p.m

Una muestra de 25,00 mL de lejía se enrasó a un volumen final de 500,00 mL. A una alícuota de 20,00 mL de la muestra diluida se le añadió un exceso no medido de KI, y el I_2 liberado consumió 34,50 mL de $Na_2S_2O_3$ 0,0409 M. Calcule el porcentaje en peso/volumen de NaOCl de la muestra.

$$ClO^- + 2\,I^- + 2H^+ \leftrightarrows Cl^- + I_2 + H_2O$$

$$I_2 + 2\,S_2O_3^{2-} \leftrightarrows 2I^- + S_4O_6^{2-}$$

$$ClO^- + 2\,H^+ + 2\,e^- \leftrightarrows Cl^- + H_2O$$

$$\frac{34{,}50\ mL}{25\ mL\ muestra}\cdot\frac{0{,}0409\ mmol\ S_2O_3^{2-}}{mL}\cdot\frac{1\ mmol\ I_2}{2\ mmol\ S_2O_3^{2-}}\cdot\frac{1\ mmol\ ClO^-}{1\ mmol\ I_2}\cdot$$

$$\frac{74{,}43\cdot 10^{-3}\ g\ NaOCl}{1\ mmol\ ClO^-}\cdot\frac{500\ mL}{20\ mL}\cdot 100 = 5{,}25\ \%$$

El porcentaje peso /volumen de NaOCl de la muestra es de 5,25 %

Para que sobrevivan las truchas es preciso que el agua tenga una concentración de oxígeno superior a 5 ppm. Una muestra de 100,00 mL de agua de lago se analizó de acuerdo con el método de Winkler. El yodo liberado precisó 9,72 mL de tiosulfato 0,01235 M para su valoración. ¿Es suficiente la concentración de oxígeno para garantizar la vida de las truchas en este lago?

$$O_{2(g)} + 4\ Mn(OH)_{2(s)} + 2\ H_2O \rightarrow 4\ Mn(OH)_{3(s)}$$

$$2\ Mn(OH)_{3(s)} + 2I^- + 6\ H^+ \rightarrow 2\ Mn^{2+} + I_2 + 6\ H_2O$$

$$I_2 + 2\ S_2O_3^{2-} \rightarrow 2\ I^- + S_4O_6^{2-}$$

$$\frac{9{,}72\ mL}{100\ mL\ muestra} \cdot \frac{0{,}01235\ mmol\ S_2O_3^{2-}}{mL} \cdot \frac{1\ mmol\ I_2}{2\ mmol\ S_2O_3^{2-}} \cdot \frac{2\ mmol\ Mn(OH)_3}{1\ mmol\ I_2}$$

$$\cdot \frac{1\ mmol\ O_2}{4\ mmol\ Mn(OH)_3} \cdot \frac{32 \cdot 10^3\ \mu g\ O_2}{1\ mmol\ O_2} = 9{,}6\ p.p.m.$$

La concentración de oxígeno del agua es de 9,6 p.p.m. Por lo tanto podemos decir que las truchas sobrevivirán en estas condiciones.

El contenido en dióxido de azufre del aire próximo a una industria papelera se determinó pasando una cantidad de aire a través de 50,00 mL de $Ce(SO_4)_2$ 0,01081 M a un flujo de 3,20 L / min:

$$SO_{2\,(g)} + 2\,Ce^{4+} + 2\,H_2O \rightarrow SO_4^{2-} + 2\,Ce^{3+} + 4\,H^+$$

Después de un periodo de muestreo de 75 min, el exceso de Ce(IV) se valoró con 13,95 mL de Fe(II) 0,03764 M. ¿Supera el aire la cantidad máxima permitida de 2 ppm de SO_2?

DATOS: $d_{aire} = 1{,}20 \cdot 10^{-3}$ g / mL

El peso de la muestra de aire es: 3,20 L min^{-1} · 75 min ·1,20 g L^{-1} = 288 g

Milimoles de Ce(IV) puestos: 50,00 mL · 0,01081 mmol mL^{-1} = 0,5405 mmol
Milimoles de Ce(IV) en exceso: 13,95 mL · 0,03764 mmol L^{-1} = 0,5251 mmol

El nº de milimoles de Ce(IV) consumidos en la oxidación del SO_2 es 0,0154.

$$\frac{0{,}0154\ \text{mmol}\ Ce^{4+}}{288\ \text{g aire}}\ \frac{\text{mmol}\ SO_2}{2\ \text{mmol}\ Ce^{4+}}\ \frac{64{,}06 \cdot 10^3\ \mu\text{g}\ SO_2}{\text{mmol}\ SO_2} = 1{,}71\ \mu\text{g}\ SO_2/\text{g aire} = 1{,}71\ \text{ppm}$$

Por tanto el aire no supera el contenido permitido de dióxido de azufre ya que el contenido de azufre es de 1,71 ppm.

La *p*-hidroxiacetanilida es el ingrediente activo de un específico contra el dolor de cabeza. Se disolvió una muestra de 5 comprimidos y se enrasó a un volumen de 500,00 mL. Una alícuota de 50,00 mL de la disolución resultante, se trató con otros 50,00 mL de $KBrO_3$ 0,01750 M, un exceso de KBr, y se acidificó, lo que da lugar a una reacción de sustitución de dos hidrógenos por bromo:

$$C_8H_9NO_2 + 2\ Br_2 \rightarrow C_8H_7Br_2NO_2 + 2\ HBr$$

Se añadió KI, y el I_2 liberado necesitó un volumen de 14,77 mL de $Na_2S_2O_3$ 0,06521 M para su valoración. Calcule el peso, expresado en mg, de *p*-hidroxiacetanilida (151,6 g mol $^{-1}$) en cada comprimido.

$$BrO_3^- + 5Br^- + 6H^+ \leftrightarrows 3Br_2 + 3H_2O$$

estándar exceso

$$Br_2 + 2\ I^- \leftrightarrows 2\ Br^- + I_2$$

$$I_2 + 2\ S_2O_3^{2-} \leftrightarrows 2\ I^- + S_4O_6^{2-}$$

$$14{,}77\ \text{mL}\frac{0{,}06521\,\text{mmol}\,S_2O_3^{2-}}{\text{mL}}\frac{\text{mmol}\,I_2}{2\,\text{mmol}\,S_2O_3^{2-}}\frac{\text{mmol}\,Br_2}{\text{mmol}\,I_2} = 0{,}482\ \text{mmol}\,Br_{2\,\text{exceso}}$$

$$50{,}00\ \text{mL}\frac{0{,}01750\ \text{mmol}\,KBrO_3}{\text{mL}}\frac{3\,\text{mmol}\,Br_2}{\text{mmol}\,KBrO_3} = 2{,}625\ \text{mmol}\,Br_{2\,\text{puestos}}$$

$$2{,}625\ \text{mmol} - 0{,}482\ \text{mmol} = 2{,}143\ \text{mmol}\ Br_{2\ \text{consumidos}}$$

$$\frac{2{,}143\,\text{mmol}\,Br_2}{50\,\text{mL}}\frac{\text{mmol}\,C_8H_9NO_2}{2\,\text{mmol}\,Br_2}\frac{151{,}6\ \text{mg}\,C_8H_9NO_2}{\text{mmol}\,C_8H_9NO_2}\frac{500{,}00\ \text{mL}}{5\,\text{pastillas}} \cong 325\ \text{mg/ pastilla}$$

El contenido de *p*-hidroxiacetanilida es de 325 mg/comprimido.

Una muestra de 0,2400 g de una mezcla sólida que contiene sólo $KMnO_4$ y K_2CrO_4 se trata en medio ácido con KI liberando suficiente I_2 para reaccionar con 60,00 mL de tiosulfato 0,1000 M. Calcule los porcentajes de Cr y de Mn en la muestra.

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \leftrightarrows Mn^{2+} + 4H_2O \qquad CrO_4^{2-} + 8H^+ + 3e^- \leftrightarrows Cr^{3+} + 4H_2O$$

$$2\,I^- \leftrightarrows I_2 + 2e^- \qquad 2\,S_2O_3^{2-} \leftrightarrows S_4O_6^{2-} + 2\,e^-$$

$$2\,MnO_4^- + 16\,H^+ + 10\,I^- \leftrightarrows 2\,Mn^{2+} + 8\,H_2O + 5\,I_2$$

$$2\,CrO_4^{2-} + 16\,H^+ + 6\,I^- \leftrightarrows 2\,Cr^{3+} + 8\,H_2O + 3\,I_2$$

$$I_2 + 2\,S_2O_3^{2-} \leftrightarrows 2\,I^- + S_4O_6^{2-}$$

$$60{,}00\,mL\,\frac{0{,}1\,mmol\,S_2O_3^{2-}}{mL}\,\frac{mmol\,I_2}{2\,mmol\,S_2O_3^{2-}} = 3\,mmol\,I_2$$

Llamando **x** a los g de Cr en la muestra inicial e **y** a los g de Mn, podemos llegar a plantear un sistema de 2 ecuaciones con 2 incógnitas:

$$x\,g\,Cr\,\frac{mol\,Cr}{52\,g\,Cr}\,\frac{mol\,K_2CrO_4}{mol\,Cr}\,\frac{194{,}2\,g\,K_2CrO_4}{mol\,K_2CrO_4} = 3{,}73\,x\,g\,K_2CrO_4$$

$$y\,g\,Mn\,\frac{mol\,Mn}{54{,}94\,g\,Mn}\,\frac{mol\,KMnO_4}{mol\,Mn}\,\frac{158{,}04\,g\,KMnO_4}{mol\,KMnO_4} = 2{,}88\,y\,g\,KMnO_4$$

En función de las cantidades iniciales de ambas sales, podemos expresar el número de mmol de I_2 que se generan, que habrán de igualar a los que valoramos con $S_2O_3^{2-}$

$$3{,}73\,x\,g\,K_2CrO_4\,\frac{mol\,CrO_4^{2-}}{194{,}2\,g\,K_2CrO_4}\,\frac{3\cdot10^3\,mmol\,I_2}{2\,mol\,CrO_4^{2-}} = 28{,}81\,x\,mmol\,I_2$$

$$2{,}88\,y\,g\,KMnO_4\,\frac{mol\,MnO_4^-}{158{,}04\,g\,KMnO_4}\,\frac{5\cdot10^3\,mmol\,I_2}{2\,mmol\,MnO_4^-} = 45{,}56\,y\,mmol\,I_2$$

El sistema a resolver es:

$$\left.\begin{aligned} 3{,}73\,x + 2{,}88\,y &= 0{,}2400 \\ 28{,}81\,x + 45{,}56\,y &= 3 \end{aligned}\right\}$$

$x \cong 0{,}026$ g; $y \cong 0{,}049$ g

$$\frac{0{,}026\,g\,Cr}{0{,}240\,g\,muestra}\,\frac{100}{100} \cong 10{,}83\,\%\,Cr$$

$$\frac{0{,}049\,g\,Mn}{0{,}240\,g\,muestra}\,\frac{100}{100} \cong 20{,}42\,\%\,Mn$$

El porcentaje es 10,83 % Cr y 20,42 % Mn

Una muestra de alambre que pesa 0.2756 g se disuelve en ácido, y todo el hierro fue reducido a Fe(II). Si se precisan 40.8 mL de $K_2Cr_2O_7$ 0,0200 M para alcanzar el punto final, calcule el porcentaje de pureza del alambre de hierro.

$$Cr_2O_7^{2-} + 14\ H^+ + 6\ e^- \leftrightarrows 2\,Cr^{3+} + 7\,H_2O\,; \qquad Fe^{3+} + 1e^- \leftrightarrows Fe^{2+}$$

$$Cr_2O_7^{2-} + 14\ H^+ + 6\ Fe^{2+} \leftrightarrows 2\,Cr^{3+} + 7\,H_2O + 6\,Fe^{3+}$$

$$\frac{40{,}8\ \text{mL}}{0{,}2756\ \text{g alambre}}\ \frac{0{,}0200\ \text{mmol}\ Cr_2O_7^{2-}}{\text{mL}}\ \frac{6\ \text{mmol Fe}}{\text{mmol}\ Cr_2O_7^{2-}}\ \frac{55{,}85\cdot 10^{-3}\ \text{g}}{\text{mol Fe}}\ \frac{100}{100} = 99{,}22\ \%\ \text{Fe}$$

El porcentaje de pureza del alambre de hierro es de 99,22 %

Una muestra de 0,1809 g de alambre de hierro puro se disolvió en ácido, se redujo a Fe(II) y se valoró con 31,33 mL de una sal de Ce(IV). Calcule la concentración molar de la disolución de Ce(IV).

$Ce^{4+} + 1\,e^- \leftrightarrows Ce^{3+}$; $Fe^{3+} + 1\,e^- \leftrightarrows Fe^{2+}$

$Ce^{4+} + Fe^{2+} \leftrightarrows Ce^{3+} + Fe^{3+}$

$$0{,}1809\ \text{g Fe}\ \frac{\text{mol Fe}}{55{,}85\ \text{g Fe}}\ \frac{\text{mol Ce}}{\text{mol Fe}}\ \frac{\text{L}}{\text{x mol Ce}} = 31{,}33 \cdot 10^{-3}\ \text{L} \Rightarrow \text{x} = 0{,}103\ \text{M}$$

La concentración de Ce (IV) es de 0,103 M

El tetraetil plomo [$Pb(C_2H_5)_4$] de una muestra de 25,00 mL de gasolina de aviación se agitó con 15,00 mL de I_2 0,02095 M. La reacción es:

$$Pb(C_2H_5)_4 + I_2 \leftrightarrows Pb(C_2H_5)_3I + C_2H_5I$$

Después de completar la reacción, el I_2 que no se consumió se valoró con 6,09 mL de $Na_2S_2O_3$ 0,03465 M. Calcule los g de $Pb(C_2H_5)_4$ (323,4 g mol^{-1})por litro de combustible.

$$I_2 + 2\,S_2O_3^{2-} \leftrightarrows 2\,I^- + S_4O_6^{2-}$$

$$15{,}00\,\text{mL}\,\frac{0{,}02095\,\text{mmol}I_2}{\text{mL}} = 0{,}3143\,\text{mmol}I_2 \text{ puestos}$$

$$6{,}09\,\text{mL}\,\frac{0{,}03465\,\text{mmol}\,S_2O_3^{2-}}{\text{mL}}\,\frac{1\,\text{mmol}I_2}{2\,\text{mmol}\,S_2O_3^{2-}} = 0{,}1055\,\text{mmol}I_2 \text{ restantes}$$

0,3143 – 0,1055 = 0,2088 mmol I_2 consumidos

$$\frac{0{,}2088\,\text{mmol}I_2}{0{,}025\,\text{L gasolina}}\,\frac{\text{mmol}\,Pb(C_2H_5)_4}{\text{mmol}I_2}\,\frac{323{,}4\cdot10^{-3}\,\text{g}\,Pb(C_2H_5)_4}{\text{mmol}\,Pb(C_2H_5)_4} = 2{,}70\,\text{g/L}$$

La cantidad de $Pb(C_2H_5)_4$ es de 2,70 g/L

Una muestra de 8,13 g de un preparado para el control de hormigas, se descompuso por calcinación húmeda con H_2SO_4 y HNO_3. El As contenido en el residuo se redujo con hidrazina hasta el estado trivalente. Después de eliminar el exceso de agente reductor, el As(III) necesitó 23,77 mL de I_2 0,02425 M para su valoración en un medio ligeramente alcalino. Exprese los resultados de este análisis en términos de porcentaje de As_2O_3 en la muestra original.

$$AsO_4^{3-} + 2\,H^+ + 2\,e^- \leftrightarrows AsO_3^{3-} + H_2O$$

$$I_2 + 2\,e^- \leftrightarrows 2\,I^-$$

$$AsO_3^{3-} + I_2 + H_2O \leftrightarrows AsO_4^{3-} + 2\,I^- + 2\,H^+$$

$$\frac{23{,}77\ \text{mL}}{8{,}13\ \text{g muestra}}\,\frac{0{,}2425\ \text{mmol}\,I_2}{\text{mL}}\,\frac{\text{mmol}\,AsO_3^{3-}}{\text{mmol}\,I_2}\,\frac{\text{mmol}\,As_2O_3}{2\,\text{mmol}\,AsO_3^{3-}}\cdot$$

$$\cdot\frac{197{,}84\cdot 10^{-3}\ \text{g}\,As_2O_3}{\text{mmol}\,As_2O_3}\,\frac{100}{100} = 0{,}70\ \ \%\ As_2O_3$$

El porcentaje de As_2O_3 es de 0,70 %

Una muestra de 24,7 L de aire extraído de las proximidades de un horno de combustión se pasó a través de pentóxido de yodo a 150ºC, en donde el CO se convirtió en CO_2 y se produjo una cantidad equivalente de I_2:

$$I_2O_{5(s)} + 5\,CO_{(g)} \leftrightarrows 5\,CO_{2\,(g)} + I_{2(g)}$$

El I_2 se destiló a esta temperatura y se recogió en una solución de KI. El I_3^- producido se valoró con 7,76 mL de $Na_2S_2O_3$ 0,00221 M. ¿Cumple ese aire las especificaciones que permiten un contenido máximo de CO de 50 ppm?

$$I_2 + 2\,S_2O_3^{2-} \leftrightarrows 2\,I^- + S_4O_6^{2-}$$

$$\frac{7{,}76\,\text{mL}}{24{,}7\,\text{L aire}}\,\frac{0{,}00221\,\text{mmol}\,S_2O_3^{2-}}{\text{mL}}\,\frac{\text{mmol}\,I_2}{2\,\text{mmol}\,S_2O_3^{2-}}\,\frac{5\,\text{mmol CO}}{\text{mmol}\,I_2}\cdot$$

$$\cdot\frac{28\cdot10^{-3}\,\text{g CO}}{\text{mmol CO}}\,\frac{10^3\,\text{mg}}{\text{g}} = 0{,}0486\,\text{ppm} \cong 50\,\text{ppb}$$

El contenido de CO está mil veces por debajo del permitido.

La concentración de etilmercaptano de una mezcla se determinó agitando 1,657 g de muestra con 50,00 mL de I_2 0,01194 M en un matraz bien sellado:

$$2\ C_2H_5SH + I_2 \leftrightarrows C_2H_5SSC_2H_5 + 2\ I^- + 2\ H^+$$

El exceso de I_2 se valoró por retroceso con 16,77 mL de $Na_2S_2O_3$ 0,013255 M. Calcule el porcentaje de C_2H_5SH (62,13 g mol^{-1}).

$$I_2 + 2\ S_2O_3^{2-} \leftrightarrows 2\ I^- + S_4O_6^{2-}$$

$$50{,}00\ \text{mL}\ \frac{0{,}01194\ \text{mmol}\ I_2}{\text{mL}} = 0{,}597\ \text{mmol}\ I_2\ \text{puestos}$$

$$16{,}77\ \text{mL}\ \frac{0{,}01325\ \text{mmol}\ S_2O_3^{2-}}{\text{mL}}\ \frac{1\ \text{mmol}\ I_2}{2\ \text{mmol}\ S_2O_3^{2-}} = 0{,}111\ \text{mmol}\ I_2\ \text{restantes}$$

0,597 – 0,111 = 0,486 mmol I_2 consumidos

$$\frac{0{,}486\ \text{mmol}\ I_2}{1{,}657\ \text{g muestra}}\ \frac{2\ \text{mmol}\ C_2H_5SH}{\text{mmol}\ I_2}\ \frac{62{,}13 \cdot 10^{-3}\ \text{g}\ C_2H_5SH}{\text{mmol}\ C_2H_5SH}\ \frac{100}{100} = 3{,}64\ \%$$

El porcentaje de C_2H_5SH es de 3,64 %.

La materia orgánica contenida en una muestra de 0,9280 g de un ungüento para quemaduras se eliminó por calcinación y el residuo sólido de ZnO se disolvió en ácido. Gracias al tratamiento con $(NH_4)_2C_2O_4$ se obtuvo ZnC_2O_4 muy poco soluble. El precipitado, filtrado y lavado, se redisolvió en ácido diluido. En la posterior valoración del $H_2C_2O_4$ liberado se consumieron 37,81 mL de $KMnO_4$ 0,01508 M. Calcule el porcentaje en peso de ZnO en el medicamento.

Escribimos las semirreacciones involucradas y la reacción final:

$$MnO_4^- + 8\ H^+ + 5e^- \leftrightarrows Mn^{2+} + 4H_2O$$

$$2CO_2 + 2\ H^+ + 2e^- \leftrightarrows H_2C_2O_4$$

$$2\ MnO_4^- + 6\ H^+ + 5\ H_2C_2O_4 \leftrightarrows 2\ Mn^{2+} + 8H_2O + 10\ CO_2$$

$$\frac{37{,}81\,mL\ KMnO_4}{0{,}9280\ g\,muestra}\cdot\frac{0{,}01508\ mmol\,KMnO_4}{mL\,KMnO_4}\cdot\frac{5\ mmol\,H_2C_2O_4}{2\ mmol\,KMnO_4}\cdot\frac{mmol\ ZnC_2O_4}{mmol\,H_2C_2O_4}\cdot\frac{mmol\ ZnO}{mmol\,ZnC_2O_4}\cdot\frac{81{,}39\cdot10^{-3}\ g\ ZnO}{mmol\ ZnO}\cdot\frac{100}{100} = 12{,}50\ \%$$

El porcentaje en peso de ZnO en el medicamento es 12,50 %

Una muestra de 2,5000 g que contiene As_2O_5, Na_2HAsO_3 y materia inerte se disuelve ajustando el pH a un valor neutro. El As(III) se valora con I_2 0,150 M, necesitando 11,3 mL para alcanzar el punto final. A continuación, la disolución (con todo el As en estado +5) se acidifica con HCl, y se añade un exceso de KI. El I_2 liberado se valora con $Na_2S_2O_3$ 0,120 M, consumiendo 41,2 mL. Calcule el porcentaje de As_2O_5 y de Na_2HAsO_3 en la muestra.
DATOS: As: 74,9 g mol^{-1} ; Na: 23,0 g mol^{-1}

$HAsO_3^{2-} + H_2O - 2\,e \leftrightarrows AsO_4^{3-} + 3\,H^+$

$I_2 + 2\,e \leftrightarrows 2\,I^-$

Global: $HAsO_3^{2-} + I_2 + H_2O \leftrightarrows AsO_4^{3-} + 2\,I^- + 3\,H^+$

$I_2 + 2\,S_2O_3^{2-} \leftrightarrows 2\,I^- + S_4O_6^{2-}$

11,3 mL ·0,150 mmol/mL = 1,695 mmol I_2 = 1,695 mmol $HAsO_3^{2-}$

$2\,I^- + AsO_4^{3-} \leftrightarrows I_2 + AsO_3^{3-}$

$$41{,}2\ \text{mL}\,\frac{0{,}120\ \text{mmol}\,S_2O_3^{2-}}{\text{mL}}\,\frac{\text{mmol}\,I_2}{2\,\text{mmol}\,S_2O_3^{2-}}\,\frac{\text{mmol}\,AsO_4^{3-}}{\text{mmol}\,I_2} = 2{,}472\ \text{mmol As total}$$

2,472 - 1,695 = 0,777 mmol As(V)

$$\frac{1{,}695\ \text{mmol}\,Na_2HAsO_3}{2{,}5000\ \text{g muestra}}\,\frac{170{,}9\cdot10^{-3}\,\text{g}\,Na_2HAsO_3}{\text{mmol}\,Na_2HAsO_3}\,\frac{100}{100} = 11{,}59\ \%\ Na_2HAsO_3$$

$$\frac{0{,}777\ \text{mmol As(V)}}{2{,}5000\ \text{g muestra}}\,\frac{\text{mol}\,As_2O_5}{2\,\text{mol As}}\,\frac{229{,}8\cdot10^{-3}\,\text{g}\,As_2O_5}{\text{mmol}\,As_2O_5}\,\frac{100}{100} = 3{,}57\ \%\ As_2O_5$$

El porcentaje de As_2O_5 en la muestra es 3,57 % y el de Na_2HAsO_3 es 11,59 %

Una muestra de 2,5590 g que contiene Fe y V se disolvió y atacó de modo que los elementos se convirtieron en Fe(III) y V(V), enrasando a un volumen final de 500,00 mL. Una alícuota de 50,00 mL se hizo pasar a través de un reductor de Walden y se valoró con 17,74 mL de Ce^{4+} 0,1000 M. Otra alícuota de 50,00 mL se pasó a través de un reductor de Jones y necesitó 44,67 mL de la disolución de Ce^{4+} para alcanzar el punto final. Calcule el porcentaje de Fe_2O_3 y de V_2O_5 en la muestra.

DATOS: Fe: 55,85 g mol^{-1}; V: 50,94 g mol^{-1}

Ambos reductores previos pasan el Fe(III) a Fe(II); sin embargo el reductor de Walden pasa el V(V) a V(IV), en tanto que el de Jones es capaz de reducirlo al estado divalente.

Se puede plantear un sistema de 2 ecuaciones con 2 incógnitas, igualando el número de milimoles de Ce(IV) con los de Fe y V en cada caso.

$$\left.\begin{array}{l} 1{,}774 \text{ mmol Ce} = \text{mmol Ce}_{Fe} + \text{mmol Ce}_{V} \\ 4{,}467 \text{ mmol Ce} = \text{mmol Ce}_{Fe} + 3 \text{ mmol Ce}_{V} \end{array}\right\}$$

mmol Fe = 0,43; mmol V = 1,35

$$\frac{0{,}43 \text{ mmol Fe}}{2{,}5590 \text{ g muestra}} \frac{\text{mmol } Fe_2O_3}{2 \text{ mmol Fe}} \frac{159{,}7 \cdot 10^{-3} \text{ g } Fe_2O_3}{\text{mmol } Fe_2O_3} \frac{500 \text{ mL}}{50{,}0 \text{ mL}} \frac{100}{100} = 13{,}42\%$$

$$\frac{1{,}35 \text{ mmol V}}{2{,}5590 \text{ g muestra}} \frac{\text{mmol } V_2O_5}{2 \text{ mmol V}} \frac{191{,}88 \cdot 10^{-3} \text{ g } V_2O_5}{\text{mmol } V_2O_5} \frac{500 \text{ mL}}{50{,}0 \text{ mL}} \frac{100}{100} = 50{,}61\%$$

El porcentaje de Fe_2O_3 es 13,42 % y el de y de V_2O_5 es 50,61 %.

Cierto mineral de cromito contiene 24,80% de Cr. Una muestra que pesa 0,2580 g se funde con Na_2O_2, se lava con H_2O y se acidifica. La disolución resultante de dicromato se trata con un peso de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ que resulta justamente 50% más que la cantidad necesaria para reducir el dicromato. El exceso de sal ferrosa se valora con una disolución de dicromato que contiene 0,02000 milimoles de $K_2Cr_2O_7$ por mL. ¿Qué volumen se consumirá?

DATOS: Fe: 55,85 g mol^{-1}; Cr: 52,00 g mol^{-1};

Calculamos en primer lugar el número de gramos teóricos de la sal de Fe(II) precisos para reducir el dicromato originado en el ataque de la muestra de mineral:

$$0{,}2580\ \text{g muestra}\ \frac{24{,}80\ \text{g Cr}}{100\ \text{g muestra}}\ \frac{\text{mol Cr}}{52{,}00\ \text{g Cr}}\ \frac{\text{mol}\ Cr_2O_7^{2-}}{2\ \text{mol Cr}}\ \frac{6\ \text{mol Fe}}{\text{mol}\ Cr_2O_7^{2-}}$$

$$\frac{\text{mol}\ FeSO_4 \cdot 7H_2O}{\text{mol Fe}}\ \frac{227{,}85\ \text{g}\ FeSO_4 \cdot 7H_2O}{\text{mol}\ FeSO_4 \cdot 7H_2O} = 1{,}03\ \text{g}\ FeSO_4 \cdot 7H_2O$$

El 50 % puesto en exceso es: 0,50 · 1,03 ≅ 0,52 g

Esta cantidad de la sal ferrosa es la que tenemos que oxidar con el dicromato potásico de molaridad conocida, y de la que podemos calcular el volumen necesario.

$$0{,}52\ \text{g}\ FeSO_4 \cdot 7H_2O\ \frac{\text{mol}\ FeSO_4 \cdot 7H_2O}{227{,}85\ \text{g}\ FeSO_4 \cdot 7H_2O}\ \frac{\text{mol Fe}}{\text{mol}\ FeSO_4 \cdot 7H_2O}$$

$$\frac{\text{mol}\ K_2Cr_2O_7}{6\ \text{mol Fe}}\ \frac{10^3\ \text{mL}\ K_2Cr_2O_7}{0{,}02\ \text{mol}\ K_2Cr_2O_7} = 19{,}02\ \text{mL}\ K_2Cr_2O_7$$

El volumen de dicromato potásico que se consumirán es 19,02 mL

Se hizo pasar una mezcla de gases a través de una disolución de NaOH a una velocidad de 2,50 L min $^{-1}$ durante un tiempo de 64,00 min. El dióxido de azufre presente en la muestra se retuvo como ion sulfito:

$SO_2(g) + 2\ OH^- \rightarrow SO_3^{2-} + H_2O$

Después de acidular con HCl, el ion sulfito se valoró con 4,98 mL de KIO_3 0,003125 M:

$IO_3^- + 2\ H_2SO_3 + 2\ Cl^- \rightarrow ICl_2^- + SO_4^{2-} + 2\ H^+$

Calcule las partes por millón de SO_2 tomando una densidad de 1,2 g L^{-1} para la mezcla de gases.

El volumen total de muestra es: 64 min · 2,50 L min^{-1} = 160 L gas

$$\frac{4{,}98\ \text{mL}\ IO_3^-}{160\ \text{L gas}}\ \frac{0{,}003125\ \text{mmol}\ IO_3^-}{\text{mL}\ IO_3^-}\ \frac{2\ \text{mmol}\ SO_3^{2-}}{\text{mmol}\ IO_3^-}\ \frac{\text{mmol}\ SO_2}{\text{mmol}\ SO_3^{2-}}\ \frac{64{,}01 \cdot 10^3\ \mu\text{g}\ SO_2}{\text{mmol}\ SO_2}\ \frac{1\ \text{L gas}}{1{,}2\ \text{g gas}} = 10{,}4\ \text{ppm}\ SO_2$$

La mezcla de gases tiene una concentración de 10,4 ppm de SO_2

El potencial en el punto de equivalencia de una valoración redox depende de:

- **[X] La concentración del analito a valorar** (Dependiendo de la estequiometría de la reacción)
- **[X] El pH del medio de reacción** (Si es que intervienen los H^+ en la reacción)
- **[ ] El indicador redox utilizado en la misma**
- **[X] El número de electrones intercambios entre ambos sistemas redox**

El salto de potencial en una valoración redox depende de:

- **[X] Valores relativos de los potenciales normales de los pares redox implicados**
- **[X] Concentración de las especies reaccionantes** (Dependiendo de la estequiometría de la reacción)
- **[ ] Indicador redox empleado en la valoración**
- **[X] pH del medio de reacción** (Si es que intervienen los H^+ en la reacción)

Un indicador redox tiene un potencial condicional de 0,15 V e intercambia dos electrones. ¿Cuál sería su zona de viraje?

Zona de viraje: 0,15 ± 0,059/2 : 0,120 V ¾ 0,180 V

Indicar si es adecuado para:

[ ] Valoraciones con un oxidante

[ ] Valoraciones con un reductor

[X] Ambos tipos de valoraciones

¿Qué causas de error de las siguientes, sólo se originan en las valoraciones redox?

- [ ] Error de valoración
- [ ] Cinética lenta
- [ ] Bureta mal calibrada
- [ ] Pesada incorrecta del patrón
- [X] Interacción de O_2 con la disolución valorante
- [ ] Diferencia entre el punto final y el punto de equivalencia
- [X] Eliminación incompleta del reactivo del tratamiento previo
- [ ] Indicador en mal estado

¿Por qué las valoraciones redox se llevan a cabo preferentemente en medio ácido?

Porque el incremento del poder oxidante de los agentes oxidantes en medio ácido suele ser mayor que el incremento del poder reductor que exhiben los reductores en medio básico.

Los tratamientos previos en valoraciones redox se utilizan para:

- **[ ] Transformar al analito a un estado de oxidación adecuado**
- **[ ] Prepara la disolución estandarizada del valorante**
- **[X] Asegurar que todo el analito se encuentre en un único estado de oxidación**
- **[ ] Preparar la disolución del indicador para que vire correctamente en el punto final**

Indicar los factores que afectan a la estabilidad de una disolución de $KMnO_4$

Luz, calor, ácidos, bases, Mn(II)

¿Por qué es necesario utilizar como tratamiento previo el reductor de Jones u otro pre-reductor en la determinación del contenido de hierro en un mineral por valoración con $KMnO_4$?

Para asegurar que todo el Fe está como Fe(II).

Si se disuelve una muestra en HCl y se pretende valorar su contenido de hierro con un reactivo oxidante, el tratamiento previo deberá ser:

[X] Una reducción

[ ] Una oxidación

El reactivo oxidante:

[X] $KMnO_4$

[X] $K_2Cr_2O_7$

y el pH

[X] Ácido

[ ] Básico

¿Qué factores afectan la estabilidad de una disolución de tiosulfato?

- [X] Acidez
- [ ] CO_2 atmosférico
- [ ] O_2 atmosférico
- [ ] Humedad ambiental
- [X] Presencia de microorganismos

El par redox Fe^{3+}/Fe^{2+} tiene una gran utilidad en valoraciones redox, y así, por ejemplo, está implicado en la:

[ ] Determinación de sustancias muy reductoras con $KMnO_4$

[ ] Determinación de pirolusita con $KMnO_4$

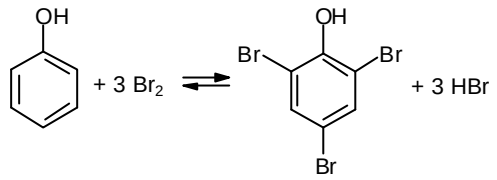
[X] Determinación de oxidantes con $K_2Cr_2O_7$

El fenol reacciona con el bromato potásico para formar tribromofenol ($C_6H_2Br_3$-OH). En el análisis de una muestra industrial se hace uso de esta reacción para determinar el contenido de fenol, tratando 25,0 mL de disolución problema con 40,0 mL de $KBrO_3$ 0,050 M en presencia de 2,0 g de KBr. Tras la bromación, el exceso de Br_2 se reduce con KI y el yodo formado se valora con 36,0 mL de $Na_2S_2O_3$ 0,100 M. ¿Cuál es la concentración de fenol en la muestra expresada en mg mL^{-1}?

DATOS: Br = 79,90 g mol^{-1}

$$BrO_3^- + 5Br^- + 6H^+ \leftrightarrows 3Br_2 + 3H_2O$$

estándar exceso



$$Br_2 + 2\,I^- \leftrightarrows 2\,Br^- + I_2$$

$$I_2 + 2S_2O_3^{2-} \leftrightarrows 2I^- + S_4O_6^{2-}$$

$$40{,}0\,mL \cdot 0{,}05\,\frac{mmol\,BrO_3^-}{mL} = 2\,mmol\,BrO_3^- \equiv 6\,mmol\,Br_2 \text{ puestos}$$

$$36{,}0\,mL \cdot 0{,}1\,\frac{mmol\,S_2O_3^{2-}}{mL} = 3{,}6\,mmol\,S_2O_3^{2-}$$

$$3{,}6\,mmol\,S_2O_3^{2-}\,\frac{1\,mmol\,I_2}{2\,mmol\,S_2O_3^{2-}}\,\frac{mol\,Br_{2\,exceso}}{mmol\,I_2} = 1{,}8\,mmol\,Br_2 \text{ en exceso}$$

6 - 1,8 = 4,2 mmol Br_2 consumidos

$$\frac{4{,}2\,mmol\,Br_2}{25{,}00\,mL}\,\frac{1\,mmol\,C_6H_5OH}{3\,mmol\,Br_2}\,\frac{94\,mg\,C_6H_5OH}{1\,mmol\,C_6H_5OH} = 5{,}26\,\frac{mg\,C_6H_5OH}{mL}$$

La concentración de fenol es de 5,26 mg/mL

Una muestra de 1,234 g que contiene plomo como PbO y PbO_2 se trata con 20,0 mL de ácido oxálico 0,2500 M, que produce la reducción del PbO_2 a Pb^{2+}. La disolución resultante se neutraliza para que precipite todo el plomo como oxalato de plomo. Se filtra, y el filtrado se acidifica y se valora con una disolución de MnO_4^- 0,0459 M, gastándose 10,0 mL. El precipitado de oxalato de plomo se disolvió en ácido y la disolución resultante se valoró con el mismo permanganato, gastándose 30,0 mL. Calcular el porcentaje de PbO y de PbO_2 en la muestra.

DATOS:

$$PbO_2 + 4H^+ + 2e^- \leftrightarrows Pb^{2+} + 2H_2O$$

$$2CO_2 + 2e^- \leftrightarrows C_2O_4^{2-}$$

El oxalato se consume en reducir el Pb(IV) a Pb(II) y en precipitar todo el Pb(II). El exceso de oxalato presente en el filtrado se cuantifica valorándolo con MnO_4^-.

Cuando se disuelve el precipitado de PbC_2O_4, se valoran los milimoles de $C_2O_4^{2-}$ liberado, que será igual a los milimoles totales de Pb presente.

La diferencia entre los milimoles de oxalato consumidos y los milimoles de oxalato liberados al acidular el precipitado, se corresponderán con los milimoles de oxalato consumidos en la reducción de Pb(IV) a Pb(II).

Los equilibrios redox involucrados son:

$$C_2O_4^{2-} + PbO_2 + 4H^+ \leftrightarrows Pb^{2+} + 2H_2O + 2CO_2$$

$$5C_2O_4^{2-} + 2MnO_4^- + 16H^+ \leftrightarrows 2Mn^{2+} + 8H_2O + 10CO_2$$

$$\left(20\,mL\frac{0{,}2500\,mmol\,C_2O_4^{2-}}{mL}\right) - \left(10{,}0\,mL\frac{0{,}0459\,mmol\,MnO_4^-}{mL}\frac{5\,mmol\,C_2O_4^{2-}}{2\,mmol\,MnO_4^{2-}}\right) =$$

$$= 3{,}852\,mmol\,C_2O_4^{2-} \text{ consumidos en reducir el Pb(IV) a Pb(II) y en precipitar todo el Pb(II)}$$

Por otro lado:

$$30{,}0\,mL\frac{0{,}0459\,mmol\,MnO_4^-}{mL}\frac{5\,mmol\,C_2O_4^{2-}}{2\,mmol\,MnO_4^-}\frac{1\,mmol\,Pb^{2+}}{1\,mmol\,C_2O_4^{2-}} = 3{,}442\,mmol\,Pb_{total}$$

3,852 - 3,442 = 0,410 mmol $C_2O_4^{2-}$ gastados en la reducción = 0,410 mmol PbO_2

3,442 mmol Pb_{total} - 0,410 mmol PbO_2 = 3,032 mmol PbO

Pasando a porcentajes:

$$\frac{0{,}410\,mmol\,PbO_2}{1234\,mg\,muestra}\frac{239{,}2\,mg\,PbO_2}{mmol\,PbO_2}\frac{100}{100} = 7{,}95\%\,PbO_2$$

$$\frac{3{,}032\,mmol\,PbO}{1234\,mg\,muestra}\frac{223{,}2\,mg\,PbO}{mmol\,PbO}\frac{100}{100} = 54{,}84\%\,PbO$$

Los porcentajes son: 7,95 % PbO_2 y 54,84 % PbO

Se mezclan 100,0 mL de una disolución que contiene 10,0 g $K_2Cr_2O_7$/L, 5 mL de H_2SO_4 6M y 75,0 mL de una disolución que contiene 80,0 g $FeSO_4 \cdot 7H_2O$/L. Si la disolución resultante se valora con $KMnO_4$ 0,0424 M, ¿qué volumen de permanganato potásico se consumirá?

Es bien sabido que en el medio fuertemente ácido proporcionado por el H_2SO_4, el $Cr_2O_7^{2-}$ oxida el Fe^{2+} a Fe^{3+}:

$$Cr_2O_7^{2-} + 6Fe^{2+} + 14H^+ \leftrightarrows 2Cr^{3+}\ 6Fe^{3+} + 7H_2O$$

Calculamos los milimoles iniciales de cada uno de ellos:

$$100\,mL \frac{10{,}0\,g\,K_2Cr_2O_7}{10^3\,mL} \frac{10^3\,mmol\,Cr_2O_7^{2-}}{294{,}2\,g\,K_2Cr_2O_7} = 3{,}40\,mmol\,Cr_2O_7^{2-}$$

$$75{,}0\,mL \frac{80{,}0\,g\,FeSO_4 \cdot 7H_2O}{10^3\,mL} \frac{10^3\,mmol\,Fe^{2+}}{278\,g\,FeSO_4 \cdot 7H_2O} = 21{,}58\,mmol\,Fe^{2+}$$

De acuerdo con la estequiometría de la reacción, cada mmol de dicromato puede oxidar a 6 mmol de Fe^{2+}:

3,40 · 6 = 20,4 mmol de Fe^{2+} que se oxidarán a Fe^{3+}

Por tanto quedan sin oxidar: 21,58 - 20,4 = 1,18 mmol de Fe^{2+}

Como la reacción de oxidación del Fe^{2+} por parte del MnO_4^- es:

$$MnO_4^- + 5Fe^{2+} + 8H^+ \leftrightarrows Mn^{2+} + 5Fe^{3+} + 4H_2O$$

Los mL de MnO_4^- precisos serán:

$$1{,}18\,mmol\,Fe^{2+} \frac{1\,mmol\,MnO_4^-}{5\,mmol\,Fe^{2+}} \frac{mL\,MnO_4^-}{0{,}0424\,mmol\,MnO_4^-} = 5{,}6\,mL\,MnO_4^-$$

Se consumirá 5,6 mL de permanganato potásico.

Capítulo 8

Equilibrios de reparto y de intercambio iónico

a) Calcule el rendimiento de un proceso de extracción, caracterizado por una relación de distribución en el equilibrio D=15, si la relación de volúmenes r =0,1. b) Cuál es el cambio en el rendimiento de la extracción anterior si se hacen iguales los volúmenes de fase acuosa y orgánica ?

$$\left.\begin{array}{l} \text{a)}\quad \%R = \dfrac{D}{D+\dfrac{1}{r}}\cdot 100 = \dfrac{15}{15+10}\cdot 100 = 60\% \\ \text{b)}\quad \%R = \dfrac{D}{D+\dfrac{1}{r}}\cdot 100 = \dfrac{15}{15+1}\cdot 100 = 93{,}75\% \end{array}\right\} ?R = 93{,}75 - 60 = 33{,}75\%$$

Los rendimientos de los procesos son 60 % y 93,75 % .El cambio del rendimiento es de 33,75 %

Se estudió un nuevo reactivo, HR, quelatante del Ni^{2+}, llevando a cabo experimentos de la extracción del metal desde una disolución acuosa en la que se encuentra en una concentración $1{,}0\cdot10^{-5}$ M. Se tomaron 100 mL de esta disolución, se fijó el pH a un valor de 5, y se equilibró con 20 mL de disolución $1{,}0\cdot10^{-3}$ M de HR en H_3CCl. Las experiencias demostraron que el metal se extrae en forma del complejo neutro NiR_2, siendo el porcentaje de extracción en el equilibrio del 33%.
a)¿Cuál será el porcentaje de extracción de esta sustancia a pH = 6 cuando se lleva a cabo la extracción con 20 mL de disolución $2{,}5\cdot10^{-3}$ M del reactivo en cloroformo?
b)¿ Y a pH = 4 extrayendo con 50 mL de la disolución orgánica del reactivo $2{,}5\cdot10^{-3}$ M?

$$2(HR)_o + Ni^{2+} \leftrightarrows (NiR_2)_o + 2H^+$$

$$K_{ext}^{H} = \frac{[NiR_2]_o[H^+]^2}{[HR]_o^2[Ni^{2+}]} = D_{NiR_2}\cdot\frac{[H^+]^2}{[HR]_o^2} = \frac{\frac{33}{20}}{\frac{67}{100}}\cdot\frac{10^{-10}}{10^{-6}} = 2{,}5\cdot10^{-4} \quad (pH = 5)$$

a) pH = 6:

$$D = K_{ext}^{H}\cdot\frac{[HR]_o^2}{[H^+]^2} = 2{,}5\cdot10^{-4}\cdot\frac{(2{,}5\cdot10^{-3})^2}{(10^{-6})^2} = 1562{,}5$$

$$\%R = \frac{D}{D + \frac{V_a}{V_o}}\cdot100 = \frac{1562{,}5}{1562{,}5 + \frac{100}{20}}\cdot100 = 99{,}68\%$$

El porcentaje de extracción es de 99,68 %

b) pH = 4:

$$D = K_{ext}^{H}\cdot\frac{[HR]_o^2}{[H^+]^2} = 2{,}5\cdot10^{-4}\frac{(2{,}5\cdot10^{-3})^2}{(10^{-4})^2} = 1{,}56\cdot10^{-1}$$

$$\%R = \frac{D}{D + \frac{V_a}{V_o}}\cdot100 = \frac{1{,}56\cdot10^{-1}}{1{,}56\cdot10^{-1} + \frac{100}{50}}\cdot100 = 7{,}24\%$$

El porcentaje de extracción es de 7,24 %

Calcule la relación de distribución del cobre, y el R % del metal cuando una disolución $1{,}0\cdot10^{-7}$ M de Cu^{2+} se agita con un volumen igual de disolución $1{,}0\cdot10^{-4}$ M de 2-(2-piridilazo)-1-1naftol (PAN; HR) en CCl_4, si el pH de la fase acuosa ha sido fijado con una disolución Hac/Ac^- 0,1 M en un valor de 3.

DATOS:

$\log K_{D_{CuR_2}} = 3{,}6;\quad \log K_{D_{HR}} = 4{,}2;\quad pK_{a_1}^{H_2R} = 3;\quad pK_{a_2}^{H_2R} = 9{,}5;\quad \log ß_{CuR} = 14;\quad \log ß_{CuR_2} = 24$

$$2R^- + Cu^{2+} \overset{K_{ext}}{\leftrightarrows} (CuR_2)_o$$

$$H_2R^+ \leftrightarrows HR + H^+; \qquad K_{a1} = \frac{[HR][H^+]}{[H_2R^+]}$$

$$HR \leftrightarrows R^- + H^+; \qquad K_{a2} = \frac{[R^-][H^+]}{[HR]}$$

Podemos escribir también las constantes globales de formación :

$$R^- + H^+ \leftrightarrows HR; \qquad ß_1 = \frac{[HR]}{[R^-][H^+]} = \frac{1}{K_{a2}}$$

$$R^- + 2H^+ \leftrightarrows H_2R^+; \qquad ß_2 = \frac{[H_2R^+]}{[R^-][H^+]^2}$$

Al haber reacciones laterales de protonación, haremos el tratamiento generalizado.

$$K' = \frac{[CuR_2]_o'}{[R']^2\cdot[Cu^{2+}]'} = \frac{K_{ext}}{(\alpha_R)^2\cdot\alpha_{Cu}} = \frac{K_{D\,CuR_2}\cdot ß_{CuR_2}}{\alpha_R{}^2\cdot\alpha_{Cu}}$$

Referido a la fase acuosa

$$a_R = \frac{[R']}{[R]} = \frac{[R^-]+[HR]+[H_2R^+]+[HR]_o\cdot\frac{V_o}{V_a}}{[R^-]} = 1 + \frac{ß_{H_2R}[R^-][H^+] + ß_{H_2R}[R^-][H^+]^2 + K_{D\,HR}[HR]_a\frac{V_o}{V_a}}{[R^-]} =$$

$$= 1 + \frac{ß_{H_2R}[R^-][H^+] + ß_{H_2R}[R^-][H^+]^2 + K_{D\,HR}ß_{1H_2R}[R^-][H^+]\frac{V_o}{V_a}}{[R^-]} =$$

$$= 1 + \left(1 + \frac{V_o}{V_a}K_{D\,HR}\right)ß_{1H_2R}\cdot[H^+] + ß_{2\,H_2R}\cdot[H^+]^2$$

$$a_R = 1 + \left(1 + 10^{4,2}\right)\underbrace{10^{9,5}\cdot10^{-3}} + 10^{12,5}\cdot10^{-6} = 10^{10,7}$$

La especie predominante es la neutra, [HR], pues es el sumando mayor.

$$a_{Cu} = 1 + \cdot ß_{CuR}\cdot[R] + ß_{2\,CuR_2}\cdot[R]^2$$

[R] se calcula de $\alpha_R = \frac{[R']}{[R]} = 10^{10,7}$, donde [R'] se puede considerar que es la inicialmente puesta:

$[R] = \frac{[R']}{\alpha_R} = \frac{10^{-4}}{10^{10,7}} = 10^{-14,7}$ sustituyendo en α_{Cu}: $\alpha_{Cu} = 1,2$. Consiguientemente, K' valdrá:

$$K' = \frac{K_{D\,CuR_2} \cdot ß_{CuR_2}}{\alpha_R^{\,2} \cdot \alpha_{Cu}} = \frac{10^{3,6} \cdot 10^{24}}{10^{21,4} \cdot 1,2} = 10^{6,2}$$

Ahora ya podemos calcular D:

$$D = K' \cdot [R']^2 = 10^{6,2} \cdot 10^{-8} = 10^{-1,8}$$

$$\%R = \frac{D}{D + \frac{V_a}{V_o}} \cdot 100 = \frac{D}{D+1} \cdot 100 = 1,6\%$$

El R % de la disolución es de 1,6 %

Una disolución (100 mL) de ácido orgánico H_2A 0,3 M en cloroformo, se trata:
a)dos veces con disoluciones acuosas de 10 mL de pH = 1;
b)una vez con 10 mL de disolución acuosa de pH 10. Calcule la concentración de dicho ácido en ambas fases y el factor de recuperación en ambos casos.

DATOS: $K_{D_{H_2A}} = 10^3$; $K_{a_1 H_2A} = 10^{-4}$; $K_{a_2 H_2A} = 10^{-8}$

$$D_{H_2A} = \frac{\sum [H_2A]_o}{\sum [H_2A]_a} = \frac{[H_2A]_a \cdot K_D}{[H_2A]_a + [HA^-]_a + [A^{2-}]_a} =$$

$$= \frac{[H_2A]_a \cdot K_D}{[H_2A]_a \cdot \left(1 + \frac{K_{a1}}{[H^+]} + \frac{K_{a1} \cdot K_{a2}}{[H^+]^2}\right)} = \frac{K_D}{1 + \frac{K_{a1}}{[H^+]} + \frac{K_{a1} \cdot K_{a2}}{[H^+]^2}}$$

Para pH = 1:

$$D_{H_2A} = \frac{10^3}{1 + \frac{10^{-4}}{10^{-1}} + \frac{10^{-4} \cdot 10^{-8}}{10^{-2}}} = \frac{10^3}{1 + 10^{-3} + 10^{-10}} \cong 10^3$$

En fase orgánic**a**, después de 2 etapas de extracción quedará:

$$C_2 = C_0 \cdot \left(\frac{1}{1 + D \cdot r}\right)^2$$

Hay que tener presente que la D_{H2A} calculada es el coeficiente de extracción del ácido de fase acuosa a la orgánica. Como en este caso estamos haciendo la operación inversa, D = 10^{-3}; además la relación de volúmenes a considerar será V_a/V_o.

$$C_2 = 0{,}3 \cdot \left(\frac{1}{1 + 10^{-3} \cdot 10^{-1}}\right)^2 \cong 0{,}3M$$

Es decir, todo el H_2A sigue en fase orgánica a pH = 1, y por tanto el R = 0%

Para pH = 10:

$$D_{H_2A} = \frac{10^3}{1 + \frac{10^{-4}}{10^{-10}} + \frac{10^{-4} \cdot 10^{-8}}{10^{-20}}} = \frac{10^3}{1 + 10^6 + 10^8} \cong 10^{-5}$$

y el valor de la concentración en fase orgánica tras la segunda extracción será:

$$C_2 = 0{,}3 \cdot \left(\frac{1}{1 + 10^5 \cdot 10^{-1}}\right)^2 \cong 0{,}3 \cdot 10^{-4} M$$

En este caso vemos que sucede todo lo contrario: apenas queda nada en fase orgánica (la diezmilésima parte) y todo habrá pasado a fase acuosa. En este caso el **R = 100%.**
La concentración de H_2A en fase acuosa será: 0,3 M · 100 mL / 10 mL= 3 M, como era de esperar, puesto que hemos reducido el volumen por un factor de 10.

Calcule la fracción de iones Na^+ fijada por 1 g de cambiador de cationes en forma H^+ con una capacidad máxima equivalente C_E = 5 meq/g, cuando se deja equilibrar con 100 mL de una disolución 0,01 M de NaCl.

DATO:

$K_H^{Na} = 1{,}56$

$$a_A = \frac{Q_c}{Q_c + Q_s} = \frac{\text{cantidad intercambiada}}{\text{cantidad total}} = \frac{[Na]_R \cdot m}{[Na]_i \cdot V}$$

$$H_R^+ + Na_S^+ \leftrightarrows H_S^+ + Na_R^+$$

La constante de este equilibrio de intercambio será:

$$K_H^{Na} = \frac{[H^+]_S\,[Na^+]_R}{[H^+]_R\,[Na^+]_S}$$

donde las concentraciones de las especies fijadas a la resina se expresan en unidades de resina (meq de especie iónica o grupo funcional / g de resina).

Si denominamos **x** a los meq de Na^+ fijados a la resina, podemos expresar las concentraciones de todas las especies una vez alcanzada la equilibración:

Inicial

Lo que pasó a la resina referido a la fase acuosa

$$[Na^+]_S = 0{,}01 - \frac{x}{100}$$

$[H^+]_S = \frac{x}{100}$; $[H^+]_R = 5 - x$; y, finalmente, sustituir en la expresión de la constante:

$$K_H^{Na} = \frac{\left(\frac{x}{100}\right)(x)}{(5 - x)\cdot\left(0{,}01 - \frac{x}{100}\right)} = 1{,}56 \quad \Rightarrow \quad x = 0{,}88$$

Por tanto α será:

$$a_A = \frac{0{,}88\ \frac{meq}{g}\cdot 1g}{0{,}01\ \frac{mmol}{mL}\cdot 100mL} = 0{,}88$$

La fracción de iones es de 0.88

Calcule la fracción de iones Cu^{2+} fijada por 1 g de cambiador de cationes en forma de H^+ puesto en equilibrio con 100 mL de una disolución 10^{-3} M de $CuSO_4$.
DATOS:

$K_H^{1/2Cu} = 1{,}35; \qquad C_E = 5\ \text{meq/g}$

$$Cu^{2+} + 2\,H_R^+ \leftrightarrows 2\,H_s^+ + Cu_R^{2+}; \qquad K_{2H}^{Cu} = \frac{[H^+]_S^2 \cdot [Cu^{2+}]_R}{[H^+]_R^2 \cdot [Cu^{2+}]_S}$$

Llamando, de nuevo, **x** a la cantidad de catión fijada en la resina, podemos escribir:

$$K_{2H}^{Cu} = \left(K_H^{\frac{1}{2}Cu}\right)^2 = \frac{\left(\frac{x}{100}\right)\cdot(x)}{(5-x)^2\cdot\left(2\cdot10^{-3} - \frac{x}{100}\right)} = (1{,}35)^2$$

Esta es la manera habitual en que aparecen tabuladas las constantes

Puede resolverse esta ecuación de tercer grado o recurrir a la misma aproximación del ejercicio anterior:

$[H^+]_R \geq C_E - 2\frac{C_0 \cdot V}{m}; \qquad [H^+]_S \leq 2\,C_0$, y entonces se puede escribir:

$$P_{Cu} = \left(K_H^{\frac{1}{2}Cu}\right)^2 \cdot \frac{[H^+]_R^2}{[H^+]_S^2} = (1{,}35)^2 \cdot \frac{\left(C_E - 2\frac{C_0 V}{m}\right)^2}{(2C_0)^2} = 9{,}64\cdot10^6$$

$$t = P\cdot\frac{m}{V} = 9{,}64\cdot10^6\cdot\frac{1}{100} = 9{,}64\cdot10^4; \quad a(\%) = \frac{t}{t+1}\cdot100 = \frac{9{,}64\cdot10^4}{9{,}64\cdot10^4+1}\cdot100 = 100\,\%;$$

El porcentaje de Cu^{2+} es de 100 %

Capítulo 9

Electroanálisis

9.0. Nota: Potenciales de los electrodos de referencia
9.1. Electrodos selectivos
9.2. Electrogravimetrías y culombimetrías
9.3. Potenciometrías y amperometrías
9.4. Celdas

Nota : Potenciales de los electrodos de referencia

Calomelanos:

saturado	0,244 V
4,0 M	0,246 V
3,5 M	0,250 V
1,0 M	0,280 V
0,1 M	0,336 V

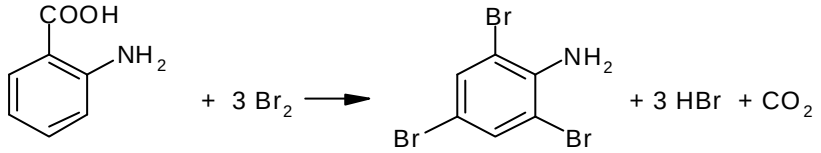
Ag/AgCl:

saturado	0,199 V
3,5 M	0,205 V
1,0 M	0,222 V

El ácido antranílico (ácido o-aminobenzoico) puede sufrir una reacción de bromación con Br_2 generado electrolíticamente a pH=4 para dar tribromoanilina. Hargis y Boltz han puesto a punto un método de determinación de pequeñas cantidades de cobre consistente en precipitar antranilato de cobre $[Cu(C_6H_4NH_2CO_2)_2]$, disolver este precipitado y valorar culombimétricamente el ácido antranílico liberado.
Siguiendo este procedimiento, el cobre contenido en una muestra de 1,0000 g de material biológico fue convertido a su forma iónica, y precipitado gracias a la adición de un exceso de ácido antranílico. El precipitado fue lavado, filtrado y redisuelto. El ácido liberado se bromó culombimétricamente con una corriente constante de 6,43 mA, precisándose un tiempo de 22,40 minutos para completar la valoración.
Calcule el contenido en cobre en la muestra original en partes por millón.

DATO: Cu : 63,55 g mol^{-1}

$Br_2 + 2\,e^- \leftrightarrows 2\,Br^-$



$$\frac{6{,}43\cdot10^{-3}\,A\cdot22{,}40\cdot60\,s}{1{,}0000\,g}\,\frac{1/2\,mol\,Br_2}{96500\,cul}\,\frac{mol\,C_6H_4NH_2CO_2}{3\,mol\,Br_2}\,\frac{mol\,Cu}{2\,mol\,C_6H_4NH_2CO_2}\,\frac{63{,}55\cdot10^6\,\mu g\,Cu}{mol\,Cu}\cong474\,ppm$$

Las ppm de cobre en la muestra original son de 474 ppm

Un electrodo de membrana de vidrio selectiva para iones K^+, dio una lectura de 0,528V en presencia de $[K^+] = 1{,}05 \cdot 10^{-4}$ M. El mismo electrodo, dio una lectura de 0,602 V al ser introducido en una celda que contenía $[K^+] = 2{,}50 \cdot 10^{-4}$ M y $[Li^+] = 1{,}70 \cdot 10^{-4}$ M. Calcule el coeficiente de selectividad $K_{K,Li}$ para este electrodo.

$$E = cte. + 0{,}059 \log a_{K^+} \; ; \quad 0{,}528 \text{ V} = cte. + 0{,}059 \log (1{,}05 \cdot 10^{-4} \text{M})$$

$$cte. = 0{,}528 - 0{,}059 \log (1{,}05 \cdot 10^{-4}) = 0{,}762 \text{ V}$$

Una vez conocido el valor de la cte., podemos despejar el valor del coeficiente de selectividad:

$$0{,}602 = 0{,}762 + 0{,}059 \log (2{,}5 \cdot 10^{-4} + K_{K^+,Li^+} \cdot 1{,}70 \cdot 10^{-4}) \Rightarrow K_{K^+,Li^+} = 10$$

El coeficiente de selectividad para el electrodo es de 10

El potencial debido a los iones fluoruro en aguas subterráneas no fluoradas de Fitero, Navarra, medido con un electrodo selectivo de F^- de respuesta nernstiana a 25ºC, fue 39,0 mV más positivo que el potencial del agua del grifo de Barañáin. Si el agua de consumo de Barañáin se mantiene a los niveles recomendados de fluoración de 1,00 mg de F^- por litro, ¿cuál es la concentración de F^- en las aguas de los manantiales de Fitero?

Podemos escribir las expresiones correspondientes a las dos muestras:

$E_B = cte - 0{,}059 \log [F^-]_B$; $E_F = cte - 0{,}059 \log [F^-]_F$

Pasando la concentración de fluoruro a M:

$$\frac{1 mg F^-}{L} \frac{1 mol F^-}{19 \cdot 10^3 mg F^-} = 5{,}26 \cdot 10^{-5} M$$

Sustituyendo, quedan las ecuaciones siguientes:

$E_B = cte - 0{,}059 \log (5{,}26 \cdot 10^{-5})$
$E_B + 0{,}039 = cte - 0{,}059 \log [F^-]_F$

Restando la primera de la segunda:

$0{,}039 = - 0{,}059 \log [F^-]_F + 0{,}059 \log (5{,}26 \cdot 10^{-5})$. Despejando, se obtiene:

La concentración en las aguas de los manantiales es de $[F^-]_F = 1{,}17 \cdot 10^{-5}$ M @ 0,22 mg L^{-1}

Un electrodo de membrana líquida selectivo para los iones Ca^{2+} arrojó las siguientes lecturas de potencial al introducirlo en una serie de disoluciones estándar de idéntica fuerza iónica. Represente la recta de calibrado y calcule la concentración de una muestra que dio una lectura de –22,5 mV.

Ca^{2+} / M	$3{,}38\cdot10^{-5}$	$3{,}38\cdot10^{-4}$	$3{,}38\cdot10^{-3}$	$3{,}38\cdot10^{-2}$	$3{,}38\cdot10^{-1}$
E / mV	-74,8	-46,4	-18,7	+10,0	+37,7

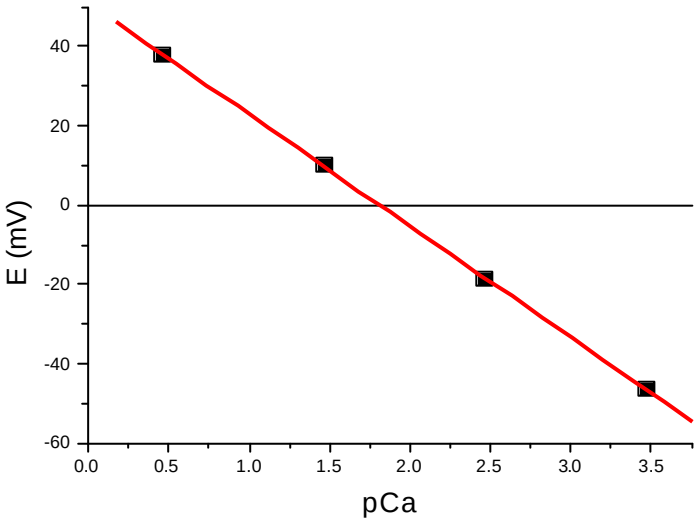
Al representar estos valores de potencial frente al pCa se obtiene una línea recta que responde a la ecuación:

E (mV) = 51 – 28,1 pCa

28,1 es una buena aproximación al valor teórico de 59/2 mV.

Para la muestra desconocida: -22,5 = 51 – 28,1 pCa $\Rightarrow$ $[Ca^{2+}] = 2{,}42\cdot10^{-3}$ M

La concentración de calcio es de $2{,}42.10^{-3}$ M



El coeficiente de selectividad, $K_{Li+, H+}$, de un electrodo selectivo para el catión Li^+ es $4\cdot10^{-4}$. Cuando este electrodo se sumerge en una disolución de Li^+ $3,44\cdot10^{-4}$ M a pH 7,2, el potencial es –0,333 V. ¿Cuál sería el potencial si el pH bajase hasta 1,1 (manteniendo constante la fuerza iónica)?

$E = cte + 0,059 \log [Li^+]$

A partir de los datos experimentales podemos deducir el valor de la cte:

$-0,333 = cte + 0,059 \log [(3,44\cdot10^{-4}) + (4\cdot10^{-4})(10^{-7,2})] \Rightarrow cte = -0,129$ V

Ahora, no hay más que sustituir en la expresión del potencial para el caso en que la concentración de los iones interferentes ha aumentado:

$E = -0,129 + 0,059 \log [(3,44\cdot10^{-4}) + (4\cdot10^{-4})(10^{-1,1})] = -0,331$ V

Podemos comprobar que gracias al valor reducido del coeficiente de selectividad para el ion interferente, H^+, el potencial del electrodo apenas se ve afectado (2 mV) cuando la concentración de protones crece 6 órdenes de magnitud.

El potencial es de –0,331 V.

¿Cuántos voltios variará el potencial de un electrodo selectivo de Mg^{2+} si se le saca de una disolución $MgCl_2$ $1{,}00\cdot10^{-4}$ M y se le introduce en otra disolución de $MgCl_2$ que es $1{,}00\cdot10^{-3}$ M?

$$E = cte + \frac{0{,}059}{2}\log(1\cdot10^{-4}) = cte - 0{,}118$$

$$E = cte + \frac{0{,}059}{2}\log(1\cdot10^{-3}) = cte - 0{,}089$$

El potencial se verá incrementado en 0,118 – 0,089 = 0,029 V.

A este mismo resultado se podría haber llegado teóricamente, pues la concentración se modifica en un orden de magnitud y la pendiente es de 0,059/2 V.

El potencial se verá incrementado en 0,029 V

El contenido en Na^+ de una disolución problema se determinó utilizando un electrodo selectivo de Na^+. El electrodo sumergido en 10,0 mL de la disolución problema dio un potencial de 0,2331 V. Tras la adición de 1,0 mL de una disolución estándar de NaCl $2{,}00\cdot10^{-2}$ M, el potencial pasó a ser de 0,1846 V. Calcule la concentración de Na^+ en la disolución problema.

Para el caso de una especie cargada positivamente, el potencial debe crecer con la concentración:

$E = cte + 0{,}059/1 \log Na^+$

Si los datos experimentales muestran un comportamiento contrario, quiere decir que las clavijas del potenciómetro han sido conectadas con la polaridad cambiada. Este modo de trabajar viene motivado por el hecho de que la representación habitual de los calibrados se hace en función del logaritmo negativo, -log [Na+] (pNa) :

E = cte – 0,059 pNa

Está claro que para un ion positivo la pendiente será negativa. Cuando un autor *prefiere* obtener una representación con pendiente positiva, lo que hace es cambiar la polaridad de las conexiones.

De cara a evitar confusiones con los signos, es recomendable detectar *a priori* (en función de los datos del problema) si los datos han sido tomados en modo normal o con la polaridad *cambiada.* En caso afirmativo, puede resultar más seguro hacer el cambio de los valores *corregidos* a los que deberían haberse leído con la polaridad correcta.

En el caso que nos ocupa, comprobamos que, efectivamente, el potencial disminuye al hacer una adición: esto implica que estos datos están *corregidos.* Para obtener los valores reales, no hay más que calcular la variación de potencial debida a la adición de analito y sumarla a la primera lectura:

0,2331 V – 0,1846 V = 0,0485 V. Esta es la magnitud del cambio de potencial originado por la adición de sodio. Ahora bien, en lugar de disminuir, el potencial debería de haber aumentado, es decir que el valor debería ser: 0,2331 V + 0,0485 V = 0,2816 V.

Así pues, podemos escribir las ecuaciones para las dos situaciones:

$$E_1 = cte + \frac{0{,}059}{1}\log[Na^+] = 0{,}2331\ V$$

$$E_2 = cte + \frac{0{,}059}{1}\log\frac{10\,mL\cdot[Na^+] + 1mL\cdot 2\cdot10^{-2}\,M}{(10+1)\,mL} = 0{,}2846\ V$$

Restando miembro a miembro a ambas expresiones y despejando, se obtiene:
$[Na^+] = 3{,}17\cdot10^{-4}$ M

La concentración de Na+ de la muestra es de $3{,}17\cdot10^{-4}$ M

Un electrodo selectivo de F^- sumergido en 25,00 mL de una disolución problema desarrolló un potencial de –0,4965 V; a continuación se hizo una adición de 2,00 mL de NaF $5{,}45\cdot10^{-2}$ M, obteniéndose una lectura de –0,4117 V. ¿Cuál es el pF de la muestra problema?

El electrodo ha de seguir la ecuación: $E = cte - 0{,}059 \log F^-$

El potencial del electrodo debería de ser menor a medida que aumenta la concentración de F^-; como sucede lo contrario, quiere decir que la polaridad de los potenciales está cambiada. La lectura real del electrodo tras la adición de NaF debería de ser: [(-0,4117)-(-0,4965)] V más negativo que el inicial, es decir –0,5813 V.

Planteando las dos ecuaciones:

$E_1 = cte - 0{,}059 \log [F^-] = -0{,}4965$

$$E_2 = cte - 0{,}059 \log \frac{(25\cdot [F^-] + 2\cdot 5{,}45\cdot 10^{-2}\,M)}{(25+2)\,mL} = -0{,}5813\,V$$

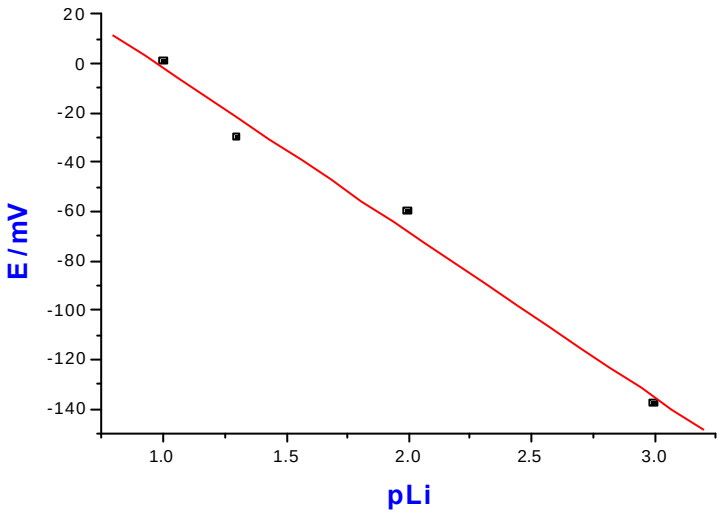
Restando la segunda expresión de la primera, y despejando, se llega a: $[F^-] = 1{,}53 \cdot 10^{-4} \Rightarrow$ pF = 3,82

El pF de la muestra problema es de 3,82

Mediante la utilización de un electrodo selectivo de Li^+ se han obtenido las lecturas de potencial que se indican. Dibuje la curva de calibrado y discuta si sigue la conducta teórica nernstiana. Calcule la concentración en las dos muestras desconocidas.

$[Li^+]$ / M	0,100	0,050	0,010	0,001	Muestra 1	Muestra 2
E / mV	1	-30	-60	-138	-48,5	-75,3
pLi	1	1,3	2	3		

$E = cte + 0{,}059 \log [Li^+] = cte - 0{,}059\ pLi$



La representación gráfica da lugar a una recta de pendiente –66,62 mV que se aleja del valor teórica de 59 mV por cada unidad de pLi. Sustituyendo los valores experimentales de las muestras, se obtienen las siguientes concentraciones:

$E = 64{,}83 - 66{,}62\ pLi$

Los resultados obtenidos son: **Muestra 1: pLi = 1,70**; **Muestra 2: pLi = 2,10**

Se analizó una muestra acuosa de 50,00 mL con un electrodo selectivo de fluoruros mediante la técnica de adiciones estándar. El potencial del electrodo en la muestra fue de –102,5 mV. Después de adicionar 5,00 mL de una disolución 1,00·10^{-2} M de fluoruros, el potencial medido fue de –112,7 mV. Calcule la concentración de F^- en la muestra.

Una sola adición estándar de $\dfrac{5\text{mL}\cdot 1{,}0\cdot 10^{-2}\,\dfrac{\text{mmol}}{\text{mL}}}{(50+5)\ \text{mL}} = 9{,}09\cdot 10^{-4}\text{M}$

La ecuación para la recta que pasa por estos dos puntos es:

E = -102,5 – 11221,12 [F^-]; r = -1

La concentración de fluoruros resultante es de: [F^-] = 9,13·10^{-3} M

Se dispone de un electrodo comercial diseñado para medir la actividad de iones Na^+, que posee un coeficiente de selectividad con respecto al K^+, $K_{Na,,K}$, de 0,8. ¿Qué concentración máxima de ion K^+ puede estar presente en una disolución $1{,}0\cdot10^{-3}$ M de Na^+ si no se desea sobrepasar un error en la determinación del 2,0%?

$$E = cte. + 0{,}059 \log (a_{Na^+} + 0{,}8\cdot a_{k^+})$$

2% de $1{,}0\cdot10^{-3}$ M es $0{,}02\cdot10^{-3}$ M, luego si se comete ese error se tendrá:

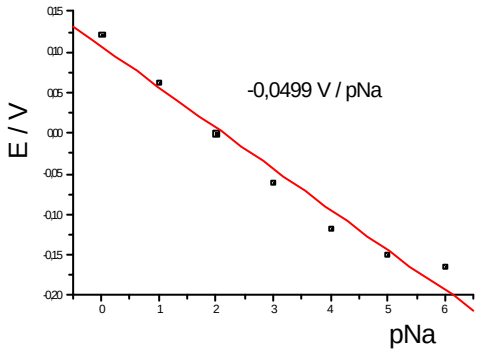
$$1{,}0\cdot10^{-3} + 0{,}8 \cdot a_K = 1{,}02\cdot10^{-3} \Rightarrow a_K = 2{,}5\cdot10^{-5} \text{ M}$$

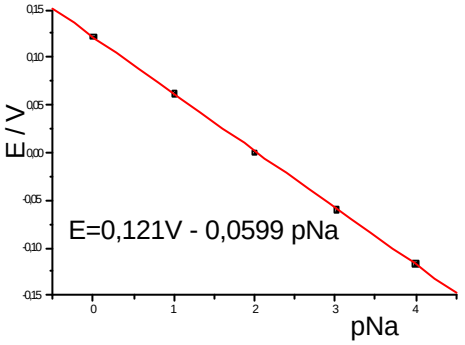
La concentración máxima de K^+ que puede estar presente es de $2{,}5.10^{-5}$ M

Los siguientes datos fueron obtenidos a pH 7 y 25 ºC con un electrodo selectivo de iones frente a un electrodo de Ag/AgCl (KCl 1M). Determine la actividad del ion Na^+ en la muestra.

pNa	E (V)
0,00	0,122
1,0	0,062
2,00	0,000
3,00	-0,059
4,00	-0,117
5,00	-0,148
6,00	-0,165
Muestra	-0,050

Cuando se ajustan todos los valores experimentales a una recta, se obtiene una pendiente de –0,0499 V/pNa lo que indica un **mal funcionamiento** del electrodo en ese margen de concentraciones.





Si se representan gráficamente los valores experimentales para los **5 primeros puntos** se observa una buena linealidad (r=-1), con una **pendiente** coincidente con la **teórica**.

Trabajando con esa recta, el valor de la muestra resulta de **$1{,}58 \cdot 10^{-3}$ M**

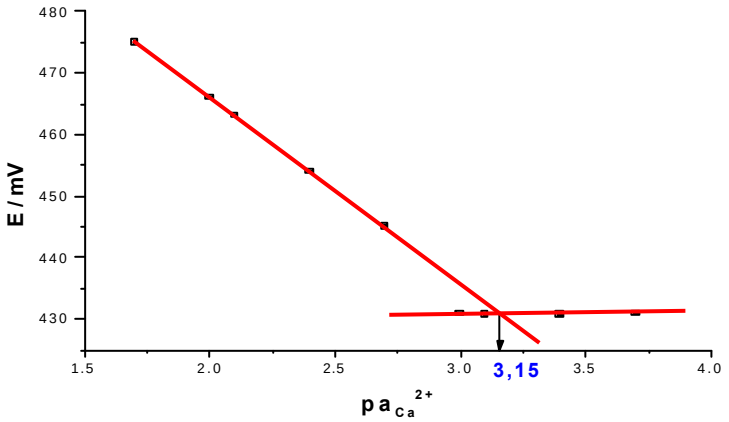
Se prepararon una serie de disoluciones con una concentración fija de Sr^{2+} igual a $2{,}3\cdot10^{-3}$ M, y concentraciones variables de iones Ca^{2+}. En función de los datos experimentales obtenidos, calcule la constante de selectividad $K_{Ca,\ Sr}$ del electrodo utilizado para efectuar las medidas potenciométricas.

$a_{Ca}2+$ /M	E/ mV
$2{,}0\cdot10^{-4}$	430,9
$4{,}0\cdot10^{-4}$	430,8
$8{,}0\cdot10^{-4}$	430,7
$1{,}0\cdot10^{-3}$	430,9
$2{,}0\cdot10^{-3}$	445
$4{,}0\cdot10^{-3}$	454
$8{,}0\cdot10^{-3}$	463
$1{,}0\cdot10^{-2}$	466
$2{,}0\cdot10^{-2}$	475

Los potenciales obtenidos son:

$a_{Ca}2+$ /M	pa_{Ca}	E/ mV
$2{,}0\cdot10^{-4}$	3,7	430,9
$4{,}0\cdot10^{-4}$	3,4	430,8
$8{,}0\cdot10^{-4}$	3,1	430,7
$1{,}0\cdot10^{-3}$	3,0	430,9
$2{,}0\cdot10^{-3}$	2,7	445
$4{,}0\cdot10^{-3}$	2,4	454
$8{,}0\cdot10^{-3}$	2,1	463
$1{,}0\cdot10^{-2}$	2,0	466
$2{,}0\cdot10^{-2}$	1,7	475

Si realizamos esta gráfica podemos ver que.



En el punto de intersección se cumple que:

$$K_{Ca,\,Sr} = \frac{a_{Ca}}{a_{Sr}^{2/2}} = \frac{10^{-3,15}}{2{,}3\cdot10^{-3}} \cong 0{,}31$$

La constante de selectividad del electrodo utilizado es de 0,31

Los iones que reaccionan con la Ag^+ se pueden determinar electrogravimétricamente mediante su deposición sobre un ánodo de plata:

$$Ag^0 + X^- - e \leftrightarrows {}^{-} AgX$$

¿Cuál será la masa final del ánodo de plata utilizado en la electrólisis de 75,00 mL de una disolución 0,0238 M de KSCN, si la masa inicial del ánodo es de 12,463 g?
DATOS: Ag: 107,8 g mol^{-1}; K: 39,1 g mol^{-1}; S: 32 g mol^{-1};

$KSCN \rightarrow K^+ + SCN^-$

$Ag^0 + SCN^- - e \leftrightarrows \downarrow AgSCN$

Calculamos los gramos de tiocianato que se depositarán, y los sumaremos al peso del electrodo. No pondremos AgSCN, puesto que la Ag^+ procederá, lógicamente, del propio material electródico.

$$75\ mL \cdot \frac{0{,}0238\ mmol\ KSCN}{mL} \frac{mmol\ SCN^-}{mmol\ KSCN} \frac{58 \cdot 10^{-3}\ g\ SCN^-}{mmol\ SCN^-} = 0{,}1035\ g\ SCN^-$$

Peso total: 12,4630 g + 0,1035 g = 12,5665 g

La masa final del ánodo será de 12,5665 g

La medida del potencial de un electrodo de membrana de vidrio selectiva para iones K^+ en una disolución $1{,}75\cdot10^{-4}$ M en K^+ fue de 0,645 V. Este mismo electrodo dio una lectura de 0,783 V cuando se introdujo en una celda que contenía $[K^+] = 2{,}00\cdot10^{-4}$ M y $[Na^+] = 1{,}5\cdot10^{-4}$ M. Calcule el coeficiente de selectividad $K_{K,Na}$ del electrodo.

$$E = cte + \frac{0{,}059}{z}\log a_{k^+} \qquad 0{,}645\ V = cte + 0{,}059 \log a_{K+}$$

$$cte = 0{,}645\ V - 0{,}059 \log (1{,}75\cdot10^{-4}\ M) = 0{,}645 + 0{,}222 = 0{,}867\ V$$

En la disolución mezcla:

$$0{,}783\ V = 0{,}867\ V + 0{,}059 \log (2{,}00\cdot10^{-4}\ M + K_{K,Na}\cdot1{,}5\cdot10^{-4}\ M)$$

$$\frac{0{,}783 - 0{,}867}{0{,}059} = \log (2{,}00\cdot10^{-4}M + K_{K^+,Na^+}\cdot1{,}5\cdot10^{-4}M)$$

$$10^{\frac{0{,}783-0{,}867}{0{,}059}} = 10^{-4}(2{,}00 + K_{K^+,Na^+}\cdot1{,}5)$$

$$K_{K^+,Na^+} = \frac{\frac{10^{\frac{0{,}783-0{,}867}{0{,}059}}}{10^{-4}} - 2}{1{,}5} = 2{,}5\cdot10^2$$

El coeficiente de selectividad del electrodo es de $2{,}5.\ 10^2$

El coeficiente de selectividad de un electrodo de cristal de LaF_3 para el ión Br^- es de 1,5. El potencial medido con el electrodo para una disolución $1{,}40\cdot10^{-4}$ M de F^- fue de –168,3 mV con respecto a un electrodo saturado de calomelanos (E.S.C.). Determine el potencial que adoptará el electrodo en una disolución compuesta por $[F^-] = 2{,}5\cdot10^{-4}$ M y $[Br^{-1}] = 3{,}2\cdot10^{-4}$ M.

$$E = cte + \frac{0{,}059}{z}\log\left(a_i + K_{i/j}\, a_j^{z/a} + K_{i/k}\, a_k^{z/b}\right)$$

$$-168{,}3\ mV = cte + \frac{59}{(-1)}\log\,(1{,}4\cdot10^{-4}M) \Rightarrow cte = -168{,}3 + 59\log(1{,}4\cdot10^{-4}) = -395{,}68\ mV$$

$$E = -395{,}68 - 59\log\left(2{,}5\cdot10^{-4}M + 1{,}5\cdot3{,}2\cdot10^{-4}M\right) = -395{,}68 + 185{,}06 = -210{,}62\ mV$$

El potencial que adoptará electrodo será de –210,62 mV

Se introdujo un electrodo selectivo de iones NO_3^- junto con un electrodo de referencia en una disolución con una $[NO_3^-] = 1{,}00\cdot10^{-3}$ M, obteniéndose una lectura de –122,4 mV. A continuación se usaron ese mismo par de electrodos en una disolución que contenía una concentración $1{,}00\cdot10^{-3}$ M en NO_3^- y en Cl^-, dando un potencial de –124,8 mV. Calcule el coeficiente de selectividad del electrodo selectivo de nitratos con respecto a los cloruros.

$$E = cte + \frac{0{,}059}{z}\log a_i \quad ; \qquad E = cte + \frac{0{,}059}{(-1)}\log a_{NO_3^-}$$

-122,4 mV = cte - 59 log $(1{,}0\cdot10^{-3})$; cte = -122,4 –59 · 3 = -299,4 mV

En la disolución mezcla:

-124,8 mV = -299,4 mV – 59 log $[1{,}0\cdot10^{-3} + K_{NO_3^-,Cl^-}(1{,}0\cdot10^{-3})^{-1/-1}]$

174,6 mV = -59 log $[1{,}0\cdot10^{-3}(1+K)]$

$$\frac{174{,}6}{-59} = \log[10^{-3}(1+K)] \quad ; \quad 10^{\frac{-174{,}6}{59}} = 10^{-3}(1+K)$$

$$K_{NO_3^-,Cl^-} = \frac{10^{\frac{-174{,}6}{59}}}{10^{-3}} - 1 = 0{,}09819 \; ; \qquad K = 9{,}82\cdot10^{-2}$$

El coeficiente de selectividad del electrodo es de $9{,}82.\ 10^{-2}$

En una disolución de 100 mL que contiene iones S^{2-} se introduce un electrodo selectivo que adopta un potencial de -845 mV frente al ENH. Tras la adición de 1,00 mL de $AgNO_3$ 0,1 M el electrodo adquiere un potencial de -839 mV. ¿Cuál es la concentración de iones sulfuro?

$$-845\,\text{mV} = \text{cte} + \frac{59}{(-2)}\log\left[S^{2-}\right] \qquad -845\,\text{mV} = \text{cte} - \frac{59}{2}\log\frac{x\,\text{mmol}}{100\,\text{mL}};$$

La adición de 1,0 mL de Ag^+ 0,1 M supondrá la precipitación de:

$$2\,Ag^+ + S^{2-} \leftrightarrows \downarrow Ag_2S$$

$$1\,\text{mL}\,Ag^+ \cdot \frac{0{,}1\,\text{mmol}\,Ag^+}{\text{mL}\,Ag^+} \cdot \frac{\text{mmol}\,S^{2-}}{2\cdot\text{mmol}\,Ag^+} = 0{,}05\,\text{mmol}\,S^{2-}$$

Para la nueva concentración de S^{2-} libre, el potencial adoptado será:

$$-839\,\text{mV} = \text{cte} - \frac{59}{2}\log\frac{x\,\text{mmol} - 0{,}05\,\text{mmol}}{(100+1)\,\text{mL}};$$

Tenemos un sistema de 2 ecuaciones con 2 incógnitas:

$$\left.\begin{aligned} -845 &= \text{cte} - \frac{59}{2}\log\frac{x}{100}; \\ -839 &= \text{cte} - \frac{59}{2}\log\frac{x-0{,}05}{101}; \end{aligned}\right\}$$

Se obtiene x= 0.135 mmol. Si calculamos ahora la concentración se obtiene:

$$\left[S^{2-}\right] = \frac{0{,}135\,\text{mmol}}{100\,\text{mL}} = 1{,}35\cdot 10^{-3}\,\text{M}$$

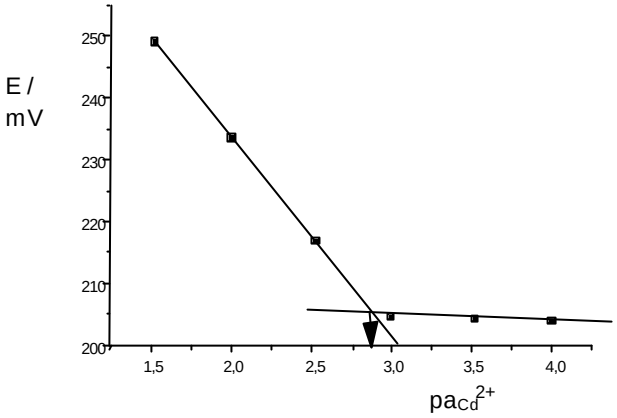
La concentración de iones sulfuro obtenida es de $1{,}35.10^{-3}$ M

Se procedió a medir los potenciales de una serie de disoluciones que contenían actividades decrecientes del ión Cd^{2+} y una actividad de iones Al^{3+} constante de $1{,}00\cdot10^{-3}$ M, obteniéndose los resultados adjuntos. Calcule el valor del coeficiente de selectividad para el aluminio del electrodo selectivo de cadmio.

a Cd^{2+} (M)	**$3{,}0\cdot10^{-2}$**	**$1{,}0\cdot10^{-2}$**	**$3{,}0\cdot10^{-3}$**	**$1{,}0\cdot10^{-3}$**	**$3{,}0\cdot10^{-4}$**	**$1{,}0\cdot10^{-4}$**
E (mV)	**249,1**	**233,7**	**216,8**	**204,7**	**204,3**	**204,0**

$$E = cte + \frac{0{,}059}{2}\log a_{Cd^{2+}}$$

$a_{Cd^{2+}}(M)$	**p** $a_{Cd^{2}}$	**E (mV)**
$3{,}0\cdot10^{-2}$	1,52	249,1
$1{,}0\cdot10^{-2}$	2,00	233,7
$3{,}0\cdot10^{-3}$	2,52	216,8
$1{,}0\cdot10^{-3}$	3,00	204,7
$3{,}0\cdot10^{-4}$	3,52	204,3
$1{,}0\cdot10^{-4}$	4,00	204,0



De la representación gráfica se deduce que el efecto del interferente iguala a la del analito principal para una concentración de este último igual a :

$$-\log a_{Cd^{2+}} = 2{,}88 \rightarrow a_{Cd^{2+}} = 1{,}32\cdot10^{-3}\,M$$

$$K_{Cd^{2+},Al^{3+}} = \frac{a_{Cd^{2+}}}{a_{Al^{3+}}^{\frac{z_{Cd^{2+}}}{z_{Al^{3+}}}}} \quad ; \quad K_{Cd^{2+},Al^{3+}} = \frac{1{,}32\cdot10^{-3}}{\left(1{,}0\cdot10^{-3}\right)^{2/3}} = 1{,}32\cdot10^{-1} = 0{,}13$$

El valor del coeficiente de selectividad para el aluminio del electrodo selectivo de cadmio es de 0,13

Calcule el potencial de una celda formada por un electrodo saturado de calomelanos y un electrodo indicador de Ag/AgCl introducido en una celda de valoración que inicialmente contenía 50,0 mL de NaCl 0,0150 M, tras la adición de 5,00 mL de $AgNO_3$ 0,100 M. E^o_{Ag+/Ag^o} = 0,779 V; E^o_{AgCl/Ag^o} = 0,222 V

La adición de iones plata fuerzan la precipitación de parte de los iones cloruro, por lo que la concentración libre de éstos es:

$$[Cl^-] = \frac{50\ mL \cdot \frac{0{,}0150\ mmol}{mL} - 5\ mL \cdot \frac{0{,}1 mmol}{mL}}{(50+5)\ mL} = 4{,}54 \cdot 10^{-3}\ M$$

y el potencial del electrodo será:

$$E_{ind} = E^0_{Ag^+/Ag^0} + \frac{0{,}059}{1} \cdot \log \frac{Ps_{AgCl}}{[Cl^-]} = \underbrace{E^0_{Ag^+/Ag^0} + 0{,}059 \log Ps_{AgCl}}_{E^0_{AgCl/Ag}=0{,}222} + 0{,}059 \log \frac{1}{[Cl^-]} =$$

$$= 0{,}222 + 0{,}059 \log \frac{1}{4{,}54 \cdot 10^{-3}} = 0{,}222 + 0{,}1382 = 0{,}360 V$$

Si medimos frente al E.S.C.: E = 0,360 V - 0,244 V = 0,116 V

El potencial de la celda es de 0,116 V

Se desea analizar una disolución de Cu(II) $1{,}00\cdot10^{-3}$ M, electrogravimétricamente. ¿Qué potencial deberá aplicarse para garantizar el depósito del 99,9% del cobre? ¿Qué potencial habrá de aplicarse a la celda si contiene H_2SO_4 0,050 M?

DATOS: $Cu^{2+} + 2\,e^- \rightarrow Cu$; $E^0 = 0{,}337$ V
$H^+ + e^- \rightarrow \frac{1}{2} H_2$; $E^0 = 0{,}000$ V
$\frac{1}{2} O_2 + 2\,H^+ + 2\,e^- \rightarrow H_2O$; $E^0 = 1{,}229$ V

Conviene calcular en primer lugar los potenciales que adoptarán cada uno de los semisistemas en las condiciones experimentales, para saber cuáles son las reacciones electródicas que tienen lugar.

$$E_{Cu^{2+}/Cu^0} = E^0_{Cu^{2+}/Cu^0} + \frac{0{,}06}{2}\log[Cu^{2+}] = 0{,}337 + 0{,}03\log(1\cdot10^{-3}) = 0{,}247\ \text{V}$$

Como el medio es 0,05 M en H_2SO_4, la concentración de H^+ es 0,1 M:

$$E_{H^+/1/2H_2} = E^0_{H^+/1/2H_2} + 0{,}06\log[H^+] = 0{,}000 + 0{,}06\log(1\cdot10^{-1}) = -0{,}06\ \text{V}$$

$$E_{1/2O_2/H_2O} = E^0_{1/2O_2/H_2O} + \frac{0{,}06}{2}\log[H^+]^2 = 1{,}229 - 0{,}06 = 1{,}169\ \text{V}$$

Estos valores, nos indican que de las dos posibles reducciones, la que sucede con mayor facilidad es la de los iones Cu^{2+} que se depositarán sobre el cátodo antes que los H^+, mientras que en el ánodo tendrá lugar la oxidación de los OH^- del H_2O a O_2.

a) Cuando el Cu^{2+} se haya reducido en un 99,9%, quedará en disolución un 0,1% de la concentración inicial, es decir $1{,}0\cdot10^{-6}$ M, y podremos calcular inmediatamente el potencial que adoptará el cátodo:

$$E_{Cu^{2+}/Cu^0} = E^0_{Cu^{2+}/Cu^0} + \frac{0{,}06}{2}\log[Cu^{2+}] = 0{,}337 + 0{,}03\log(1\cdot10^{-6}) = 0{,}157\ \text{V}$$

Observamos que al verse muy disminuida la onda de reducción del Cu^{2+}, el potencial se desplaza ligeramente hacia la izquierda, en consonancia con lo esperado.

El potencial del cátodo será de 0,157 V

b)El potencial de la celda al final de la electrodeposición será la diferencia entre elpotencial del electrodo positivo (ánodo) menos el del electrodo negativo (cátodo; nótese que estamos trabajando con celdas electrolíticas): $\Delta E = E_a - E_c$

$\Delta E = 1{,}169 - 0{,}157 = 1{,}012$ V

Hay que tener presente que durante la electroreducción del Cu^{2+}, en el ánodo tiene que estar produciéndose una oxidación que proporcione la misma corriente, de signo contrario. En este caso, se estarán generando protones:

$H_2O - 2e^- \rightarrow \frac{1}{2} O_2 + 2\,H^+$

Esto quiere decir que si tenemos en cuenta que por cada mol de Cu^{2+} reducido se consumen 2 e^-, se estarán generando a su vez en el ánodo 2 H^+, por lo que se habrán generado $2 \cdot 10^{-3}$ M de H^+, que habrá que sumar a los 10^{-1} M iniciales:

$[H^+] = 0,1 + 0,002 = 0,102$ M, y este valor es el que debería sustituirse en la expresión del potencial del ánodo. *A priori*, ya se observa que sólo supone una variación del 2% de la concentración de protones, por lo que no sería necesario utilizar este valor, aunque estrictamente hablando- sería lo más correcto.

El potencial será de 1,012 V

A la hora de determinar el contenido en cobre de una aleación se recurre a una coulombimetría a potencial constante, acoplando en serie un coulombímetro químico[1] ue permite calcular la carga transferida. Una muestra de 0,5000 g de aleación fue electrolizada a –0,300 V sobre un cátodo de *charco (pool)* de mercurio. Al final de la electrólisis se precisaron 40,0 mL de HCl 0,0500 M para restablecer el valor original del pH de la disolución. Determine el porcentaje de cobre en la aleación.

$$40{,}0\ \text{mL}\,\frac{0{,}05\ \text{mmol}}{\text{mL}} = 2\,\text{mmol HCl}$$

$$2\cdot 10^{-3}\ \text{mol HCl}\,\frac{\text{mol e}^-}{\text{mol HCl}}\,\frac{96485\ \text{C}}{\text{mol e}^-} = 192{,}97\ \text{C}$$

$$192{,}97\ \text{C}\,\frac{\text{mol e}^-}{96485\ \text{coul}}\,\frac{\text{mol Cu}^{2+}}{2\,\text{mol e}^-}\,\frac{63{,}54\ \text{g}}{\text{mol Cu}^{2+}} = 0{,}0635\ \text{g Cu}^{2+}$$

$$\frac{0{,}0635\ \text{g Cu}^{2+}}{0{,}5000\ \text{g aleación}}\,\frac{100}{100} \cong 12{,}7\%$$

El porcentaje de cobre en la aleación es de 12,7 %

[1] Se trata de una celda que se coloca en serie con la celda principal de medida.
La más usual es: Ag/KBr (0,03 M), K_2SO_4 (0,2 M) / Pt, y el paso de la corriente fuerza las siguientes reacciones:
ÁNODO: Ag + Br^- - e^- → AgBr; CÁTODO: H_2O + e^- → ½ H_2 + **OH^-.** Son estos OH^- los que se retrovaloran con ácido fuerte.

Se emplea una coulombimetría a intensidad constante para valorar talio(I) con Br_2 electrogenerado. Sabiendo que la corriente generadora de Br_2 es de 10,00 mA y que se tarda 102,0 s en alcanzar el punto final de la valoración, calcule los gramos de Tl presentes en la disolución problema.

DATOS:
Reacción de valoración: $Tl^+ + Br_2 \rightarrow Tl^{3+} + 2\,Br^-$
Electrogeneración de reactivo valorante: $2\,Br^- \rightarrow Br_2$

$10{,}00 \cdot 10^{-3}\ A \cdot 102{,}0\ s = 1{,}02\ C$

$$1{,}02\ coul \frac{mol\ e^-}{96485\ coul} \frac{mol\ Br_2}{2\ mol\ e^-} \frac{mol\ Tl^+}{mol\ Br_2} \frac{204{,}37 \cdot 10^3\ mg}{mol\ Tl^+} = 1{,}080\ mg\ Tl$$

La cantidad de Tl presente en la muestra es de 1,080 mg.

El contenido de H_2O disuelto en disolventes, puede cuantificarse mediante una volumetría Karl-Fischer. La muestra se disuelve en metanol anhidro, y el valorante consiste en una mezcla de I_2, SO_2 y piridina (C_6H_5N; R) disuelto en metanol. La reacción global es:

$$H_2O + R{\cdot}I_2 + R{\cdot}SO_2 + R + CH_3OH \;®\; 2\,R{\cdot}HI + R{\cdot}CH_3OSO_3H$$

El I_2 se puede generar coulombimétricamente sobre un electrodo de platino, a partir de KI. ¿Qué corriente debe aplicarse si se desea hacer coincidir el número de segundos empleados en la valoración con el número de microgramos de agua valorados.

Suponemos que el tiempo es de 1 s y que el peso es de 1 µg:

$$i\,A{\cdot}1s\,\frac{mol\,e^-}{96485\,C}\,\frac{mol\,I_2}{2\,mol\,e^-}\,\frac{mol\,H_2O}{mol\,I_2}\,\frac{18{\cdot}10^6\,\mu g\,H_2O}{mol\,H_2O} = 1\,\mu g\,H_2O \Rightarrow i = 0{,}0107\;A = 10{,}7\,mA$$

La corriente que debe aplicarse es de 10,7 mA

El contenido en proteína de una muestra se analiza utilizando el procedimiento Kjeldahl, por medio de una digestión en medio sulfúrico para convertir el nitrógeno proteico en amonio. El amonio generado se determina ajustando el pH a 8,6 y valorándolo coulombimétricamente con hipobromito electrogenerado *in situ*:

Reacción de valoración: $2\ NH_3 + 3\ BrO^- \rightarrow N_2 + 3\ Br^- + 3\ H_2O$

Electrogeneración de reactivo valorante: $Br^- + 2\ OH^- \rightarrow BrO^- + H_2O + 2\ e^-$

Si la valoración se realiza usando una corriente constante de 19,30 mA y el punto final se alcanza a los 120,0 s, ¿cuántos mg de proteína había en la muestra?

DATO: El contenido promedio de N en las proteínas es de 1 g N / 6,25 g proteína.

$$19{,}30\cdot10^{-3}\ A\cdot120{,}0\ s\,\frac{mol\ e^-}{96485\ C}\,\frac{mol\ BrO^-}{2\ mol\ e^-}\,\frac{2\ mol\ NH_3}{3\ mol\ BrO^-}\cdot\frac{mol\ N}{mol\ NH_3}\,\frac{14\cdot10^3\ mg\ N}{mol\ N}\,\frac{6{,}25\ mg\ proteina}{1\ mg\ N}=0{,}70\ mg$$

La cantidad de proteína de la muestra es de 0,70 mg

Se desea valorar complexométricamente una disolución de Zn^{2+} con Y^{4-}, utilizando para su seguimiento un electrodo indicador metálico de Zn. Dibuje las curvas i-E que se obtendrán en el curso de la valoración, y deduzca las curvas de valoración con indicación potenciométrica que se obtendrán a: a) i = 0 ; b) i = 2 mA ; c) i = -2 mA

DATOS: $K_{f\ ZnY^{2-}} = 3{,}2 \cdot 10^{16}$; $Zn^{2+} + 2e \leftrightarrows Zn^0$; $E^0 = 0{,}9\ V$

$$E = E^0 + 0{,}03 \log [Zn^{2+}]$$

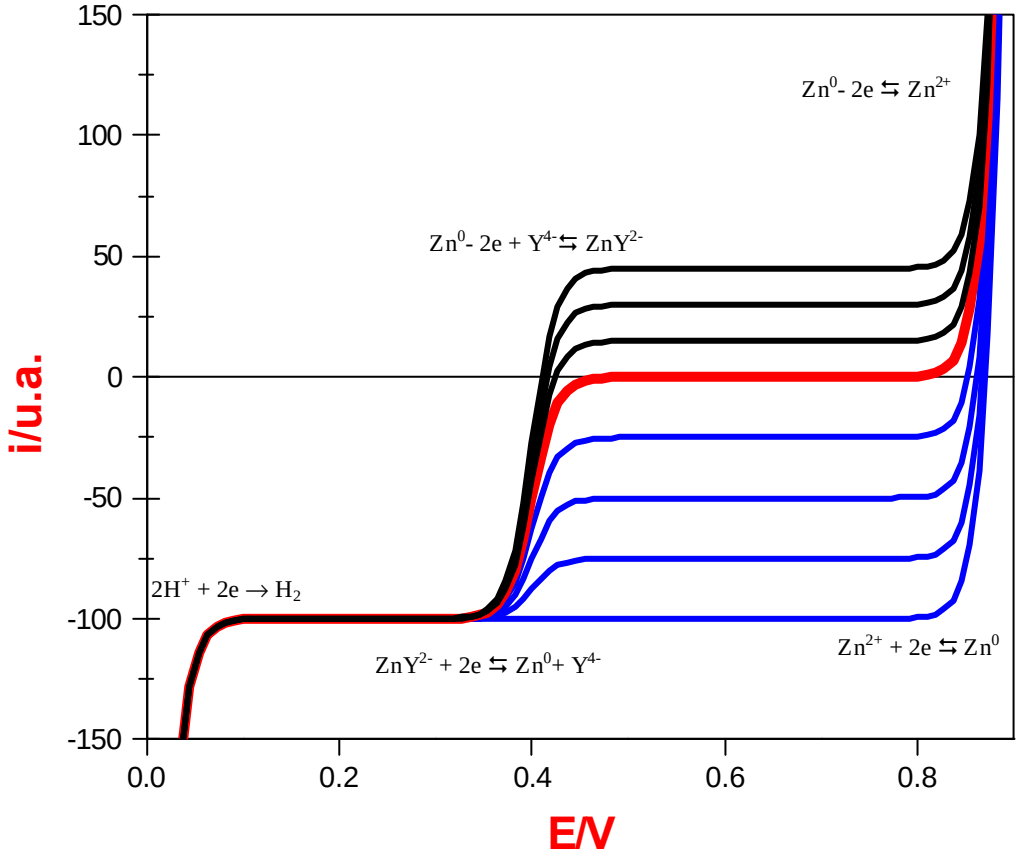
En presencia de AEDT, el semisistema pasa a ser:

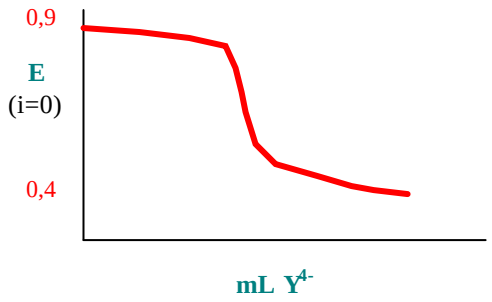
$ZnY^{2-} + 2e \leftrightarrows Zn^0 + Y^{4-}$;

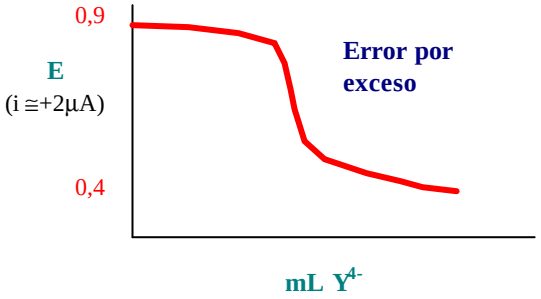
$$E = E_1^0 + 0{,}03 \log \frac{[ZnY^{2-}]}{[Y^{4-}]} \frac{[Zn^{2+}]}{[Zn^{2+}]} = \underbrace{E_1^0 + 0{,}03 \log K_{f\ ZnY^{2-}}}_{E^0} + 0{,}03 \log [Zn^{2+}]$$

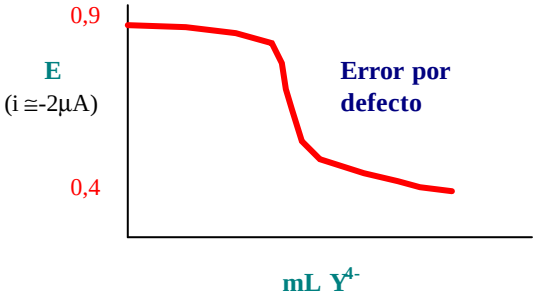
Por tanto el potencial estándar es:

$$E_1^0 = E^0 - 0{,}03 \log K_{f\ ZnY^{2-}} = 0{,}9 - 0{,}03 \cdot \log(3{,}2 \cdot 10^{16}) \cong 0{,}40\ V$$




0,9
E
(i=0)
0,4
mL Y4-


0,9
E
(i ≅+2µA)
0,4
Error por exceso
mL Y4-


0,9
E
(i ≅-2µA)
0,4
Error por defecto
mL Y4-

A un potencial de –1,0 V, el CCl_4 en metanol se reduce hasta $CHCl_3$ sobre un cátodo de mercurio:

$$2\ CCl_4 + 2\ H^+ + 2\ e + 2\ Hg \rightarrow 2\ CHCl_3 + Hg_2Cl_2\ (s)$$

A su vez el $CHCl_3$ reacciona a –1,8 V para formar metano:

$$2\ CHCl_3 + 6\ H^+ + 6\ e + 6\ Hg \rightarrow 2\ CH_4 + 3\ Hg_2Cl_2\ (s)$$

Una muestra de 0,750 g que contiene CCl_4 y $CHCl_3$ y materia inerte, se disolvió en metanol y se electrolizó a –1,0 V hasta que la corriente se hizo prácticamente cero. Un culombímetro indicó que se necesitaron 11,63 C para completar ese paso. A continuación, el potencial del cátodo se ajustó a –1,8 V, y se precisaron 68,6 C más, para completar la electrólisis a ese potencial. Calcule los porcentajes de CCl_4 y de $CHCl_3$ en la mezcla.

$$11{,}63\ C \frac{mol\ e}{95485\ C} \frac{2\ mol\ CCl_4}{2\ mol\ e} = 1{,}21 \cdot 10^{-4}\ mol\ CCl_4$$

$$68{,}6\ C \frac{mol\ e}{95485\ C} \frac{2\ mol\ CHCl_3}{6\ mol\ e} = 2{,}37 \cdot 10^{-4}\ mol\ CHCl_3$$

A los mol totales de $CHCl_3$ hay que restar los que proceden de la primera electrólisis. Como la estequiometría es 2:2, basta con restar directamente:

$2{,}37 \cdot 10^{-4} - 1{,}21 \cdot 10^{-4} = 1{,}16 \cdot 10^{-4}$ mol de $CHCl_3$ que estaban originalmente en la muestra.

Pasando los resultados a porcentajes:

$$\frac{1{,}21 \cdot 10^{-4}\ mol\ CCl_4}{0{,}750\ g\ muestra} \frac{153{,}8\ g\ CCl_4}{mol\ CCl_4} \frac{100}{100} = 2{,}48\%\ CCl_4$$

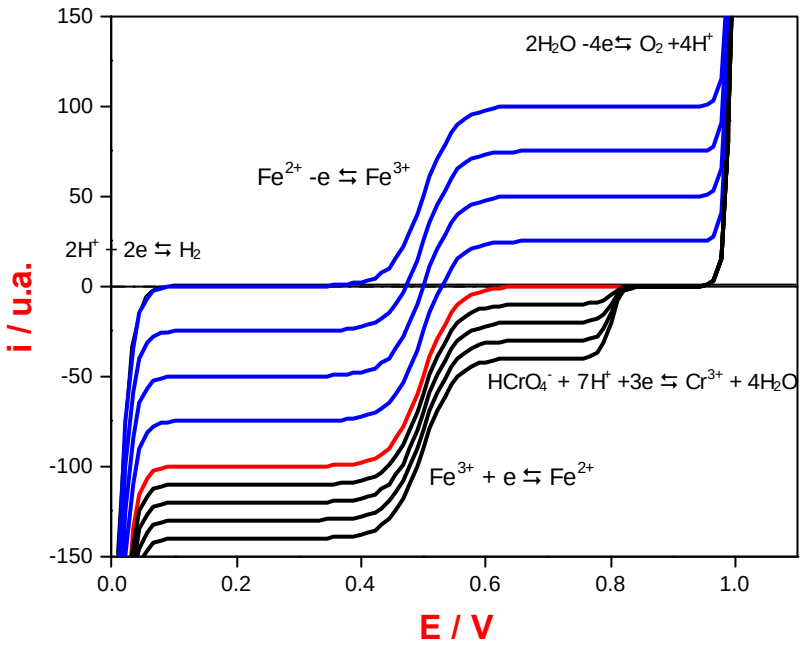
$$\frac{1{,}16 \cdot 10^{-4}\ mol\ CHCl_3}{0{,}750\ g\ muestra} \frac{119{,}35\ g\ CHCl_3}{mol\ CHCl_3} \frac{100}{100} = 1{,}85\%\ CHCl_3$$

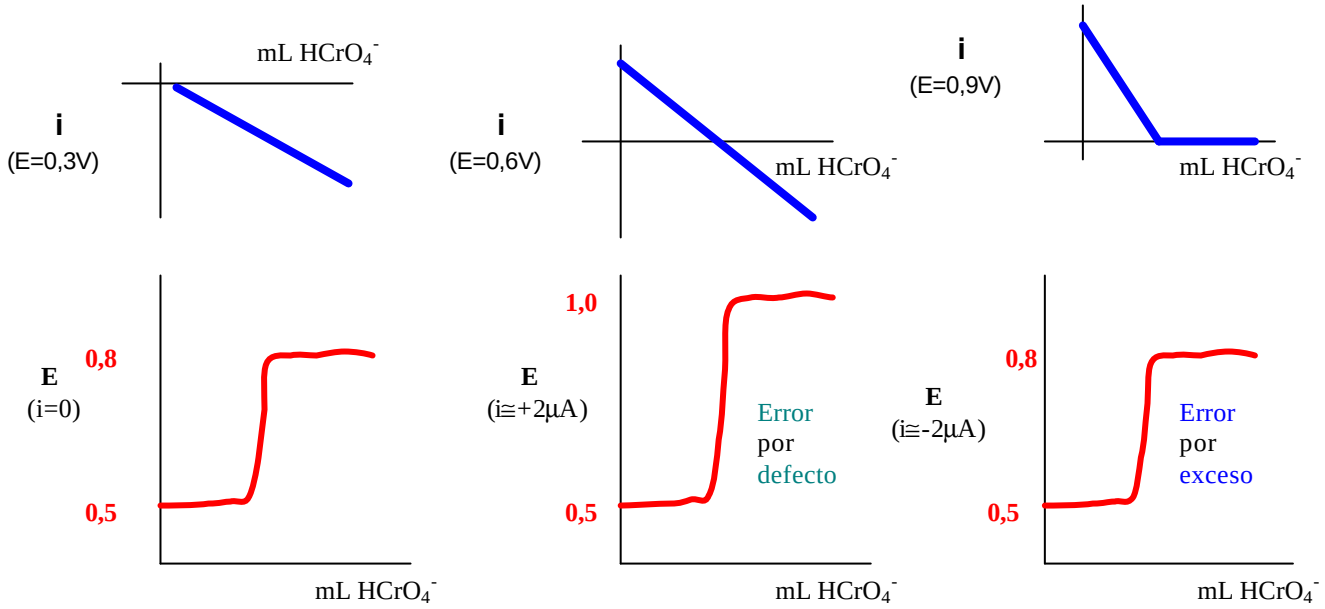
Los porcentajes de la muestra son 2,48 % de CCl_4 y 1,85 % de $CHCl_3$

Se desea valorar una disolución $1.0 \cdot 10^{-2}$ M de Fe^{2+} con Cr(VI) en medio ácido fuerte. Suponiendo que el sistema Fe^{3+}/Fe^{2+} es reversible sobre el electrodo indicador de platino y que el $HCrO_4^-$ se reduce irreversiblemente sobre este material electródico, dibuje las curvas i-E en el transcurso de la valoración y discuta las posibles indicaciones electroquímicas del punto final.

DATOS:

$Fe^{3+} + 1\,e^- \leftrightarrows Fe^{2+}$	$E^0 = 0{,}5$ V
$HCrO_4^- + 7\,H^+ + 3\,e^- \rightarrow Cr^{3+} + 4\,H_2O$	$E^0 = 0{,}8$ V
$O_2 + 4\,H^+ + 4\,e^- \rightarrow 2\,H_2O$	$E^0 = 1{,}0$ V





Deduzca las curvas i-E en el transcurso de la valoración de Ag^+ $1{,}0\cdot10^{-3}$ M con AEDT, utilizando un electrodo indicador de plata. ¿Qué indicación electroquímica podría emplearse?

DATOS: $Ag^+ + e^- \leftrightarrows Ag^0$ $E^0 = 0{,}80$ V

$Ag^+ + Y^{4-} \leftrightarrows AgY^{3-}$ $K_f = 10^{7,3}$

La reacción química base de la determinación cuantitativa es la formación del quelato AgY^{3-}:
$Ag^+ + Y^{4-} \leftrightarrows AgY^{3-}$

La reacción indicadora será la proporcionada por los componentes electroactivos. En este caso el único componente electroactivo es la plata, cuyo semisistema es reversible: $Ag^+ + e^- \leftrightarrows Ag^0$

Ahora bien, la plata puede reducirse tanto cuando está libre, como cuando está complejada:
$AgY^{3-} + e^- \leftrightarrows Ag^0 + Y^{4-}$

Cualitativamente, se entiende que la reducción de los iones Ag^+ será más dificultosa cuando estén estabilizados gracias a su complejación, por lo que cabe esperar que ese proceso tenga un potencial estándar inferior. Este fenómeno se puede cuantificar numéricamente sin más que escribir las expresiones de Nernst para ambas semirreacciones (reducción de iones plata libre y complejados) y compararlas entre sí.

$Ag^+ + e^- \leftrightarrows Ag^0$ $E = E^0 + \frac{0{,}06}{1}\log[Ag^+]$

$AgY^{3-} + e^- \leftrightarrows Ag^0 + Y^{4-}$

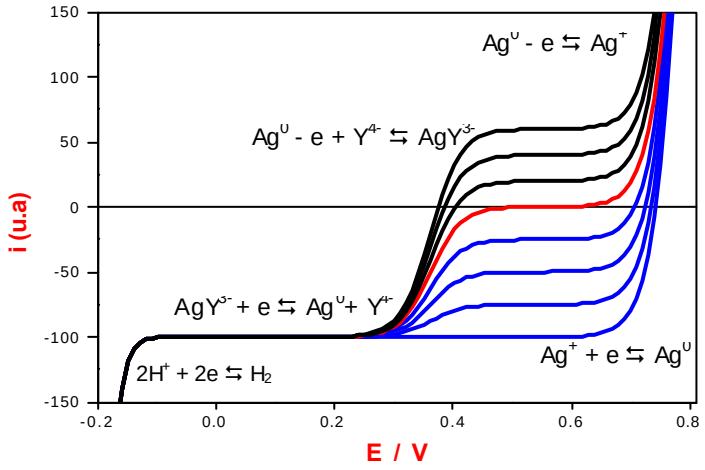
$$E = E_1^0 + 0{,}06\log\frac{[AgY^{3-}]}{[Y^{4-}]} = E_1^0 + 0{,}06\log\frac{[AgY^{3-}][Ag^+]}{[Y^{4-}][Ag^+]} =$$

$$= \underbrace{E_1^0 + 0{,}06\log K_{f\,AgY^{3-}}}_{E^0} + 0{,}06\log[Ag^+] = E^0 + 0{,}06\log[Ag^+]$$

$$E_1^0 = E^0 - 0{,}06\log K_{f\,AgY^{3-}} = 0{,}8 - 0{,}06(7{,}3) = 0{,}362\ \text{V}$$

Así pues, a este potencial de 0,362 V se dará la oxidación-reducción reversible de la plata en presencia de ligando Y^{4-}.

Con estos datos ya podemos construir las curvas intensidad-potencial.



Se valora una disolución de Fe^{2+} $1{,}0\cdot10^{-3}$ M en medio ácido fuerte con MnO_4^-. ¿Cómo se desplazan las curvas i-E sobre un electrodo de platino en el curso de la reacción? Deduzca las curvas de valoración: a) amperométrica con un electrodo indicador ; b) potenciométrica a intensidad nula y a intensidad constante.

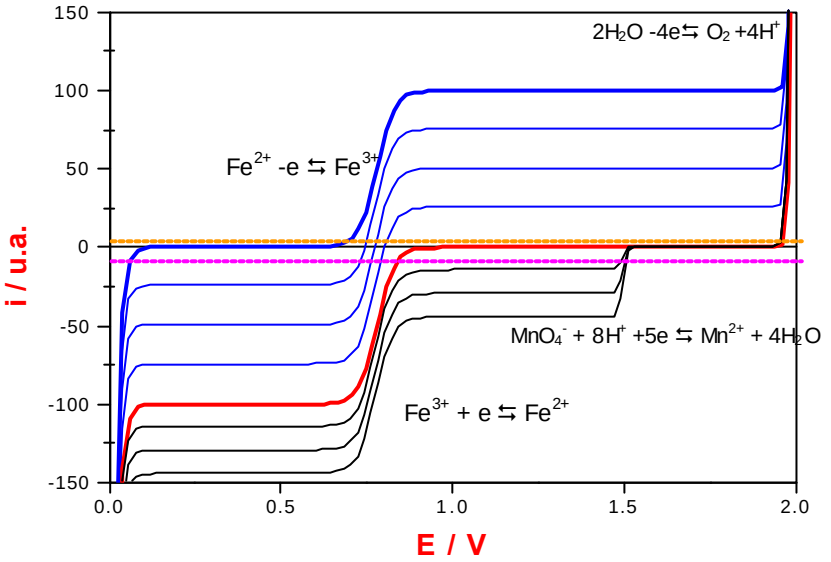
DATOS: $Fe^{3+} + e^- \leftrightarrows Fe^{2+}$ $E^0 = 0{,}78$ V

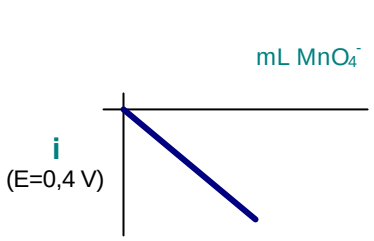
$MnO_4^- + 8\,H^+ + 5\,e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4\,H_2O$ $E^0 = 1{,}50$ V

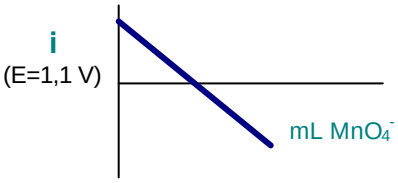
La reacción química base de la determinación cuantitativa es la oxidación del Fe^{2+} por acción del agente oxidante valorante MnO_4^- :

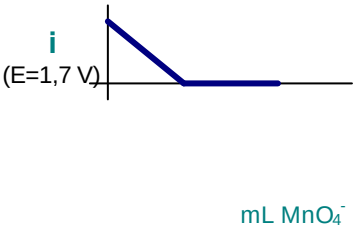
$$5\,Fe^{2+} + MnO_4^- + 8H^+ \leftrightarrows 5\,Fe^{3+} + Mn^{2+} + 4\,H_2O$$

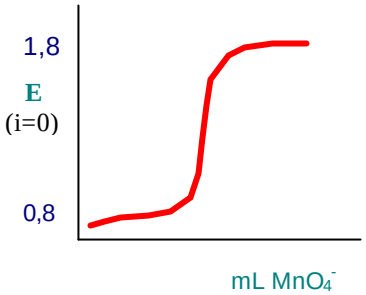
La reacción indicadora será la proporcionada por los componentes electroactivos: el par reversible Fe^{3+}/Fe^{2+} y el irreversible MnO_4^- / Mn^{2+}.

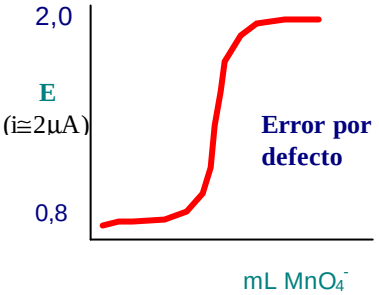


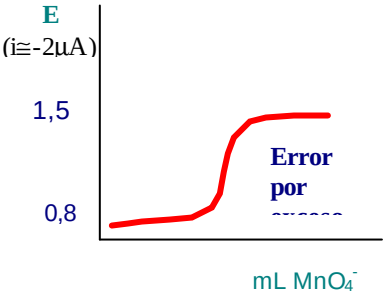












Dibuje las curvas i-E originadas por la adición de sosa a una disolución neutra de nitrato de plata 0,1 M, utilizando un electrodo de plata. Deduzca las posibles curvas de valoración amperométricas y potenciométricas.

DATOS:

$Ag^+ + e^- \leftrightarrows Ag^0$ **$E^0 = 0{,}80$ V**

$AgOH \leftrightarrows Ag^+ + OH^-$ **$P_s = 10^{-8}$**

La reacción química utilizada para la valoración es la reacción de precipitación:

$$Ag^+ + OH^- \leftrightarrows AgOH$$

El seguimiento de esta valoración la hacemos gracias al comportamiento electroquímico de la plata, que puede reducirse reversiblemente cuando está libre y también cuando está precipitada, si bien en esta última circunstancia ya prevemos que lo hará a un potencial inferior, que ahora podemos calcular fácilmente.

$$Ag^+ + e^- \leftrightarrows Ag^0 \quad E = E^0 + \frac{0{,}06}{1}\log[Ag^+]$$

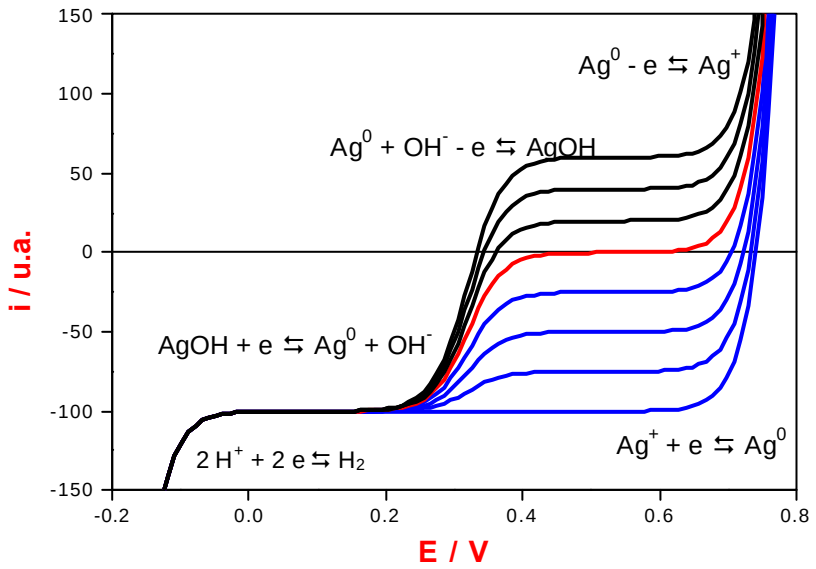
$$AgOH + e^- \leftrightarrows Ag^0 + OH^-$$

$$E = E_1^0 + 0{,}06\log\frac{1}{[OH^-]} = E_1^0 + 0{,}06\log\frac{[Ag^+]}{[OH^-][Ag^+]} =$$

$$= \underbrace{E_1^0 - 0{,}06\log P_{S\,AgOH}}_{E^0} + 0{,}06\log[Ag^+] = E^0 + 0{,}06\log[Ag^+]$$

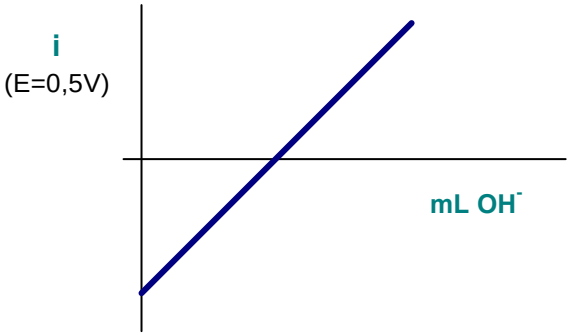
$$E_1^0 = E^0 + 0{,}06\log P_{S\,AgOH} = 0{,}8 + 0{,}06(-8) = 0{,}32\text{ V}$$

El proceso de oxidación-reducción de la plata se desplazará a este potencial estándar cuando esté en presencia de ligando OH^-.



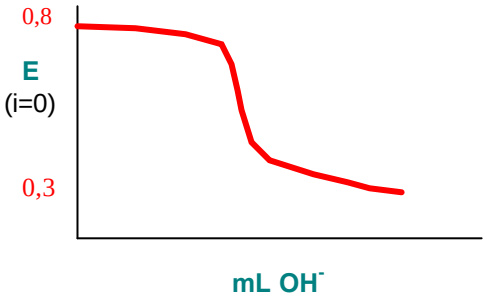
Amperometría

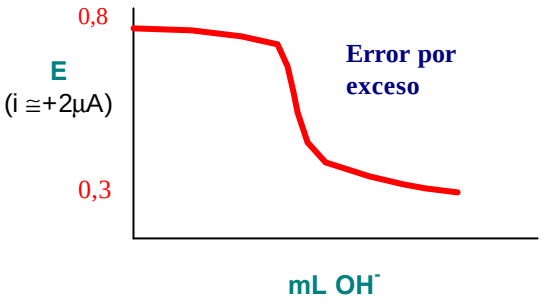
Sólo hay una meseta de difusión utilizable.

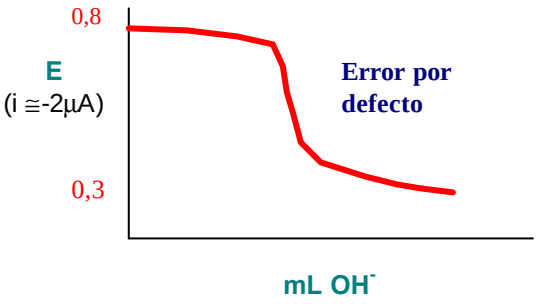


Potenciometría

Se podrá seguir la valoración tanto a i=0 como a pequeñas intensidades impuestas, tanto







A una disolución de cloruros $1{,}0\cdot10^{-2}$ M se añade lentamente perclorato mercurioso, y se sigue la reacción con un electrodo de mercurio. A) Trace las curvas i-E en el curso de la reacción química; b) Trace las curvas de valoración con indicación amperométrica y potenciométrica.

DATOS: $Hg_2^{2+} + 2e^- \leftrightarrows 2\,Hg^0$ $\quad E^0 = 0{,}80$ V

$Hg_2Cl_2 \leftrightarrows Hg_2^{2+} + 2\,Cl^-$ $\quad P_s = 10^{-18}$

Calculamos en primer lugar el potencial redox del semisistema mercurioso/mercurio cuando estamos en presencia de cloruros:

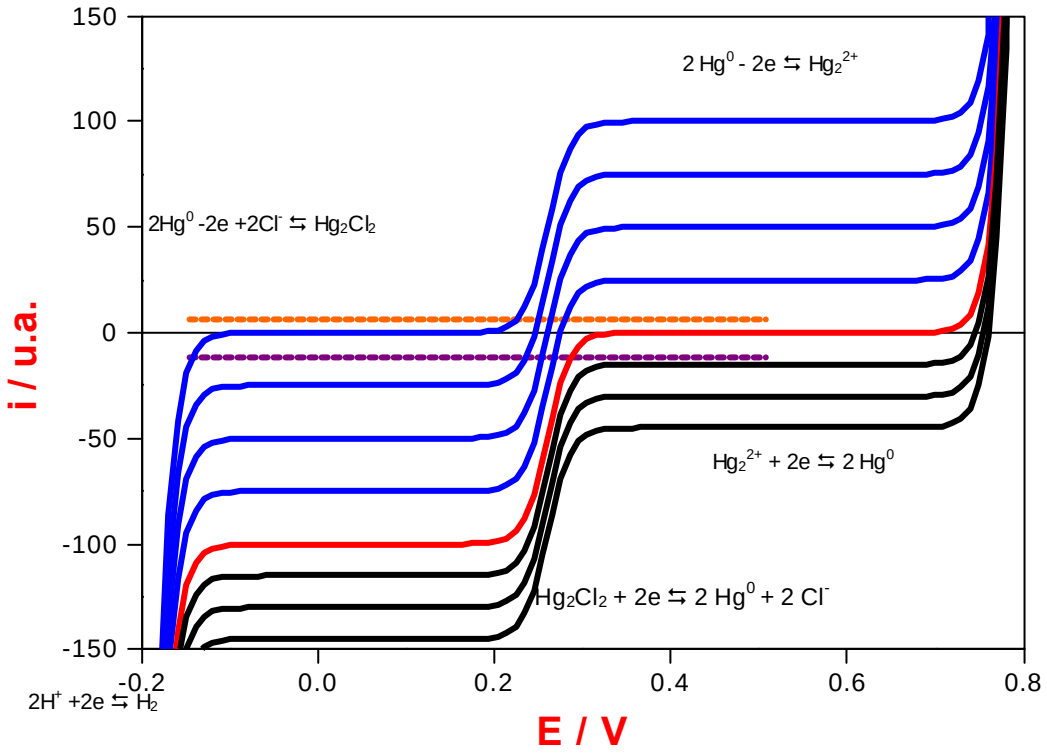
$$Hg_2^{2+} + 2e^- \leftrightarrows 2\,Hg^0 \qquad E = E^0 + 0{,}03\log[Hg_2^{2+}]$$

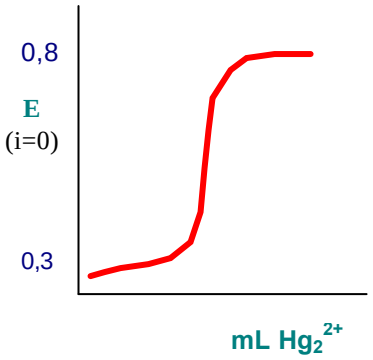
$$Hg_2Cl_2 + 2e^- \leftrightarrows 2\,Hg^0 + 2\,Cl^-$$

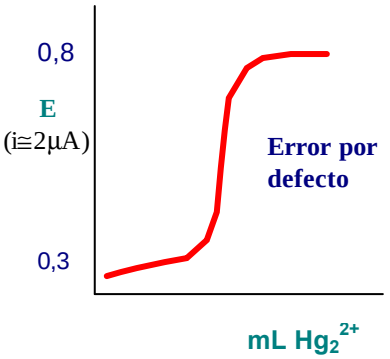
$$E = E_1^0 + 0{,}03\log\frac{1}{[Cl^-]^2} = E_1^0 + 0{,}03\log\frac{[Hg_2^{2+}]}{[Cl^-]^2[Hg_2^{2+}]} =$$

$$\underbrace{E_1^0 - 0{,}03\log P_{S\,Hg_2Cl_2}}_{E^0} + 0{,}03\log[Hg_2^{2+}] = E^0 + 0{,}03\log[Hg_2^{2+}]$$

$$E_1^0 = E^0 + 0{,}03\log P_{S\,Hg_2Cl_2} = 0{,}8 + 0{,}03(-18) = 0{,}26\ \text{V}$$




0,8
E
(i=0)
0,3
mL Hg_2^{2+}


0,8
E
(i≅2μA)
0,3
Error por defecto
mL Hg_2^{2+}

En la bibliografía [*Anal. Chem*., 35 (1963) 558] se ha encontrado un método para determinar el vanadio basado en una valoración amperométrica utilizando un electrodo de Pt. Se disuelve una muestra de 1,0000 g, se oxida a V(V) y se divide en cuatro porciones idénticas de 200 mL. A cada una de ellas se le agregan 50,00 mL de sulfato amónico ferroso, $FeSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$, $1{,}00 \cdot 10^{-1}$ M [el Fe(II) reduce el V(V) a V(IV)], valorándose el exceso de Fe(II) con $K_2Cr_2O_7$ $3{,}33 \cdot 10^{-3}$ M. El potencial del electrodo de Pt se ajusta a un valor de 0,9 V vs ESC.

a)Prediga la curva de valoración

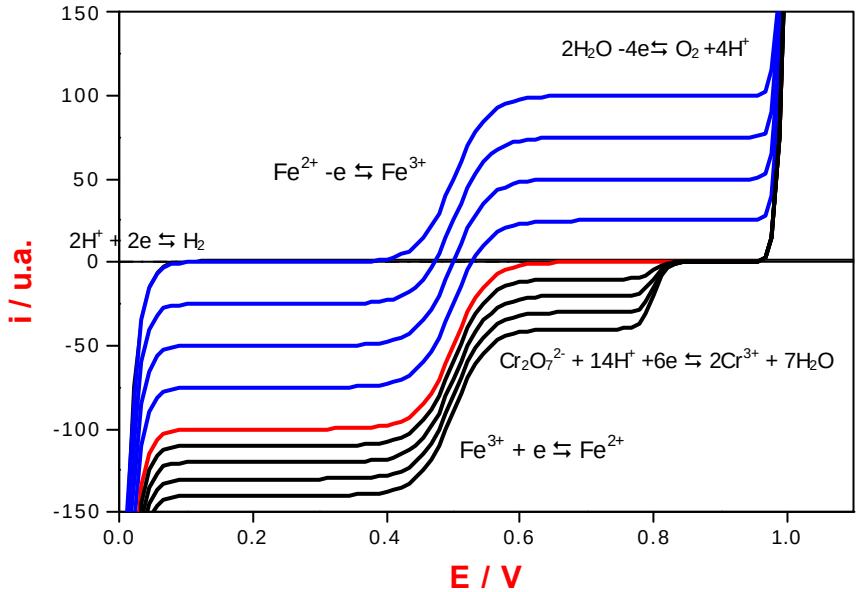
b)¿Cuál es el porcentaje de V en el metal si se requiere un promedio de 11,00 mL de dicromato para valorar cada una de las cuatro muestras?

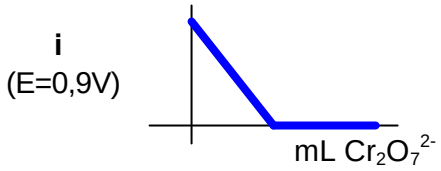
DATOS:

$Fe^{3+} + 1\ e \leftrightarrows Fe^{2+}$	$E^0 = 0{,}500$ V
$Cr_2O_7^{2-} + 14\ H^+ + 6\ e$ ® $2\ Cr^{3+} + 7\ H_2O$	$E^0 = 0{,}800$ V
$2\ H_2O - 4\ e$ ® $O_2 + 4\ H^+$	$E^0 = 1{,}000$ V
$2\ H^+ + 2\ e$ ® H_2	$E^0 = 0{,}000$ V

a) Teniendo en cuenta las curvas intensidad-potencial, la valoración amperométrica a 0,9 V supone la monitorización de la corriente de oxidación del Fe^{2+} en la pre-equivalencia, llegando a ser nula en la equivalencia y permaneciendo como tal en toda la postequivalencia.

b)





La reacción química base de la determinación cuantitativa es la reacción redox entre el dicromato y el hierro que quedó en exceso después de reducir todo el V(V) a V(IV):

$$Cr_2O_7^{2-} + 6\ Fe^{2+} + 14\ H^+ \leftrightarrows 2\ Cr^{3+} + 6\ Fe^{3+} + 7\ H_2O$$

$$50\,mL\frac{1\cdot\cdot10^{-1}\,mmol}{mL} = 5\,mmol\,Fe^{2+}\ \text{puestos}$$

$$11{,}00\,mL\frac{3{,}33\,mmol\,Cr_2O_7^{2-}}{mL}\frac{6\,mmol\,Fe^{2+}}{mmol\,Cr_2O_7^{2-}} = 0{,}22\,mmol\,Fe^{2+}\ \text{en exceso}$$

5-0,22 = 4,78 mmol Fe^{2+} consumidos = 4,78 mmol V^{5+}

Estos mmol de V están en la cuarta parte de la muestra inicial, 0,2500 g:

$$\frac{4{,}78\,mmol\,V}{0{,}25\,g}\frac{50{,}94\cdot10^{-3}\,g}{mmol\,V}\frac{100}{100} = 97{,}4\,\%\,\text{de V en la muestra}$$

El porcentaje de V de la muestra es de 97,4 %

Una muestra de volumen desconocido que contiene K_2SO_4 0,010 M se valora con $Pb(NO_3)_2$ 0,100 M, utilizando una detección amperométrica. A partir de los resultados experimentales que se indican (donde ya se han tenido en cuenta los efectos de dilución),

a)Trace las curvas i-E que se obtendrán en el transcurso de la valoración.
b)Dibuje la curva de valoración con detección a E = 0,2 V.
c)Deduzca el volumen de agente valorante consumido para alcanzar la equivalencia.
d)Calcule el número de gramos de K_2SO_4 presente en la muestra problema.

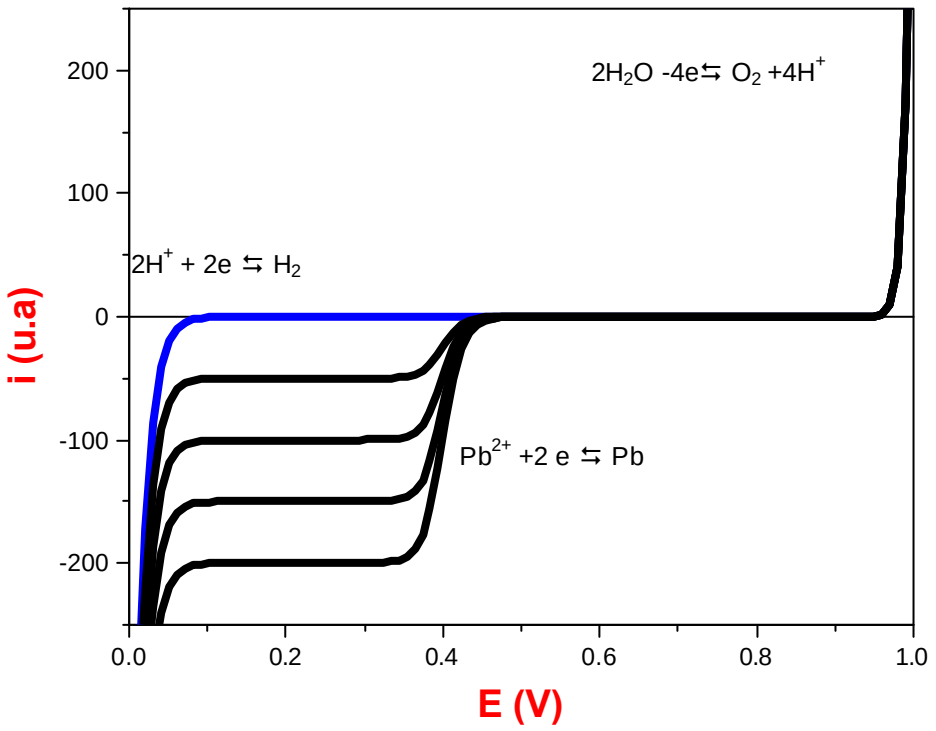
mL $Pb(NO_3)_2$	0,0	1,0	2,0	3,0	4,0	4,5	5,0	5,5	6,0	6,5	7,0
i (μA)	-0,8	-0,8	-0,8	-0,8	-0,9	-1,3	-4,2	-11,3	-20,0	-28,9	-37,5

DATOS:

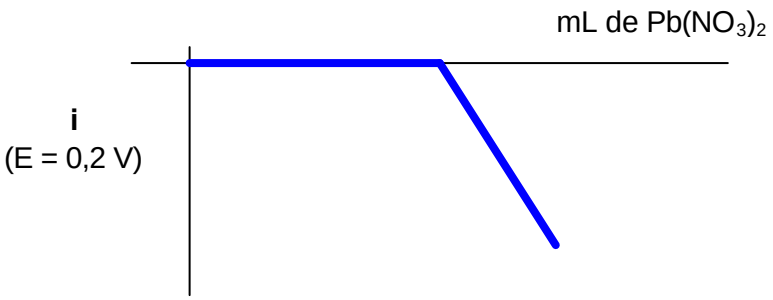
$Pb^{2+} + 2\,e$ ® Pb $E^0 = 0{,}400$ V
$2\,H_2O - 4\,e$ ® $O_2 + 4\,H^+$ $E^0 = 1{,}000$ V
$H^+ + 2\,e$ ® H_2 $E^0 = 0{,}000$ V

a) La única especie electroactiva es el Pb^{2+}. A lo largo de toda la valoración, al potencial que se indica –que corresponde a la meseta de la onda de reducción del Pb^{2+}- se observará una corriente nula, que sólo comenzará a aumentar (a hacerse negativa) a partir de la equivalencia. En ese momento queda Pb^{2+} libre que se reducirá a Pb.

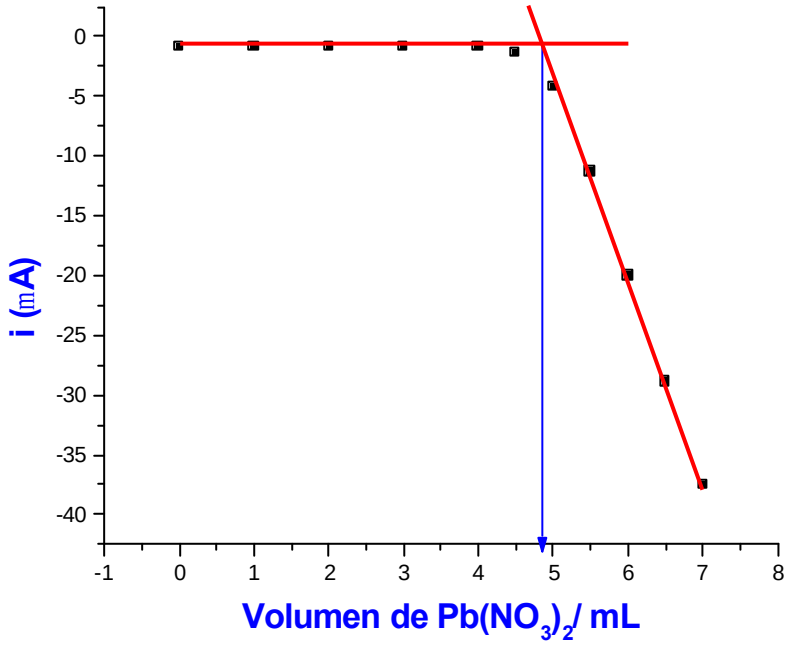
b)



c) La curva mostrará una corriente cero hasta la equivalencia en que crecerá hacia valores negativos como corresponde al proceso catódico de reducción del Pb^{2+}.



Representando los valores experimentales, y a partir de la intersección de las dos porciones rectas, deducimos que el volumen de $Pb(NO_3)_2$ correspondiente a la equivalencia tiene un valor aproximado de **4,8 mL**.



d)A partir del volumen gastado, es fácil calcular la cantidad de K_2SO_4 inicial:

$$4{,}8\,\text{mL}\,Pb(NO_3)_2\,\frac{0{,}1\,\text{mmol}\,Pb(NO_3)_2}{\text{mL}}\,\frac{\text{mmol}\,Pb}{\text{mmol}\,Pb(NO_3)_2}\,\frac{\text{mmol}\,SO_4^{2-}}{\text{mmol}\,Pb}$$

$$\frac{\text{mmol}\,K_2SO_4}{\text{mmol}\,SO_4^{2-}}\,\frac{174{,}27\cdot 10^{-3}\,\text{g}\,K_2SO_4}{\text{mmol}\,K_2SO_4}=0{,}084\,\text{g}\,K_2SO_4$$

La cantidad de K_2SO_4 es de 0,084 g

Una muestra de 50,00 mL de $Pb(NO_3)_2$ se valora con K_2CrO_4 0,050 M, precipitando $PbCrO_4$ obteniéndose los datos (no corregidos) que se indican a continuación, sobre un determinado material electródico:

mL K_2CrO_4	0,0	1,0	2,0	3,0	4,0	4,8	4,9	5,0	5,1	5,3	5,5	6,0
i (mA)	-81,56	-66,22	-48,34	-31,66	-15,25	-3,79	-2,09	-2,90	-5,10	-12,03	-21,86	-43,86
i (mA) corr.	-81,56	-67,54	-50,27	-33,56	-16,47	-4,15	-2-29	-3,19	-5,62	-13,31	-24,26	-49,12

a) Trace las curvas i-E.
b) Trace la curva de valoración y compruebe que su perfil coincide con el previsto a partir de las curvas i-E operando a un potencial constante de +0,200 V. Antes de representar los datos experimentales, corrija el efecto de dilución multiplicando cada una de las lecturas de corriente por el factor (V+v)/V en donde V = volumen inicial de disolución, y v = volumen total de reactivo añadido.
c) Calcule el volumen de valorante correspondiente a la equivalencia.
d) ¿Cuántos gramos de Pb^{2+} estaban inicialmente en la muestra?

DATOS:

$Pb^{2+} + 2\,e$ ® Pb	$E^0 = 0{,}400$ V
$2\,H_2O - 4\,e$ ® $O_2 + 4\,H^+$	$E^0 = 1{,}000$ V
$2\,H^+ + 2\,e$ ® H_2	$E^0 = -0{,}600$ V
$CrO_4^{2-} + 8H^+ + 2\,e$ ® $Cr^{3+} + 4\,H_2O$	$E^0 = 0{,}700$ V
$PbCrO_4 \leftrightarrows Pb^{2+} + CrO_4^{2-}$	$P_S = 3\cdot10^{-13}$

NOTA: Considere que el Pb es electroactivo tanto en estado libre como precipitado. Por el contrario, considere que el Cromato sólo es electroactivo cuando esté libre.

a)
En primer lugar hay que tener en cuenta que el Pb puede reducirse también cuando está precipitado. El semisistema correspondiente sería:

$PbCrO_4 + 2\,e \leftrightarrows Pb^0 + CrO_4^{2-}$ ¿E^0?

Para calcular el potencial estándar de este semisistema no tenemos más que escribir las expresiones de Nernst para ambos semisistemas y compararlos.

Para la reducción del Pb^{2+} libre:

$$E = E^0_{Pb^{2+}/Pb^0} + \frac{0{,}059}{2}\log[Pb^{2+}]$$

Para la reducción del Pb^{2+} cuando está formando la sal insoluble:

$$E = E^0_{PbCrO_4/Pb^0} + \frac{0{,}059}{2}\log\frac{1}{[CrO_4^{2-}]} = \left\{\text{multiplicando por}\ \frac{[Pb^{2+}]}{[Pb^{2+}]}\right\} =$$

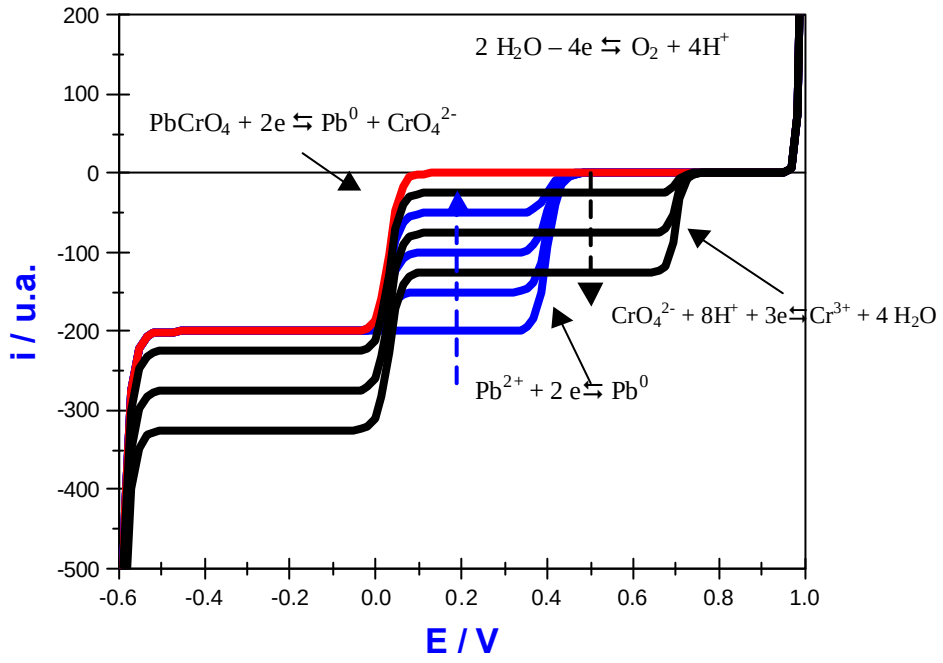
$$= E^0_{PbCrO_4/Pb^0} + \frac{0{,}059}{2}\log\frac{[Pb^{2+}]}{P_{S\,PbCrO_4}} = E^0_{PbCrO_4/Pb^0} + \frac{0{,}059}{2}\log\frac{1}{P_{S\,PbCrO_4}} + \frac{0{,}059}{2}\log[Pb^{2+}]$$

De la comparación de ambas expresiones se deduce que:

$$E^0_{Pb^{2+}/Pb^0} = E^0_{PbCrO_4/Pb^0} + \frac{0,059}{2}\log\frac{1}{P_{S\ PbCrO_4}} \Rightarrow$$

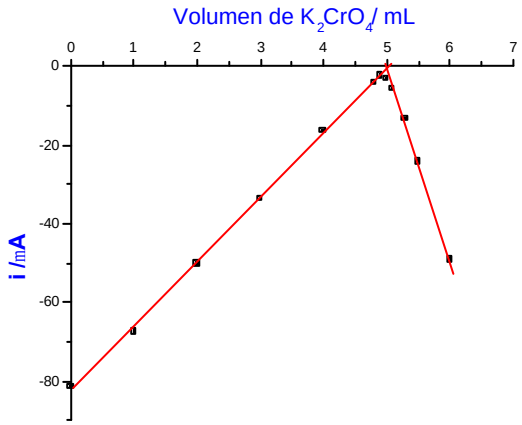
$$E^0_{PbCrO_4/Pb^0} = E^0_{Pb^{2+}/Pb^0} - \frac{0,059}{2}\log\frac{1}{P_{S\ PbCrO_4}} = 0,031\,V$$

Tal y como era de esperar, el Pb^{2+} libre se reduce antes (0,4 V) que cuando está precipitado (0,031 V). En función de estos datos, las curvas i-E serán:



b)

Al potencial de trabajo (E = 0,2 V), a lo largo de la pre-equivalencia estaremos midiendo la corriente debida a la reducción del Pb^{2+}, que va disminuyendo hasta que, en la equivalencia, alcanza el valor cero. Después, durante la post-equivalencia, estaremos midiendo la corriente de reducción del CrO_4^{2-}, que va aumentando a medida que añadimos un exceso



mayor de reactivo

c) De la gráfica es sencillo interpolar el volumen necesario para alcanzar la equivalencia que es de 5,0 mL.

El volumen correspondiente ala equivalencia es de 5,0 mL

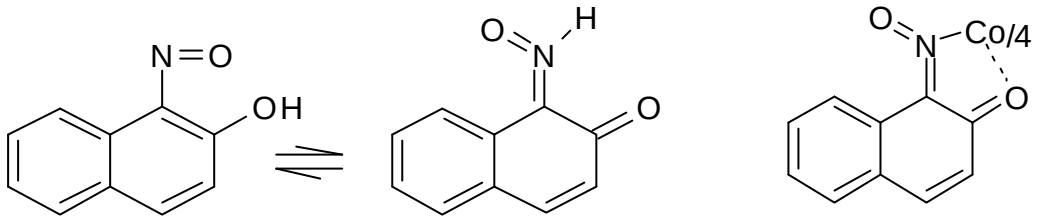
d) $$5\,\text{mL}\,\frac{0{,}05\,\text{mmol}\,CrO_4^{2-}}{\text{mL}}\,\frac{\text{mmol}\,Pb^{2+}}{\text{mmol}\,CrO_4^{2-}}\,\frac{207{,}19\cdot 10^{-3}\,\text{g}\,Pb^{2+}}{\text{mmol}\,Pb^{2+}}=0{,}052\,\text{g}\,Pb\,\text{en la muestra}$$

La cantidad de Pb de la muestra es de 0,052 g

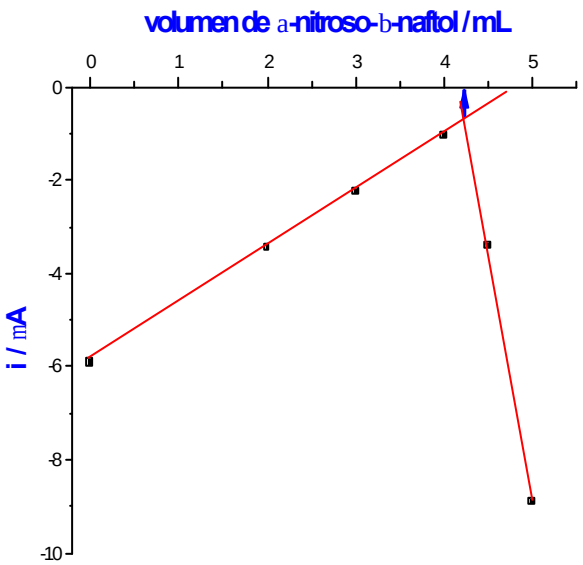
Kolthoff y Langer [*J. Am. Chem. Soc.*, 62 (1940) 3172] obtuvieron la valoración amperométrica de 50 mL de $CoSO_4$ aproximadamente 0,002 M con a –nitroso-b-naftol aproximadamente 0,1 M obteniendo un precipitado púrpura rojizo. Se utilizaron dos potenciales distintos para el electrodo de trabajo: -1,54 V y –0,06 V, respectivamente, lo que dio lugar a dos valoraciones con los resultados siguientes:

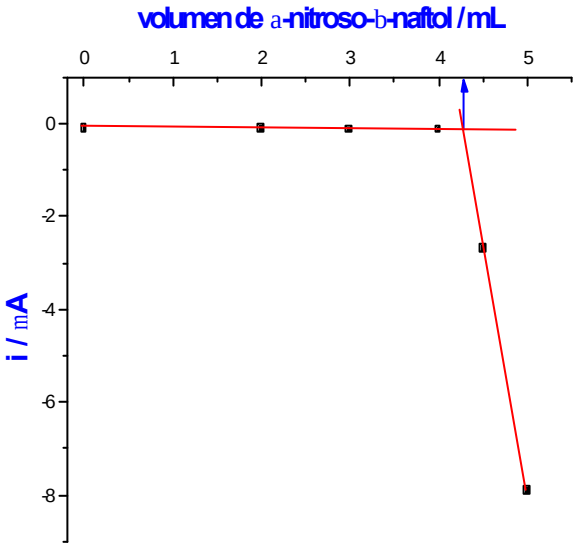
mL valorante	0,0	2,0	3,0	4,0	4,5	5,0
i (mA) (E=-1,54 V)	5,90	3,45	2,25	1,05	3,40	8,90
i (mA) (E=-0,06 V)	0,10	0,12	0,13	0,14	2,70	7,90

a) Represente estas lecturas en una gráfica y calcule el volumen de valorante para la equivalencia en cada caso.
b) Justifique el diferente aspecto de las curvas a los dos potenciales.
c) ¿Qué relación molar aproximada existe entre el metal y el precipitante?



a)





Vemos que en ambos casos la equivalencia se ha alcanzado para un volumen aproximado de **4,2 mL** de reactivo precipitante.

b)
El perfil de las dos curvas de valoración indica que tanto el Co como el reactivo son electrorreducibles sobre el electrodo de trabajo. Al potencial más bajo, -1,54 V, son capaces de reducirse ambas especies. En la pre-equivalencia, estaremos observando la corriente de reducción de la especie en exceso, es decir, el Co^{2+}. En la post-equivalencia, estaremos viendo la corriente de reducción del reactivo en exceso.
Por otro lado, cuando empleamos un potencial menos negativo, -0,06 V, observamos que no hay corriente a lo largo de la pre-equivalencia. Esto implica que el Co^{2+} no se reduce a ese potencial, en tanto que el α–nitroso-β-naftol sí que es capaz de reducirse a ese valor, como lo demuestra el hecho de que crezca la corriente de reducción en la post-equivalencia.

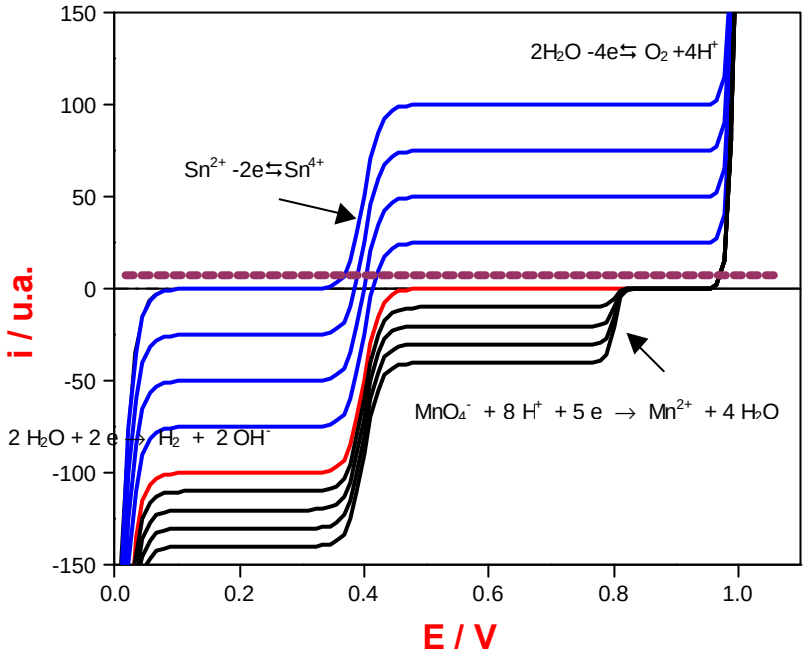
c)
50 mL · 0,002 mmol/ml = 0,1 mmol de Co
4,2 mL · 0,1 mmol/mL = 0,42 mmol de reactivo.

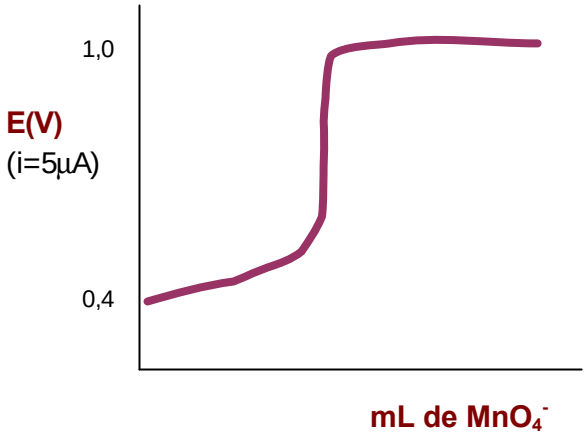
La relación aproximada es de 4 ligandos por cada átomo central de Co.

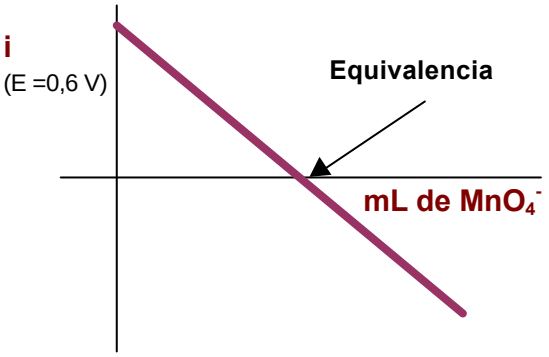
El Sn^{2+} puede determinarse mediante una volumetría redox con $KMnO_4$. Trace las curvas i-E en el transcurso de la valoración, y en función de ellas, deduzca las curvas de valoración de Sn^{2+} con $KMnO_4$ cuando se utilizan las siguientes indicaciones:
Potenciometría a i = + 5 mA
Amperometría a E = + 0,6 V

DATOS:

$Sn^{4+} + 2e \leftrightarrows Sn^{2+}$	$E^0 = 0,4$ V
$MnO_4^- + 8H^+ + 5e \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$	$E^0 = 0,8$ V
$2H_2O - 4e \rightarrow O_2 + 4H^+$	$E^0 = 1,0$ V
$2H_2O + 2e \rightarrow H_2 + 2OH^-$	$E^0 = 0,0$ V







El contenido de plata de una muestra desconocida se puede determinar gracias a una volumetría de precipitación con cromato. Se desea conocer la posibilidad de poner de manifiesto el punto final mediante una indicación amperométrica a 0,6 V sobre un electrodo indicador atacable de plata. En función de los datos indicados:

- **razone el trazado de las curvas i-E,**
- **construya la curva de valoración con detección amperométrica, y**
- **concluya si es o no un buen indicador del punto equivalente.**

DATOS:

$Ag^+ + 1\,e \leftrightarrows Ag^0$	$E^0 = 0{,}8$ V
$2\,H_2O - 4\,e$ ® $O_2 + 4\,H^+$	$E^0 = 1{,}0$ V
$2\,H_2O + 2\,e$ ® $H_2 + 2\,OH^-$	$E^0 = 0{,}0$ V
$P_S\ Ag_2CrO_4 = 2{,}15\cdot10^{-12}$	

Calculamos en primer lugar el potencial al que se reduce la plata precipitada.

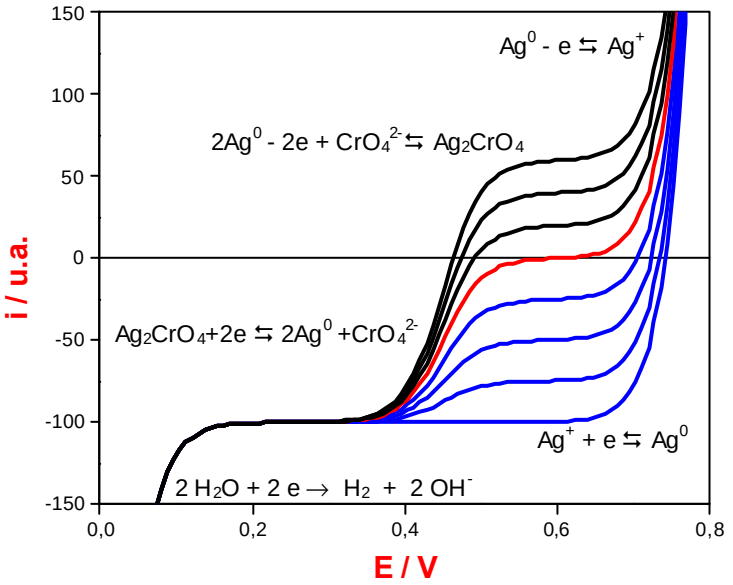
$Ag^+ + 1\,e \leftrightarrows Ag^0$

$$E = E^0 + \frac{0{,}06}{1}\log[Ag^+] = E^0 + \frac{0{,}06}{2}\log[Ag^+]^2$$

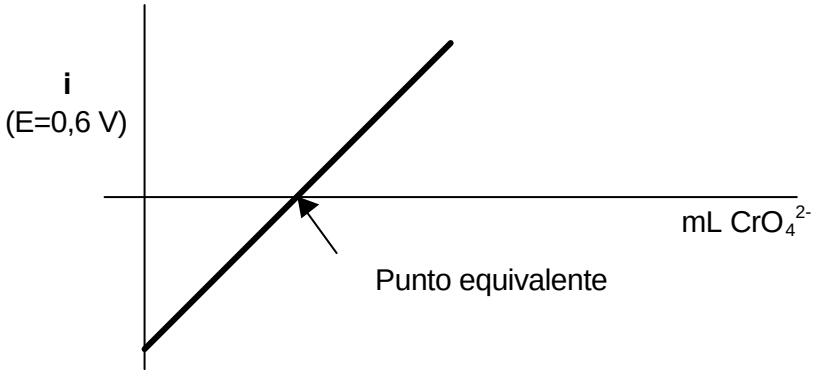
$Ag_2CrO_4 + 2\,e \leftrightarrows Ag^0 + CrO_4^{2-}$

$$E = E_1^0 + \frac{0{,}06}{2}\log\frac{1}{[CrO_4^{2-}]} = E_1^0 + \frac{0{,}06}{2}\log\frac{[Ag^+]^2}{[CrO_4^{2-}][Ag^+]^2} = E_1^0 + 0{,}03\log\frac{[Ag^+]^2}{P_S}$$

$$E_1^0 = E^0 + 0{,}03\log P_S = 0{,}8V + 0{,}03\log(2{,}15\cdot10^{-12}) = 0{,}45\ V$$



La detección amperométrica a 0,6V dará la curva de valoración siguiente:



Queda demostrado que la detección amperométrica a ese potencial constituye una buena indicación del punto final de esta volumetría de precipitación.

Se deposita plata de una disolución que es 0,150 M en $Ag(CN)_2^-$ y 0,320 M en KCN, amortiguada a un pH de 10,00. En el ánodo se desprende oxígeno a una presión parcial de 1 atm. La celda tiene una resistencia de 2,90 W y la temperatura es de 25ºC. Calcule:

a) el potencial teórico que se necesita para iniciar la deposición de Ag^0 a partir de esta disolución.

b) la caída ohmica de potencial, IR, asociada con una corriente de 0,12 A en esta celda.

c) el potencial inicial aplicado, si el sobrepotencial, P, del O_2 es de 0,80 V.

d) el potencial aplicado cuando $[Ag(CN)_2^-] = 1{,}00\cdot10^{-5}$, suponiendo que no cambian ni la caída de potencial IR ni el sobrepotencial del O_2.

DATOS: $Ag(CN)_2^- + e \leftrightarrows Ag^0 + 2\,CN^-$ $E^0 = -0{,}310$ V

a) Cátodo: $Ag(CN)_2^- + e \leftrightarrows Ag^0 + 2\,CN^-$;

Ánodo: $2\,H_2O - 4\,e \leftrightarrows O_2 + 4\,H^+$

$$E_{cat} = E^0_{Ag(CN)_2^-/Ag^0} + \frac{0{,}059}{1}\log\frac{[Ag(CN)_2^-]}{[CN^-]^2} = -0{,}310 + 0{,}059\log\frac{0{,}150}{(0{,}32)^2} = -0{,}300\ V$$

$$E_{an} = 1{,}229 + \frac{0{,}059}{4}\log(1)(10^{-10})^4 = 0{,}639\ V$$

E_{celda} = -0,300 – 0,639 = **-0, 939 V**

b) IR = 1,12 A · 2,90 Ω = **0,348 V**

c) $E_{aplicado} = E_{celda} - IR - \Pi$ = -0,939 – 0,348 – 0,80 = **-2,09 V**

d) $$E_{cat} = -0{,}310 + 0{,}059\log\frac{(1\cdot10^{-5})}{(0{,}32)^2} = -0{,}547\ V$$

E_{celda} = -0,547– 0,639 = -1,186 V

$E_{aplicado} = E_{celda} - IR - \Pi$ = -1,186 – 0,348 – 0,80 = **-2,33 V**

Calcule el potencial teórico necesario para iniciar la deposición de:
a) cobre, a partir de una disolución que es 0,150 M en Cu^{2+} y está amortiguada a un pH de 3,00. En el ánodo se desprende O_2 a 1 atm. de presión.
b) estaño, a partir de una disolución que es 0,120 M en Sn^{2+} y está amortiguada a un pH de 4,00. En el ánodo se desprende O_2 a 770 torr.
c) bromuro de plata en un ánodo de plata, a partir de una disolución que es 0,0864 M en Br^- y está amortiguada a un pH de 3,40. En el cátodo se desprende H_2, a 765 torr.
d) Tl_2O_3 a partir de una disolución $4{,}00\cdot10^{-3}$ M en Tl^+ amortiguada a pH 8,00. La disolución es también 0,010 M en Cu^{2+} que actúa como despolarizador del cátodo.

DATOS:

$O_2 + 4\,H^+ + 4\,e \leftrightarrows 2\,H_2O$	$E^0 = 1{,}229$ V
$Cu^{2+} + 2\,e \leftrightarrows Cu^0$	$E^0 = 0{,}337$ V
$Sn^{2+} + 2\,e \leftrightarrows Sn^0$	$E^0 = -\,0{,}136$ V
$Ag^+ + e \leftrightarrows Ag^0$	$E^0 = 0{,}799$ V
$AgBr \leftrightarrows Ag^+ + Br^-$	$P_s = 5\cdot10^{-13}$
$Tl_2O_3 + 3\,H_2O + 4\,e \leftrightarrows 2\,Tl^+ + 6\,OH^-$	$E^0 = 0{,}020$ V

Para cada uno de los apartados hay que calcular el potencial de los semisistemas del cátodo y del ánodo y, a partir de ellos, deducir el potencial de la celda.

a)

<u>Cátodo:</u> $Cu^{2+} + 2\,e \leftrightarrows Cu^0$; <u>Ánodo:</u> $2\,H_2O - 4\,e \leftrightarrows O_2 + 4\,H^+$

$$E_{cat} = 0{,}337 + \frac{0{,}059}{2}\log(0{,}050) = 0{,}312\ \text{V}$$

$$E_{an} = 1{,}229 + \frac{0{,}059}{4}\log(1)(10^{-3})^4 = 1{,}052\ \text{V}$$

$E_{celda} = E_{cat} - E_{an} = 0{,}312 - 1{,}052 =$ **-0,740 V**

b)

<u>Cátodo:</u> $Sn^{2+} + 2\,e \leftrightarrows Sn^0$; <u>Ánodo:</u> $2\,H_2O - 4\,e \leftrightarrows O_2 + 4\,H^+$

$$E_{cat} = -\,0{,}136 + \frac{0{,}059}{2}\log(0{,}120) = -\,0{,}163\ \text{V}$$

$$E_{an} = 1{,}229 + \frac{0{,}059}{4}\log(770/760)\,(10^{-4})^4 = 0{,}993\ \text{V}$$

$E_{celda} = E_{cat} - E_{an} = -0{,}163 - 0{,}993 =$ **-1,156 V**

c)

<u>Cátodo:</u> $2\,H^+ + 2\,e \leftrightarrows H_2$; <u>Ánodo:</u> $Ag^0 + Br^- - 1\,e \leftrightarrows \downarrow AgBr$

$$E_{cat} = 0{,}000 + \frac{0{,}059}{2}\log\frac{(10^{-3{,}4})^2}{(765/760)} = -\,0{,}201\ \text{V}$$

$$E_{an} = E^0_{Ag^+/Ag^0} + \frac{0,059}{1}\log\frac{[Ag^+]}{[Ag^0]} = 0,799 + 0,059\log\frac{P_{S\ AgBr}}{[Br^-]} =$$

$$= \underbrace{0,799 + 0,059\log 5\cdot 10^{-13}}_{E^0_{AgBr/Ag^0} = 0,073} + 0,059\log\frac{1}{(0,0864)} = 0,136\ V$$

$E_{celda} = E_{cat} - E_{an}$ = -0,201 – 0,136 = **-0,337 V**

d)

<u>Cátodo:</u> $Cu^{2+} + 2\ e \leftrightarrows Cu^0$; <u>Ánodo:</u> $2\ Tl^+ + 6\ OH^- - 4\ e \leftrightarrows Tl_2O_3 + 3\ H_2O$

En este caso, el Cu^{2+} juega el papel de despolarizador, es decir que se utiliza para evitar la descarga de gas H_2 sobre el cátodo.

$$E_{cat} = 0,337 + \frac{0,059}{2}\log(0,010) = 0,278\ V$$

$$E_{an} = 0,020 + \frac{0,059}{4}\log\frac{1}{(4\cdot 10^{-3})^2\,(10^{-6})^6} = 0,622\ V$$

E_{celda} = 0,278 – 0,622 = **-0,344 V**

Una disolución es 0,150 M en Co^{2+} y 0,0750 M en Cd^{2+}. Calcule:
a) la concentración de Co^{2+} en la disolución cuando comienza a depositarse el Cd.
b) el potencial catódico necesario para disminuir la concentración de Co^{2+} hasta $1{,}00\cdot10^{-5}$ M.

DATOS:
$Co^{2+} + 2\,e \leftrightarrows Co^{0}$ **$E^0 = -0{,}277$ V**
$Cd^{2+} + 2\,e \leftrightarrows Cd^{0}$ **$E^0 = -0{,}403$ V**

a) Para conocer el orden de deposición, precisamos calcular los potenciales de ambos semisistemas. Aquél con mayor potencial, se empezará a depositar antes.

$$E_{Co} = E^0_{Co^{2+}/Co^0} + \frac{0{,}059}{2}\log[Co^{2+}] = -0{,}277 + \frac{0{,}059}{2}\log(0{,}150) = -0{,}301\,V$$
$$E_{Cd} = E^0_{Cd^{2+}/Cd^0} + \frac{0{,}059}{2}\log[Cd^{2+}] = -0{,}403 + \frac{0{,}059}{2}\log(0{,}0750) = -0{,}436\ V$$

Por tanto, se comienza a depositar antes el Co. El Cd no empezará a depositarse hasta que el potencial baje a –0,436 V. A ese valor de potencial, podemos calcular qué concentración de Co^{2+} quedaría en disolución:

$$E_{Co} = -0{,}277 + \frac{0{,}059}{2}\log[Co^{2+}] = -0{,}436\ V \Rightarrow [Co^{2+}] = 10^{\frac{2(-0{,}436+0{,}277)}{0{,}059}} = 4{,}1\cdot10^{-6}\ M$$

La concentración de Co^{2+} es de $4{,}1.10^{-6}$ M

b) $$E_{Co} = E^0_{Co^{2+}/Co^0} + \frac{0{,}059}{2}\log[Co^{2+}] = -0{,}277 + \frac{0{,}059}{2}\log(10^{-5}) = -0{,}425\ V$$

El potencial catódico necesario es de –0,425 V

Los iones halogenuro pueden depositarse en un ánodo de plata, según la siguiente reacción: $Ag^0 + X^- - e \leftrightarrows {}^{-}AgX$. Utilizando como criterio de separación cuantitativa cuando la concentración baja hasta $1{,}0\cdot10^{-5}$ M,
a) ¿es teóricamente factible separar Br^- de I^- por medio de una electrodeposición a potencial anódico controlado en una disolución que inicialmente es 0,250 M en cada ión?
b) ¿es factible la separación de Cl^- e I^- en una disolución que al inicio es 0,250 M en cada uno de ellos?
c) tanto en a) como en b), si las separaciones son posibles, ¿qué intervalo de potencial anódico (medido frente a un electrodo saturado de calomelanos) debe utilizarse?

DATOS:

$Ag^+ + e \leftrightarrows Ag^0$	$E^0 = 0{,}799$ V
$AgCl \leftrightarrows Ag^+ + Cl^-$	$P_s = 1{,}82\cdot10^{-10}$
$AgBr \leftrightarrows Ag^+ + Br^-$	$P_s = 5\cdot10^{-13}$
$AgI \leftrightarrows Ag^+ + I^-$	$P_s = 8{,}3\cdot10^{-17}$

a) Puesto que las estequiometrías y las concentraciones son idénticas, es fácil predecir *a priori* que la Ag se oxidará más fácilmente a Ag^+ en presencia de yoduro, puesto que es el más insoluble.

$$E_{an\ Br^-} = E^0_{Ag^+/Ag^0} + \frac{0{,}059}{1}\log\frac{[Ag^+]}{[Ag^0]} = 0{,}799 + 0{,}059\log\frac{P_{S\ AgBr}}{[Br^-]} =$$

$$= \underbrace{0{,}799 + 0{,}059\log 5\cdot10^{-13}}_{E^0_{AgBr/Ag^0}=0{,}073} + 0{,}059\log\frac{1}{(0{,}250)} = 0{,}109\ \text{V}$$

$$E_{an\ I^-} = E^0_{Ag^+/Ag^0} + \frac{0{,}059}{1}\log\frac{[Ag^+]}{[Ag^0]} = 0{,}799 + 0{,}059\log\frac{P_{S\ AgI}}{[I^-]} =$$

$$= \underbrace{0{,}799 + 0{,}059\log 8{,}3\cdot10^{-17}}_{E^0_{AgI/Ag^0}=-0{,}150} + 0{,}059\log\frac{1}{(0{,}250)} = -0{,}114\ \text{V}$$

Vemos que, efectivamente el AgI comienza a oxidarse a –0,114 V, mientas que el AgBr no empieza a formarse hasta +0,109 V. Cuando la concentración de I haya bajado a $1\cdot10^{-5}$ M, el potencial será:

$$E_{an\ I^-} = -0{,}150 + 0{,}059\log\frac{1}{(1\cdot10^{-5})} = +0{,}145\ \text{V}$$

Para entonces, ya habrá empezado a depositarse el AgBr (+ 0,109 V) por lo que **NO HAY SEPARACIÓN FRACCIONADA.**

b)

$$E_{an\ Cl^-} = E^0_{Ag^+/Ag^0} + \frac{0{,}059}{1}\log\frac{[Ag^+]}{[Ag^0]} = 0{,}799 + 0{,}059\log\frac{P_{S\ AgCl}}{[Cl^-]} =$$

$$= \underbrace{0{,}799 + 0{,}059\log 1{,}82\cdot10^{-10}}_{E^0_{AgCl/Ag^0}=0{,}224} + 0{,}059\log\frac{1}{(0{,}250)} = 0{,}260\ \text{V}$$

En este caso **SÍ QUE HABRÁ SEPARACIÓN FRACCIONADA** , pues cuando la concentración de yoduro haya bajado a $1 \cdot 10^{-5}$ M, el potencial (0,145 V) todavía está por debajo del preciso para la oxidación de la plata en presencia de cloruro (0,260 V).

c)
En el caso b), el potencial anódico que debe emplearse va desde 0,145 hasta 0,260 V. Si los potenciales se miden frente al electrodo saturado de calomelanos, hay que restarles su valor frente al normal de hidrógeno (0,244 V). **Así pues el intervalo válido sería desde –0,099 hasta +0,016 V.**

El potencial de una celda galvánica formada por un electrodo de cobre sumergido en una disolución de Cu^{2+} 0,10 M, y un electrodo de hidrógeno sumergido en una disolución de ácido acético es 0,480 V. Calcule el pH de la disolución acética.

DATOS: $E^{o}_{Cu^{2+}/Cu^{o}}$ = + 0,340 V; Cu: 53,5 g mol^{-1}

$$Cu^{2+} + 2\,e^- \rightarrow Cu^0; \quad E^0_{Cu^{2+}/Cu^0} = 0{,}340\ V$$

$$2\ H^+ + 2\,e^- \rightarrow H_2; \quad E^0_{2H^+/H_2} = 0{,}000\ V$$

$$E_{cátodo} = E^0_{Cu^{2+}/Cu^0} + \frac{0{,}059}{2}\log\frac{[Cu^{2+}]}{[Cu^0]}$$

1↵

$$E_{ánodo} = E^0_{2H^+/H_2} + \frac{0{,}059}{2}\log\frac{[H^+]^2}{[H_2]}$$

1↵

$$E_{pila} = E_{cátodo} - E_{ánodo} = 0{,}340 + \frac{0{,}059}{2}\log(0{,}10) - \frac{0{,}059}{2}\log[H^+]^2 = 0{,}480\ V \Rightarrow pH = 2{,}87$$

El pH de la disolución acética es de 2,87

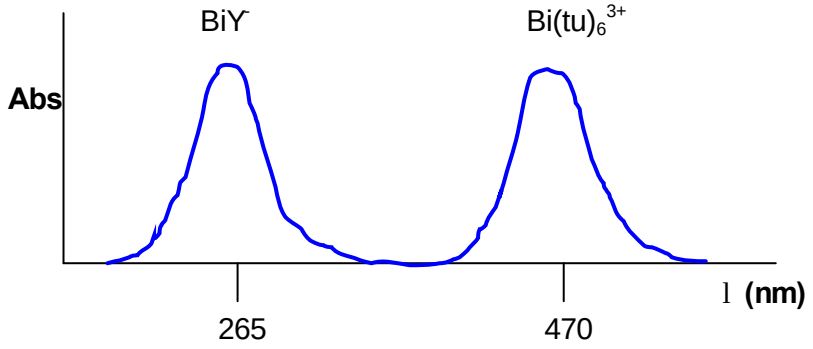
Capítulo 10

Ley de Lambert-Beer y valoraciones fotométricas

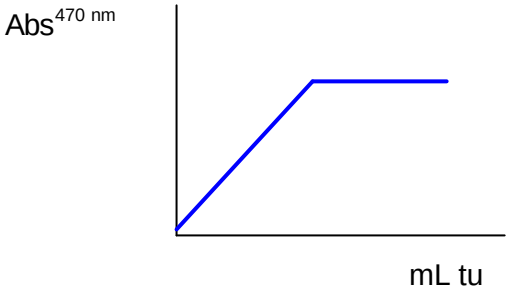
Los complejos del Bi(III) con la tiourea (tu) y con el AEDT (H_2Y^{2-}) exhiben máximos de absorción a 470 nm y 265 nm, respectivamente. Prediga la morfología de una curva de valoración fotométrica de:
a)Bi(III) con tiourea a 470 nm
b)Bi(III) con AEDT a 265 nm
c)El complejo Bi(III)/tu con AEDT a 470 nm:

$$Bi(tu)_6^{3+} + H_2Y^{2-} \rightarrow BiY^- + 6\ tu + 2\ H^+$$

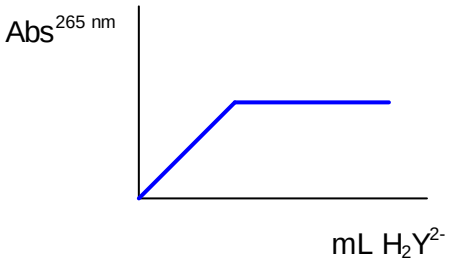
d) la reacción a 265 nm



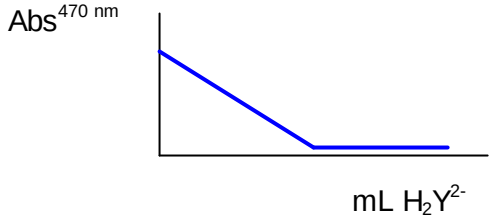
a)



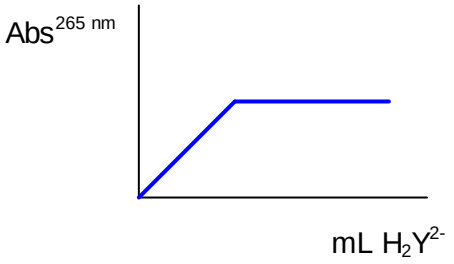
b)



c)



d)



¿Podría utilizarse una disolución de Cu^{2+} como indicador de la reacción de valoración fotométrica del Fe^{3+} con AEDT?

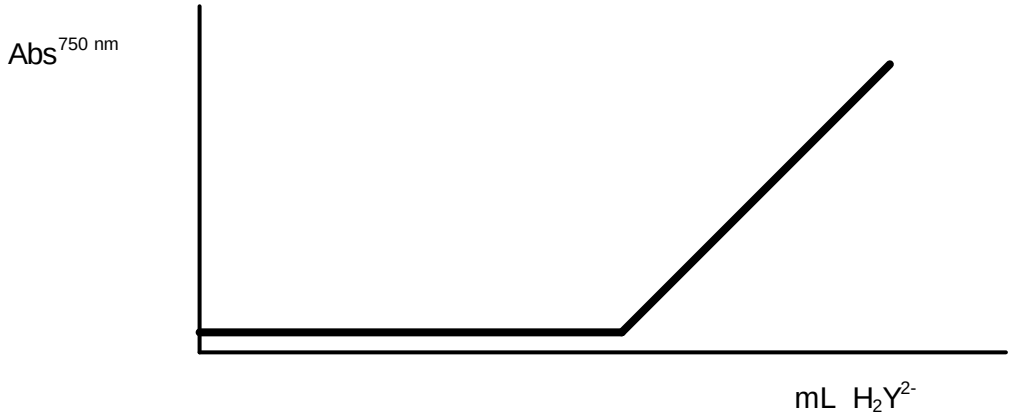
$$Fe^{3+} + H_2Y^{2-} \rightarrow FeY^{-} + 2\,H^{+}$$

Justifíquelo a partir de la siguiente información, y, en su caso, dibuje la curva de valoración fotométrica.

$$Fe^{3+} + Y^{4-} \rightarrow FeY^{-} \qquad K_f = 1{,}0 \cdot 10^{25}$$
$$Cu^{2+} + Y^{4-} \rightarrow CuY^{2-} \qquad K_f = 6{,}3 \cdot 10^{18}$$

El CuY^{2-} es la única especie que absorbe a 750 nm.

El AEDT comenzará a complejar a aquel catión con el que forme el complejo más estable, en este caso el Fe^{3+}. Ni el Fe^{3+}, ni el agente valorante, AEDT, ni el complejo formado, FeY^{-}, absorben a la longitud de onda empleada. Sin embargo, el complejo del AEDT con el Cu^{2+}, CuY^{2-}, sí que presenta absorbancia a 750 nm. Por lo tanto, una vez que todo el Fe^{3+} haya sido complejado, empezará a formarse el complejo CuY^{2-} y empezará a observarse un crecimiento de la absorbancia de la disolución. Esa inflexión en la curva de valoración nos indicará el punto equivalente de la complejación del Fe^{3+}. Consiguientemente, el Cu^{2+} es un buen indicador para seguir fotométricamente esta valoración complexométrica. La morfología de la curva de valoración sería:



Una disolución de $KMnO_4$ es $1,28x10^{-4}$ M y presenta una transmitancia del 50% a 525 nm utilizando una celda de 1 cm de paso óptico.
a) ¿Cuál es la absorbancia de la disolución?
b) ¿Qué concentración daría lugar a una transmitancia del 75% en esa celda?

a) $A = \varepsilon \cdot b \cdot C$; $A = -\log T = -\log 0,5 = 0,30103$

La absorbancia obtenida es de 0,30103

b) A partir de los datos iniciales podemos calcular el valor de la absortividad molar:

$$e = \frac{A}{b \cdot C} = \frac{0,30103}{1cm \cdot 1,28 \cdot 10^{-4}\ mol\ L^{-1}} = 2.351,79\ L\ mol^{-1}\ cm^{-1}$$

y ahora aplicamos Beer para obtener el dato de la concentración:

$$C = \frac{A}{b \cdot e} = \frac{-\log 0,75}{1cm \cdot 2.351,79\ \ L\ mol^{-1}\ cm^{-1}} = 5,31 \cdot 10^{-5}\ mol\ L^{-1}$$

La concentración que daría lugar a esa transmitancia es de $5,31.10^{-5}$ $molL^{-1}$

Una muestra de acero normal contiene 1,67% de Cr. Se toman 0,5000 g de ese acero y se disuelven en ácido, con lo que el Cr se oxida a $Cr_2O_7^{2-}$, y se enrasa a un volumen de 250 mL. Una alícuota de 10 mL de esta dsolución se diluye con agua y ácido a un volumen final de 100 mL. La disolución resultante muestra una transmitancia de 40,7% en una celdilla de 1 cm de paso óptico. Cuando una muestra de 0,7500 g de acero desconocido se disuelve en ácido , se oxida y se diluye a 250 mL, la disolución resultante presenta una transmitancia de 61,3% en idénticas condiciones experimentales. ¿Cuál es el porcentaje de Cr en el acero?

En primer lugar convendrá conocer la concentración de dicromato de la disolución conocida:

$$\frac{0{,}5\text{ g acero}}{250\text{ mL}}\frac{1{,}67\text{ g Cr}}{100\text{ g acero}}\frac{1\text{ mol Cr}}{51{,}99\text{ g Cr}}\frac{1\text{mol }Cr_2O_7^{2-}}{2\text{ mol Cr}}\frac{10\text{ mL}}{100\text{ mL}}\frac{1.000\text{ mL}}{1\text{L}} = 3{,}21\cdot 10^{-5}\text{M }Cr_2O_7^{2-}$$

Despejando de Beer:

$$e = \frac{-\log 0{,}407}{1\text{cm}\cdot 3{,}21\cdot 10^{-5}\text{ mol/L}} = 12.162{,}17\text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$$

Una vez conocida la absortividad molar podemos calcular la concentración para una cierta absorbancia:

$-\log 0{,}613 = \varepsilon.b.c \longrightarrow c = 1{,}75.10^{-5}$ mol/L

$$\frac{1{,}75\cdot 10^{-5}\text{ mol }Cr_2O_7^{2-}}{1.000\text{ mL}}\frac{2\cdot 51{,}98\text{ g Cr}}{1\text{mol }Cr_2O_7^{2-}}\frac{250\text{ mL}}{0{,}75\text{ g muestra}}\cdot 100 = 0{,}06\%\text{ Cr}$$

El porcentaje de cromo en el acero es de 0,06 % Cr

Una disolución de $KMnO_4$ que contiene 1,00 mg de Mn por 100 mL, presenta una transmitancia de 12,9% cuando se mide con celdillas de 2 cm de paso óptico a una determinada longitud de onda.
Calcúlese:

a) La absorbancia de la disolución

b) El %Mn en un acero que se ha sometido al siguiente procedimiento experimental: una muestra de 0,2000 g del mismo se oxida a MnO_4^- y se diluye y enrasa a 500,0 mL con agua destilada. La absorbancia de la disolución resultante medida con celdillas de 1,0 cm de paso óptico es de 0,600.

a) A= -log T = -log 0,129 = 0,889

La absorbancia de la disolución es de 0.889

b) Calculamos la concentración de la especie absorbente

$$\frac{1{,}00\ \text{mg Mn}}{100\ \text{mL dis.}}\frac{\text{mmol}\ MnO_4^-}{54{,}94\ \text{mg Mn}} = 1{,}82\cdot 10^{-4}\ \text{M}$$

Con lo que ya podemos hallar la absortividad:

$$e_{MnO_4^-} = \frac{-\log 0{,}129}{2\text{cm}\cdot 1{,}82\cdot 10^{-4}\ \text{mol/L}} = 2.443{,}43\ \text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$$

y, finalmente, la concentración:

$$C = \frac{A}{be} = \frac{0{,}600}{1\text{cm}\cdot 2.443{,}43\ \text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}} = 2{,}45\cdot 10^{-4}\ \text{M}$$

$$\frac{2{,}45\cdot 10^{-4}\ \text{mol}\ MnO_4^-}{1.000\ \text{mL}}\frac{54{,}94\ \text{g Mn}}{\text{mol}\ MnO_4^-}\cdot\frac{500\ \text{mL}}{0{,}2\ \text{g acero}}\cdot 100 = 3{,}36\ \%\ \text{Mn}$$

El porcentaje de Mn del acero es de 3.36 %

La cafeina ($C_8H_{10}O_2N_4 \cdot H_2O$; 212,1 g mol $^{-1}$) tiene una absorbancia promedio de 0,510 para una concentración de 1,00 mg/100 mL a 272 nm. Una muestra de café soluble se mezcló con agua y se enrasó a 500 mL; una alícuota de 25,00 mL se transfirió a un matraz que contenía 25 mL de H_2SO_4 0,1 M. Se filtró y se enrasó a 500 mL. Una porción de esta disolución mostró una absorbancia de 0,415 a 272 nm.

a)¿Cuál es el valor de la absortividad molar?

b) ¿Cuál es el contenido de cafeína expresado en g L^{-1}?;

DATO: b = 1 cm

a) Calculamos en primer lugar la concentración de cafeína ensayada:

$$\frac{1{,}00\ \text{mg}}{100\ \text{mL}} \cdot \frac{1\text{mmol}}{212{,}1\text{mg}} = 4{,}71 \cdot 10^{-5}\ \text{M}$$

$$0{,}510 = \varepsilon \cdot 1\ \text{cm} \cdot 4{,}71 \cdot 10^{-5}\ \text{M} \Rightarrow e^{272}_{\text{cafeína}} = \frac{0{,}510}{4{,}71 \cdot 10^{-5}\ \text{M} \cdot 1\text{cm}} = 10.828\ \text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$$

La absortividad molar de la disolución es de 10.828 $Lmol^{-1}cm^{-1}$

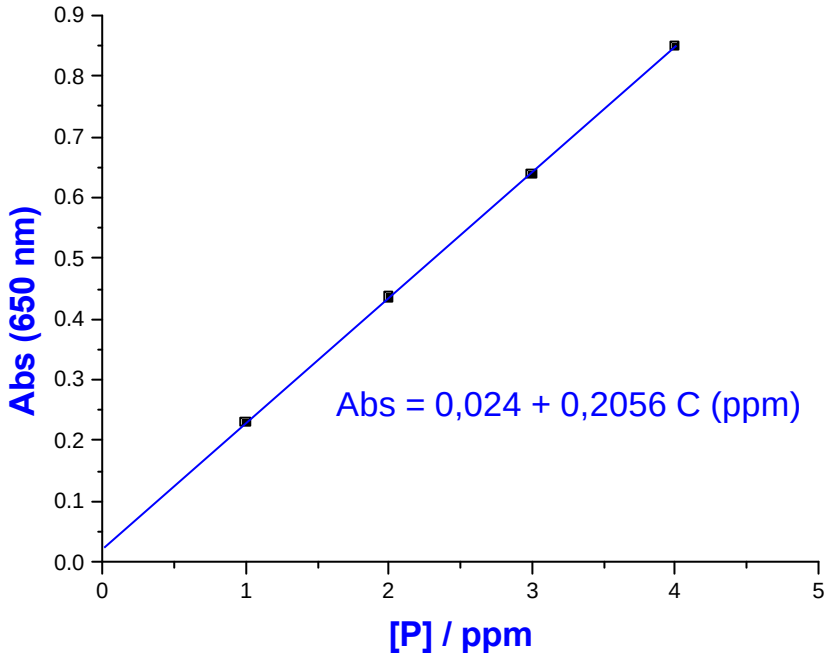
b) $0{,}415 = 10.828\ \text{L mol}^{-1}\ \text{cm}^{-1} \cdot 1\ \text{cm} \cdot C \Rightarrow C = 3{,}83 \cdot 10^{-5}\ \text{M}$

$$\frac{3{,}83 \cdot 10^{-5}\ \text{mol}}{\text{L}} \cdot \frac{212{,}1\ \text{g}}{\text{mol}} \cdot \frac{500\ \text{mL}}{25\ \text{mL}} = 0{,}16\ \text{g/L}$$

El contenido de cafeína es de 0,16 g/L

El método establecido para determinar fósforo en orina consiste en tratar la muestra con Mo(VI) tras eliminar las proteínas, y posterior reducción del complejo 12-molibdenofosfato con ácido ascórbico. Las especies reducidas imparten una coloración azul intensa a la disolución (azul de molibdeno), cuya absorbancia puede medirse a 650 nm.
Una muestra de orina de 24 horas de un paciente dio un volumen de 1.122 mL. Una alícuota de 1,00 mL de la muestra se trató con Mo(VI) y ácido ascórbico y se diluyó hasta un volumen de 50,00 mL. Se preparó una curva de calibrado con alícuotas de 1,00 mL de disoluciones patrón de fosfato tratadas de igual modo que la muestra de orina. A partir de los datos obtenidos, calcule los miligramos de fósforo que eliminó el paciente en un día y la concentración mM de P en orina.

[P] / ppm	1,000	2,000	3,000	4,000	Muestra
Abs (650 nm)	0,230	0,436	0,638	0,848	0,518



De la representación gráfica y del ajuste lineal de los puntos experimentales del calibrado, se deduce que para una absorbancia de 0,518 la concentración es de 2,40 ppm.Téngase en cuenta que la orina y las disoluciones estándar (cuyas concentraciones figuran en la tabla) fueron tratadas de igual modo.

$$1.122\ \text{mL orina}\ \frac{2{,}40\ \mu\text{g P}}{\text{mL}}\ \frac{1\ \text{gP}}{10^3\ \mu\text{g P}} = 2{,}69\cdot 10^{-3}\ \text{gP} = 2{,}69\ \text{mgP/día}$$

$$\frac{2{,}4\ \mu\text{g P}}{\text{mL}}\ \frac{\text{mgP}}{10^3\ \mu\text{g P}}\ \frac{\text{mmolP}}{30{,}97\ \text{mgP}} = 7{,}75\cdot 10^{-5}\ \text{M} = 7{,}75\cdot 10^{-2}\ \text{mM}$$

Los miligramos de fósforo que eliminó el paciente en un día fueron 2,69 mg P/día y la concentración fue $7{,}75.10^{-2}$ mM de P en orina.

El complejo del Cu(I) con la 1,10-fenantrolina tiene una absortividad molar de 7.000 L mol^{-1} cm^{-1} a 435 nm, que es la longitud de onda para la máxima absorción. Calcule:

a) La absorbancia de una disolución 8,5·10^{-5} M del complejo cuando se mide en una celda de 1,00 cm a 435 nm.

b) El porcentaje de transmitancia de la disolución en a).

c) La concentración de una disolución que proporcione la misma absorbancia que a) cuando se usa una celda de 5,00 cm de longitud.

d) La longitud de la trayectoria de la radiación a través de una disolución 3,40·10^{-5} M del complejo que se necesita para que la absorbancia sea igual a la de la disolución de a).

a) $$\text{Abs} = e \cdot b \cdot C = 7000 \frac{\text{L}}{\text{mol cm}} 1{,}00\,\text{cm} \cdot 8{,}5 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{L}} = 0{,}595$$

La absorbancia es de 0,595

b) Abs = - log T ⇨ T = 10$^{-\text{Abs}}$ = 0,254 ⇨ %T = 25,4

El porcentaje de transmitancia es de 25,4 %

c) $$0{,}595 = 7000 \frac{\text{L}}{\text{mol cm}} 5{,}00\,\text{cm} \cdot C \Rightarrow C = 1{,}7 \cdot 10^{-5}\,\text{M}$$

La concentración es de 1,7.10^{-5} M

d) $$b = \frac{0{,}595}{7000 \frac{\text{L}}{\text{mol cm}} \cdot 3{,}4 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{L}}} = 2{,}5\,\text{cm}$$

La longitud de la trayectoria de la radiación es de 2,5 cm

El complejo $Fe(SCN)^{2+}$ presenta un máximo de absorción a 580 nm con una absortividad molar de $7 \cdot 10^3$ L mol^{-1} cm^{-1}.

a) Calcule la absorbancia de una disolución $2{,}5 \cdot 10^{-5}$ M del complejo a esa longitud de onda en una celda de 1 cm de longitud de paso óptico.

b) Calcule la absorbancia, en una celdilla de 2,5 cm de longitud, de la disolución resultante de tomar una alícuota de 2,50 mL de una disolución que contiene 3,8 ppm de Fe(III), tratarla con exceso de KSCN y llevarla a un volumen final de 50,00 mL.

a) $$Abs = e \cdot b \cdot C = 7000 \frac{L}{mol\,cm} 1{,}00\,cm \cdot 2{,}5 \cdot 10^{-5} \frac{mol}{L} = 0{,}175$$

La absorbancia de la disolución es de 0,175

b) $$\frac{2{,}50\,mL}{50{,}00\,mL} \frac{3{,}8\,\mu g\,Fe}{mL} \frac{mg\,Fe}{10^3\,\mu g\,Fe} \frac{1\,mmol\,Fe}{55{,}85\,mg\,Fe} = 3{,}4 \cdot 10^{-6}\ M$$

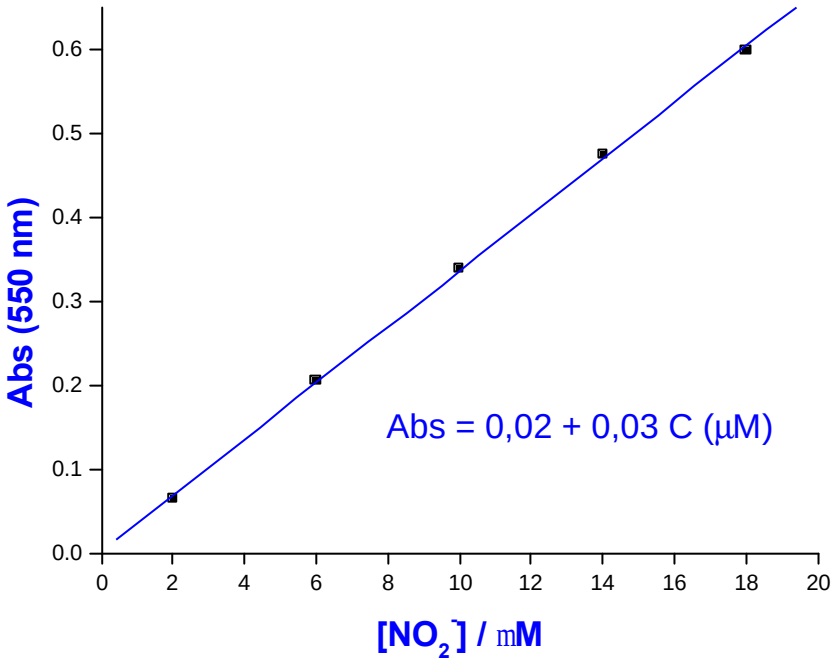
$$Abs = e \cdot b \cdot C = 7000 \frac{L}{mol\,cm} 2{,}50\,cm \cdot 3{,}4 \cdot 10^{-6} \frac{mol}{L} \cong 0{,}06$$

La absorbancia es de 0,06

El nitrito se determina mediante la reacción de Griess, que proporciona un producto coloreado que absorbe a 550 nm. Los resultados obtenidos para disoluciones patrón de nitrito y para una muestra desconocida se presentan en la tabla adjunta. Calcule la concentración de nitrito en la muestra.

$[NO_2^-]$ / mM	2,00	6,00	10,00	14,00	18,00	Muestra
Abs (550 nm)	0,065	0,205	0,338	0,474	0,598	0,402

Como tanto los estándares como la muestra fueron sometidos al mismo tratamiento (y a las mismas diluciones), del calibrado lineal se puede interpolar directamente el resultado.



Para una absorbancia de 0,402 le corresponde una concentración de 12 m M.

Una tableta del fármaco tolbutamina (270 g mol $^{-1}$) fue disuelta en agua y diluida a un volumen de 2,00 L. La disolución resultante mostró una absorbancia de 0,687 a una longitud de onda de 262 nm en una celdilla de 1,00 cm de paso óptico. ¿Cuántos gramos de tolbutamina contiene cada tableta?

DATOS: $e^{262\ nm}_{tolbutamina}$ **= 703 L mol^{-1} cm^{-1}**

$$Abs = \varepsilon \cdot b \cdot C$$

$$0{,}687 = 703\ L\ mol^{-1}\ cm^{-1} \cdot 1\ cm \cdot C \Rightarrow C = 9{,}77 \cdot 10^{-4}\ M$$

$$9{,}77 \cdot 10^{-4}\ \frac{mol}{L}\ \frac{2\ L}{1\ tableta}\ \frac{270\ g}{mol} \cong 0{,}53\ g/\ tableta$$

Hay 0,53 g de tolbutamina por tableta

La absortividad molar de las disoluciones acuosas de fenol a 211 nm es de $6{,}17\cdot10^{3}$ L $mol^{-1}cm^{-1}$. Si la transmitancia debe mantenerse entre un 8% y un 75%, determine el intervalo de concentraciones molares que pueden determinarse cuando las celdillas empleadas son de 1,5 cm.

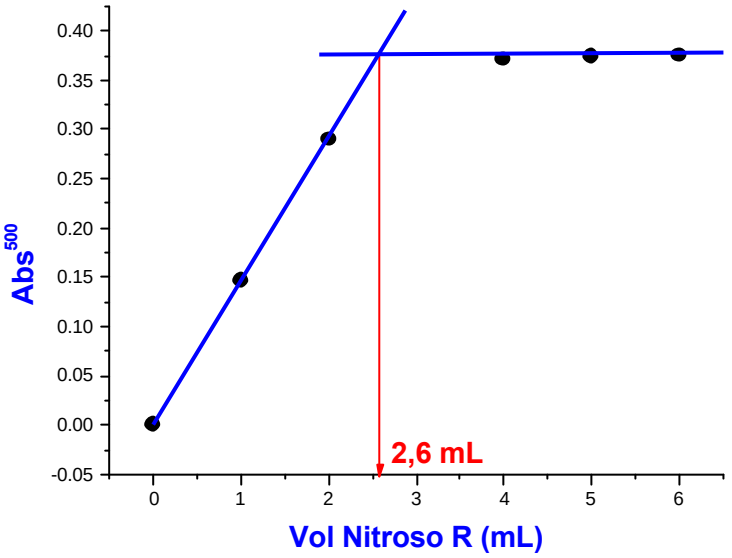
Abs = -log T = -log 0,08 = 1,097; $C = \frac{1{,}097}{6{,}17\cdot10^{3}\,L\,mol^{-1}cm^{-1}\cdot1{,}5\,cm} = 1{,}19\cdot10^{-4}\,M$

Abs = -log T = -log 0,75 = 0,125; $C = \frac{0{,}125}{6{,}17\cdot10^{3}\,L\,mol^{-1}cm^{-1}\cdot1{,}5\,cm} = 1{,}35\cdot10^{-5}\,M$

El intervalo de concentraciones molares que puede determinarse es de $1{,}35\cdot10^{-5}$ M £ C £ $1{,}19\cdot10^{-4}$ M

Los datos que aparecen en la tabla corresponden a una volumetría complexométrica de una muestra de 10,00 mL Pd(II) con Nitroso R 2,44·10^{-4} M con indicación fotométrica a 500 nm, que es la longitud de onda a la que absorbe el complejo. Sabiendo que la estequiometría del complejo es 1:2 (M:L), calcule la concentración molar de la disolución problema de Pd(II).

Volumen de Nitroso R (mL)	0	1,00	2,00	4,00	5,00	6,00
Abs^{500}	0	0,147	0,290	0,371	0,374	0,375



De la representación gráfica, se deduce que el volumen empleado para alcanzar el punto final de la valoración es de 2,6 mL.

Como sabemos la estequiometría, podemos escribir fácilmente la reacción como:

$Pd^{2+} + 2\,M \leftrightarrows PdM_2$

$$\frac{2{,}6\,mL\,NR}{10{,}00\,mL\,muestra}\,\frac{2{,}44\cdot10^{-4}\,mmolNR}{mL}\,\frac{mmol\,Pd}{2\,mmol\,NR}=3{,}17\cdot10^{-5}\,M$$

La concentración molar de la disolución problema es de 3,17.10^{-5} M

Los datos que aparecen en la tabla corresponden a una volumetría complexométrica de una muestra de 0,18 mmol de un analito A con un reactivo R 1,0·10^{-1} M con indicación fotométrica a 400 nm.

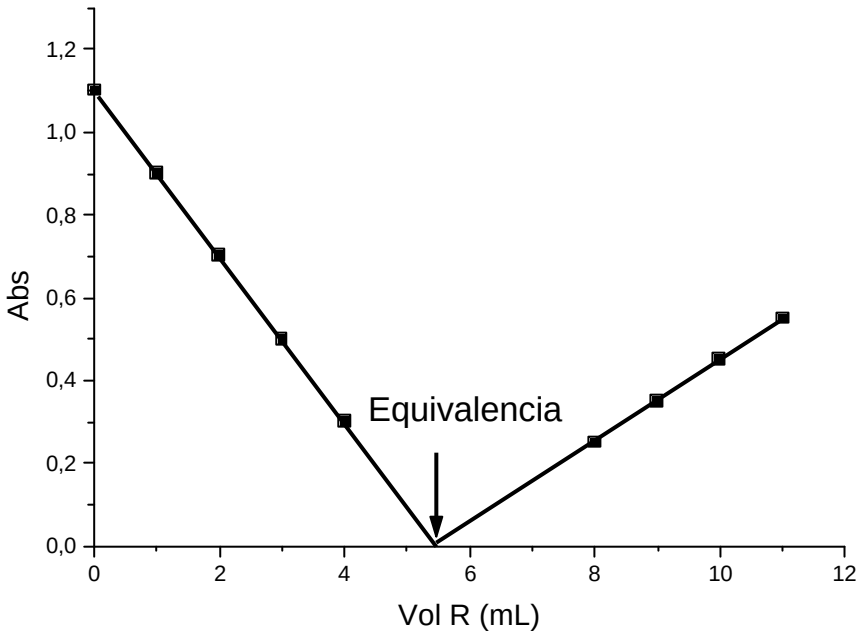
$$A + n\,R \leftrightarrows AR_n$$

A partir de esa información:

- **razone qué especie(s) absorbe(n) a esa longitud de onda**
- **determine el índice de coordinación del complejo.**

Volumen de R (mL)	0,0	1,0	2,0	3,0	4,0	8,0	9,0	10,0	11,0
Abs^{400}	1,10	0,90	0,70	0,50	0,30	0,25	0,35	0,45	0,55

La representación gráfica da lugar a la siguiente curva de valoración:



A partir de esta curva se deduce fácilmente que la equivalencia se alcanza para un volumen de 5,5 mL.

5,5 mL · 0,1 mmol/mL = 0,55 mmol R consumidos

0,55 / 0,18 ≅ 3**. El índice de coordinación es 3.**

Las especies absorbentes son A y R.