



**MANUAL DE EJERCICIOS  
RESUELTOS DE QUÍMICA  
ANALÍTICA CUANTITATIVA**

José María Fernández Álvarez

Este libro contiene una amplia selección de ejercicios resueltos y explicados –cuyos enunciados en su mayoría están tomados y adaptados de libros de texto conocidos- que cubren un variado espectro del ámbito de la Química Analítica, aunque no completo, muy relacionado con el abanico de intereses docentes del autor a lo largo de su dilatada experiencia docente universitaria, que ahora se publica en una edición ampliada y revisada con respecto a la 2002 en la que Í. Salinas e I. Guardado habían hecho una excelente labor de edición.



© José María Fernández Álvarez

[jmfdez@unav.es](mailto:jmfdez@unav.es)

<https://bit.ly/2PYuWS8>

Department of Chemistry

School of Sciences

University of Navarra

[www.unav.edu](http://www.unav.edu)

Pamplona, 25<sup>th</sup> March 2020

ISBN 978-84-09-19606-7

URL: <http://hdl.handle.net/10171/58900>

Cover: Photo by Hans Reniers on Unsplash

## CONTENIDO

<b>Capítulo 1. Concentración y cálculo de errores</b> .....	<b>5</b>
1.1. Expresión de la concentración .....	5
1.2. Cálculo de errores .....	15
<b>Capítulo 2. Actividad y coeficientes de actividad</b> .....	<b>20</b>
2.1. Cálculos de actividad y coeficientes de actividad .....	20
2.2. Influencia de la actividad sobre los equilibrios .....	39
<b>Capítulo 3. Expresión de la sensibilidad y análisis cualitativo</b> .....	<b>49</b>
<b>Capítulo 4. Equilibrios ácido-base</b> .....	<b>55</b>
4.1. Características de las disoluciones de ácidos y bases en equilibrio .....	55
4.2. Curvas de valoración ácido-base .....	115
4.3. Determinaciones volumétricas ácido-base .....	148
4.3.1. Determinación de mezclas básicas .....	150
4.3.1.a. Metodología Warder para análisis de mezclas básicas .....	154
4.3.1.b. Metodología Winkler para análisis de mezclas básicas .....	168
4.3.2. Método Kjeldahl para determinar nitrógeno en las proteínas .....	172
<b>Capítulo 5: Equilibrios de formación de complejos</b> .....	<b>177</b>
5.1. Equilibrios de complejación y especies predominantes .....	177
5.2. Curvas de valoración y determinaciones complexométricas .....	197
<b>Capítulo 6. Equilibrios de precipitación</b> .....	<b>220</b>
6.1. Precipitación y solubilidad .....	220
6.1.1. Precipitación fraccionada .....	230
6.2. Determinaciones gravimétricas .....	253
6.3. Curvas de valoración y volumetrías de precipitación .....	270
<b>Capítulo 7. Equilibrios redox</b> .....	<b>289</b>
7.1. Celdas galvánicas y electrolíticas .....	289
7.2. Curvas de valoración redox e indicadores .....	308
7.3. Oxidimetrías y reductimetrías .....	323
<b>Capítulo 8. Equilibrios de reparto y de intercambio iónico</b> .....	<b>348</b>
8.1. Equilibrio de reparto .....	348
8.2. Equilibrio de intercambio iónico .....	359

<b>Capítulo 9. Electroanálisis</b> .....	<b>361</b>
9.1. Electroodos selectivos de iones .....	361
9.2. Culombimetrías y electrogravimetrías.....	373
9.3. Amperometrías y Potenciometrías .....	385
9.4. Polarografía .....	409
<b>Capítulo 10. Espectroscopía analítica</b> .....	<b>425</b>
10.1. La radiación electromagnética .....	425
10.2. Análisis basados en espectroscopía molecular y atómica .....	439

## Capítulo 1. Concentración y cálculo de errores

### 1.1. Expresión de la concentración

1. Una disolución de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  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 0,2 N en ácido sulfúrico?

$$\text{a) } \frac{40 \text{ g H}_2\text{SO}_4}{100 \text{ g dis.}} \cdot \frac{1,30 \text{ g dis.}}{1 \text{ mL}} \cdot \frac{10^3 \text{ mg H}_2\text{SO}_4}{1 \text{ g H}_2\text{SO}_4} = 520 \text{ mg/mL}$$

$$\text{b) } \frac{40 \text{ g H}_2\text{SO}_4}{100 \text{ g dis.}} \cdot \frac{1,30 \text{ g dis.}}{1 \text{ mL dis.}} \cdot \frac{10^3 \text{ mL}}{\text{L}} \cdot \frac{1 \text{ mol H}_2\text{SO}_4}{98,09 \text{ g H}_2\text{SO}_4} = 5,30 \text{ M}$$

$$\text{c) } \frac{5,30 \text{ mol H}_2\text{SO}_4}{\text{L dis.}} \cdot \frac{2 \text{ eq}}{1 \text{ mol H}_2\text{SO}_4} = 10,60 \text{ N}$$

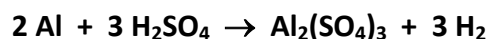
$$\text{d) } \frac{40 \text{ g H}_2\text{SO}_4}{60 \text{ g disolvente}} \cdot \frac{10^3 \text{ g disolvente}}{1 \text{ Kg disolvente}} \cdot \frac{1 \text{ mol H}_2\text{SO}_4}{98,09 \text{ g H}_2\text{SO}_4} = 6,80 \text{ m}$$

$$\text{e) } \frac{\frac{40}{98,09} \text{ mol H}_2\text{SO}_4}{\left( \frac{40}{98,09} + \frac{60}{18,02} \right) \text{ moles totales}} = 0,109$$

$$\text{f) } \frac{520 \text{ mg H}_2\text{SO}_4}{\text{mL dis.}} \cdot \frac{10^3 \mu\text{g}}{1 \text{ mg}} = 520.000 \text{ ppm}$$

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

2. Una muestra de aluminio metálico de 2,70 g de peso se ataca con 75,0 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  de densidad 1,18 g/mL y del 24,7% en peso de riqueza, disolviéndose el metal por medio de la reacción:



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  $\text{Al}^{3+}$  como  $\text{Al}(\text{OH})_3$  de 50 mL de la disolución.

$$\text{a) } 75,0 \text{ mL dis.} \cdot \frac{1,18 \text{ g dis.}}{\text{mL dis.}} \cdot \frac{24,7 \text{ g H}_2\text{SO}_4}{100 \text{ g dis.}} \cdot \frac{1 \text{ mol H}_2\text{SO}_4}{98,09 \text{ g H}_2\text{SO}_4} = 0,19 \text{ moles H}_2\text{SO}_4$$

$$2,7\text{g Al} \cdot \frac{1\text{ mol Al}}{26,98\text{ g Al}} \cdot \frac{3\text{ mol H}_2\text{SO}_4}{2\text{ mol Al}} = 0,15\text{ moles H}_2\text{SO}_4\text{ consumidos}$$

0,19 - 0,15 = 0,04 moles de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> que quedan libres en 0,4 L de disolución:

$$0,04\text{ moles de H}_2\text{SO}_4 / 0,4\text{ L} = 0,1\text{ M} = 0,2\text{ N}$$

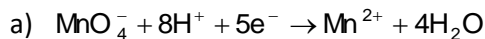
$$\text{b) } \frac{2,7\text{g Al}}{0,4\text{ L}} \cdot \frac{1\text{ mol Al}}{26,98\text{ g Al}} \cdot \frac{1\text{ mol Al}_2(\text{SO}_4)_3}{2\text{ mol Al}} \cdot \frac{6\text{ eq}}{1\text{ mol Al}_2(\text{SO}_4)_3} = 0,75\text{ N}$$

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<sup>3+</sup> será:

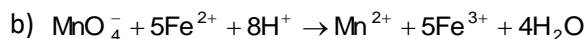
$$50\text{mL} \cdot 0,75\text{ N} = y\text{ mL} \cdot 6,0\text{ N} \Rightarrow y = 6,25\text{ mL}$$

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

- 3. a) ¿Qué peso de KMnO<sub>4</sub> 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<sup>2+</sup>? c) Si la citada disolución se utiliza como oxidante en medio alcalino, ¿qué normalidad tendría?**

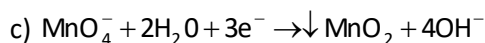


$$500\text{mL} \cdot \frac{0,1\text{ meq}}{\text{mL}} \cdot \frac{1\text{mmol}}{5\text{ meq}} \cdot \frac{158,04\text{ mg KMnO}_4}{1\text{mmol KMnO}_4} = 1580,4\text{ mg KMnO}_4 \cong 1,58\text{ g KMnO}_4$$



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

$$\text{meq Fe}^{2+} = \text{meq MnO}_4^- \quad 0,895\text{ meq} = x\text{ mL} \cdot 0,1\text{ N} \Rightarrow x = 8,95\text{ mL}$$



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

- 4. Al analizar una muestra de suero sanguíneo se encuentra que contiene 102,5 μg de Ca<sup>2+</sup>/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  $\text{Ca}^{2+}$  expresada en: a) molaridad; b) meq  $\text{Ca}^{2+}$ /L de suero; c) ppm de  $\text{Ca}^{2+}$  en peso?

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

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

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

5. ¿Cuántos gramos de  $\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (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  $\text{Fe}^{2+}$ ? (Peso atómico del Fe: 55,85)

$$250 \text{ mL dis} \cdot \frac{1,0 \text{ g dis.}}{1 \text{ mL dis.}} \cdot \frac{1 \mu\text{g Fe}^{2+}}{1 \text{ g dis.}} \cdot \frac{1 \text{ mg}}{10^3 \mu\text{g}} \cdot \frac{392,14 \text{ mg FeSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{55,85 \text{ mg Fe}^{2+}} = 1,75 \text{ mg}$$

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

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

7. ¿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?

$$40,0 \text{ mL} \cdot 0,95 \text{ meq/mL} = 20,0 \text{ mL} \cdot x \text{ N} \Rightarrow \text{NaOH es } 1,9 \text{ N}$$

$$1 \text{ L} \cdot 1 \text{ eq/L} = y \text{ L} \cdot 1,9 \text{ eq/L} \Rightarrow y = 0,526 \text{ L} = 526 \text{ mL}$$

8. Se disuelven 7 g de NaCl en 43 g de  $\text{H}_2\text{O}$ . Calcule la concentración de la disolución en tanto por ciento en peso

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

9. Un ácido nítrico concentrado, de densidad 1,405 g/mL, contiene 68,1% en peso de  $\text{HNO}_3$ . Calcule la molaridad y la normalidad de este ácido.

$$\frac{1,405 \text{ g dis.}}{1 \text{ mL dis.}} \cdot \frac{68,1 \text{ g HNO}_3}{100 \text{ g dis.}} \cdot \frac{\text{mol HNO}_3}{63 \text{ g HNO}_3} \cdot \frac{10^3 \text{ mL dis.}}{1 \text{ L dis.}} = 15,19 \text{ M} = 15,19 \text{ N}$$

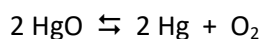
10. ¿Cuánto alcohol etílico se puede producir por la fermentación de 500 g de azúcar en la reacción:  $C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2 C_2H_5OH + 2 CO_2$  ?

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

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

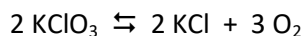
$$\frac{9 \text{ g } H_2C_2O_4}{500 \text{ mL dis}} \frac{\text{mol } H_2C_2O_4}{90 \text{ g } H_2C_2O_4} \frac{10^3 \text{ mL dis}}{\text{L dis}} = 0,2 \text{ M}$$

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



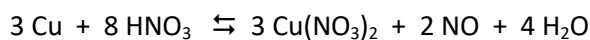
$$75 \text{ g HgO} \frac{\text{mol HgO}}{216,59 \text{ g HgO}} \frac{\text{mol O}_2}{2 \text{ mol HgO}} \frac{32 \text{ g}}{\text{mol O}_2} = 5,5 \text{ g O}_2$$

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



$$1000 \text{ g O}_2 \frac{\text{mol O}_2}{32 \text{ g O}_2} \frac{2 \text{ mol KClO}_3}{3 \text{ mol O}_2} \frac{122,54 \text{ g KClO}_3}{\text{mol KClO}_3} = 2553 \text{ g KClO}_3$$

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



$$25 \text{ g Cu} \frac{\text{mol Cu}}{63,55 \text{ g Cu}} \frac{3 \text{ mol Cu(NO}_3)_2}{3 \text{ mol Cu}} \frac{189,55 \text{ g Cu(NO}_3)_2}{\text{mol Cu(NO}_3)_2} = 74,6 \text{ g Cu(NO}_3)_2$$

15. 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%.



$$5 \cdot 10^6 \text{ g pirita} \frac{93 \text{ g FeS}_2}{100 \text{ g pirita}} \frac{\text{mol FeS}_2}{119,97 \text{ g FeS}_2} \frac{2 \text{ mol H}_2\text{SO}_4}{\text{mol FeS}_2} \frac{98 \text{ g H}_2\text{SO}_4}{\text{mol H}_2\text{SO}_4} \cong 7,6 \cdot 10^6 \text{ g H}_2\text{SO}_4$$

16. 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.

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

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

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

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

17. 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.

$$80 \text{ g dis} \frac{12 \text{ g KCl}}{100 \text{ g dis}} = 9,6 \text{ g KCl}; \quad \frac{(9,6 + 6) \text{ g KCl}}{(80 + 6) \text{ g dis}} \frac{100}{100} = 18,14 \% \text{ en peso de KCl}$$

18. 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?

$$a) 0,2083 \text{ gBaCl}_2 \frac{\text{molBaCl}_2}{208,24 \text{ gBaCl}_2} = 1,00 \cdot 10^{-3} \text{ molBaCl}_2$$

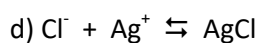
$$0,2083 \text{ gBaCl}_2 \frac{\text{molBaCl}_2}{208,24 \text{ gBaCl}_2} \frac{\text{molBa}}{\text{molBaCl}_2} = 1,00 \cdot 10^{-3} \text{ molBa}$$

$$0,2083 \text{ gBaCl}_2 \frac{\text{molBaCl}_2}{208,24 \text{ gBaCl}_2} \frac{2 \text{ molCl}}{\text{molBaCl}_2} = 2,00 \cdot 10^{-3} \text{ molCl}$$

$$b) \frac{0,2083 \text{ gBaCl}_2}{100 \text{ mL dis}} \frac{\text{molBaCl}_2}{208,24 \text{ gBaCl}_2} \frac{10^3 \text{ mL dis}}{\text{L dis}} = 0,01 \text{ M BaCl}_2$$

$$c) 1,00 \cdot 10^{-3} \text{ molBa} \frac{137,34 \text{ gBa}}{\text{molBa}} = 1,37 \cdot 10^{-1} \text{ gBa}$$

$$2,00 \cdot 10^{-3} \text{ molCl} \frac{35,45 \text{ gCl}}{\text{molCl}} = 7,09 \cdot 10^{-2} \text{ gCl}$$



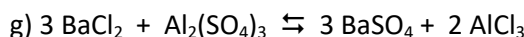
$$2,00 \cdot 10^{-3} \text{ molCl} \frac{\text{molAg}}{\text{molCl}} \frac{\text{molAgNO}_3}{\text{molAg}} \frac{169,87 \text{ gAgNO}_3}{\text{molAgNO}_3} = 3,40 \cdot 10^{-1} \text{ gAgNO}_3$$

$$2,00 \cdot 10^{-3} \text{ molCl} \frac{\text{molAg}}{\text{molCl}} \frac{\text{molAgCl}}{\text{molAg}} \frac{143,32 \text{ gAgCl}}{\text{molAgCl}} = 2,87 \cdot 10^{-1} \text{ gAgCl}$$

$$e) 100 \text{ mL dis} \frac{1,00 \cdot 10^{-3} \text{ molBaCl}_2}{1000 \text{ mL dis}} \frac{2 \text{ molCl}}{\text{molBaCl}_2} \frac{\text{molAgNO}_3}{\text{molCl}} \frac{1000 \text{ mL AgNO}_3}{0,1 \text{ molAgNO}_3} = 2,00 \text{ mL AgNO}_3$$

$$f) \frac{10 \text{ g AgNO}_3}{L} \frac{\text{mol AgNO}_3}{169,87 \text{ g AgNO}_3} = 5,89 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

$$100 \text{ mL} \frac{1,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol BaCl}_2}{10^3 \text{ mL}} \frac{2 \text{ mol Cl}}{\text{mol BaCl}_2} \frac{\text{mol AgNO}_3}{\text{mol Cl}} \frac{10^3 \text{ mL}}{5,89 \cdot 10^{-2} \text{ mol AgNO}_3} \cong 3,40 \text{ mL}$$



$$1,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol BaCl}_2 \frac{1 \text{ mol Al}_2(\text{SO}_4)_3}{3 \text{ mol BaCl}_2} \frac{342,14 \text{ g Al}_2(\text{SO}_4)_3}{\text{mol Al}_2(\text{SO}_4)_3} = 0,11 \text{ g Al}_2(\text{SO}_4)_3$$

$$1,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol BaCl}_2 \frac{3 \text{ mol BaSO}_4}{3 \text{ mol BaCl}_2} \frac{233,40 \text{ g BaSO}_4}{\text{mol BaSO}_4} = 0,23 \text{ g BaSO}_4$$

19. 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,  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ) 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  $3,72 \text{ mg L}^{-1}$  de ácido clorhídrico.

$$a) 6,75 \text{ g Al}_2\text{O}_3 \frac{\text{mol Al}_2\text{O}_3}{101,96 \text{ g Al}_2\text{O}_3} = 6,62 \cdot 10^{-2} \text{ mol Al}_2\text{O}_3$$

$$b) 0,232 \text{ g Na}_2\text{SO}_4 \frac{\text{mol Na}_2\text{SO}_4}{142,06 \text{ g Na}_2\text{SO}_4} = 1,63 \cdot 10^{-2} \text{ mol Na}_2\text{SO}_4$$

$$c) 250,00 \text{ mL Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \frac{0,264 \text{ mol Na}_2\text{B}_4\text{O}_7}{10^3 \text{ mL}} = 6,60 \cdot 10^{-2} \text{ mol Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$$

$$d) \frac{8,264 \text{ g K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}{2,5 \text{ L dis}} \frac{\text{mol K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}{294,20 \text{ g K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = 1,12 \cdot 10^{-2} \text{ mol K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$$

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

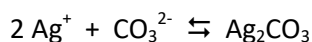
20. Cuántos gramos hay en: a) 0,160 moles de cloroformo; b)  $0,120 \cdot 10^{-3}$  moles de ácido acético; c) 16,0 moles de nitrito sódico; d) 20,7 mL de una disolución de ácido fosfórico 3,0 M; e) 5,5 mL de una disolución de ferrocianuro potásico (hexacianoferrato (II) de potasio) en concentración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

$$a) 0,160 \text{ mol HCCl}_3 \frac{119,35 \text{ g HCCl}_3}{\text{mol HCCl}_3} = 19,09 \text{ g HCCl}_3$$

$$b) 0,120 \cdot 10^{-3} \text{ mol CH}_3\text{COOH} \frac{60 \text{ g CH}_3\text{COOH}}{\text{mol CH}_3\text{COOH}} = 7,2 \cdot 10^{-3} \text{ g CH}_3\text{COOH}$$

- c)  $16,0 \text{ mol NaNO}_2 \frac{69 \text{ g NaNO}_2}{\text{mol NaNO}_2} = 1104 \text{ g NaNO}_2$
- d)  $20,7 \text{ mL H}_3\text{PO}_4 \frac{3,0 \text{ mol H}_3\text{PO}_4}{1000 \text{ mL}} \frac{97,97 \text{ g H}_3\text{PO}_4}{\text{mol H}_3\text{PO}_4} = 6,1 \text{ g H}_3\text{PO}_4$
- e)  $5,5 \text{ mL} \frac{0,50 \text{ mol K}_4\text{Fe(CN)}_6}{1000 \text{ mL}} \frac{368,25 \text{ g K}_4\text{Fe(CN)}_6}{\text{mol K}_4\text{Fe(CN)}_6} = 1,0 \text{ g K}_4\text{Fe(CN)}_6$

**21. 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.**



a)  $1,75 \text{ g AgNO}_3 \frac{\text{mol AgNO}_3}{169,87 \text{ g AgNO}_3} \frac{\text{mol Ag}^+}{\text{mol AgNO}_3} \cdot \frac{\text{mol CO}_3^{2-}}{2 \text{ mol Ag}^+} \frac{\text{mol Na}_2\text{CO}_3}{\text{mol CO}_3^{2-}} x$   
 $x \frac{105,98 \text{ g Na}_2\text{CO}_3}{\text{mol Na}_2\text{CO}_3} = 0,55 \text{ g Na}_2\text{CO}_3$

b)  $200,0 \text{ mL} \frac{0,150 \text{ mol Na}_2\text{CO}_3}{10^3 \text{ mL}} \frac{2 \text{ mol AgNO}_3}{\text{mol Na}_2\text{CO}_3} \frac{169,87 \text{ g AgNO}_3}{\text{mol AgNO}_3} = 10,2 \text{ g AgNO}_3$

c)  $5,00 \text{ g Na}_2\text{CO}_3 \frac{10^3 \text{ mmol Na}_2\text{CO}_3}{105,98 \text{ g Na}_2\text{CO}_3} = 47,17 \text{ mmol Na}_2\text{CO}_3$

$$2,45 \text{ g AgNO}_3 \frac{10^3 \text{ mmol AgNO}_3}{169,87 \text{ g AgNO}_3} = 14,42 \text{ mmol AgNO}_3$$

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

$$7,21 \text{ mmol Ag}_2\text{CO}_3 \frac{275,74 \cdot 10^{-3} \text{ g Ag}_2\text{CO}_3}{\text{mmol Ag}_2\text{CO}_3} = 1,99 \text{ g Ag}_2\text{CO}_3$$

$$d) \quad 5,00\text{g Na}_2\text{CO}_3 \frac{10^3 \text{ mmol Na}_2\text{CO}_3}{105,98\text{g Na}_2\text{CO}_3} = 47,17\text{mmol Na}_2\text{CO}_3$$

$$30,0\text{g AgNO}_3 \frac{10^3 \text{ mmol AgNO}_3}{169,87\text{g AgNO}_3} = 176,6\text{mmol AgNO}_3$$

Ahora es el carbonato el que está por defecto; será capaz de reaccionar con 94,34 mmol de AgNO<sub>3</sub> para generar 47,17 mmol de Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

$$47,17\text{mmol Ag}_2\text{CO}_3 \frac{275,74 \cdot 10^{-3} \text{ g Ag}_2\text{CO}_3}{\text{mmol Ag}_2\text{CO}_3} = 13,00\text{g Ag}_2\text{CO}_3$$

$$e) \quad 200\text{mL Na}_2\text{CO}_3 \frac{0,200 \cdot 10^{-3} \text{ mmol Na}_2\text{CO}_3}{1000\text{mL}} = 40\text{mmol Na}_2\text{CO}_3$$

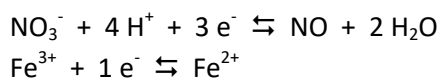
$$300\text{mL AgNO}_3 \frac{0,300 \cdot 10^{-3} \text{ mmol AgNO}_3}{1000\text{mL}} = 90\text{mmol AgNO}_3$$

El Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> está por defecto; se formarán otros tantos milimoles de carbonato de plata.

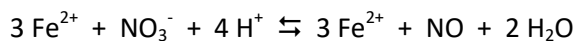
$$40\text{mmol Ag}_2\text{CO}_3 \frac{275,74 \cdot 10^{-3} \text{ g Ag}_2\text{CO}_3}{\text{mmol Ag}_2\text{CO}_3} = 11,03\text{g Ag}_2\text{CO}_3$$

**22. A 5 mL de una disolución al 1,12% en volumen de Fe<sup>2+</sup> 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<sup>2+</sup> a Fe<sup>3+</sup>. Datos: 1 gota = 0,05 mL. La reacción sin ajustar que tiene lugar es Fe<sup>2+</sup> + HNO<sub>3</sub> ⇌ Fe<sup>3+</sup> + NO.**

Semirreacciones:



Reacción global ajustada:

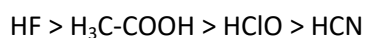


$$5\text{mL} \frac{1,12\text{g Fe}^{2+}}{100\text{mL}} \frac{10^3 \text{ mmol Fe}^{2+}}{55,85\text{g Fe}^{2+}} = 1,00\text{mmol Fe}^{2+}$$

$$2\text{gotas} \frac{0,05\text{mL}}{1\text{gota}} \frac{1,4\text{g dis}}{\text{mL}} \frac{70\text{g HNO}_3}{100\text{g dis}} \frac{10^3 \text{ mmol HNO}_3}{63\text{g HNO}_3} = 1,5\text{mmol HNO}_3$$

Según la estequiometría de la reacción, para oxidar el Fe<sup>2+</sup> necesitaremos 1/3 mmol de HNO<sub>3</sub>; como tenemos 1,5 mmol, es más que suficiente.

**23. 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)**



**24. Calcular el pH, el pOH y la  $[\text{OH}^-]$  en las disoluciones que posean la siguiente concentración de ion hidrógeno: a)  $3 \cdot 10^{-12}$  M; b)  $9 \cdot 10^{-4}$  M; c)  $6 \cdot 10^{-7}$  M; d) 1,0 M**

a) pH = 11,52; pOH = 2,48;  $[\text{OH}^-] = 3,31 \cdot 10^{-3}$  M

b) pH = 3,04; pOH = 10,96;  $[\text{OH}^-] = 1,10 \cdot 10^{-11}$  M

c) pH = 6,22; pOH = 7,78;  $[\text{OH}^-] = 1,66 \cdot 10^{-8}$  M

d) pH = 0; pOH = 14;  $[\text{OH}^-] = 1 \cdot 10^{-14}$  M

**25. Calcular el pOH, la  $[\text{OH}^-]$  y la  $[\text{H}^+]$  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;  $[\text{OH}^-] = 1,00 \cdot 10^{-14}$  M;  $[\text{H}^+] = 1$  M

b) pOH = 6,48;  $[\text{OH}^-] = 3,31 \cdot 10^{-7}$  M;  $[\text{H}^+] = 3,02 \cdot 10^{-8}$  M

c) pOH = 10,7;  $[\text{OH}^-] = 2,00 \cdot 10^{-11}$  M;  $[\text{H}^+] = 5,01 \cdot 10^{-4}$  M

d) pOH = 3,1;  $[\text{OH}^-] = 7,94 \cdot 10^{-4}$  M;  $[\text{H}^+] = 1,26 \cdot 10^{-11}$  M

e) pOH = 0;  $[\text{OH}^-] = 1$  M;  $[\text{H}^+] = 1,00 \cdot 10^{-14}$  M;

## 1.2. Cálculo de errores

### 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
$\infty$	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

### BIBLIOGRAFÍA ADICIONAL:

Los Errores en Química Analítica: <http://hdl.handle.net/10171/27818>;

La Estadística en Química Analítica: <http://hdl.handle.net/10171/27822>

26. 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:

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

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

Como  $Q_{\text{exp}} > Q_{\text{crit}}$ , el resultado ha de ser **rechazado**.

Nótese que este  $Q_{\text{crit}}$  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:

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

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

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
<del>53,17</del>	
52,73	+0,04
52,67	-0,02
$\bar{x} = 52,69$	$\bar{d} = 0,003$

$$52,69 \pm 4 \cdot (0,03) = 52,69 \pm 0,12$$

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

27. 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):

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



28. 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%.

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

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

29. 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.

$$a) \quad \bar{x} = \frac{\sum x_n}{n} = 14,9$$

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

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

Luego  $\mu = 14,9 \pm 0,7$

*Recordatorio:* el número de grados de libertad,  $\nu$ , es igual al número de observaciones menos 1,  $\nu = n-1$ .

30. 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.

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

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

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

- 31. Exprese correctamente el resultado de:  $0,64 (\pm 0,01) + 3,21 (\pm 0,03) - 2,86 (\pm 0,02)$   
= ¿?**

$$s_y = \sqrt{(s_a)^2 + (s_b)^2 + (s_c)^2} = \sqrt{(0,01)^2 + (0,03)^2 + (0,02)^2} = 0,04$$

$$0,64 (\pm 0,01) + 3,21 (\pm 0,03) - 2,86 (\pm 0,02) = 0,99 \pm 0,04$$

- 32. Calcule:  $\frac{10,03(\pm 0,01) \cdot 3,61(\pm 0,03)}{4,97(\pm 0,04)} = \text{¿?}$**

$$(s_y)_r = \frac{s_y}{y} = \sqrt{\left(\frac{s_a}{a}\right)^2 + \left(\frac{s_b}{b}\right)^2 + \left(\frac{s_c}{c}\right)^2} = \sqrt{\left(\frac{0,01}{10,03}\right)^2 + \left(\frac{0,03}{3,61}\right)^2 + \left(\frac{0,04}{4,97}\right)^2} = 0,012$$

$$s_y = 0,012 \cdot 7,29 = 0,09$$

$$\frac{10,03(\pm 0,01) \cdot 3,61(\pm 0,03)}{4,97(\pm 0,04)} = 7,29 \pm 0,09$$

- 33. Exprese correctamente el resultado de:  $1,278 (\pm 0,001) + 0,045 (\pm 0,002) - 14,6$   
 $(\pm 0,1) = -13,277 (\pm \text{¿?})$**

$$s_y = \sqrt{(s_a)^2 + (s_b)^2 + (s_c)^2} = \sqrt{(0,001)^2 + (0,002)^2 + (0,1)^2} = 0,1_{000}$$

El resultado no puede expresarse con más de 1 cifra decimal, por lo que redondeando el resultado correcto es:  $-13,3 \pm 0,1$

- 34. Calcule:  $\frac{24,08(\pm 0,02) \cdot 4,871(\pm 0,01)}{2,63(\pm 0,03)} = 44,5_{89} \pm \text{¿?}$**

$$(s_y)_r = \frac{s_y}{y} = \sqrt{\left(\frac{0,02}{24,08}\right)^2 + \left(\frac{0,01}{4,871}\right)^2 + \left(\frac{0,03}{2,63}\right)^2} = 0,0116_{19}$$

$$s_y = 44,5 \cdot 0,0116 = 0,5_{162}$$

El resultado se puede expresar como:  $44,5 \pm 0,5$

35. Expresé correctamente el resultado de:  $3,40 (\pm 0,01) + 0,065 (\pm 0,003) - 4,3 (\pm 0,1) = -0,8 \pm ?$

$$s_y = \sqrt{(s_a)^2 + (s_b)^2 + (s_c)^2} = \sqrt{(0,01)^2 + (0,003)^2 + (0,1)^2} = 0,1$$

$$3,40 (\pm 0,01) + 0,065 (\pm 0,003) - 4,3 (\pm 0,1) = -0,8 \pm 0,1$$

36. Calcule:  $\frac{41,04(\pm 0,01) \cdot 2,13(\pm 0,02)}{8,15(\pm 0,03)} = ?$

$$(s_y)_r = \frac{s_y}{y} = \sqrt{\left(\frac{s_a}{a}\right)^2 + \left(\frac{s_b}{b}\right)^2 + \left(\frac{s_c}{c}\right)^2} = \sqrt{\left(\frac{0,01}{41,04}\right)^2 + \left(\frac{0,02}{2,13}\right)^2 + \left(\frac{0,03}{8,15}\right)^2} = 0,01$$

$$S_y = 10,72 \cdot 0,01 = 0,10$$

$$\frac{41,04 (\pm 0,01) \cdot 2,13 (\pm 0,02)}{8,15 (\pm 0,03)} = 10,7 \pm 0,1$$

## Capítulo 2. Actividad y coeficientes de actividad

### 2.1. Cálculos de actividad y coeficientes de actividad

#### Aplicabilidad de la ecuación de Debye-Hückel

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

La ley Límite se puede aplicar:

Electrolitos monovalentes:	$\mu \leq 0,05$
Electrolitos divalentes:	$\mu \leq 0,01$
Electrolitos trivalentes:	$\mu \leq 0,005$

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

$$A_{\text{H}_2\text{O}} = 0,512$$

$$B_{\text{H}_2\text{O}} = 0,328$$

a: radio efectivo del ión solvatado.

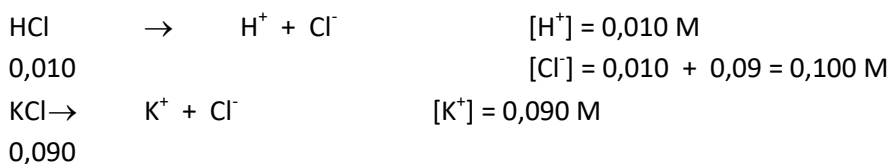
$$B = \frac{50,3}{\sqrt{\epsilon \cdot T}}; \quad \epsilon = \text{Coeficiente dieléctrico del medio}; \quad T = \text{Temperatura (}^\circ\text{K)}$$

La deducción del **Coeficiente de Actividad Promedio**, se puede encontrar en:

<http://hdl.handle.net/10171/27826>

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

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



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

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

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

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

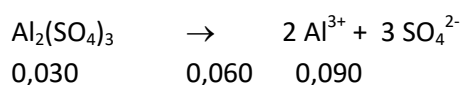
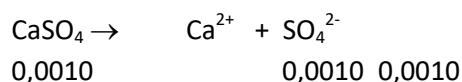
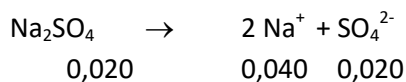
pH = -log a<sub>H+</sub> = 2,08 que es el valor verdadero.

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

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

**38. 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<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; 0,0010 M con respecto a CaSO<sub>4</sub> y 0,030 M en Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>.**

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



$$[\text{Na}] = 0,040 M \quad [\text{Al}^{3+}] = 0,060 M$$

$$[\text{Ca}^{2+}] = 0,0010 M \quad [\text{SO}_4^{2-}] = (0,020 + 0,0010 + 0,090) = 0,111 M$$

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

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

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.

$$\text{SO}_4^{2-}: -\log \gamma_{SO_4^{2-}} = \frac{0,512 \cdot 2^2 \cdot \sqrt{0,514}}{1 + 0,328 \cdot 4 \cdot \sqrt{0,514}} = 0,757; \quad \gamma_{SO_4^{2-}} = 10^{-0,757} = 0,175$$

$$a = \gamma \cdot c \quad \left\{ \begin{array}{l} a = \text{actividad} \\ c = \text{concentración analítica} \\ \gamma = \text{factor o coeficiente de actividad} \end{array} \right.$$

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

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

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

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

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

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

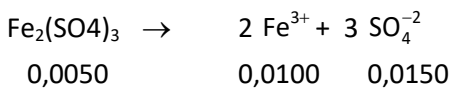
$$a_{Na^+} = 0,647 \cdot 0,040 = 0,0259 M$$

Comparando estos valores de  $\gamma$  con los que resultarían de aplicar la ley límite:

$\gamma$		
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  $\mu$  también elevado. El  $Na^+$  presenta las menores diferencias pues su tamaño y carga son pequeños.

**39. Calcule el coeficiente de actividad medio de una disolución acuosa 0,0050 M en  $Fe_2(SO_4)_3$ . DATOS:  $a_{SO_4^{2-}} = 4A$ ;  $a_{Fe^{3+}} = 9A$ ;  $B = 0,328$**



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

$$-\log \gamma_{\pm} = \frac{A_i \cdot z_+ \cdot z_- \cdot \sqrt{\mu}}{1 + B \cdot a_m \cdot \sqrt{\mu}}; \quad a_m = \frac{4 + 9}{2} = 6,5A$$

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

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

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

- 40. Calcule el coeficiente de actividad medio de una disolución de  $\text{MgCl}_2$  0,10 M sabiendo que los parámetros de tamaño de los iones son 3 Å y 8 Å para el  $\text{Cl}^-$  y el  $\text{Mg}^{2+}$ , 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:

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

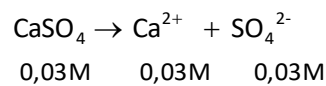
Para este valor, ya sabemos que debemos utilizar la ley ampliada:

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

Este valor es muy próximo al hallado experimentalmente.

- 41. Calcule el coeficiente de actividad medio de una disolución 0,03 M en  $\text{CaSO}_4$**

**DATOS:**  $a_{\text{SO}_4^{2-}}^{\circ} = 4 \text{ Å}$ ;  $a_{\text{Ca}^{2+}}^{\circ} = 6 \text{ Å}$



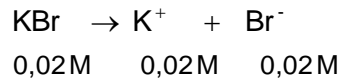
$$\mu = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n c_i \cdot z_i^2; \quad \mu = \frac{1}{2} [(0,03 \cdot 2^2) + (0,03 \cdot 2^2)] = 0,12$$

$$-\log \gamma_{\pm} = \frac{A_i \cdot z_+ \cdot z_- \cdot \sqrt{\mu}}{1 + B \cdot a_m \cdot \sqrt{\mu}}; \quad a_m = \frac{4 + 6}{2} = 5 \text{ Å}$$

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

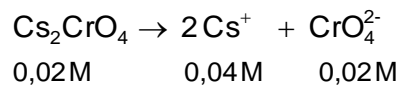
**42. Calcule la fuerza iónica de las siguientes disoluciones:****a) KBr 0,02 M****b) Cs<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> 0,02 M****c) MgCl<sub>2</sub> 0,02 M más AlCl<sub>3</sub> 0,03 M**

a)



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

b)

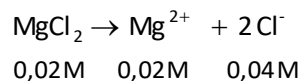


$$\mu = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n c_i \cdot z_i^2; \quad \mu = \frac{1}{2} [(0,04 \cdot 1^2) + (0,02 \cdot 2^2)] = 0,06$$

c)



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

**43. Calcule el coeficiente de actividad promedio de una disolución 0,020 M de MgCl<sub>2</sub>. DATOS: a<sub>Mg</sub>: 8 Å ; a<sub>Cl</sub>: 3 Å**

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

$$-\log \gamma_{\pm} = \frac{A_i \cdot z_+ \cdot z_- \cdot \sqrt{\mu}}{1 + B \cdot a_m \cdot \sqrt{\mu}}; \quad a_m = \frac{8 + 3}{2} = 5,5 \text{ \AA}$$

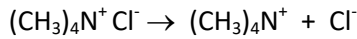
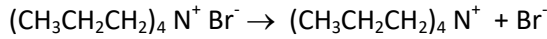
$$-\log \gamma_{\pm} = \frac{0,512 \cdot 2 \cdot 1 \cdot \sqrt{0,06}}{1 + 0,328 \cdot 5,5 \cdot \sqrt{0,06}} = 0,17; \quad \gamma_{\pm} = 10^{-0,17} = 0,676$$



44. ¿Cuál será la actividad del ión  $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)_4\text{N}^+$  en una disolución que contiene  $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)_4\text{N}^+ \text{Br}^-$  0,005 M y  $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+ \text{Cl}^-$  0,005 M?

DATOS:

	$(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)_4\text{N}^+$	$(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$	$\text{Br}^-$	$\text{Cl}^-$
a (Å)	8	4,5	3	3



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

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

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

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

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

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

a)  $\text{SO}_4^{2-}$  ( $\mu = 0,01$  M)

b)  $\text{Sc}^{3+}$  ( $\mu = 0,005$  M)

c)  $\text{Eu}^{3+}$  ( $\mu = 0,1$  M)

d)  $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{NH}^+$  ( $\mu = 0,05$  M)

DATO:  $a_{\text{Eu}} = 9 \text{ \AA}$

$$\text{a) } -\log \gamma_i = A_i \cdot z_i^2 \cdot \sqrt{\mu} = 0,512 \cdot 2^2 \cdot \sqrt{0,01} = 0,205; \quad \gamma_i = 10^{-0,205} = 0,624$$

$$\text{b) } -\log \gamma_i = A_i \cdot z_i^2 \cdot \sqrt{\mu} = 0,512 \cdot 3^2 \cdot \sqrt{0,005} = 0,326; \quad \gamma_i = 10^{-0,326} = 0,472$$

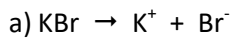
$$\text{c) } -\log \gamma_i = \frac{A_i \cdot z_i^2 \cdot \sqrt{\mu}}{1 + B \cdot a_i \cdot \sqrt{\mu}} = \frac{0,512 \cdot 3^2 \cdot \sqrt{0,1}}{1 + 0,328 \cdot 9 \cdot \sqrt{0,1}} = 0,754; \quad \gamma_i = 10^{-0,754} = 0,176$$

$$\text{d) } -\log \gamma_i = A_i \cdot z_i^2 \cdot \sqrt{\mu} = 0,512 \cdot 1^2 \cdot \sqrt{0,05} = 0,114; \quad \gamma_i = 10^{-0,114} = 0,769$$

**46. Calcular la fuerza iónica de las disoluciones y los factores de actividad de los diferentes iones de estos electrolitos fuertes, así como los coeficientes de actividad promedio de las respectivas disoluciones: a) KBr 0,04 M; b)  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  0,60 M; c)  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  0,40 M +  $\text{Mg}(\text{ClO}_3)_2$  0,010 M.**

**DATOS:**

$$a_{\text{K}^+} = 3 \text{ \AA}; a_{\text{Br}^-} = 3 \text{ \AA}; a_{\text{NH}_4^+} = 2 \text{ \AA}; a_{\text{SO}_4^{2-}} = 4 \text{ \AA}; a_{\text{Sr}^{2+}} = 5 \text{ \AA}; a_{\text{NO}_3^-} = 3 \text{ \AA}; a_{\text{Mg}^{2+}} = 8 \text{ \AA}; a_{\text{ClO}_3^-} = 3,5 \text{ \AA}$$



$$\mu = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2 = \frac{1}{2} [(0,04)(1)^2 + (0,04)(-1)^2] = 0,04$$

Para este valor de fuerza iónica, tratándose de iones monovalentes, puede aplicarse la ley límite. Como coinciden las cargas, los coeficientes de actividad serán idénticos. Se igual modo, si aplicásemos la ley ampliada -al coincidir sus tamaños iónicos- los coeficientes también saldrán idénticos, aunque cabe esperar que sean un poco mayores.

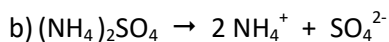
$$-\log \gamma_{\text{K}^+} = 0,512 \cdot 1^2 \cdot \sqrt{0,04} \Rightarrow \gamma_{\text{K}^+} = 0,790$$

$$-\log \gamma_{\text{Br}^-} = 0,512 \cdot (-1)^2 \cdot \sqrt{0,04} \Rightarrow \gamma_{\text{Br}^-} = 0,790$$

$$\gamma_{\pm}^2 = \gamma_{\text{K}^+} \cdot \gamma_{\text{Br}^-} \Rightarrow \gamma_{\pm} = \sqrt{(0,790)^2} = 0,790$$

Si usásemos la ley ampliada:

$$-\log \gamma_{\text{K}^+} = -\log \gamma_{\text{Br}^-} = \frac{0,512 \cdot 1^2 \cdot \sqrt{0,04}}{1 + 0,328 \cdot 3 \cdot \sqrt{0,04}} = 0,086 \Rightarrow \gamma_{\text{K}^+} = \gamma_{\text{Br}^-} = 0,821$$



$$\mu = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2 = \frac{1}{2} [(1,20)(1)^2 + (0,60)(-2)^2] = 1,8$$

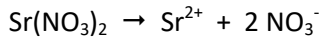
Para este valor tan elevado de la fuerza iónica, tenemos que recurrir directamente a la ley ampliada:

$$-\log \gamma_{\text{NH}_4^+} = \frac{0,512 \cdot 1^2 \cdot \sqrt{1,8}}{1 + 0,328 \cdot 2 \cdot \sqrt{1,8}} = 0,365; \quad \gamma_{\text{NH}_4^+} = 0,432$$

$$-\log \gamma_{\text{SO}_4^{2-}} = \frac{0,512 \cdot (-2)^2 \cdot \sqrt{1,8}}{1 + 0,328 \cdot 4 \cdot \sqrt{1,8}} = 0,995; \quad \gamma_{\text{SO}_4^{2-}} = 0,101$$

$$\gamma_{\pm}^3 = \gamma_{\text{NH}_4^+}^2 \cdot \gamma_{\text{SO}_4^{2-}} \Rightarrow \gamma_{\pm} = \sqrt[3]{(0,432)^2 (0,101)} = 0,266$$

c)  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  0,40 M +  $\text{Mg}(\text{ClO}_3)_2$  0,010 M



$$\mu = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2 = \frac{1}{2} [(0,40)(2)^2 + (0,80)(-1)^2 + (0,01)(2)^2 + (0,02)(-1)^2] = 1,23$$

$$-\log \gamma_{\text{Sr}^{2+}} = \frac{0,512 \cdot (2)^2 \cdot \sqrt{1,23}}{1 + 0,328 \cdot 5 \cdot \sqrt{1,23}} = 0,806; \quad \gamma_{\text{Sr}^{2+}} = 0,156$$

$$-\log \gamma_{\text{NO}_3^-} = \frac{0,512 \cdot (-1)^2 \cdot \sqrt{1,23}}{1 + 0,328 \cdot 3 \cdot \sqrt{1,23}} = 0,272; \quad \gamma_{\text{NO}_3^-} = 0,535$$

$$\gamma_{\pm}^3 = \gamma_{\text{Sr}^{2+}} \cdot \gamma_{\text{NO}_3^-}^2 \Rightarrow \gamma_{\pm \text{Sr}(\text{NO}_3)_2} = \sqrt[3]{(0,156)(0,535)^2} = 0,355$$

$$-\log \gamma_{\text{Mg}^{2+}} = \frac{0,512 \cdot (2)^2 \cdot \sqrt{1,23}}{1 + 0,328 \cdot 8 \cdot \sqrt{1,23}} = 0,581; \quad \gamma_{\text{Mg}^{2+}} = 0,262$$

$$-\log \gamma_{\text{ClO}_3^-} = \frac{0,512 \cdot (-1)^2 \cdot \sqrt{1,23}}{1 + 0,328 \cdot 3,5 \cdot \sqrt{1,23}} = 0,250; \quad \gamma_{\text{ClO}_3^-} = 0,562$$

$$\gamma_{\pm}^3 = \gamma_{\text{Mg}^{2+}} \cdot \gamma_{\text{ClO}_3^-}^2 \Rightarrow \gamma_{\pm \text{Mg}(\text{ClO}_3)_2} = \sqrt[3]{(0,262)(0,562)^2} = 0,436$$

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

**a)  $\text{NH}_4\text{Cl}$  0,15 M; b)  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,20 M; c)  $\text{MgSO}_4$  0,1 M +  $\text{AlCl}_3$  0,1 M**

**DATOS:  $a_{\text{NH}_4} = 2 \text{ \AA}$ ;  $a_{\text{Cl}} = 3 \text{ \AA}$ ;  $a_{\text{Na}} = 4 \text{ \AA}$ ;  $a_{\text{SO}_4} = 4 \text{ \AA}$ ;  $a_{\text{Mg}} = 8 \text{ \AA}$ ;  $a_{\text{Al}} = 9 \text{ \AA}$**

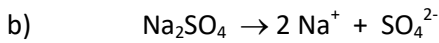


$$\mu = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n c_i \cdot z_i^2; \quad \mu = \frac{1}{2} [(0,15 \cdot 1^2) + (0,15 \cdot 1^2)] = 0,15M$$

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

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

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



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

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

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



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

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

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

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

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

48. El análisis cuantitativo de una muestra de agua arrojó la siguiente composición para los componentes que se indican:  $[\text{Ca}^{2+}] = 3,25 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ;  $[\text{Na}^+] = 0,96 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ;  $[\text{HCO}_3^-] = 5,75 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ;  $[\text{SO}_4^{2-}] = 0,89 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ . Calcular los coeficientes de actividad y las concentraciones efectivas de los iones  $\text{Na}^+$  y  $\text{Ca}^{2+}$ .

DATOS:  $a_{\text{Na}} = 4 \text{ \AA}$ ;  $a_{\text{Ca}} = 6 \text{ \AA}$

$$\mu = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n c_i \cdot z_i^2; \quad \mu = \frac{1}{2} [(3,25 \cdot 2^2) + (0,96 \cdot 1^2) + (5,75 \cdot 1^2) + (0,89 \cdot 2^2)] \cdot 10^{-3} = 0,012 \text{ M}$$

$$-\log \gamma_{\text{Na}^+} = \frac{0,512 \cdot 1^2 \cdot \sqrt{0,012}}{1 + 0,328 \cdot 4 \cdot \sqrt{0,012}} = 0,049; \quad \gamma_{\text{Na}^+} = 10^{-0,049} = 0,893$$

$$a_{\text{Na}^+} = [\text{Na}^+] \cdot \gamma_{\text{Na}^+} = (0,96 \cdot 10^{-3})(0,893) = 8,57 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

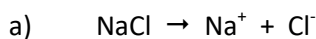
$$-\log \gamma_{\text{Ca}^{2+}} = \frac{0,512 \cdot 2^2 \cdot \sqrt{0,012}}{1 + 0,328 \cdot 6 \cdot \sqrt{0,012}} = 0,185; \quad \gamma_{\text{Ca}^{2+}} = 10^{-0,185} = 0,653$$

$$a_{\text{Ca}^{2+}} = [\text{Ca}^{2+}] \cdot \gamma_{\text{Ca}^{2+}} = (3,25 \cdot 10^{-3})(0,653) = 2,12 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

54. Calcular la fuerza iónica de las disoluciones y los factores de actividad de los diferentes iones de estos electrolitos fuertes, así como los coeficientes de actividad promedio de las respectivas disoluciones:

a)  $\text{NaCl}$  0,05 M; b)  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  0,10 M; c)  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  0,20 M +  $\text{MgCl}_2$  0,10 M

DATOS:  $a_{\text{NH}_4} = 2 \text{ \AA}$ ;  $a_{\text{Cl}} = 3 \text{ \AA}$ ;  $a_{\text{Na}} = 4 \text{ \AA}$ ;  $a_{\text{SO}_4} = 4 \text{ \AA}$ ;  $a_{\text{Mg}} = 8 \text{ \AA}$ ;  $a_{\text{Al}} = 9 \text{ \AA}$ ;



$$\mu = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n c_i \cdot z_i^2 = \frac{1}{2} [(0,05)(1)^2 + (0,05)(1)^2] = 0,05$$

Para un electrolito monovalente, este valor de fuerza iónica es justamente el límite superior admisible. Calcularemos los coeficientes aplicando tanto la ley límite como la ampliada y así podremos comparar los resultados.

$$-\log \gamma_{\text{Na}^+} = 0,512 \cdot 1^2 \cdot \sqrt{0,05} \Rightarrow \gamma_{\text{Na}^+} = 10^{-0,512 \sqrt{0,05}} = 0,768$$

$$-\log \gamma_{\text{Cl}^-} = 0,512 \cdot 1^2 \cdot \sqrt{0,05} \Rightarrow \gamma_{\text{Cl}^-} = 10^{-0,512 \sqrt{0,05}} = 0,768$$

Esta igualdad de resultados era esperable *a priori* puesto que en la expresión límite no intervienen los parámetros iónicos y las cargas -en valor absoluto- son idénticas. Por la misma razón, el coeficiente de actividad promedio será idéntico al de los iones individuales:

$$\gamma_{\pm}^2 = \gamma_{\text{Na}^+} \cdot \gamma_{\text{Cl}^-} \Rightarrow \gamma_{\pm} = \sqrt{(0,768)^2} = 0,768$$

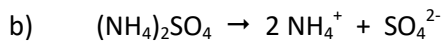
Repitiendo los cálculos mediante la aplicación de la ley ampliada:

$$-\log \gamma_{\text{Na}^+} = \frac{0,512 \cdot 1^2 \cdot \sqrt{0,05}}{1 + 0,328 \cdot 4 \cdot \sqrt{0,05}} = 0,088; \quad \gamma_{\text{Na}^+} = 10^{-0,088} = 0,817$$

$$-\log \gamma_{\text{Cl}^-} = \frac{0,512 \cdot 1^2 \cdot \sqrt{0,05}}{1 + 0,328 \cdot 3 \cdot \sqrt{0,05}} = 0,093; \quad \gamma_{\text{Cl}^-} = 10^{-0,093} = 0,807$$

$$\gamma_{\pm}^2 = \gamma_{\text{Na}^+} \cdot \gamma_{\text{Cl}^-} \Rightarrow \gamma_{\pm} = \sqrt{(0,817)(0,807)} = 0,812$$

Comprobamos que el factor de actividad promedio se incrementa en torno al 5% si se tiene en cuenta el tamaño de los iones.



$$\mu = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n c_i \cdot z_i^2 = \frac{1}{2} [(0,20)(1)^2 + (0,10)(2)^2] = 0,30$$

En este caso aplicaremos directamente la ley ampliada.

$$-\log \gamma_{\text{NH}_4^+} = \frac{0,512 \cdot 1^2 \cdot \sqrt{0,3}}{1 + 0,328 \cdot 2 \cdot \sqrt{0,3}} = 0,206; \quad \gamma_{\text{NH}_4^+} = 10^{-0,206} = 0,622$$

$$-\log \gamma_{\text{SO}_4^{2-}} = \frac{0,512 \cdot 2^2 \cdot \sqrt{0,3}}{1 + 0,328 \cdot 4 \cdot \sqrt{0,3}} = 0,882; \quad \gamma_{\text{SO}_4^{2-}} = 10^{-0,653} = 0,222$$

Se comprueba que un incremento la concentración del electrolito y de la carga de los iones provoca una disminución del coeficiente de actividad y el correspondiente descenso de la actividad o concentración efectiva de los iones en disolución.

$$\gamma_{\pm}^3 = \gamma_{\text{NH}_4^+}^2 \cdot \gamma_{\text{SO}_4^{2-}} \Rightarrow \gamma_{\pm} = \sqrt[3]{(0,622)^2 (0,222)} = 0,441$$

A un resultado similar se podía haber llegado mediante la aplicación directa de la ley ampliada al electrolito en conjunto, sin más que tener en cuenta las cargas de ambos en el numerador, y el radio promedio en el denominador:

$$-\log \gamma_{\pm} = \frac{0,512 \cdot 1 \cdot 2 \cdot \sqrt{0,3}}{1 + 0,328 \cdot \left(\frac{2+4}{2}\right) \cdot \sqrt{0,3}} = 0,364 \Rightarrow \gamma_{\pm} = 10^{-0,364} = 0,433$$



$$\mu = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n c_i \cdot z_i^2 = \frac{1}{2} [(0,40)(3)^2 + (0,60)(2)^2 + (0,10)(2)^2 + (0,20)(1)^2] = 3,3$$

Aplicando la ley ampliada de Debye-Hückel:

$$-\log \gamma_{\text{Al}^{3+}} = \frac{0,512 \cdot 3^2 \cdot \sqrt{3,3}}{1 + 0,328 \cdot 9 \cdot \sqrt{3,3}} = 1,316; \quad \gamma_{\text{Al}^{3+}} = 10^{-1,316} = 0,048$$

$$-\log \gamma_{\text{SO}_4^{2-}} = \frac{0,512 \cdot 2^2 \cdot \sqrt{3,3}}{1 + 0,328 \cdot 4 \cdot \sqrt{3,3}} = 1,100; \quad \gamma_{\text{SO}_4^{2-}} = 10^{-1,100} = 0,079$$

$$\gamma_{\pm}^5 = \gamma_{\text{Al}^{3+}}^2 \cdot \gamma_{\text{SO}_4^{2-}}^3 \Rightarrow \gamma_{\pm} = \sqrt[5]{(0,048)^2 (0,079)^3} = 0,065$$

$$-\log \gamma_{\text{Mg}^{2+}} = \frac{0,512 \cdot 2^2 \cdot \sqrt{3,3}}{1 + 0,328 \cdot 8 \cdot \sqrt{3,3}} = 0,645; \quad \gamma_{\text{Mg}^{2+}} = 10^{-0,645} = 0,226$$

$$-\log \gamma_{\text{Cl}^-} = \frac{0,512 \cdot 1^2 \cdot \sqrt{3,3}}{1 + 0,328 \cdot 3 \cdot \sqrt{3,3}} = 0,334; \quad \gamma_{\text{Cl}^-} = 10^{-0,334} = 0,463$$

$$\gamma_{\pm}^3 = \gamma_{\text{Mg}^{2+}} \cdot \gamma_{\text{Cl}^-}^2 \Rightarrow \gamma_{\pm} = \sqrt[3]{(0,226)(0,463)^2} = 0,365$$

**49. Calcular el coeficiente de actividad promedio de una disolución 0,05M de  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{COONa}$ . DATOS:**  $a_{\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{COO}^-} = 6 \text{ \AA}$ ;  $a_{\text{Na}^+} = 4 \text{ \AA}$

Al tratarse de una sal de iones monovalentes la fuerza iónica va a coincidir con la concentración molar. Al estar justo en el límite de validez para iones monovalentes, y puesto que nos dan los datos de los radios efectivos, vamos a utilizar la ley ampliada:

$$-\log \gamma_{\pm} = \frac{0,512 \cdot 1 \cdot 1 \cdot \sqrt{0,05}}{1 + 0,328 \cdot \left(\frac{6+4}{2}\right) \cdot \sqrt{0,05}} = 0,019 \Rightarrow \gamma_{\pm} = 0,957$$

Si hubiésemos empleado la ley límite:

$$-\log \gamma_{\pm} = 0,512 \cdot 1 \cdot 1 \cdot \sqrt{0,05} = 0,114 \Rightarrow \gamma_{\pm} = 0,769$$

50. Calcular el coeficiente de actividad promedio de una disolución 0,05M de  $(C_6H_5CH_2COO)(NH_4)$

DATOS:  $a_{C_6H_5CH_2COO^-} = 6 \overset{\circ}{A}$ ;  $a_{NH_4^+} = 4 \overset{\circ}{A}$

Es obvio que la fuerza iónica coincidirá en este caso con la concentración molar: 0,05

Podemos aplicar la ley límite:

$$-\log \gamma_{NH_4^+} = 0,512 \cdot 1^2 \cdot \sqrt{0,05} \Rightarrow \gamma_{NH_4^+} = \gamma_{C_6H_5CH_2COO^-} = \gamma_{\pm} = 0,768$$

51. Calcular el pH de una disolución de  $HNO_3$  0,001 M, que contiene  $KNO_3$  0,025 M.

DATOS:  $a_{NO_3^-} = 3 \overset{\circ}{A}$ ;  $a_{H^+} = 9 \overset{\circ}{A}$

$$\mu = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2 = \frac{1}{2} [(0,001)(1)^2 + (0,001)(-1)^2 + (0,025)(1)^2 + (0,025)(-1)^2] = 0,026$$

$$-\log \gamma_{H^+} = 0,512 \cdot 1^2 \cdot \sqrt{0,026} \Rightarrow \gamma_{H^+} = 0,827$$

$$a_{H^+} = \gamma_{H^+} \cdot [H^+] = (0,827)(0,001) = 8,27 \cdot 10^{-4} M \Rightarrow pH = -\log a_{H^+} = 3,08$$

52. Empleando los valores del radio iónico efectivo que se proporcionan, calcular los factores de actividad de los iones  $Mg^{2+}$ ,  $H^+$  y  $Li^+$ , cuando la fuerza iónica es 0,05

DATOS:  $a_{Li^+} = 6 \overset{\circ}{A}$ ;  $a_{H^+} = 9 \overset{\circ}{A}$ ;  $a_{Mg^{2+}} = 8 \overset{\circ}{A}$ ;

$$Mg^{2+}: -\log \gamma_{Mg^{2+}} = \frac{0,512 \cdot 2^2 \cdot \sqrt{0,05}}{1 + 0,328 \cdot 8 \cdot \sqrt{0,05}} = 0,289; \quad \gamma_{Mg^{2+}} = 10^{-0,289} = 0,514$$

$$H^+: -\log \gamma_{H^+} = \frac{0,512 \cdot 1^2 \cdot \sqrt{0,05}}{1 + 0,328 \cdot 9 \cdot \sqrt{0,05}} = 0,069; \quad \gamma_{H^+} = 10^{-0,069} = 0,853$$

$$Li^+: -\log \gamma_{Li^+} = \frac{0,512 \cdot 1^2 \cdot \sqrt{0,05}}{1 + 0,328 \cdot 6 \cdot \sqrt{0,05}} = 0,080; \quad \gamma_{Li^+} = 10^{-0,080} = 0,832$$

53. Calcular las fuerzas iónicas, los coeficientes de actividad individuales y los coeficientes promedio de las siguientes disoluciones:

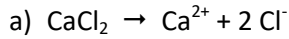
a)  $CaCl_2$  0,040 M

b)  $Na_2SO_4$  0,100 M +  $NaCl$  0,020 M

c)  $MgSO_4$  0,300 M +  $NaNO_3$  0,450 M

DATOS:  $a_{Ca^{2+}} = 6 \overset{\circ}{A}$ ;  $a_{Cl^-} = 3 \overset{\circ}{A}$ ;  $a_{Na^+} = 4 \overset{\circ}{A}$ ;  $a_{SO_4^{2-}} = 4 \overset{\circ}{A}$ ;  $a_{Mg^{2+}} = 8 \overset{\circ}{A}$ ;  $a_{NO_3^-} = 3 \overset{\circ}{A}$





$$\mu = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2 = \frac{1}{2} [(0,04)(2)^2 + 2(0,04)(-1)^2] = 0,12$$

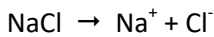
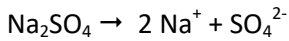
$$-\log \gamma_{\text{Ca}^{2+}} = \frac{0,512 \cdot (2)^2 \cdot \sqrt{0,12}}{1 + 0,328 \cdot 6 \cdot \sqrt{0,12}} = 0,422; \quad \gamma_{\text{Ca}^{2+}} = 10^{-0,422} = 0,378$$

$$-\log \gamma_{\text{Cl}^-} = \frac{0,512 \cdot (-1)^2 \cdot \sqrt{0,12}}{1 + 0,328 \cdot 3 \cdot \sqrt{0,12}} = 0,132; \quad \gamma_{\text{Cl}^-} = 10^{-0,132} = 0,738$$

$$\gamma_{\text{Ca}^{2+}} \cdot \gamma_{\text{Cl}^-}^2 = \gamma_{\pm}^3 \Rightarrow \gamma_{\pm} = \sqrt[3]{\gamma_{\text{Ca}^{2+}} \cdot \gamma_{\text{Cl}^-}^2} = \sqrt[3]{(0,378)(0,738)^2} = 0,590$$

De **forma aproximada**, podríamos haber calculado el factor de actividad promedio aplicando directamente la expresión:

$$-\log \gamma_{\pm} = \frac{0,512 \cdot |z_1| \cdot |z_2| \cdot \sqrt{0,12}}{1 + 0,328 \cdot \left(\frac{6+3}{2}\right) \cdot \sqrt{0,12}} = 0,235; \quad \gamma_{\pm} = 10^{-0,235} = 0,582$$



$$\mu = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2 = \frac{1}{2} [2(0,1)(1)^2 + (0,1)(-2)^2 + (0,02)(1)^2 + (0,02)(-1)^2] = 0,32$$

$$-\log \gamma_{\text{Na}^+} = \frac{0,512 \cdot (1)^2 \cdot \sqrt{0,32}}{1 + 0,328 \cdot 4 \cdot \sqrt{0,32}} = 0,166; \quad \gamma_{\text{Na}^+} = 10^{-0,166} = 0,682$$

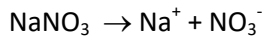
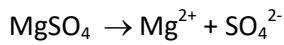
$$-\log \gamma_{\text{Cl}^-} = \frac{0,512 \cdot (-1)^2 \cdot \sqrt{0,32}}{1 + 0,328 \cdot 3 \cdot \sqrt{0,32}} = 0,186; \quad \gamma_{\text{Cl}^-} = 10^{-0,186} = 0,652$$

$$-\log \gamma_{\text{SO}_4^{2-}} = \frac{0,512 \cdot (-2)^2 \cdot \sqrt{0,32}}{1 + 0,328 \cdot 4 \cdot \sqrt{0,32}} = 0,665; \quad \gamma_{\text{SO}_4^{2-}} = 10^{-0,665} = 0,216$$

$$\gamma_{\text{Na}^+}^2 \cdot \gamma_{\text{SO}_4^{2-}} = \gamma_{\pm}^3 \text{Na}_2\text{SO}_4 \Rightarrow \gamma_{\pm} \text{Na}_2\text{SO}_4 = \sqrt[3]{(0,682)^2 (0,216)} = 0,465$$

$$\gamma_{\text{Na}^+} \cdot \gamma_{\text{Cl}^-} = \gamma_{\pm \text{NaCl}}^2 \Rightarrow \gamma_{\pm \text{NaCl}} = \sqrt{(0,682)(0,652)} = 0,667$$

c)  $\text{MgSO}_4$  0,300 M +  $\text{NaNO}_3$  0,450 M



$$\mu = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2 = \frac{1}{2} [(0,3)(2)^2 + (0,3)(-2)^2 + (0,45)(1)^2 + (0,45)(-1)^2] = 1,65$$

$$-\log \gamma_{\text{Na}^+} = \frac{0,512 \cdot (1)^2 \cdot \sqrt{1,65}}{1 + 0,328 \cdot 4 \cdot \sqrt{1,65}} = 0,245; \quad \gamma_{\text{Na}^+} = 10^{-0,245} = 0,569$$

$$-\log \gamma_{\text{Mg}^{2+}} = \frac{0,512 \cdot (2)^2 \cdot \sqrt{1,65}}{1 + 0,328 \cdot 8 \cdot \sqrt{1,65}} = 0,602; \quad \gamma_{\text{Mg}^{2+}} = 10^{-0,602} = 0,250$$

$$-\log \gamma_{\text{NO}_3^-} = \frac{0,512 \cdot (-1)^2 \cdot \sqrt{1,65}}{1 + 0,328 \cdot 3 \cdot \sqrt{1,65}} = 0,290; \quad \gamma_{\text{NO}_3^-} = 10^{-0,290} = 0,513$$

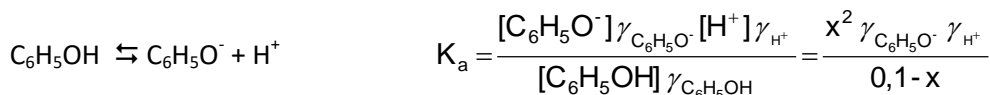
$$-\log \gamma_{\text{SO}_4^{2-}} = \frac{0,512 \cdot (-2)^2 \cdot \sqrt{1,65}}{1 + 0,328 \cdot 4 \cdot \sqrt{1,65}} = 0,831; \quad \gamma_{\text{SO}_4^{2-}} = 10^{-0,831} = 0,148$$

$$\gamma_{\text{Mg}^{2+}} \cdot \gamma_{\text{SO}_4^{2-}} = \gamma_{\pm \text{MgSO}_4}^2 \Rightarrow \gamma_{\pm \text{MgSO}_4} = \sqrt{(0,250)(0,148)} = 0,192$$

$$\gamma_{\text{Na}^+} \cdot \gamma_{\text{NO}_3^-} = \gamma_{\pm \text{NaNO}_3}^2 \Rightarrow \gamma_{\pm \text{NaNO}_3} = \sqrt{(0,569)(0,513)} = 0,540$$

**54. Empleando factores de actividad, calcule la concentración de ión benzoato en una disolución que es 0,100 M en ácido benzoico y 0,030 M en  $\text{NaNO}_3$ .**

**DATOS:**  $a_{\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-} = 6 \text{ \AA}$ ;  $a_{\text{H}^+} = 9 \text{ \AA}$ ;  $K_{\text{aC}_6\text{H}_5\text{COOH}} = 6,46 \cdot 10^{-5}$ ;



Si consideramos que toda la fuerza iónica es debida a la presencia del  $\text{NaNO}_3$ ,  $\mu = 0,03$ .

$$-\log \gamma_{\text{H}^+} = \frac{0,512 \cdot 1^2 \cdot \sqrt{0,03}}{1 + 0,328 \cdot 9 \cdot \sqrt{0,03}} = 0,059; \quad \gamma_{\text{H}^+} = 10^{-0,059} = 0,873$$

$$-\log \gamma_{\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-} = \frac{0,512 \cdot 1^2 \cdot \sqrt{0,03}}{1 + 0,328 \cdot 6 \cdot \sqrt{0,03}} = 0,066; \quad \gamma_{\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-} = 10^{-0,066} = 0,859$$

Sustituyendo en la expresión de  $K_a$  y operando:

$$\gamma_{\pm}^2 \cdot x^2 + K_a \cdot x - 0,1 \cdot K_a = 0 \qquad 0,750 \cdot x^2 + 6,46 \cdot 10^{-5} \cdot x - 6,46 \cdot 10^{-6} = 0$$

$$x = 2,89 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

Podemos comprobar ahora si la contribución del ácido a la fuerza iónica es considerable o no. Para ello recalculamos la fuerza iónica teniendo presente las especies ionizadas del ácido benzoico:

$$\mu = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2 = \frac{1}{2} [(0,03)(1)^2 + (0,03)(-1)^2 + (0,00289)(1)^2 + (0,00289)(-1)^2] = 0,033$$

Si, con este valor de fuerza iónica, calculamos de nuevo los factores de actividad, obtendremos:

$$\gamma_{\text{H}^+} = 0,869 \text{ y } \gamma_{\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-} = 0,853, \text{ y la ecuación a resolver será:}$$

$$0,741 \cdot x^2 + 6,46 \cdot 10^{-5} \cdot x - 6,46 \cdot 10^{-6} = 0 \text{ y el valor final es: } x = 2,91 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

**55. Empleando los valores del radio iónico efectivo que se proporcionan, calcular los factores de actividad de los iones  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{H}^+$  y  $\text{Li}^+$ , cuando la fuerza iónica es 0,02**

**DATOS:**  $a_{\text{Li}^+} = 6 \text{ \AA}$ ;  $a_{\text{H}^+} = 9 \text{ \AA}$ ;  $a_{\text{Mg}^{2+}} = 8 \text{ \AA}$ ;

$$-\log \gamma_{\text{Mg}^{2+}} = \frac{0,512 \cdot (2)^2 \cdot \sqrt{0,02}}{1 + 0,3288 \cdot \sqrt{0,02}} = 0,211 \Rightarrow \gamma_{\text{Mg}^{2+}} = 0,615$$

Si hubiésemos empleado la ley límite:

$$-\log \gamma_{\text{Mg}^{2+}} = 0,512 \cdot (2)^2 \cdot \sqrt{0,02} = 0,290 \Rightarrow \gamma_{\text{Mg}^{2+}} = 0,513$$

que es un valor muy distinto, y que ratifica que 0,02 es una fuerza iónica elevada para aplicar la ley límite a los iones divalentes.

Sin embargo para  $\text{H}^+$  y  $\text{Li}^+$ , que son monovalentes, sí que podremos aplicar indistintamente la ley límite y la ampliada, sin grandes disparidades en los valores calculados:

$$-\log \gamma_{\text{H}^+} = -\log \gamma_{\text{Li}^+} = 0,512 \cdot (1)^2 \cdot \sqrt{0,02} = 0,072 \Rightarrow \gamma_{\text{H}^+} = \gamma_{\text{Li}^+} = 0,847$$

$$-\log \gamma_{\text{H}^+} = \frac{0,512 \cdot (1)^2 \cdot \sqrt{0,02}}{1 + 0,328 \cdot 9 \cdot \sqrt{0,02}} = 0,051 \Rightarrow \gamma_{\text{H}^+} = 0,889$$

$$-\log \gamma_{\text{Li}^+} = \frac{0,512 \cdot (1)^2 \cdot \sqrt{0,02}}{1 + 0,328 \cdot 6 \cdot \sqrt{0,02}} = 0,057 \Rightarrow \gamma_{\text{H}^+} = 0,877$$

56. Calcular las fuerzas iónicas, los coeficientes de actividad individuales y los coeficientes promedio de las siguientes disoluciones:

a)  $\text{CaCl}_2$  0,060 M

b)  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,150 M +  $\text{NaCl}$  0,030 M

c)  $\text{MgSO}_4$  0,400 M +  $\text{NaNO}_3$  0,050 M

**DATOS:**  $a_{\text{Ca}^{2+}} = 6 \text{ \AA}$ ;  $a_{\text{Cl}^-} = 3 \text{ \AA}$ ;  $a_{\text{Na}^+} = 4 \text{ \AA}$ ;  $a_{\text{SO}_4^{2-}} = 4 \text{ \AA}$ ;  $a_{\text{Mg}^{2+}} = 8 \text{ \AA}$ ;  $a_{\text{NO}_3^-} = 3 \text{ \AA}$

a)  $\text{CaCl}_2 \rightarrow \text{Ca}^{2+} + 2 \text{Cl}^-$

$$\mu = \frac{1}{2} (0,06(2)^2 + 2 \cdot 0,06(-1)^2) = 0,18$$

$$-\log \gamma_{\text{Ca}^{2+}} = \frac{0,512 \cdot (2)^2 \cdot \sqrt{0,18}}{1 + 0,328(6) \cdot \sqrt{0,18}} = 0,474 \Rightarrow \gamma_{\text{Ca}^{2+}} = 0,336$$

$$-\log \gamma_{\text{Cl}^-} = \frac{0,512 \cdot (-1)^2 \cdot \sqrt{0,18}}{1 + 0,328(3) \cdot \sqrt{0,18}} = 0,133 \Rightarrow \gamma_{\text{Cl}^-} = 0,736$$

$$\gamma_{\pm}^3 = \gamma_{\text{Cl}^-}^2 \cdot \gamma_{\text{Ca}^{2+}}; \quad \gamma_{\pm} = \sqrt[3]{(0,736)^2 \cdot (0,336)} = 0,567$$

b)  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2 \text{Na}^+ + \text{SO}_4^{2-}$

$\text{NaCl} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$

$$\mu = \frac{1}{2} (2 \cdot 0,15(1)^2 + 0,15(-2)^2 + 0,03(1)^2 + 0,03(-1)^2) = 0,48$$

$$-\log \gamma_{\text{Na}^+} = \frac{0,512 \cdot (1)^2 \cdot \sqrt{0,48}}{1 + 0,328(4) \cdot \sqrt{0,48}} = 0,186 \Rightarrow \gamma_{\text{Na}^+} = 0,652$$

$$-\log \gamma_{\text{SO}_4^{2-}} = \frac{0,512 \cdot (-2)^2 \cdot \sqrt{0,48}}{1 + 0,328(4) \cdot \sqrt{0,48}} = 0,743 \Rightarrow \gamma_{\text{SO}_4^{2-}} = 0,181$$

$$-\log \gamma_{\text{Cl}^-} = \frac{0,512 \cdot (-1)^2 \cdot \sqrt{0,48}}{1 + 0,328(3) \cdot \sqrt{0,48}} = 0,211 \Rightarrow \gamma_{\text{Cl}^-} = 0,615$$

$$\gamma_{\pm \text{Na}_2\text{SO}_4}^3 = \gamma_{\text{Na}^+}^2 \cdot \gamma_{\text{SO}_4^{2-}}; \quad \gamma_{\pm \text{Na}_2\text{SO}_4} = \sqrt[3]{(0,652)^2 \cdot (0,181)} = 0,425$$

$$\gamma_{\pm \text{NaCl}}^2 = \gamma_{\text{Na}^+} \cdot \gamma_{\text{Cl}^-}; \quad \gamma_{\pm \text{NaCl}} = \sqrt{(0,652) \cdot (0,615)} = 0,633$$



$$\mu = \frac{1}{2} (0,4(2)^2 + 0,4(-2)^2 + 0,05(1)^2 + 0,05(-1)^2) = 1,65$$

$$-\log \gamma_{\text{Mg}^{2+}} = \frac{0,512 \cdot (2)^2 \cdot \sqrt{1,65}}{1 + 0,328(8) \cdot \sqrt{1,65}} = 0,602 \Rightarrow \gamma_{\text{Mg}^{2+}} = 0,250$$

$$-\log \gamma_{\text{SO}_4^{2-}} = \frac{0,512 \cdot (-2)^2 \cdot \sqrt{1,65}}{1 + 0,328(4) \cdot \sqrt{1,65}} = 0,980 \Rightarrow \gamma_{\text{SO}_4^{2-}} = 0,103$$

$$\gamma_{\pm \text{MgSO}_4}^2 = \gamma_{\text{Mg}^{2+}} \cdot \gamma_{\text{SO}_4^{2-}}; \quad \gamma_{\pm \text{MgSO}_4} = \sqrt{(0,250) \cdot (0,103)} = 0,160$$

$$-\log \gamma_{\text{Na}^+} = \frac{0,512 \cdot (1)^2 \cdot \sqrt{1,65}}{1 + 0,328(4) \cdot \sqrt{1,65}} = 0,245 \Rightarrow \gamma_{\text{Na}^+} = 0,569$$

$$-\log \gamma_{\text{NO}_3^-} = \frac{0,512 \cdot (-1)^2 \cdot \sqrt{1,65}}{1 + 0,328(3) \cdot \sqrt{1,65}} = 0,290 \Rightarrow \gamma_{\text{NO}_3^-} = 0,513$$

$$\gamma_{\pm \text{NaNO}_3}^2 = \gamma_{\text{Na}^+} \cdot \gamma_{\text{NO}_3^-}; \quad \gamma_{\pm \text{NaNO}_3} = \sqrt{(0,569) \cdot (0,513)} = 0,540$$

**70. Empleando factores de actividad, calcule la concentración de ión benzoato en una disolución que es 0,010 M en ácido benzoico y 0,040 M en NaNO<sub>3</sub>.**

**DATOS:**  $a_{\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-} = 6 \text{ \AA}$ ;  $a_{\text{H}^+} = 9 \text{ \AA}$ ;  $K_{\text{aC}_6\text{H}_5\text{COOH}} = 6,46 \cdot 10^{-5}$ ;

Suponemos la fuerza iónica como debida fundamentalmente al NaNO<sub>3</sub>: 0,04

$$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_5\text{O}^- + \text{H}^+ \qquad K_{\text{a}} = \frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-] \gamma_{\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-} [\text{H}^+] \gamma_{\text{H}^+}}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}] \gamma_{\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}}} = \frac{x^2 \gamma_{\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-} \gamma_{\text{H}^+}}{0,01 - x}$$

$$-\log \gamma_{\text{H}^+} = \frac{0,512 \cdot 1^2 \cdot \sqrt{0,04}}{1 + 0,328 \cdot 9 \cdot \sqrt{0,04}} = 0,064 \Rightarrow \gamma_{\text{H}^+} = 0,863$$

$$-\log \gamma_{\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-} = \frac{0,512 \cdot 1^2 \cdot \sqrt{0,04}}{1 + 0,328 \cdot 6 \cdot \sqrt{0,04}} = 0,073 \Rightarrow \gamma_{\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-} = 0,845$$

Sustituyendo en la expresión de K<sub>a</sub> y operando:

$$\gamma_{\pm}^2 \cdot x^2 + K_{\text{a}} \cdot x - 0,01 \cdot K_{\text{a}} = 0 \qquad 0,729 \cdot x^2 + 6,46 \cdot 10^{-5} \cdot x - 6,46 \cdot 10^{-7} = 0$$

$$x = 8,98 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

Podemos comprobar ahora si la contribución del ácido a la fuerza iónica es considerable o no. Para ello recalculamos la fuerza iónica teniendo presente las especies ionizadas del ácido benzoico:

$$\mu = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2 = \frac{1}{2} [(0,04)(1)^2 + (0,04)(-1)^2 + (0,000898)(1)^2 + (0,000898)(-1)^2] = 0,04_{08}$$

Vemos que la fuerza iónica apenas se ve afectada por la contribución del ácido.

## 2.2. Influencia de la actividad sobre los equilibrios

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

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

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

Como el HAc es una especie no cargada y  $\mu$  es 0,030 (menor que 0,1), entonces el  $\gamma_{HAc} = 1$

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

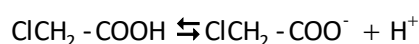
$$K_{HAc}^0 = \frac{(0,861)^2}{1} \cdot 1,8 \cdot 10^{-5} = 1,33 \cdot 10^{-5}$$

Si calculásemos  $\gamma_+$  y  $\gamma_-$  por separado, el resultado sería el mismo:

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

58. 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:  $a_{H^+}^0 = 9 \text{ \AA}$ ;  $a_{ClCH_2-COO^-}^0 = 7 \text{ \AA}$



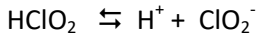
$$K_{HAcCl}^0 = \frac{a_{AcCl^-} \cdot a_{H^+}}{a_{HAcCl}} = \frac{\gamma_{AcCl^-} [AcCl^-] \cdot \gamma_{H^+} [H^+]}{\gamma_{HAcCl} [HAcCl]} = \frac{\gamma_{AcCl^-} \cdot \gamma_{H^+}}{\gamma_{HAcCl}} \cdot K_a = \frac{\gamma_{\pm}^2}{\gamma_{HAcCl}} \cdot K_a$$

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

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

59. La constante termodinámica de disociación ácida del ácido cloroso es  $1,12 \cdot 10^{-2}$ . Calcule su constante aparente cuando la fuerza iónica del medio es 0,02 M.

DATOS:  $a_{\text{H}^+} = 9 \text{ \AA}$ ;  $a_{\text{ion cloroso}} = 4,5 \text{ \AA}$ ;



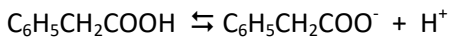
$$K_{\text{HClO}_2}^0 = \frac{a_{\text{ClO}_2^-} \cdot a_{\text{H}^+}}{a_{\text{HClO}_2}} = \frac{\gamma_{\text{ClO}_2^-} [\text{ClO}_2^-] \cdot \gamma_{\text{H}^+} [\text{H}^+]}{\gamma_{\text{HClO}_2} [\text{HClO}_2]} = \frac{\gamma_{\text{ClO}_2^-} \cdot \gamma_{\text{H}^+}}{\gamma_{\text{HClO}_2}} \cdot K_a = \frac{\gamma_{\pm}^2}{\gamma_{\text{HClO}_2}} \cdot K_a$$

$$-\log \gamma_{\pm} = 0,512 \cdot 1^2 \cdot \sqrt{0,02} = 0,072 \Rightarrow \gamma_{\pm} = 0,847$$

$$K_{a \text{ HClO}_2} = \frac{K_{\text{HClO}_2}^0 \cdot 1}{\gamma_{\pm}^2} = \frac{1,12 \cdot 10^{-2}}{(0,847)^2} = 1,56 \cdot 10^{-2}$$

60. Halle la constante termodinámica de disociación del ácido fenilacético si la constante aparente vale  $4,90 \cdot 10^{-5}$  y la fuerza iónica es 0,015.

DATOS:  $a_{\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{COO}^-} = 6 \text{ \AA}$ ;  $a_{\text{H}^+} = 9 \text{ \AA}$



$$K_{\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{COOH}}^0 = \frac{a_{\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{COO}^-} \cdot a_{\text{H}^+}}{a_{\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{COOH}}} = \frac{\gamma_{\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{COO}^-} [\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{COO}^-] \cdot \gamma_{\text{H}^+} [\text{H}^+]}{\gamma_{\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{COOH}} [\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{COOH}]} = \frac{\gamma_{\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{COO}^-} \cdot \gamma_{\text{H}^+}}{\gamma_{\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{COOH}}} \cdot K_a = \frac{\gamma_{\pm}^2}{\gamma_{\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{COOH}}} \cdot K_a$$

$$-\log \gamma_{\pm} = \frac{A_1 \cdot z_+ \cdot z_- \cdot \sqrt{\mu}}{1 + B \cdot a_m \cdot \sqrt{\mu}}$$

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

$$K_{\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{COOH}}^0 = \frac{(0,895)^2}{1} \cdot (4,90 \cdot 10^{-5}) = 3,93 \cdot 10^{-5}$$

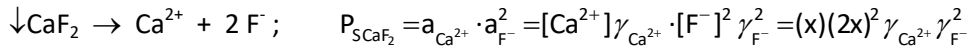
61. Calcular la concentración de  $\text{Ca}^{2+}$  presente en una disolución 0,012 M de  $\text{MgSO}_4$  saturada con  $\text{CaF}_2$ . DATOS:  $a_{\text{F}^-} = 4 \text{ \AA}$ ;  $a_{\text{Ca}^{2+}} = 6 \text{ \AA}$ ;  $P_s \text{ CaF}_2 = 3,9 \cdot 10^{-11}$



Dada la gran insolubilidad del  $\text{CaF}_2$ , vamos a suponer en principio que la fuerza iónica va a estar fijada por la disolución de  $\text{MgSO}_4$ .



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



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

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

$$P_{\text{SCaF}_2} = 3,9 \cdot 10^{-11} = (x)(2x)^2 \gamma_{\text{Ca}^{2+}} \gamma_{\text{F}^-}^2 \Rightarrow x = [\text{Ca}^{2+}] = 3,1 \cdot 10^{-4} \text{M}$$

Vemos que hemos actuado correctamente al despreciar la contribución del  $\text{CaF}_2$  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  $\text{MgSO}_4$ .

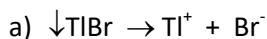
Si no se tiene en cuenta el efecto de la fuerza iónica, la solubilidad que se obtiene es:

$$P_{\text{SCaF}_2} = 3,9 \cdot 10^{-11} = (x)(2x)^2 \Rightarrow x = [\text{Ca}^{2+}] = 2,1 \cdot 10^{-4} \text{M}$$

**62. 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:**  $pP_s \text{ TlBr} = 5,5$ ;  $a_{\text{Br}^-} = 3 \text{ \AA}$ ;  $a_{\text{Tl}^+} = 3 \text{ \AA}$



$$P_{\text{S TlBr}} = a_{\text{Tl}^+} a_{\text{Br}^-} = \gamma_{\text{Tl}^+} [\text{Tl}^+] \gamma_{\text{Br}^-} [\text{Br}^-] = \gamma_{\pm}^2 [\text{Tl}^+] [\text{Br}^-] = \gamma_{\pm}^2 \cdot s^2 \quad (1)$$

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

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

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

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

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

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

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

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

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  $1,87 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ .

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

$$\frac{0,536 \text{ g KBr}}{100 \text{ mL}} \cdot \frac{1 \text{ mol KBr}}{119,00 \text{ g KBr}} \cdot \frac{10^3 \text{ mL}}{\text{L}} = 0,045 \text{ M}$$

Para este valor de  $\mu$  calculamos el coeficiente de actividad:

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

La solubilidad resultante será:

$$P_{S \text{ TlBr}} = \gamma_{\pm}^2 [\text{Tl}^+][\text{Br}^-] = (0,813)^2 \cdot s^2 \Rightarrow s = 2,19 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

c) La fuerza iónica vendrá determinada por las dos sales disueltas:

$$\frac{0,0572\text{g NaNO}_3}{100\text{mL}} \cdot \frac{1\text{mol NaNO}_3}{85\text{g NaNO}_3} \cdot \frac{10^3\text{ mL}}{\text{L}} = 6,73 \cdot 10^{-3}\text{ M}$$

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

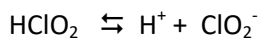
$$-\log \gamma_{\pm} = \frac{0,512 \cdot 1 \cdot 1 \cdot \sqrt{0,052}}{1 + 0,328 \cdot \left(\frac{3+3}{2}\right) \cdot \sqrt{0,052}} = 0,095 \Rightarrow \gamma_{\pm} = 0,804$$

$$P_{\text{SBrI}} = \gamma_{\pm}^2 [\text{TI}^+][\text{Br}^-] = (0,804)^2 \cdot s^2 \Rightarrow s = 2,21 \cdot 10^{-3}\text{ M}$$

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

**63. Demostrar en qué medio será mayor la constante de disociación ácida aparente del ácido cloroso: a) en una disolución 0,05 M de HClO<sub>2</sub>; b) en una disolución que es 0,002 M en HClO<sub>2</sub> y 0,02 M en MgCl<sub>2</sub>.**

**DATOS:**  $a_{\text{ClO}_2}^{\circ} = 4,5 \text{ \AA}$ ;  $a_{\text{H}^+}^{\circ} = 9 \text{ \AA}$ ;  $a_{\text{Mg}^{2+}}^{\circ} = 8 \text{ \AA}$ ;  $a_{\text{Cl}^-}^{\circ} = 3 \text{ \AA}$ ;  $K_{\text{HClO}_2}^{\circ} = 1,12 \cdot 10^{-2}$



$$K_{\text{HClO}_2}^{\circ} = \frac{a_{\text{ClO}_2^-} \cdot a_{\text{H}^+}}{a_{\text{HClO}_2}} = \frac{\gamma_{\text{ClO}_2^-} [\text{ClO}_2^-] \cdot \gamma_{\text{H}^+} [\text{H}^+]}{\gamma_{\text{HClO}_2} [\text{HClO}_2]} = \frac{\gamma_{\text{ClO}_2^-} \cdot \gamma_{\text{H}^+}}{\gamma_{\text{HClO}_2}} \cdot K_a = \frac{\gamma_{\pm}^2}{\gamma_{\text{HClO}_2}} \cdot K_a$$

$$K_a = K_{\text{HClO}_2}^{\circ} \frac{\gamma_{\text{HClO}_2}}{\gamma_{\pm}^2} = \frac{K_{\text{HClO}_2}^{\circ}}{\gamma_{\pm}^2}$$

$$\text{a) } \mu = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n c_i \cdot z_i^2 = \frac{1}{2} [(0,05)(1)^2 + (0,05)(1)^2] = 0,05$$

$$-\log \gamma_{\text{H}^+} = \frac{0,512 \cdot 1^2 \cdot \sqrt{0,05}}{1 + 0,328 \cdot 9 \cdot \sqrt{0,05}} = 0,069; \quad \gamma_{\text{H}^+} = 10^{-0,069} = 0,853$$

$$-\log \gamma_{\text{ClO}_2} = \frac{0,512 \cdot 1^2 \cdot \sqrt{0,05}}{1 + 0,328 \cdot 4,5 \cdot \sqrt{0,05}} = 0,086; \quad \gamma_{\text{ClO}_2} = 10^{-0,086} = 0,820$$

$$\gamma_{\pm}^2 = \gamma_{\text{H}^+} \cdot \gamma_{\text{ClO}_2} \Rightarrow \gamma_{\pm} = \sqrt{(0,853)(0,820)} = 0,836$$

$$K_a = K_{\text{HClO}_2}^0 \frac{\gamma_{\text{HClO}_2}}{\gamma_{\pm}^2} = \frac{K_{\text{HClO}_2}^0}{\gamma_{\pm}^2} = \frac{1,12 \cdot 10^{-2}}{(0,853)(0,820)} = 1,60 \cdot 10^{-2}$$

El  $\text{MgCl}_2$  es un electrolito inerte que va a contribuir a la fuerza iónica del medio, que pasa a valer:

$$\mu = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n c_i \cdot z_i^2 = \frac{1}{2} [(0,002)(1)^2 + (0,002)(1)^2 + (0,02)(2)^2 + (0,04)(1)^2] = 0,062$$

$$-\log \gamma_{\text{H}^+} = \frac{0,512 \cdot f^2 \cdot \sqrt{0,062}}{1 + 0,328 \cdot 9 \cdot \sqrt{0,062}} = 0,073; \quad \gamma_{\text{H}^+} = 10^{-0,073} = 0,845$$

$$-\log \gamma_{\text{ClO}_2^-} = \frac{0,512 \cdot f^2 \cdot \sqrt{0,062}}{1 + 0,328 \cdot 4,5 \cdot \sqrt{0,062}} = 0,093; \quad \gamma_{\text{ClO}_2^-} = 10^{-0,093} = 0,807$$

$$\gamma_{\pm}^2 = \gamma_{\text{H}^+} \cdot \gamma_{\text{ClO}_2^-} \Rightarrow \gamma_{\pm} = \sqrt{(0,845)(0,807)} = 0,826$$

$$K_a = K_{\text{HClO}_2}^0 \frac{\gamma_{\text{HClO}_2}}{\gamma_{\pm}^2} = \frac{K_{\text{HClO}_2}^0}{\gamma_{\pm}^2} = \frac{1,12 \cdot 10^{-2}}{(0,845)(0,807)} = 1,64 \cdot 10^{-2}$$

En ambas situaciones el coeficiente de actividad promedio es muy similar por lo que apenas varía la constante aparente.

**64. Hallar la constante termodinámica de disociación del ácido benzoico si la constante aparente (o analítica) vale  $2,00 \cdot 10^{-5}$  y la fuerza iónica es 0,015.**

**DATOS:**  $a_{\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-} = 6 \text{ \AA}$ ;  $a_{\text{H}^+} = 9 \text{ \AA}$

$$K_{\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}}^0 = \frac{a_{\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-} \cdot a_{\text{H}^+}}{a_{\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}}} = \frac{\gamma_{\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-} [\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-] \cdot \gamma_{\text{H}^+} [\text{H}^+]}{\gamma_{\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}} [\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}]} = \frac{\gamma_{\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-} \cdot \gamma_{\text{H}^+}}{\gamma_{\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}}} \cdot K_a = \frac{\gamma_{\pm}^2}{\gamma_{\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}}} \cdot K_a$$

Para este valor de fuerza iónica se puede utilizar la ley límite de Debye-Hückel:

$$-\log \gamma_{\pm} = 0,512 \cdot 1 \cdot 1 \cdot \sqrt{0,015} = 0,063 \Rightarrow \gamma_{\pm} = 10^{-0,063} = 0,865$$

$$K_{\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}}^0 = \frac{\gamma_{\pm}^2}{\gamma_{\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}}} \cdot K_a = \gamma_{\pm}^2 \cdot K_a = (0,865)^2 \cdot 2,00 \cdot 10^{-5} = 1,50 \cdot 10^{-5}$$

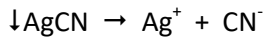
Como quiera que nos dan los valores de los radios efectivos, podemos comprobar si a esta fuerza iónica tienen alguna relevancia, aplicando la ley ampliada:

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

$$K_{\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}}^0 = \gamma_{\pm}^2 \cdot K_a = (0,895)^2 \cdot 2,00 \cdot 10^{-5} = 1,60 \cdot 10^{-5}$$

Vemos que apenas varía el valor calculado para la constante termodinámica.

65. Determinar la solubilidad del AgCN cuando el precipitado se encuentra en: a) agua destilada; b) cuando se encuentra en una disolución que contiene 0,585 g de NaCl en 100,0 mL de agua. DATOS:  $P_{\text{S AgCN}} = 2,00 \cdot 10^{-16}$ ;  $a_{\text{CN}^-}^{\circ} = 3 \text{ \AA}$ ;  $a_{\text{Ag}^+}^{\circ} = 2,5 \text{ \AA}$



$$P_{\text{AgCN}} = a_{\text{Ag}^+} a_{\text{CN}^-} = \gamma_{\text{Ag}^+} [\text{Ag}^+] \cdot \gamma_{\text{CN}^-} [\text{CN}^-] = \gamma_{\pm}^2 [\text{Ag}^+] [\text{CN}^-] = \gamma_{\pm}^2 \cdot s^2 \quad (1)$$

a) La fuerza iónica viene determinada por el AgCN disuelto. Podemos calcular esa concentración, en primera aproximación, despreciando los coeficientes de actividad:

$$P_{\text{S AgCN}} = [\text{Ag}^+] [\text{CN}^-] = s_1^2 \Rightarrow s_1 = [\text{Ag}^+] = [\text{CN}^-] = 1,41_4 \cdot 10^{-8} \text{ M}$$

Como segunda aproximación tomaremos  $\mu = 1,41 \cdot 10^{-8} \text{ M}$ , que es el resultado de la primera aproximación. Para esta fuerza iónica, se calcula el coeficiente de actividad promedio:

$$-\log \gamma_{\pm} = \frac{0,512 \cdot 1 \cdot 1 \cdot \sqrt{1,41 \cdot 10^{-8}}}{1 + 0,328 \cdot \left(\frac{3 + 2,5}{2}\right) \cdot \sqrt{1,41 \cdot 10^{-8}}} = 6,08 \cdot 10^{-5} \Rightarrow \gamma_{\pm} = 0,999$$

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

$$P_{\text{S AgCN}} = 2,00 \cdot 10^{-16} = (0,999)^2 \cdot s_2^2 \Rightarrow s_2 = 1,41_5 \cdot 10^{-8} \text{ M}$$

Al no discrepar con el valor anteriormente calculado más que a partir de la tercera cifra significativa, damos por bueno el valor de  $1,41 \cdot 10^{-8} \text{ M}$ . Si el resultado obtenido en la segunda iteración hubiese discrepado del obtenido en el primer paso, hubiésemos tenido que continuar con las iteraciones sucesivas hasta que se encontrasen 2 valores iguales.

b) El NaCl es un electrolito inerte que está totalmente disociado en disolución y que fijará la fuerza iónica, ya que como vimos en el apartado anterior la contribución a la fuerza iónica por parte del AgCN será despreciable ( $\cong 10^{-8}$ ).



$$\frac{0,585 \text{ g NaCl}}{100 \text{ mL}} \cdot \frac{\text{mol NaCl}}{58,5 \text{ g NaCl}} \cdot \frac{1000 \text{ mL}}{\text{L}} = 0,1 \text{ M}$$

Por tanto la fuerza iónica de la disolución es 0,1 y el coeficiente de actividad promedio del AgCN será:

$$-\log \gamma_{\pm} = \frac{0,512 \cdot 1 \cdot 1 \cdot \sqrt{0,1}}{1 + 0,328 \left( \frac{3 + 2,5}{2} \right) \cdot \sqrt{0,1}} = 0,126 \Rightarrow \gamma_{\pm} = 0,748$$

Para el que corresponde una solubilidad de:

$$P_{S \text{ AgCN}} = 2,00 \cdot 10^{-16} = (0,748)^2 \cdot s^2 \Rightarrow s = 1,89 \cdot 10^{-8} \text{ M}$$

**66. Hallar la constante termodinámica de disociación del ácido cianoacético, NCCH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>H, si la constante aparente (o analítica) es 3,37·10<sup>-3</sup> y la fuerza iónica es 0,25.**

**DATOS:**  $a_{\text{NCCH}_2\text{COO}^-} = 8 \overset{\circ}{\text{A}}$ ;  $a_{\text{H}^+} = 9 \overset{\circ}{\text{A}}$

$$\begin{aligned} K_{\text{NCCH}_2\text{COOH}}^0 &= \frac{a_{\text{NCCH}_2\text{COO}^-} \cdot a_{\text{H}^+}}{a_{\text{NCCH}_2\text{COOH}}} = \frac{\gamma_{\text{NCCH}_2\text{COO}^-} [\text{NCCH}_2\text{COO}^-] \cdot \gamma_{\text{H}^+} [\text{H}^+]}{\gamma_{\text{NCCH}_2\text{COOH}} [\text{NCCH}_2\text{COOH}]} = \\ &= \frac{\gamma_{\text{NCCH}_2\text{COO}^-} \cdot \gamma_{\text{H}^+}}{\gamma_{\text{NCCH}_2\text{COOH}}} \cdot K_a = \frac{\gamma_{\pm}^2}{\gamma_{\text{NCCH}_2\text{COOH}}} \cdot K_a \end{aligned}$$

El valor de la fuerza iónica es muy elevado como para poder usar la ley límite, por lo que recurrimos a la ley ampliada:

$$-\log \gamma_{\pm} = \frac{0,512 \cdot 1 \cdot 1 \cdot \sqrt{0,25}}{1 + 0,328 \left( \frac{8 + 9}{2} \right) \cdot \sqrt{0,25}} = 0,107 \Rightarrow \gamma_{\pm} = 0,782$$

A pesar de lo elevado de la fuerza iónica del medio, vamos a continuar asumiendo que el coeficiente de actividad del ácido cianoacético indisociado es la unidad.

$$K_{\text{NCCH}_2\text{COOH}}^0 = \frac{\gamma_{\pm}^2}{\gamma_{\text{NCCH}_2\text{COOH}}} \cdot K_a = \frac{(0,782)^2}{1} 3,37 \cdot 10^{-3} = 2,06 \cdot 10^{-3}$$

**67. Sabiendo que el P<sub>S</sub> del Pb(IO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> es 2.5·10<sup>-13</sup>, calcular la solubilidad de este compuesto en una disolución de KIO<sub>3</sub> 0,030 M.**

**DATOS:**  $a_{\text{IO}_3^-} = 4 \overset{\circ}{\text{A}}$ ;  $a_{\text{Pb}^{2+}} = 4,5 \overset{\circ}{\text{A}}$

$$P_{\text{SPb}(\text{IO}_3)_2} = a_{\text{Pb}^{2+}} \cdot a_{\text{IO}_3^-}^2 = [\text{Pb}^{2+}] \gamma_{\text{Pb}^{2+}} [\text{IO}_3^-]^2 \gamma_{\text{IO}_3^-}^2 = \gamma_{\text{Pb}^{2+}} \gamma_{\text{IO}_3^-}^2 (s)(2s)^2$$

Dada la gran insolubilidad del  $\text{Pb}(\text{IO}_3)_2$ , cabe calcular la fuerza iónica como debida únicamente a la presencia de la sal potásica totalmente disociada:



Para esta fuerza iónica podemos calcular los coeficientes de actividad. Aplicaremos en los dos casos la ley ampliada, puesto que disponemos de los datos de los radios iónicos efectivos.

$$-\log \gamma_{\text{IO}_3^-} = \frac{0,512 \cdot (-1)^2 \cdot \sqrt{0,03}}{1 + 0,328 \cdot 4 \cdot \sqrt{0,03}} = 0,072; \quad \gamma_{\text{IO}_3^-} = 10^{-0,072} = 0,847$$

$$-\log \gamma_{\text{Pb}^{2+}} = \frac{0,512 \cdot (2)^2 \cdot \sqrt{0,03}}{1 + 0,328 \cdot (4,5) \cdot \sqrt{0,03}} = 0,283; \quad \gamma_{\text{IO}_3^-} = 10^{-0,283} = 0,521$$

$$s = \sqrt[3]{\frac{P_s}{4 \cdot \gamma_{\text{Pb}^{2+}} \cdot (\gamma_{\text{IO}_3^-})^2}} = \sqrt[3]{\frac{2,5 \cdot 10^{-13}}{4(0,521)(0,847)^2}} = 5,51 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

Si hubiésemos calculado la solubilidad sin tener en cuenta la fuerza iónica, el resultado hubiera sido:

$$s = \sqrt[3]{\frac{P_s}{4}} = \sqrt[3]{\frac{2,5 \cdot 10^{-13}}{4}} = 3,97 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

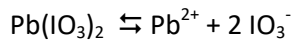
**68. Sabiendo que el  $P_s^0$  del  $\text{Pb}(\text{IO}_3)_2$  es  $2,5 \cdot 10^{-13}$ , calcular la solubilidad de este compuesto en una disolución de  $\text{KNO}_3$  0,040 M.**

**DATOS:**  $a_{\text{IO}_3^-}^0 = 4 \text{ \AA}$ ;  $a_{\text{Pb}^{2+}}^0 = 4,5 \text{ \AA}$

La fuerza iónica del medio vendrá fijada por el compuesto iónico más soluble, que por estar formado por dos iones monovalentes coincide con su concentración molar: 0,04. Calculamos los coeficientes de actividad empleando la ley ampliada:

$$-\log \gamma_{\text{Pb}^{2+}} = \frac{0,512 \cdot (2)^2 \cdot \sqrt{0,04}}{1 + 0,328(4,5) \cdot \sqrt{0,04}} = 0,316 \Rightarrow \gamma_{\text{Pb}^{2+}} = 0,483$$

$$-\log \gamma_{\text{IO}_3^-} = \frac{0,512 \cdot (-1)^2 \cdot \sqrt{0,04}}{1 + 0,328(4) \cdot \sqrt{0,04}} = 0,081 \Rightarrow \gamma_{\text{IO}_3^-} = 0,830$$



$$P_{\text{S Pb}(\text{IO}_3)_2}^0 = a_{\text{Pb}^{2+}} \cdot a_{\text{IO}_3^-}^2 = [\text{Pb}^{2+}] \gamma_{\text{Pb}^{2+}} \cdot [\text{IO}_3^-]^2 (\gamma_{\text{IO}_3^-})^2 = (s)(2s)^2 \gamma_{\text{Pb}^{2+}} (\gamma_{\text{IO}_3^-})^2 = 4s^3 \cdot \gamma_{\text{Pb}^{2+}} (\gamma_{\text{IO}_3^-})^2$$

$$s = \sqrt[3]{\frac{P_s}{4 \cdot \gamma_{\text{Pb}^{2+}} \cdot (\gamma_{\text{IO}_3^-})^2}} = \sqrt[3]{\frac{2,5 \cdot 10^{-13}}{4(0,483)(0,830)^2}} = 5,73 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$



### Capítulo 3. Expresión de la sensibilidad y análisis cualitativo

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

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

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

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

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

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

72. 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  $\mu\text{g}$ . Calcule la sensibilidad del ensayo como D, pD, ppm y porcentaje, así como el límite de dilución.

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

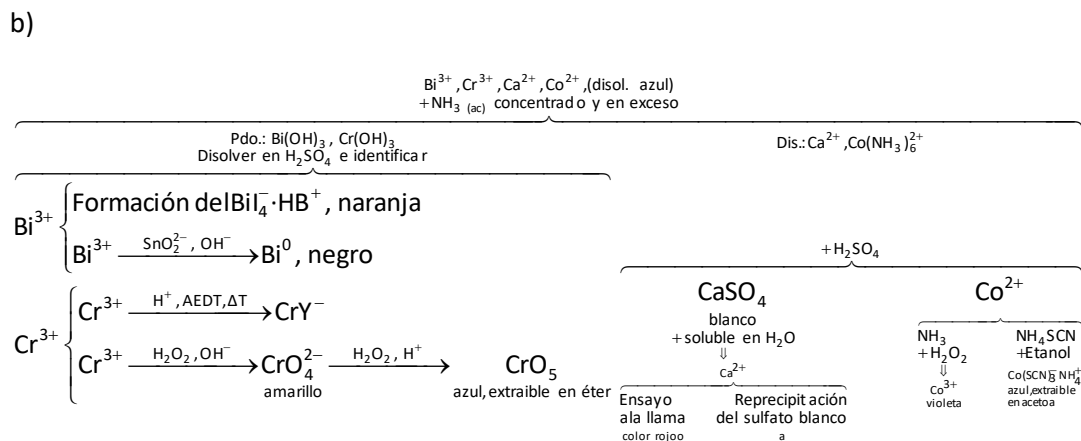
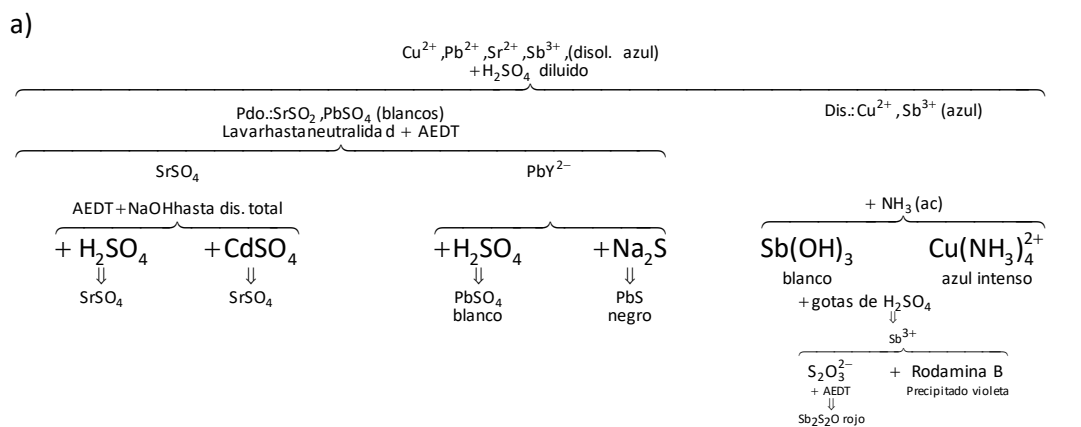
$$\text{pD} = -\log 1,27 \cdot 10^{-6} = 5,89 \cong 5,9$$

$$\frac{0,038 \mu\text{g}}{0,03 \text{ mL}} = 1,267 \cong 1,27 \text{ p.p.m.}; \quad \frac{1,27 \cdot 10^{-6} \text{g}}{\text{mL}} \cdot 100 \text{ mL} = 1,27 \cdot 10^{-4} \% = 0,00013 \%$$

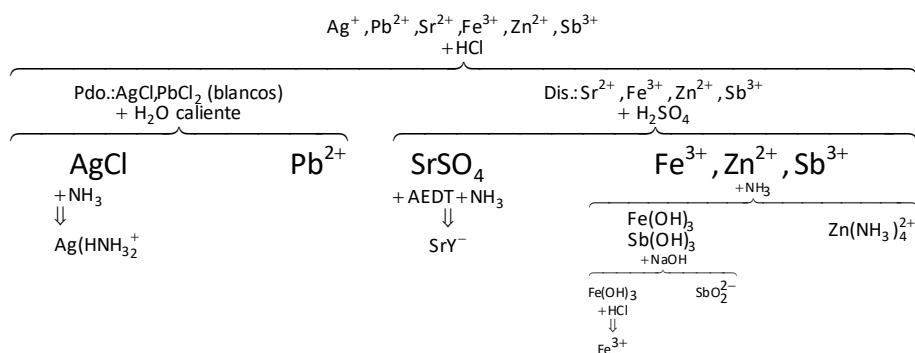
$$\frac{1}{D} = \frac{1}{1,27 \cdot 10^{-6}} \frac{\text{mL}}{\text{g}} = 787401 \cong 7,87 \cdot 10^5 \frac{\text{mL}}{\text{g}};$$

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

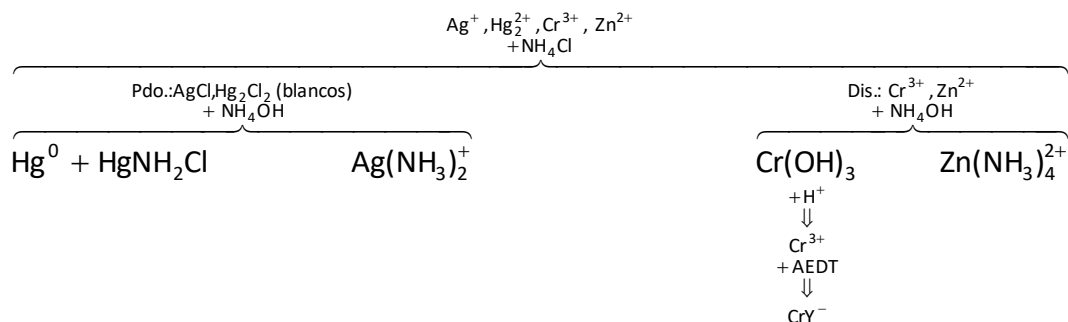
73. Separe, e identifique, los iones de las dos disoluciones siguientes sabiendo que para la separación dispone de  $\text{NH}_3(\text{aq})$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y  $\text{Na}_2\text{-AEDT}$ : a)  $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{Pb(II)}$ ,  $\text{Sr(II)}$  y  $\text{Sb(II)}$ ; b)  $\text{Bi(III)}$ ,  $\text{Cr(III)}$ ,  $\text{Ca(II)}$  y  $\text{Co(II)}$ .



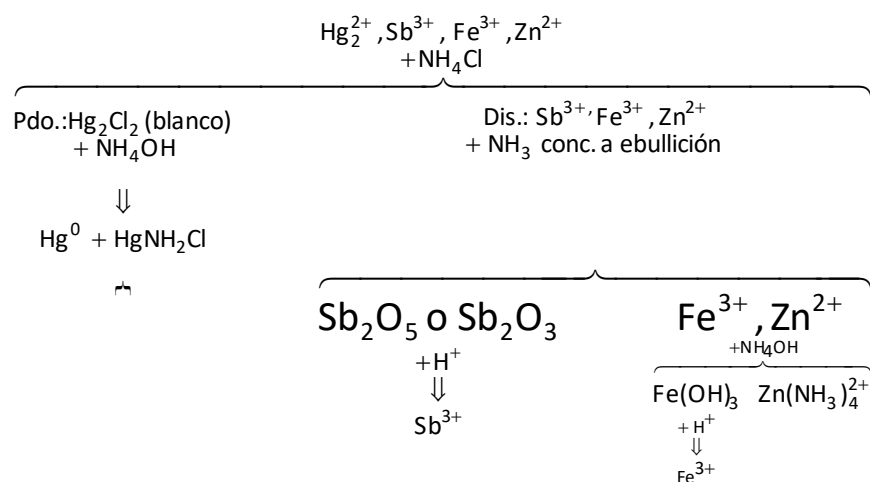
74. Proponga un esquema de separación e identificación de los iones siguientes:  $\text{Ag(I)}$ ,  $\text{Pb(II)}$ ,  $\text{Sr(II)}$ ,  $\text{Fe(III)}$ ,  $\text{Zn(II)}$  y  $\text{Sb(III)}$  si dispone de  $\text{NaOH}$ ,  $\text{NH}_3(\text{aq})$ ,  $\text{HCl}$  y  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .



75. Una disolución problema contiene los siguientes iones: Ag(I), Hg(I), Cr(III) y Zn(II). Proponga un esquema de separación utilizando NH<sub>4</sub>Cl y NH<sub>4</sub>OH. Identifíquelos posteriormente.



76. Separe los iones Hg(I), Sb(III), Fe(III) y Zn(II) presentes en una disolución problema, mediante el empleo de NH<sub>4</sub>Cl, HNO<sub>3</sub> concentrado y NH<sub>4</sub>OH. Identifique los iones con los ensayos más adecuados.



77. Es conocido que el Pb<sup>2+</sup> precipita PbCl<sub>2</sub> 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<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>?

Porque el PbCl<sub>2</sub> es bastante soluble en caliente. Si no se enfría bien antes de la separación del grupo 3º y 4º, parte del PbCl<sub>2</sub> puede haber quedado disuelto en la disolución correspondiente al grupo 4º

**78. 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  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  que no se redissuelve en exceso de base, en tanto que el Al(III) pasa a formar aluminatos. Una vez centrifugado y separado el precipitado de  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , se añade almidón 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  $\text{Al}(\text{OH})_3$  gelatinoso, que tendrá una gran superficie específica capaz de adsorber el colorante formando una laca rosada.

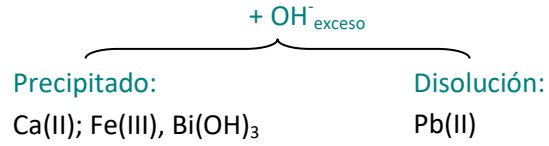
**79. Deduzca razonadamente la composición analítica (cationes) de una muestra problema a partir de los siguientes datos experimentales:**

- ✓ Al tratarla con  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  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  $\text{NH}_3$  concentrado, se disuelve totalmente resultando una disolución incolora.
- ✓ Al tratar la disolución anterior con KI se observa la aparición de un precipitado blanco-amarillento.

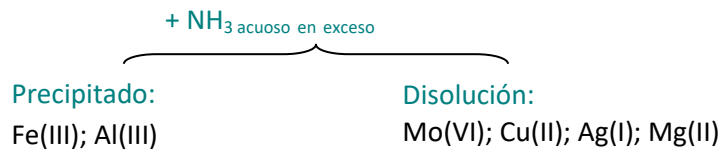
Se trata del ion  $\text{Ag}^+$ .

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

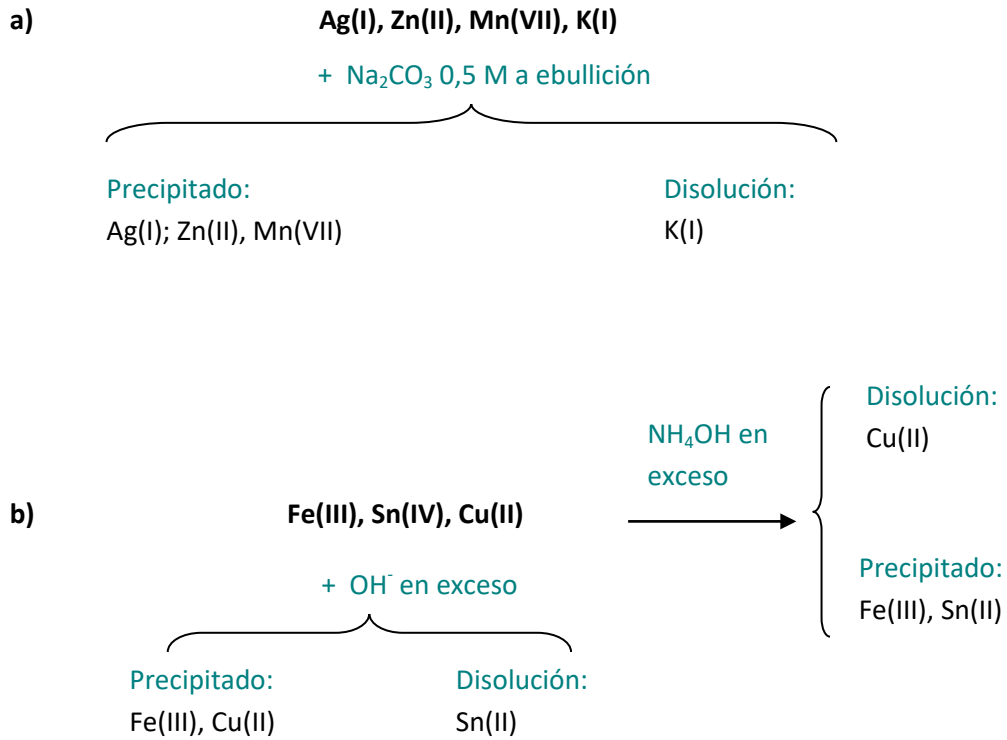
a) Ca(II), Fe(III), Pb(IV), Bi(III)



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



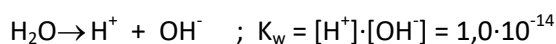
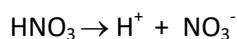
81. Complete los siguientes esquemas, indicando qué especies permanecerán en disolución y cuáles formarán parte del precipitado:



## Capítulo 4. Equilibrios ácido-base

### 4.1. Características de las disoluciones de ácidos y bases en equilibrio

82. Calcule el pH de las disoluciones de ácido nítrico de las concentraciones siguientes: a) 0,20 M; b)  $2,0 \cdot 10^{-3}$  M; c)  $2,0 \cdot 10^{-7}$  M



Balance de masas:  $C_a = [\text{NO}_3^-]$

Balance de cargas:  $[\text{H}^+] = [\text{NO}_3^-] + [\text{OH}^-]$

$$[\text{H}^+] = C_a + K_w / [\text{H}^+] \quad \text{Ecuación general}$$

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**

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

$$[\text{H}^+] = \frac{0,20 \pm \sqrt{(0,20)^2 + 4 \cdot 1,0 \cdot 10^{-14}}}{2} = 0,20 \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log(0,20) = 0,70$$

**$C_a = 2,0 \cdot 10^{-3}$  M**

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

$$[\text{H}^+] = \frac{2,0 \cdot 10^{-3} \pm \sqrt{(2,0 \cdot 10^{-3})^2 + 4 \cdot 1,0 \cdot 10^{-14}}}{2} = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log(2,0 \cdot 10^{-3}) = 2,70$$

**$C_a = 2,0 \cdot 10^{-7}$  M**

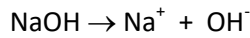
$$[\text{H}^+]^2 - C_a \cdot [\text{H}^+] - K_w = 0$$

$$[\text{H}^+] = \frac{2,0 \cdot 10^{-7} \pm \sqrt{(2,0 \cdot 10^{-7})^2 + 4 \cdot 1,0 \cdot 10^{-14}}}{2} = \frac{2,0 \cdot 10^{-7} \pm 2,8 \cdot 10^{-7}}{2} = 2,4 \cdot 10^{-7} \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log(2,4 \cdot 10^{-7}) = 6,62$$

**83. Halle las concentraciones molares de  $H^+$  y  $OH^-$  de las disoluciones de NaOH de las concentraciones siguientes:**

a)  $1,0 \cdot 10^{-1}$  M; b)  $1,0 \cdot 10^{-3}$  M; c)  $1,0 \cdot 10^{-7}$  M;



Balance de masas:  $Ca = [Na^+]$

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

$[OH^-] = Ca + K_w/[OH^-]$ : Ecuación general

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**

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

$$[OH^-] = \frac{0,1 \pm \sqrt{(0,1)^2 + 4 \cdot 1,0 \cdot 10^{-14}}}{2} = 0,1 \text{ M};$$

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

**Ca =  $10^{-3}$  M**

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

$$[OH^-] = \frac{10^{-3} \pm \sqrt{(10^{-3})^2 + 4 \cdot 1,0 \cdot 10^{-14}}}{2} = 10^{-3} \text{ M}$$

$$[OH^-] = 10^{-3} \text{ M}; \quad [H^+] = K_w/[OH^-] = 10^{-14}/10^{-3} = 10^{-11} \text{ M}$$

**Ca =  $10^{-7}$  M**

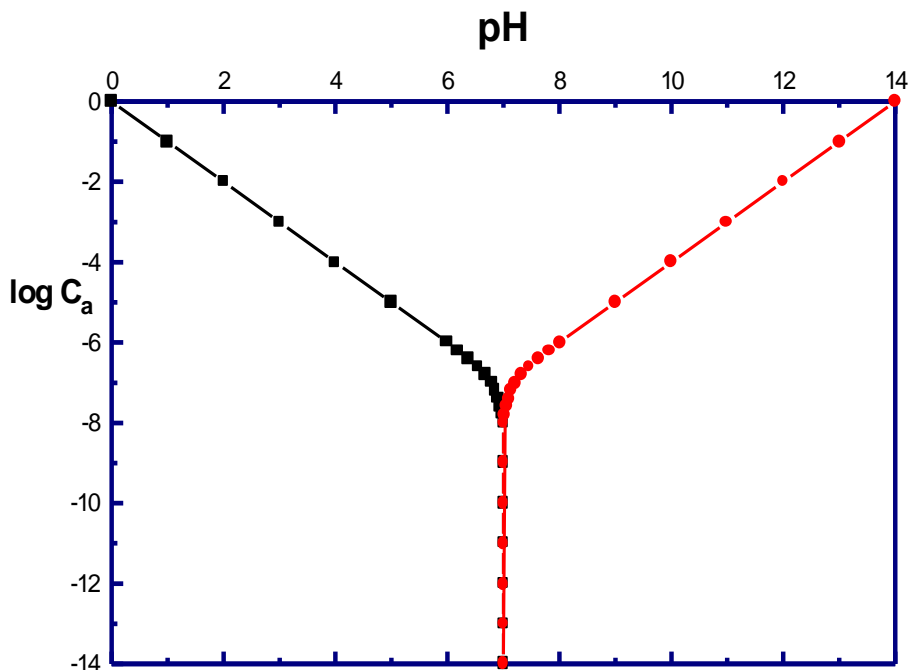
$$[OH^-]^2 - C_a \cdot [OH^-] - K_w = 0$$

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

$$[OH^-] = 1,6 \cdot 10^{-7} \text{ M}; \quad [H^+] = K_w/[OH^-] = 10^{-14}/1,6 \cdot 10^{-7} = 6,3 \cdot 10^{-8} \text{ M}$$



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



La **Demostración de la Ecuación General de Noyes para la Hidrólisis de una Sal** puede encontrarse en el siguiente enlace: <http://hdl.handle.net/10171/27827>

85. Calcule el pH y el grado de hidrólisis de las disoluciones de  $\text{NaNO}_2$  de concentraciones: a)  $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ ; b)  $1,0 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ . DATO:  $\text{pK}_a = 3,35$ .

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

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

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

$$\text{pOH} = -\log(4,73 \cdot 10^{-7}) = 6,32 \Rightarrow \text{pH} = 7,68$$

$$\alpha_h = \frac{[\text{HNO}_2]}{C_{\text{inicial}}} = \frac{4,73 \cdot 10^{-7}}{1,0 \cdot 10^{-2}} = 4,73 \cdot 10^{-5} \Rightarrow \alpha = 0,0047\%$$

En este cálculo hemos supuesto que la  $[\text{OH}^-]$  procede solo de la hidrólisis del nitrito y que por tanto  $[\text{HNO}_2] = [\text{OH}^-]$ ; cumple ahora comprobar que era cierto:

$$\begin{aligned} [\text{HNO}_2] &= \frac{K_h \cdot [\text{NO}_2^-]}{[\text{OH}^-]} = \frac{K_h \cdot [\text{sal}] \cdot [\text{OH}^-]}{K_h + [\text{OH}^-]} = \frac{[\text{sal}] \cdot K_h}{K_h + [\text{OH}^-]} = \\ &= \frac{1,0 \cdot 10^{-2} \cdot 2,24 \cdot 10^{-11}}{2,24 \cdot 10^{-11} + 4,73 \cdot 10^{-7}} = 4,73 \cdot 10^{-7} \text{M} \cong [\text{OH}^-] \end{aligned}$$

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:

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

$\text{pOH} = -\log(1,5 \cdot 10^{-8}) = 7,82 \Rightarrow \text{pH} = 6,18$ , que es un valor absurdo. Por tanto, en este caso no podremos despreciar el efecto del  $\text{H}_2\text{O}$ :

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

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{[\text{sal}]K_h + K_w} = \sqrt{1,0 \cdot 10^{-5} \cdot 2,24 \cdot 10^{-11} + 10^{-14}} = 1,01 \cdot 10^{-7} \text{M}$$

$$\text{pOH} = -\log 1,01 \cdot 10^{-7} = 7,00 \Rightarrow \text{pH} = 7$$

**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  $\text{OH}^-$  proceden solamente de la hidrólisis de la sal, veremos que  $[\text{HNO}_2] \neq [\text{OH}^-]$ :

$$[\text{HNO}_2] = \frac{[\text{sal}] \cdot K_h}{K_h + [\text{OH}^-]} = \frac{1,0 \cdot 10^{-5} \cdot 2,24 \cdot 10^{-11}}{2,24 \cdot 10^{-11} + 1,01 \cdot 10^{-7}} = 2,22 \cdot 10^{-9} \text{M} \neq [\text{OH}^-]$$

El grado de hidrólisis será:

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

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

**RESOLUCIÓN APLICANDO LA ECUACIÓN GENERAL DE NOYES:**

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

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

a)

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

El pH es 7,68

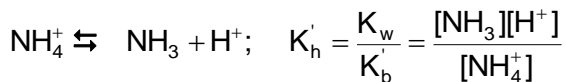
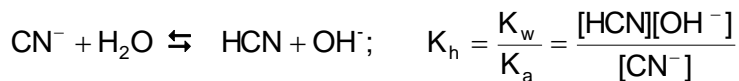
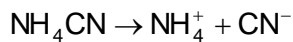
b)

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

El pH es 7,00

**86. ¿Cuál será el pH de una disolución = 0,1 M de  $\text{NH}_4\text{CN}$ ? ¿Y su grado de hidrólisis?**

**DATOS:  $\text{p}K_a = 9,2$ ;  $\text{p}K_b = 4,74$**



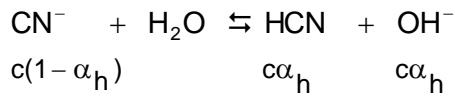
Como se trata de la hidrólisis de una sal procedente de ácido y base débiles, aplicamos directamente la ecuación de Noyes:

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

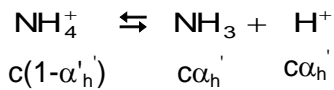
El pH es 9,23

b)

Grado de hidrólisis:



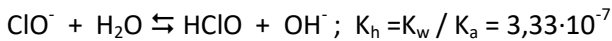
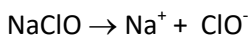
$$\alpha_h = \frac{[\text{OH}^-]}{C_a} = \frac{10^{-14}}{5,89 \cdot 10^{-10} \cdot 0,1} = 1,7 \cdot 10^{-4}; \quad \alpha_h = 0,017\%$$



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

**87. 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:**  $K_{a\text{HClO}} = 3,0 \cdot 10^{-8}$ ; Na:  $23 \text{ g mol}^{-1}$ ; Cl:  $35,45 \text{ g mol}^{-1}$ ;

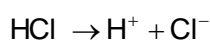


$$K_h = 3,33 \cdot 10^{-7} = \frac{[\text{HClO}][\text{OH}^-]}{[\text{ClO}^-]} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{[\text{ClO}^-]} \Rightarrow [\text{ClO}^-] = \frac{[\text{OH}^-]^2}{K_h} = \frac{(10^{-4})^2}{3,33 \cdot 10^{-7}} = 0,03 \text{ M}$$

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

La riqueza máxima del NaClO es del 0,22 %

**88. Calcule el pH de las disoluciones de HCl de concentración: a)  $1,0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ ; b)  $3,0 \cdot 10^{-7} \text{ M}$ .**



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

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

$$a) C_a = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

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

$$[H^+] = \frac{1,0 \cdot 10^{-4} \pm \sqrt{(1,0 \cdot 10^{-4})^2 + 4 \cdot 1,0 \cdot 10^{-14}}}{2} = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log(1,0 \cdot 10^{-4}) = 4$$

$$b) C_a = 3,0 \cdot 10^{-7} \text{ M}$$

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

$$[H^+] = \frac{3,0 \cdot 10^{-7} \pm \sqrt{(3,0 \cdot 10^{-7})^2 + 4 \cdot 1,0 \cdot 10^{-14}}}{2} = 3,3 \cdot 10^{-7} \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log(3,3 \cdot 10^{-7}) = 6,48$$

- 89. Calcule, numérica y gráficamente, el pH y el grado de disociación de las disoluciones de ácido benzoico de concentraciones a)  $1,0 \cdot 10^{-2}$  M y b)  $1,0 \cdot 10^{-5}$  M. DATOS:  $\text{p}K_a = 4,7$**

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

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

Despreciando, en ambos casos, a contribución del disolvente:

$$a) [H^+] = \frac{2,0 \cdot 10^{-5} \pm \sqrt{(2,0 \cdot 10^{-5})^2 + 4 \cdot (2,0 \cdot 10^{-5}) \cdot 1,0 \cdot 10^{-2}}}{2} = 4,37 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

$$\text{pH} = 3,36$$

$$\alpha = \frac{[A^-]}{C_a} = \frac{K_a + [H^+]}{C_a} = \frac{K_a}{K_a + [H^+]} = \frac{2,0 \cdot 10^{-5}}{2,0 \cdot 10^{-5} + 4,37 \cdot 10^{-4}} = 0,0437 \cong 4,4\%$$

$$b) [H^+] = \frac{2,0 \cdot 10^{-5} \pm \sqrt{(2,0 \cdot 10^{-5})^2 + 4 \cdot (2,0 \cdot 10^{-5}) \cdot 1,0 \cdot 10^{-5}}}{2} = 7,32 \cdot 10^{-6} \text{ M}$$

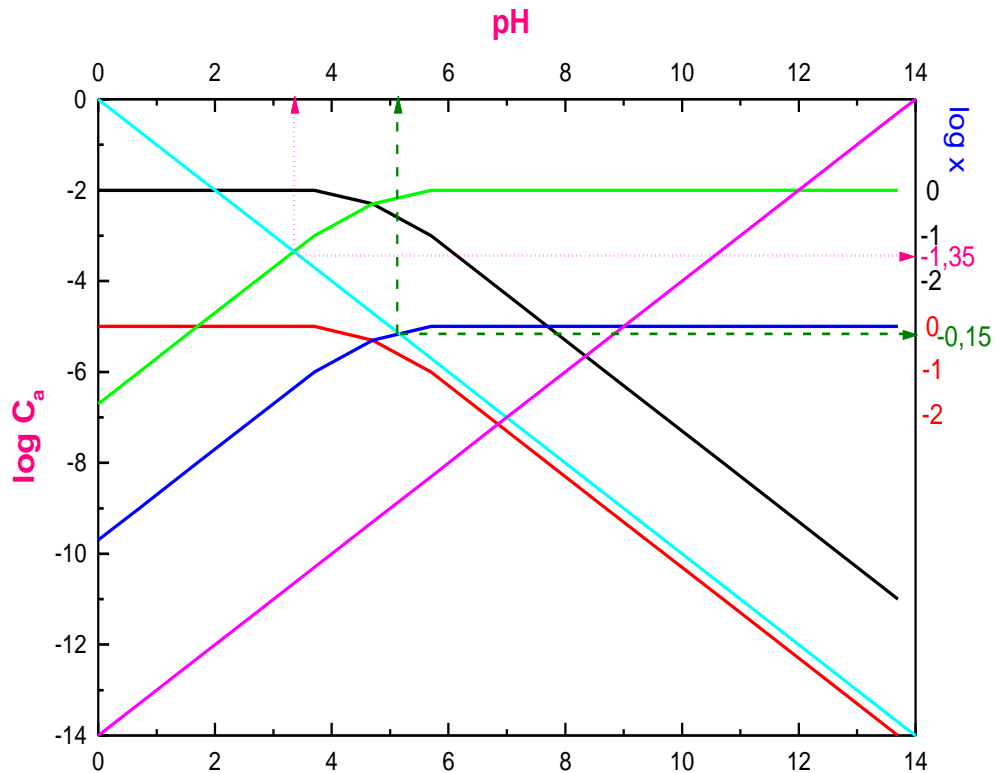
$$\text{pH} = 5,14;$$

$$\alpha = \frac{2,0 \cdot 10^{-5}}{2,0 \cdot 10^{-5} + 7,32 \cdot 10^{-6}} = 0,7321 \cong 73,2\%$$

**RESOLUCIÓN GRÁFICA:**

a)  $\text{pH} \cong 3,5$ ;  $\log \alpha = -1,35$ ;  $\alpha = 10^{-1,35} = 0,0446 \cong 0,045$ ;  $\alpha = 4,5\%$

b)  $\text{pH} \cong 5,1$ ;  $\log \alpha = -0,15$ ;  $\alpha = 10^{-0,15} = 0,7079 \cong 0,708$ ;  $\alpha = 70,8\%$



90. ¿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:  $\text{p}K_a = 7,5$



Balance de masas:  $C_a = [\text{ClO}^-] + [\text{HClO}]$

Balance de cargas:  $[\text{H}^+] = [\text{ClO}^-] + [\text{OH}^-]$

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

$$[\text{HClO}] = \frac{[\text{ClO}^-] \cdot [\text{H}^+]}{K_a};$$

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

a)  $\text{pH} = 4 \Rightarrow [\text{H}^+] = 10^{-4} \text{ M}$

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

b)  $\text{pH} = 6 \Rightarrow [\text{H}^+] = 10^{-6} \text{ M}$

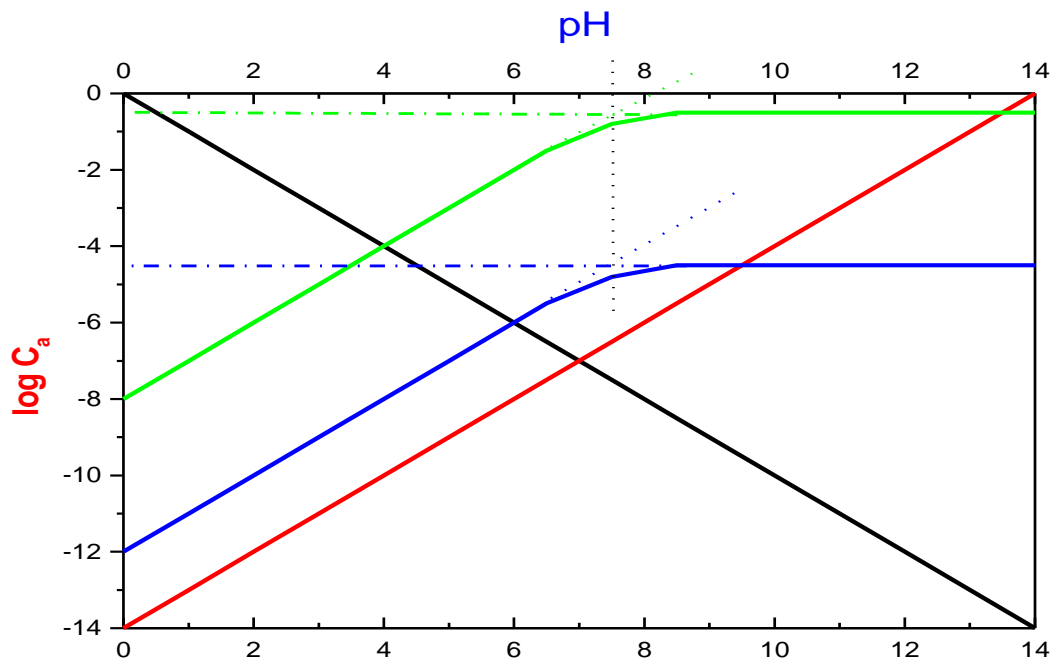
$$C_a = \left(10^{-6} - \frac{10^{-14}}{10^{-6}}\right) \cdot \left(1 + \frac{10^{-6}}{10^{-7,5}}\right) = 3,23 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

**RESOLUCIÓN GRÁFICA:**

Representando el sistema para los dos pH, observamos que:

a)  $\text{pH} = 4;$        $\log C_a = -0,5;$        $C_a = 3,16 \cdot 10^{-1} \text{ M}$

b)  $\text{pH} = 6;$        $\log C_a = -4,5;$        $C_a = 3,16 \cdot 10^{-5} \text{ M}$



91. Calcule el pH y el grado de hidrólisis de las disoluciones de la sal sódica del ácido láctico,  $\text{CH}_3\text{-CH(OH)-COOH}$ , de concentración: a)  $1,0 \cdot 10^{-1}$  M; b)  $1,0 \cdot 10^{-4}$  M.  
DATOS:  $\text{p}K_a = 3,9$

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

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

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

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

$$\text{pOH} = -\log(2,82 \cdot 10^{-6}) = 5,55 \Rightarrow \text{pH} = 8,45$$

$$\alpha_h = \frac{[\text{HL}]_{\text{eq}}}{C_{\text{inicial}}} = \frac{2,82 \cdot 10^{-6}}{1,0 \cdot 10^{-1}} = 2,82 \cdot 10^{-5} \Rightarrow \alpha \cong 2,83 \cdot 10^{-3} \%$$

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

$$\begin{aligned} [\text{HL}] &= \frac{K_h \cdot [\text{L}^-]}{[\text{OH}^-]} = \frac{K_h \cdot \frac{[\text{sal}] \cdot [\text{OH}^-]}{K_h + [\text{OH}^-]}}{[\text{OH}^-]} = \frac{[\text{sal}] \cdot K_h}{K_h + [\text{OH}^-]} = \\ &= \frac{1,0 \cdot 10^{-1} \cdot 7,94 \cdot 10^{-11}}{7,94 \cdot 10^{-11} + 2,82 \cdot 10^{-6}} = 2,815 \cdot 10^{-6} \text{ M} \cong [\text{OH}^-] \end{aligned}$$

Luego la aproximación era válida.

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

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

$\text{pOH} = -\log(8,9 \cdot 10^{-8}) = 7,05 \Rightarrow \text{pH} = 6,95$ , que es un valor absurdo. Por tanto, en este caso no podremos despreciar el efecto del  $\text{H}_2\text{O}$ :



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

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

$$\text{pOH} = -\log 1,34 \cdot 10^{-7} = 6,87 \Rightarrow \text{pH} = 7,13$$

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

$$[\text{HL}] = \frac{[\text{sal}] \cdot K_h}{K_h + [\text{OH}^-]} = \frac{1,0 \cdot 10^{-4} \cdot 7,94 \cdot 10^{-11}}{7,94 \cdot 10^{-11} + 1,34 \cdot 10^{-7}} = 5,92 \cdot 10^{-8} \text{ M} \neq [\text{OH}^-]$$

El grado de hidrólisis será:

$$\alpha = \frac{5,92 \cdot 10^{-8}}{1 \cdot 10^{-4}} = 5,92 \cdot 10^{-4} \Rightarrow \alpha = 0,059\%$$

#### RESOLUCIÓN APLICANDO LA ECUACIÓN GENERAL DE NOYES:

a)

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

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

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

$$\text{pH} = 8,45$$

b)

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

$$\text{pH} = 7,13$$

92. Calcule a) el  $\text{p}K_a$  del ácido benzoico sabiendo que una disolución 0,045 M tiene un pH de 2,78. b) Calcule el  $\text{p}K_b$  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  $K_a$ :

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

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

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

**93. El ácido barbitúrico sufre un equilibrio de disociación ácida. Calcule el pH y el grado de disociación,  $\alpha$ , de las disoluciones: a)  $1,0 \cdot 10^{-2}$  M; b)  $1,0 \cdot 10^{-5}$  M. Resuelva este ejercicio aritmética y gráficamente. DATO:  $K_a = 9,8 \cdot 10^{-5}$**

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:

$$[H^+] = \frac{C_a \cdot K_a}{K_a + [H^+]}; [H^+]^2 = C_a K_a \Rightarrow [H^+] = \sqrt{C_a K_a} = 9,90 \cdot 10^{-4} \text{ M} \Rightarrow \text{pH} = 3,00$$

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  $K_a$ :

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

$$[H^+] = \frac{-K_a \pm \sqrt{K_a^2 + 4C_a K_a}}{2} = 9,42 \cdot 10^{-4} \text{ M} \Rightarrow \text{pH} = 3,03$$

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

$$\alpha = \frac{K_a}{K_a + [H^+]} = \frac{9,8 \cdot 10^{-5}}{9,8 \cdot 10^{-5} + 9,42 \cdot 10^{-4}} = 0,0942 \Rightarrow 9,42\%$$

b) No caben simplificaciones.

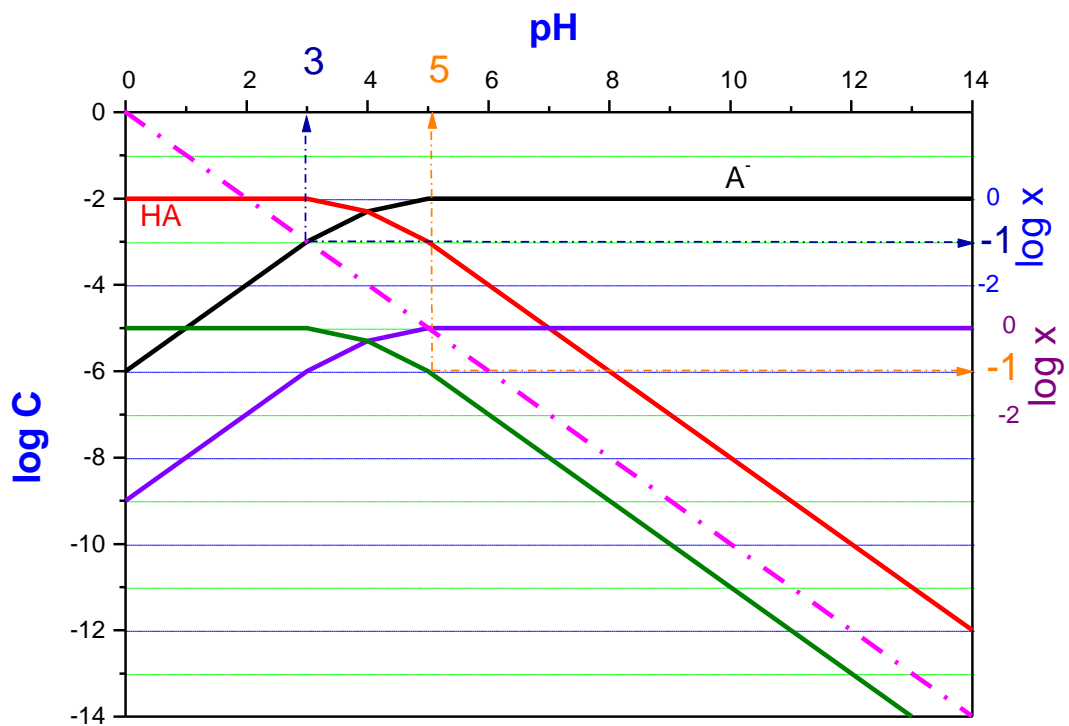
$$[H^+] = \frac{-K_a \pm \sqrt{K_a^2 + 4C_a K_a}}{2} = 9,15 \cdot 10^{-6} \text{ M} \Rightarrow \text{pH} = 5,04$$

$$\alpha = \frac{K_a}{K_a + [H^+]} = \frac{9,8 \cdot 10^{-5}}{9,8 \cdot 10^{-5} + 9,15 \cdot 10^{-6}} = 0,9146 \Rightarrow 91,46\%$$

NOTA: el resultado concuerda con lo esperado: a mayor dilución 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 <sup>-</sup> ] = -6+pH	log[A <sup>-</sup> ] = -2,30	log[A <sup>-</sup> ] = -2
log[HA] = -5	log[HA] = -5,30	log[HA] = -1 - pH
log[A <sup>-</sup> ] = -9+pH	log[A <sup>-</sup> ] = -5,30	log[A <sup>-</sup> ] = -5

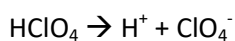


a) pH ≈ 3; log x<sub>A</sub> = log α ≈ -1; α = 10<sup>-1</sup> = 0,1; α = 10%

b) pH ≈ 5; log x<sub>HA</sub> ≈ -1; x<sub>HA</sub> = 0,1; x<sub>A</sub> = 0,9 = α; α = 90%

**94. Calcule el pH de disoluciones 2,0·10<sup>-4</sup> y 4,010<sup>-7</sup> M de HClO<sub>4</sub>.**

El HClO<sub>4</sub> es un ácido fuerte, totalmente disociado en disolución acuosa:



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

$$\text{pH} = -\log C_a = -\log (2 \cdot 10^{-4}) = 3,70$$

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

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

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

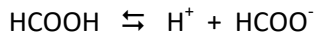
$$[\text{H}^+] = \frac{4,0 \cdot 10^{-7} \pm \sqrt{(4,0 \cdot 10^{-7})^2 + 4 \cdot 1,0 \cdot 10^{-14}}}{2} = 4,3 \cdot 10^{-7} \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log(4,3 \cdot 10^{-7}) = 6,37$$

Si lo hubiésemos resuelto despreciando la contribución del disolvente:

$$\text{pH} = -\log(4 \cdot 10^{-7}) = 6,40$$

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

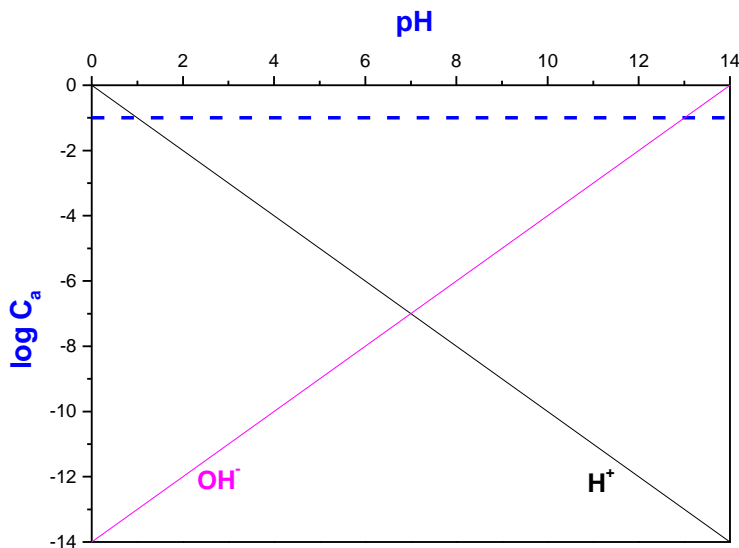


$$C_a(1-\alpha) \quad C_a\alpha \quad C_a\alpha$$

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

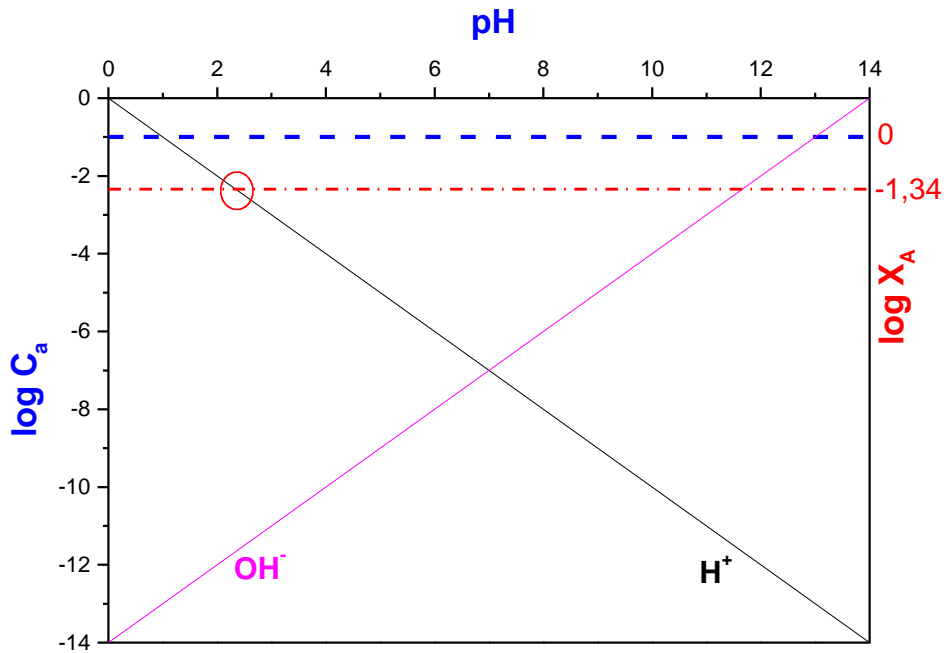
**RESOLUCION GRÁFICA:**

La línea del ácido corresponderá a  $\log C_a = -1$ .

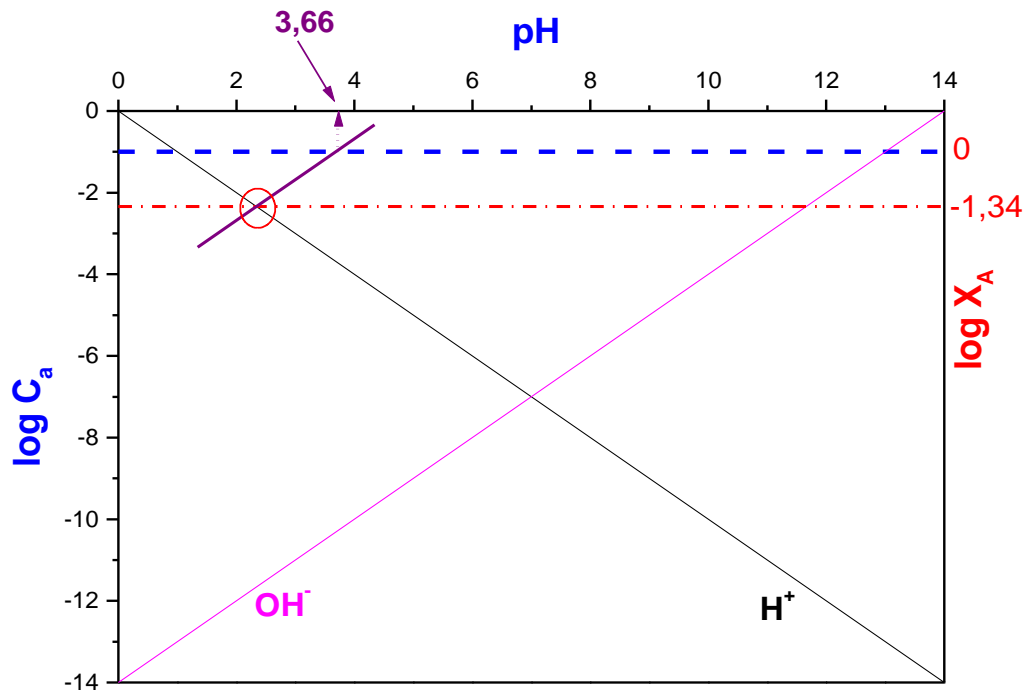


Sabiendo que  $\alpha = X_{A-} = 0,046 \rightarrow \log X_{A-} = -1,34$ .

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:



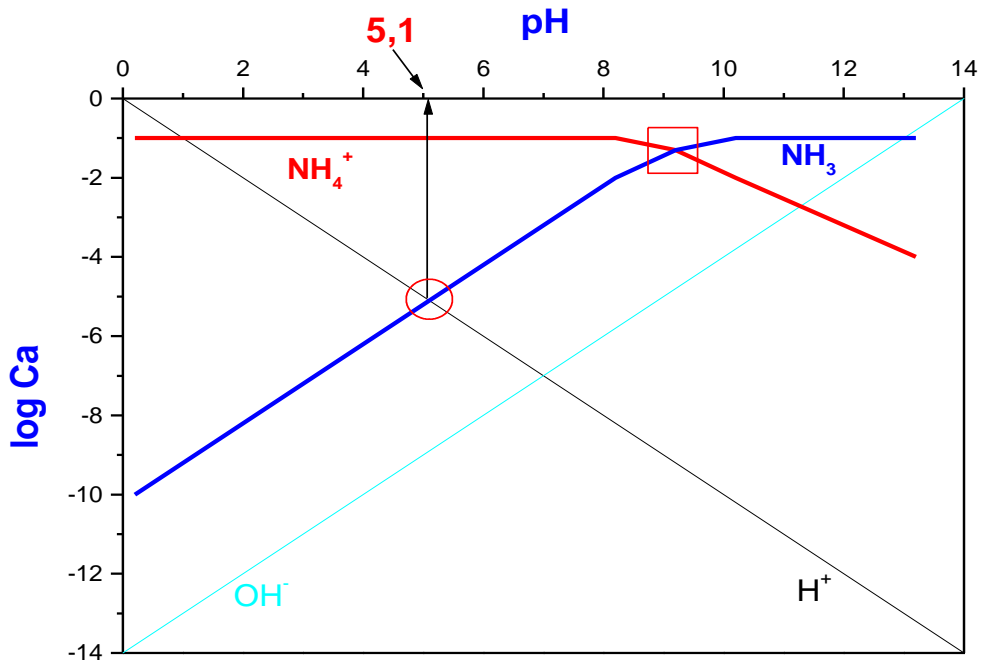
Finalmente, por ese punto de corte, trazaremos la recta de pendiente +1. Donde corte a la recta de  $\log C_a$ , coincidirá con el valor del  $pK_a$ .



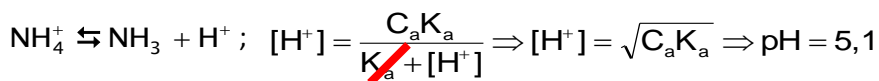
De la gráfica deducimos que el  $pK_a \cong 3,66 \rightarrow K_a \cong 2,2 \cdot 10^{-4}$

96. Trace el diagrama logarítmico del sistema  $\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3$  para una concentración 0,1 M, sabiendo que el  $\text{pK}_a$  es 9,2; a) Calcule el pH de esa disolución; b) Deduzca gráficamente, y compruebe numéricamente, el pH de la disolución cuando  $[\text{NH}_4^+] = [\text{NH}_3]$ ; c) Calcule la concentración total de ácido fuerte que debe añadirse a una disolución 0,1 M de  $\text{NH}_3$  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:



- 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  $\text{pK}_a$ : 9,2.

Numéricamente:  $\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} = \text{pK}_a + \log 1 = \text{pK}_a = 9,2$

- c) A  $\text{pH}=7,2$ , queda  $[\text{NH}_3] = 10^{-3}$  M. Por tanto, se habrá formado:

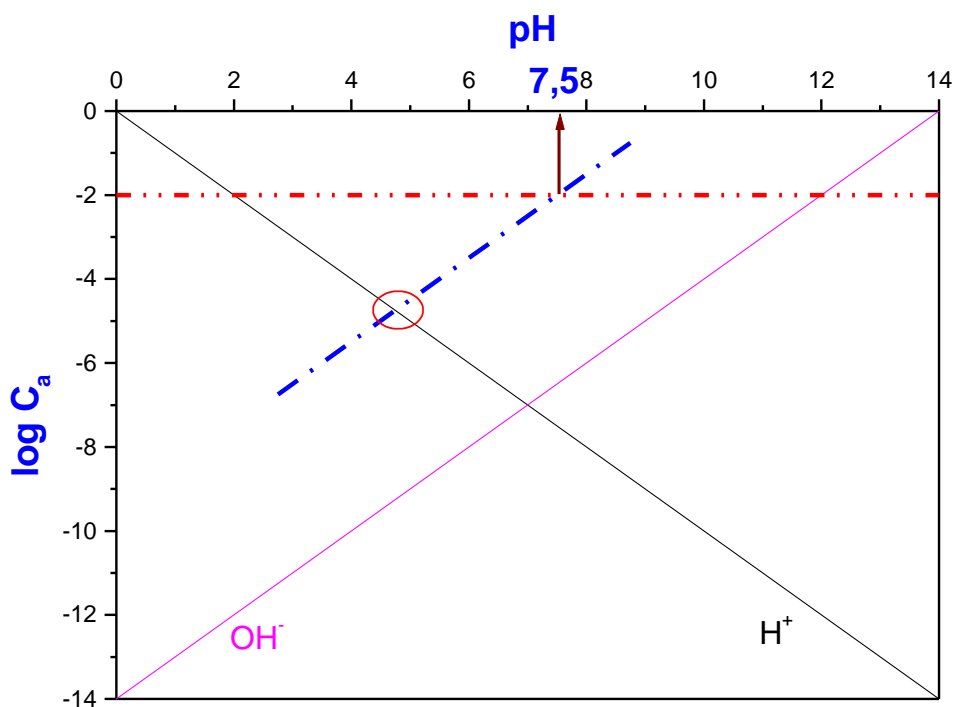
$$[\text{NH}_4^+] = 10^{-1} - 10^{-3} = 0,099 \text{ M.}$$

Como  $[\text{H}^+] = 10^{-7,2}$  M, la concentración total de protones añadida habrá tenido que ser:

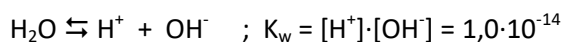
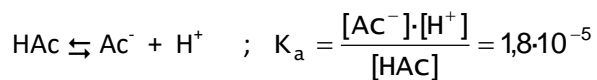
$$[\text{H}^+]_{\text{añadido}} = (0,099 + 10^{-7,2}) \cong 0,099 \text{ M.}$$

97. Deduzca gráficamente la constante de disociación del ácido hipocloroso, sabiendo que una disolución  $1,0 \cdot 10^{-2}$  M tiene un pH = 4,75

Si el pH = 4,75, quiere decir que la recta de  $\text{ClO}^-$  cruzará a la de  $\text{H}^+$  para un valor de  $[\text{H}^+] = 10^{-4,75}$ . 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.



98. ¿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.



Balance de masas:  $C_a = [\text{Ac}^-] + [\text{HAc}]$

Balance de cargas:  $[\text{H}^+] = [\text{Ac}^-] + [\text{OH}^-]$

Despejando  $[\text{HAc}]$  de la expresión de la constante de acidez y sustituyendo su valor en el balance de masa, junto con  $[\text{Ac}^-] = [\text{H}^+] - K_w/[\text{H}^+]$ :

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

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

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

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

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

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

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

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

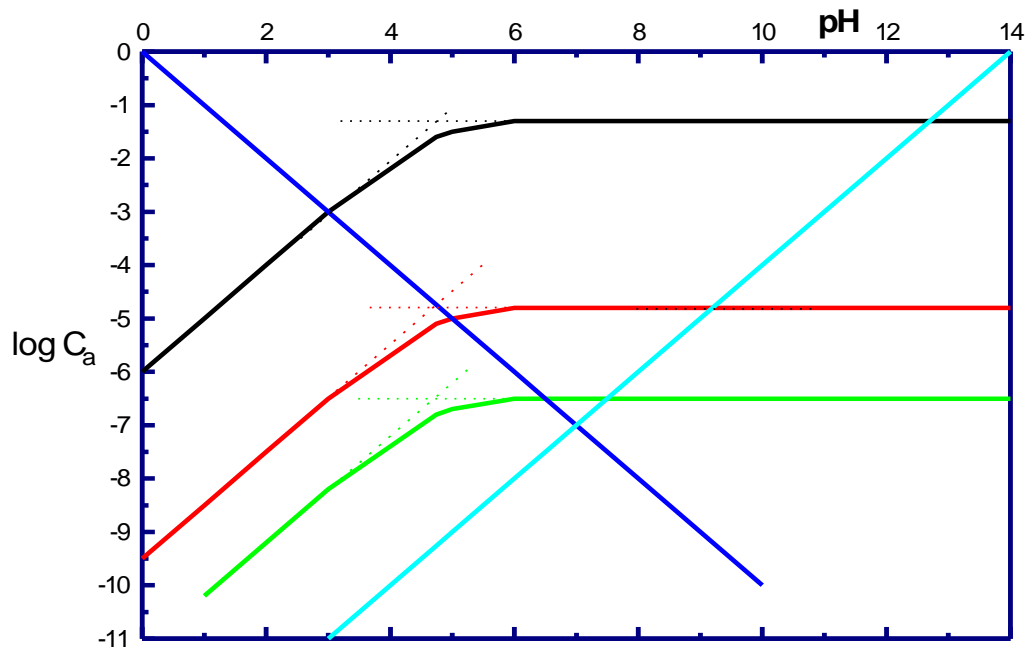
**RESOLUCIÓN GRÁFICA**

Representando el sistema para las tres concentraciones, observamos que:

a)  $pH = 3$ ;  $\log C_a = -1,3$ ;  $C_a = 5,01 \cdot 10^{-2} M$

b)  $pH = 5$ ;  $\log C_a = -4,8$ ;  $C_a = 1,58 \cdot 10^{-5} M$

c)  $pH = 6,5$ ;  $\log C_a = -6,5$ ;  $C_a = 3,16 \cdot 10^{-7} M$





99. 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)  $1,0 \cdot 10^{-5}$  M.

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

$$\alpha = \frac{[\text{NH}_4^+]}{C_a} = \frac{\frac{C_a \cdot K_b}{K_b + [\text{OH}^-]}}{C_a} = \frac{K_b}{K_b + [\text{OH}^-]}$$

a) Despreciando la contribución del agua:

$$[\text{OH}^-] = \frac{-1,82 \cdot 10^{-5} \pm \sqrt{(1,82 \cdot 10^{-5})^2 + 4 \cdot 1,82 \cdot 10^{-6}}}{2} = \frac{-1,82 \cdot 10^{-5} \pm 2,70 \cdot 10^{-3}}{2} = 1,35 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$\alpha = \frac{1,82 \cdot 10^{-5}}{1,82 \cdot 10^{-5} + 1,35 \cdot 10^{-3}} = 0,0133 = 1,33 \%$$

$$p\text{OH} = 2,87 \quad p\text{H} = 14 - p\text{OH} = 11,13$$

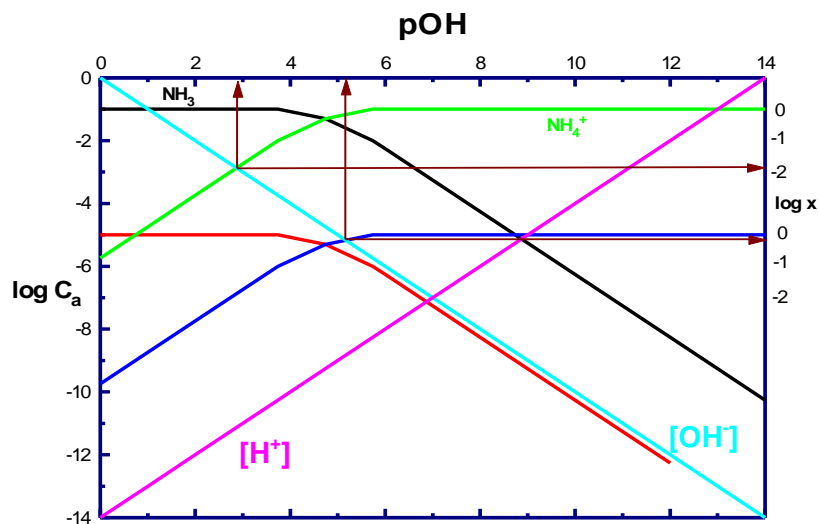
b) Despreciando la contribución del agua:

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

$$p\text{OH} = 5,14 \quad p\text{H} = 14 - p\text{OH} = 8,86$$

$$\alpha = \frac{1,82 \cdot 10^{-5}}{1,82 \cdot 10^{-5} + 7,17 \cdot 10^{-6}} = 0,717$$

RESOLUCIÓN GRÁFICA:



**100. Calcule, numérica y gráficamente, el pH y el grado de disociación de las disoluciones de ácido fórmico de concentraciones a)  $1,0 \cdot 10^{-1}$  M y b)  $1,0 \cdot 10^{-4}$  M**

**DATOS:**  $K_a = 1,76 \cdot 10^{-4}$

$$\text{Ecuación general para los ácidos débiles: } [H^+] = \frac{C_a \cdot K_a}{K_a + [H^+]} + \frac{K_w}{[H^+]}$$

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

$$\begin{aligned} [H^+] &= \frac{-1,76 \cdot 10^{-4} \pm \sqrt{(1,76 \cdot 10^{-4})^2 + 4 \cdot 1,76 \cdot 10^{-5}}}{2} = \frac{-1,76 \cdot 10^{-4} \pm \sqrt{3,09 \cdot 10^{-8} + 7,04 \cdot 10^{-5}}}{2} \\ &= \frac{-1,76 \cdot 10^{-4} \pm 8,39 \cdot 10^{-3}}{2} = 4,11 \cdot 10^{-3} \text{ M} \end{aligned}$$

$$\text{pH} = -\log(4,11 \cdot 10^{-3}) = 2,39$$

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

$$10^{-14} / 4,11 \cdot 10^{-3} = 2,43 \cdot 10^{-12},$$

este valor es muy pequeño con respecto al primer sumando, por tanto está bien despreciado.

$$\alpha = \frac{[A^-]}{C_a} = \frac{K_a + [H^+]}{C_a} = \frac{K_a}{K_a + [H^+]} = \frac{1,76 \cdot 10^{-4}}{1,76 \cdot 10^{-4} + 4,11 \cdot 10^{-3}} = 0,0411 = 4,11\%$$

b) Operando igual que en el caso anterior:

$$\begin{aligned} [H^+] &= \frac{-1,76 \cdot 10^{-4} \pm \sqrt{(1,76 \cdot 10^{-4})^2 + 4 \cdot 1,76 \cdot 10^{-8}}}{2} = \frac{-1,76 \cdot 10^{-4} \pm \sqrt{3,09 \cdot 10^{-8} + 7,04 \cdot 10^{-8}}}{2} \\ &= \frac{-1,76 \cdot 10^{-4} \pm 3,18 \cdot 10^{-4}}{2} = 7,12 \cdot 10^{-5} \text{ M} \end{aligned}$$

$$\text{pH} = -\log(7,12 \cdot 10^{-5}) = 4,15$$

$$\alpha = \frac{1,76 \cdot 10^{-4}}{1,76 \cdot 10^{-4} + 7,12 \cdot 10^{-5}} = 0,712 = 71,2 \%$$

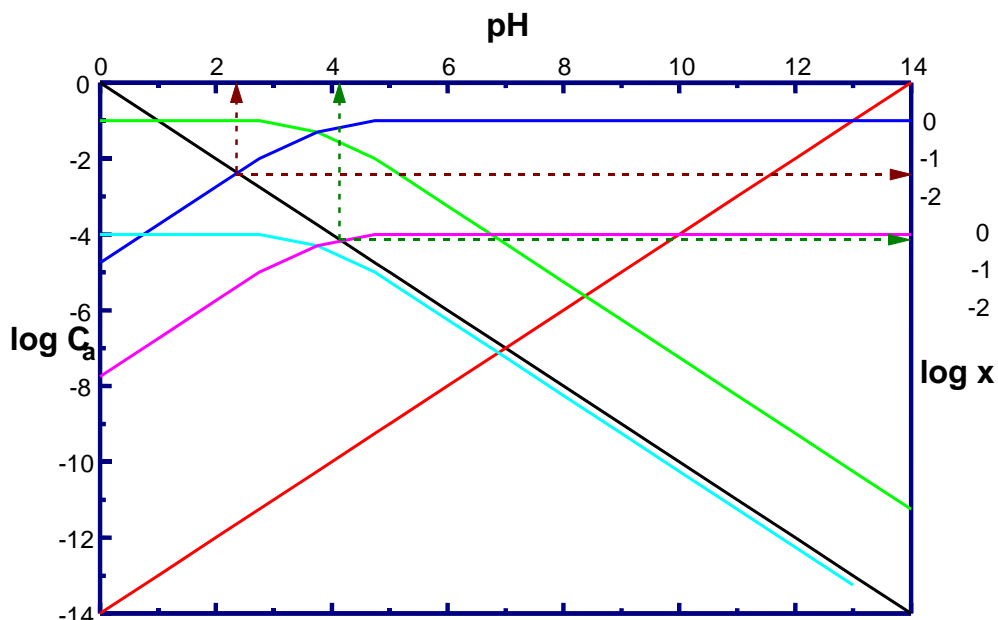
Vemos que en este caso, como consecuencia de una concentración analítica que está por debajo del valor de la constante de disociación ácida ( $10^{-4} < 10^{-3,75}$ ), el ácido está bastante disociado con un valor de  $\alpha$  superior al 70%.

### **RESOLUCIÓN GRÁFICA**

Representando el sistema para las dos concentraciones, observamos que:

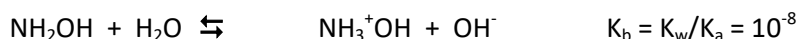
$$\mathbf{a) \text{ pH} = 2,35; \log \alpha = -1,4; \alpha = 10^{-1,4} = 0,0398 \cong 0,04; \alpha = 4,0\%}$$

b) pH = 4,15;  $\log \alpha = -0,15$ ;  $\alpha = 10^{-0,15} = 0,7079 \cong 0,708$ ;  $\alpha = 70,8\%$



101. 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:



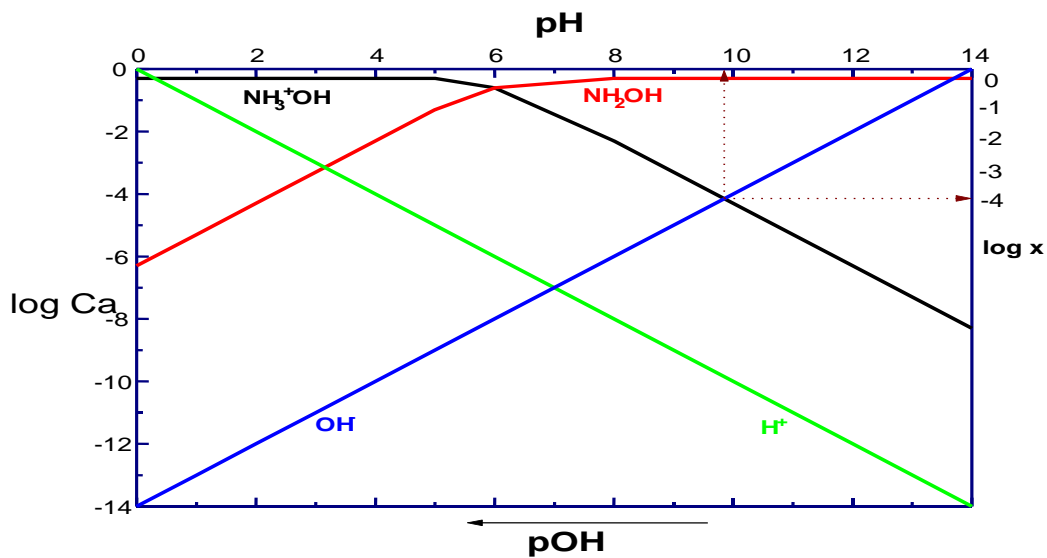
$$[OH^-] = \frac{C_a \cdot K_b}{K_b + [OH^-]} + \frac{K_w}{[OH^-]}$$

Despreciando el sumando del agua y resolviendo:

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

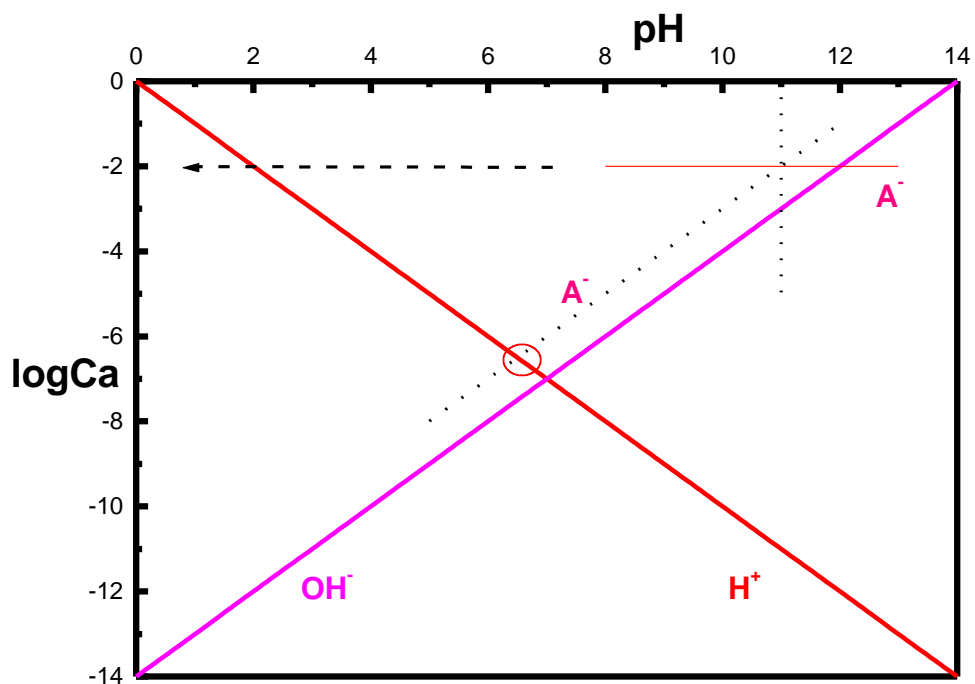
$$pOH = 4,15; \quad pH = 14 - pOH = 9,85$$

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



102. Calcule gráficamente la concentración de una disolución de ácido HA que proporciona un  $\text{pH} = 6,5$ , si es conocido que su  $\text{pK}_a = 11$ .

Trazamos el diagrama logarítmico y en el punto de corte de la recta de los protones con  $\text{pH} = 6,5$  trazamos una recta de pendiente +1 hasta que corte a la recta  $\text{pH} = \text{pK}_a = 11$ .



En ese punto trazamos la horizontal y leemos en las abscisas el valor de la concentración:  $\log \text{HA} = 2,00 \Rightarrow [\text{HA}] = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ M}$

103. 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 ( $NH_4^+ \rightleftharpoons NH_3 + H^+$ ,  $pK_a = 9,2$ )
- d)  $NaNO_2$  0,01 M ( $HNO_2 \rightleftharpoons NO_2^- + H^+$ ,  $pK_a = 3,3$ )

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:

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

**pH = 4,25**

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

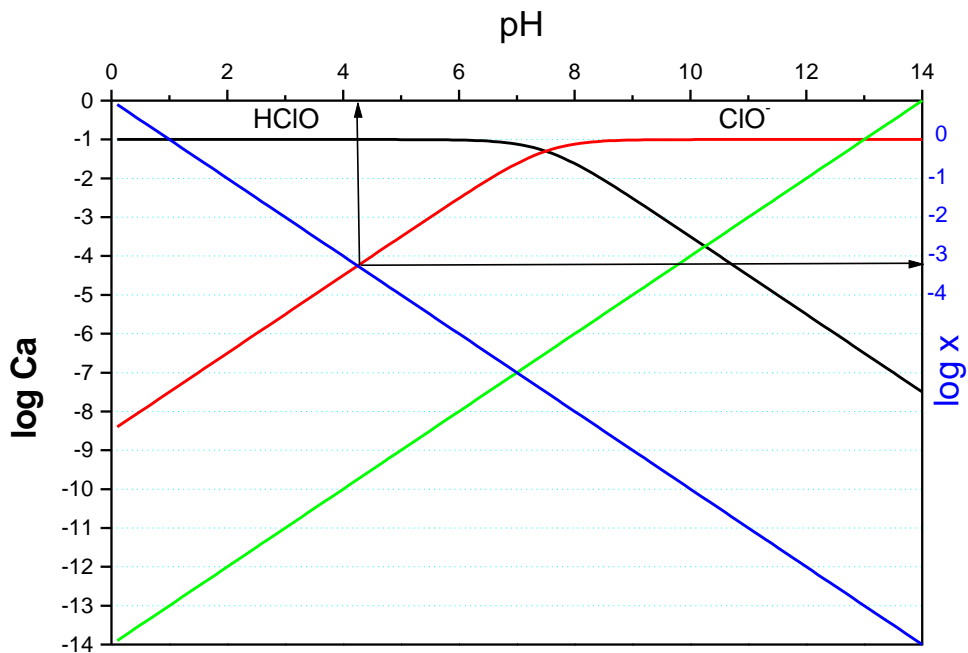
$$[A^-] = [ClO^-] = \frac{C_a \cdot K_a}{K_a + [H^+]} = \frac{10^{-1} \cdot 3,16 \cdot 10^{-8}}{3,16 \cdot 10^{-8} + 5,62 \cdot 10^{-5}} = 5,62 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

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

Gráficamente, podemos llegar a los mismos resultados:

**pH = 4,25**;  $\log \alpha = -3,25 \Rightarrow \alpha = 10^{-3,25} = 5,62 \cdot 10^{-4}$ ;  $\alpha = 5,62 \cdot 10^{-2}\%$

**$[ClO^-] = 10^{-4,25} \text{ M}$** ;  **$[HClO] = 10^{-1} - 10^{-4,25} \cong 10^{-1} \text{ M}$**



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:

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

**pH = 3,08**

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

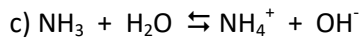
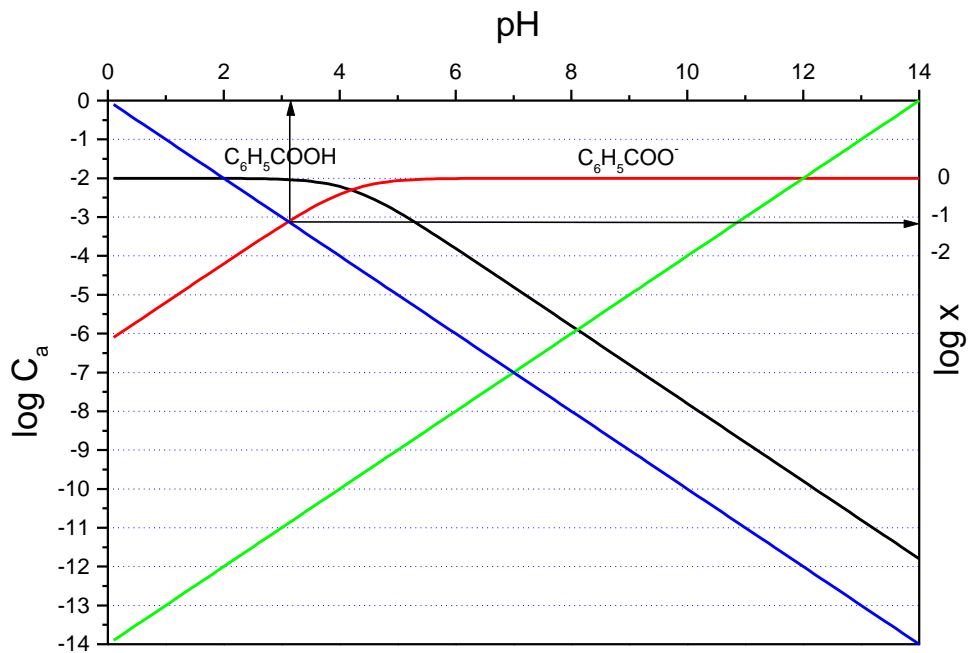
$$[A^-] = [C_6H_5COO^-] = \frac{C_a \cdot K_a}{K_a + [H^+]} = \frac{10^{-2} \cdot 6,31 \cdot 10^{-5}}{6,31 \cdot 10^{-5} + 8,27 \cdot 10^{-4}} = 7,09 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

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

**Gráficamente:**

**pH = 3,15;  $\log \alpha = -1,15 \Rightarrow \alpha = 10^{-1,15} = 0,071; \alpha = 7,1\%$**

**$[C_6H_5COO^-] = 10^{-3,15} = 7,08 \cdot 10^{-4} \text{ M}; \quad [C_6H_5COOH] = 10^{-2} - 10^{-3,15} = 9,29 \cdot 10^{-3} \text{ M}$**



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

Despreciando el segundo sumando y resolviendo la ecuación de segundo grado:

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

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

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

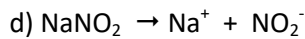
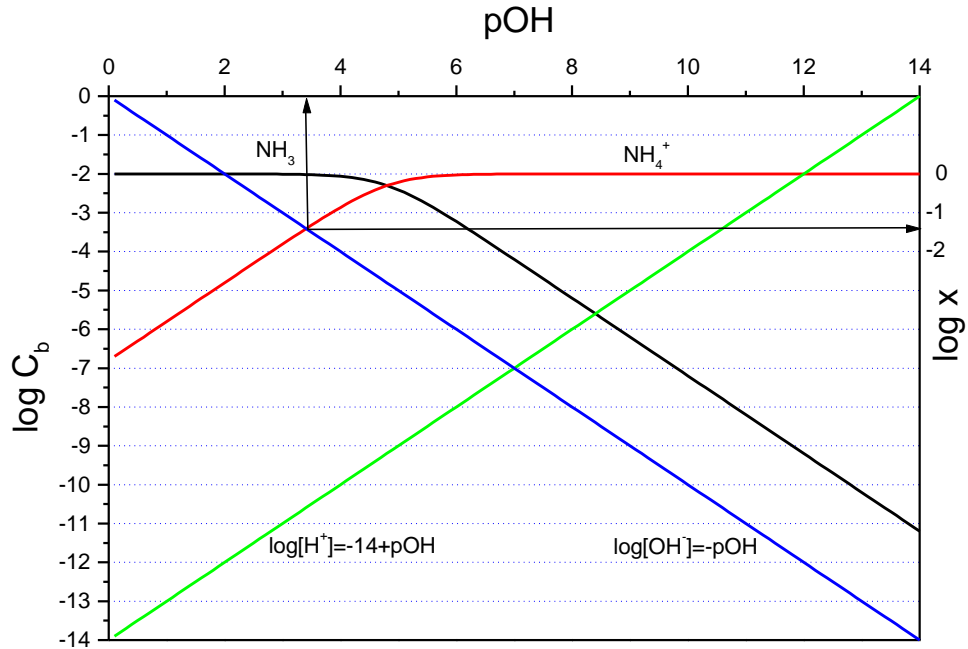
$$[\text{B}^+] = [\text{NH}_4^+] = \frac{C_b \cdot K_b}{K_b + [\text{OH}^-]} = \frac{10^{-2} \cdot 1,58 \cdot 10^{-5}}{1,58 \cdot 10^{-5} + 4,05 \cdot 10^{-4}} = 3,75 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

$$[\text{BOH}] = [\text{NH}_3] = \frac{C_b \cdot [\text{OH}^-]}{K_b + [\text{OH}^-]} = \frac{10^{-2} \cdot 4,05 \cdot 10^{-4}}{1,58 \cdot 10^{-5} + 4,05 \cdot 10^{-4}} = 9,62 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

Gráficamente:

$$pOH = 3,45; \text{ pH} = 10,55; \log \alpha = -1,45 \Rightarrow \alpha = 10^{-1,45} = 0,071; \alpha = 3,5\%$$

$$[\text{NH}_4^+] = 10^{-3,45} = 3,55 \cdot 10^{-4} \text{ M}; \quad [\text{NH}_3] = 10^{-2} - 10^{-3,45} = 9,65 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$



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

Dada la elevada concentración de la sal podemos despreciar la contribución del agua y asumir que la  $K_h \ll [\text{OH}^-]$ :

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

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

$$pOH = -\log(4,47 \cdot 10^{-7}) = 6,35 \Rightarrow \text{pH} = 7,65$$

$$\alpha_h = \frac{[\text{HNO}_2]}{C_{\text{inicial}}} = \frac{4,47 \cdot 10^{-7}}{1,0 \cdot 10^{-2}} = 4,47 \cdot 10^{-5} \Rightarrow \alpha = 0,0044\%$$



Siempre podremos comprobar si la suposición  $[\text{HNO}_2] = [\text{OH}^-]$  se cumple.

$$[\text{HNO}_2] = \frac{K_h \cdot [\text{NO}_2^-]}{[\text{OH}^-]} = \frac{K_h \cdot [\text{sal}] \cdot [\text{OH}^-]}{K_h + [\text{OH}^-]} = \frac{[\text{sal}] \cdot K_h}{K_h + [\text{OH}^-]} =$$

$$= \frac{1,0 \cdot 10^{-2} \cdot 2 \cdot 10^{-11}}{2 \cdot 10^{-11} + 4,47 \cdot 10^{-7}} = 4,47 \cdot 10^{-7} \text{ M} = [\text{OH}^-]$$

Luego la aproximación era válida.

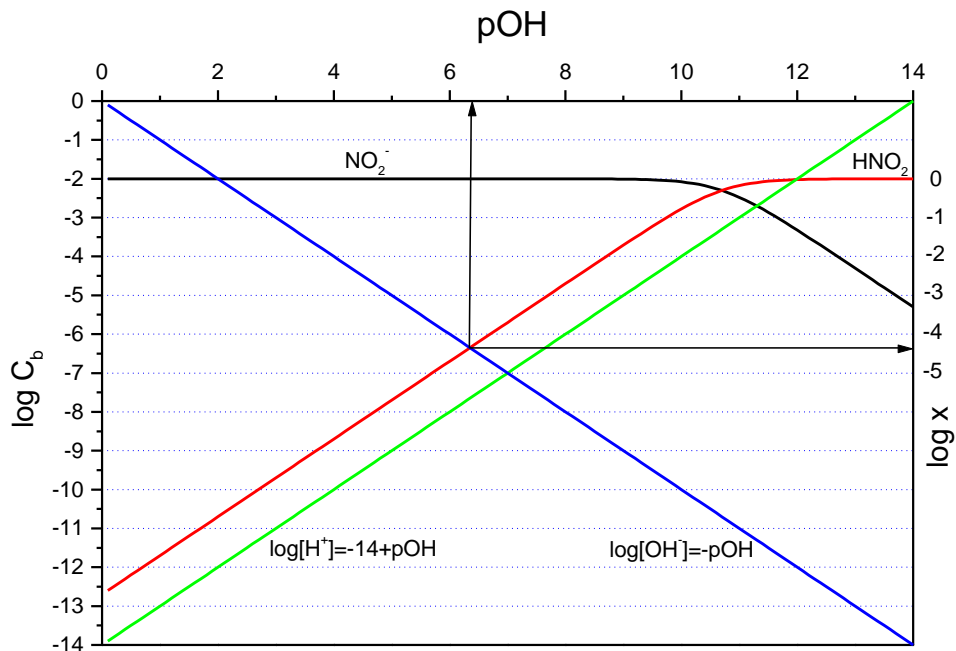
También podríamos haberlo calculado aplicando directamente la ecuación de Noyes:

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

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

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

El pH es **7,66**



$pOH = 6,35$ ;  $pH = 7,65$ ;  $\log \alpha = -4,35 \Rightarrow \alpha = 10^{-4,35} = 4,47 \cdot 10^{-5}$ ;  $\alpha = 4,47 \cdot 10^{-3}\%$

$[\text{HNO}_2] = 10^{-6,35} = 4,47 \cdot 10^{-7} \text{ M}$ ;  $[\text{NO}_2^-] = 10^{-2} - 10^{-6,35} = 10^{-2} \text{ M}$

**104. 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 ( $\text{HAc} \rightleftharpoons \text{Ac}^- + \text{H}^+$ ;  $\text{pK}_a = 4,8$ )

b) 2 mol de  $\text{NH}_3$  + 1 mol de HCl ( $\text{NH}_4^+ \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}^+$ ;  $\text{pK}_a = 9,2$ )

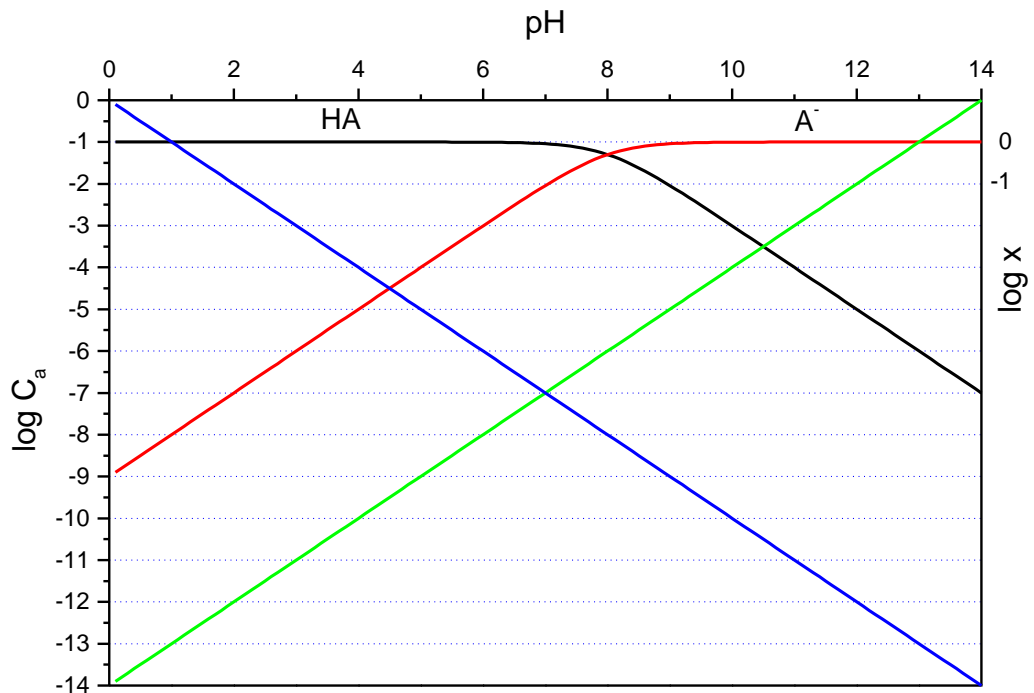
Tanto en a) como en b) se forman sendas disoluciones reguladoras con un pH igual a su pK.

En a) se habrán generado 0,5 mol de HAc y restarán 0,5 mol de  $\text{Ac}^-$ .

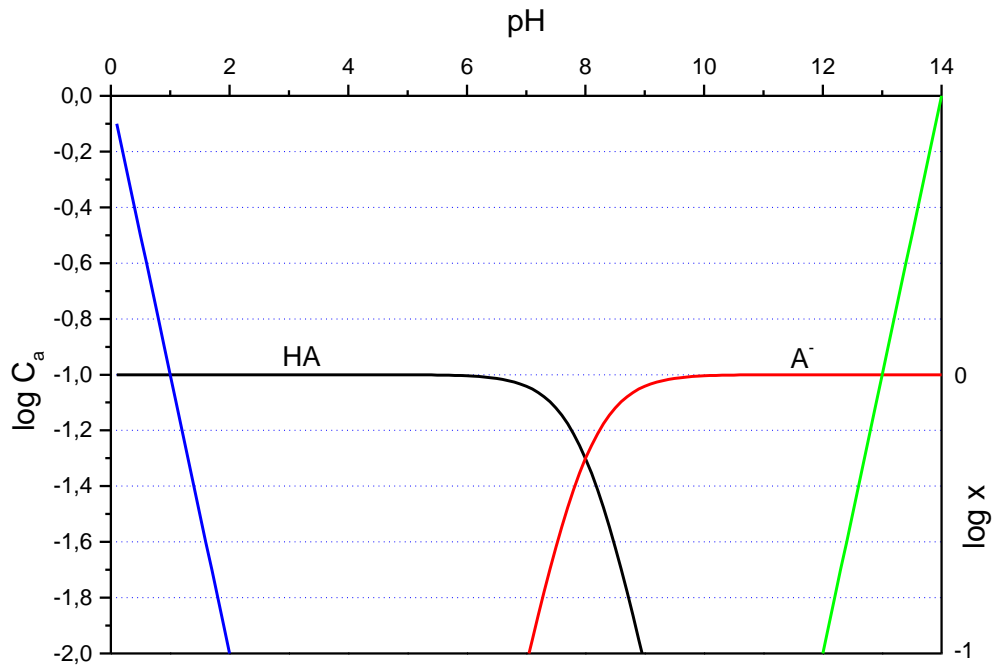
En b) se formaría 1 mol de  $\text{NH}_4^+$  y quedaría 1 mol de base ( $\text{NH}_3$ ).

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

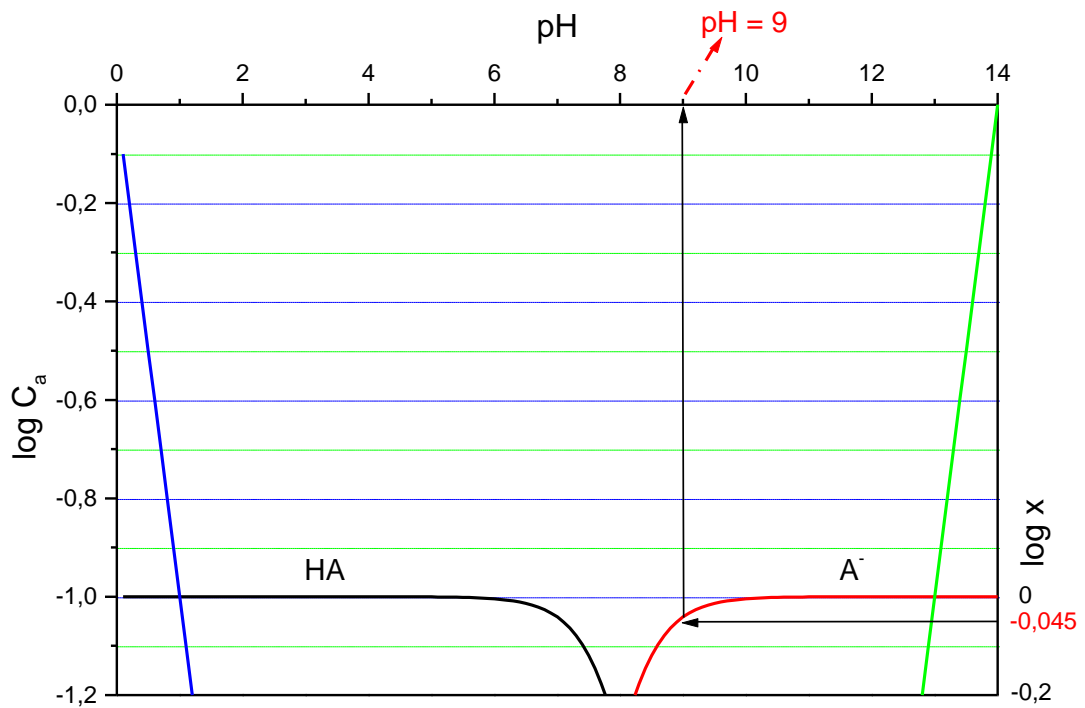
**105. Suponga que tiene un ácido débil con un  $\text{pK}_a$  de 8,00. ¿A qué valor de pH estaría disociado en un 90% ( $\alpha = 0,90$ ) si la concentración formal del ácido es 0,10 M?**



Ampliando la escala:



Una mayor ampliación nos permitirá medir para  $\log x = \log \alpha = \log 0,9 = -0,045$

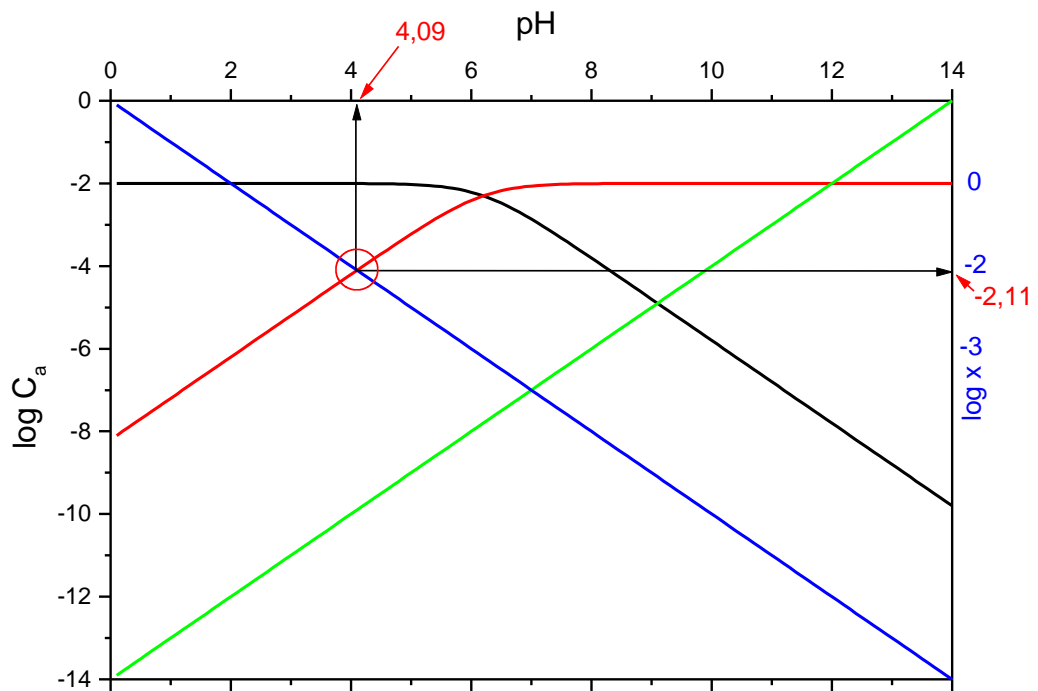


Aritméticamente:

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

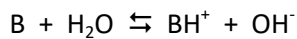
106. Deduzca gráficamente, sobre una hoja de papel milimetrado, el pH y el grado de disociación de una disolución  $1,0 \cdot 10^{-2}$  M de ácido cacodílico  $[(\text{CH}_3)_3\text{AsO}_2\text{H}]$ .

DATO:  $\text{p}K_a = 6,2$



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

107. Suponga que tiene una base débil con un  $\text{p}K_b$  de 8,00. Calcule el pH y el grado de disociación para una concentración 0,1 M.



$$[\text{OH}^-] = \frac{C_b K_b}{K_b + [\text{OH}^-]} + \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} \cong \frac{C_b K_b}{K_b + [\text{OH}^-]}$$

Si, dada la alta concentración de la base, despreciamos el primer sumando del denominador:

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{C_b K_b} = \sqrt{0,1 \cdot 10^{-8}} = 3,16 \cdot 10^{-5} \text{ M}; \text{ pOH} = 4,50 \Rightarrow \text{pH} = 9,50$$

Ahora podemos comprobar si realmente  $[\text{OH}^-] = [\text{BH}^+]$

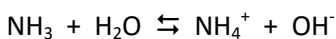
$$[\text{BH}^+] = \frac{C_b K_b}{K_b + [\text{OH}^-]} = \frac{0,1 \cdot 10^{-8}}{10^{-8} + 3,16 \cdot 10^{-5}} = 3,16 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

$$\alpha = \frac{[\text{BH}^+]_{\text{eq}}}{[\text{B}]_{\text{in}}} = \frac{3,16 \cdot 10^{-5}}{0,1} = 3,16 \cdot 10^{-4} \quad \% \alpha = 3,16 \cdot 10^{-2} \%$$

108. Complete la tabla siguiente:

Sustancia	pK <sub>a</sub>	pK <sub>b</sub>	pH			
			HA	A <sup>-</sup>	B	BH <sup>+</sup>
CH <sub>3</sub> COOH	4,75		<2,75	>6,75		
NH <sub>3</sub>		4,75			>11,25	<7,25
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COOH	4,2		<2,2	>6,2		
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	9,25		<7,25	>11,25		
HClO	7,5		<7,5	>9,5		
HCN	9,21		<7,21	>11,21		
HNO <sub>2</sub>	3,15		<1,15	>5,15		
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>		3,43			>12,57	<8,57
(CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> NH		3,07			>12,93	<8,93
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub>		9,38			>6,62	<2,62

109. Hallar el pH de una disolución de amoníaco 0,100 M sabiendo que  $K_b = 1,75 \cdot 10^{-5}$ .

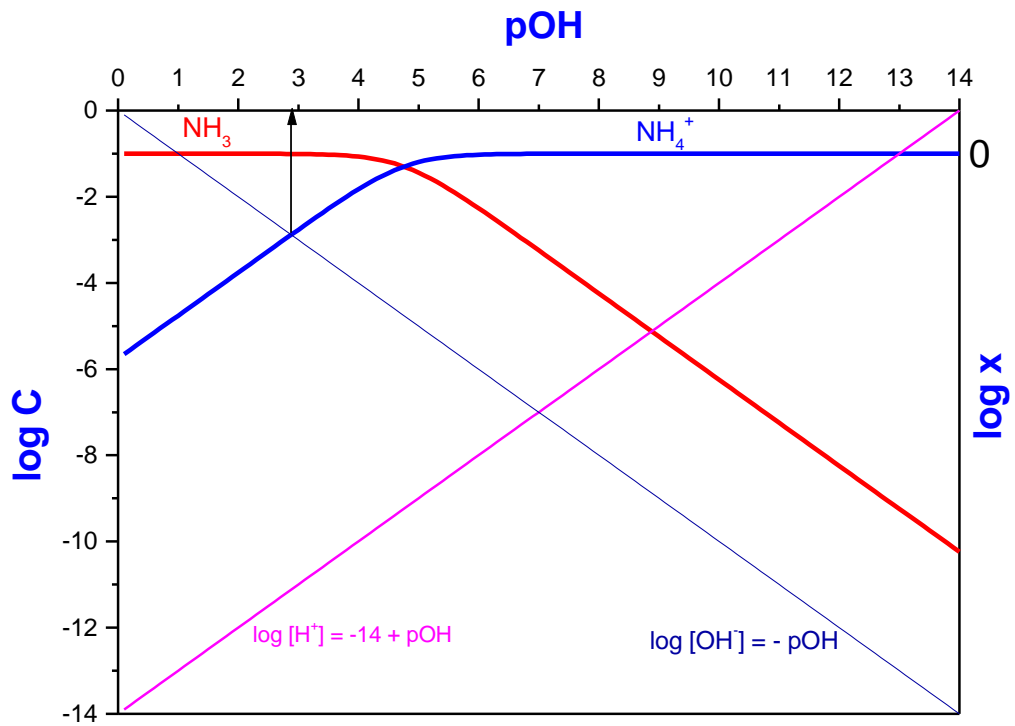


$$[\text{OH}^-] = \frac{C_b K_b}{K_b + [\text{OH}^-]} + \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} \cong \frac{C_b K_b}{K_b + [\text{OH}^-]}$$

Si tomamos  $K_b \ll [\text{OH}^-]$ :

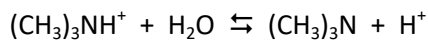
$$[\text{OH}^-] = \sqrt{C_b K_b} = \sqrt{0,1 \cdot 1,75 \cdot 10^{-5}} = 1,32 \cdot 10^{-3} \text{ M}; \text{ pOH} = 2,88 \Rightarrow \text{pH} = 11,12$$

Gráficamente:



$pOH = 2,9 \Rightarrow pH = 11,1$

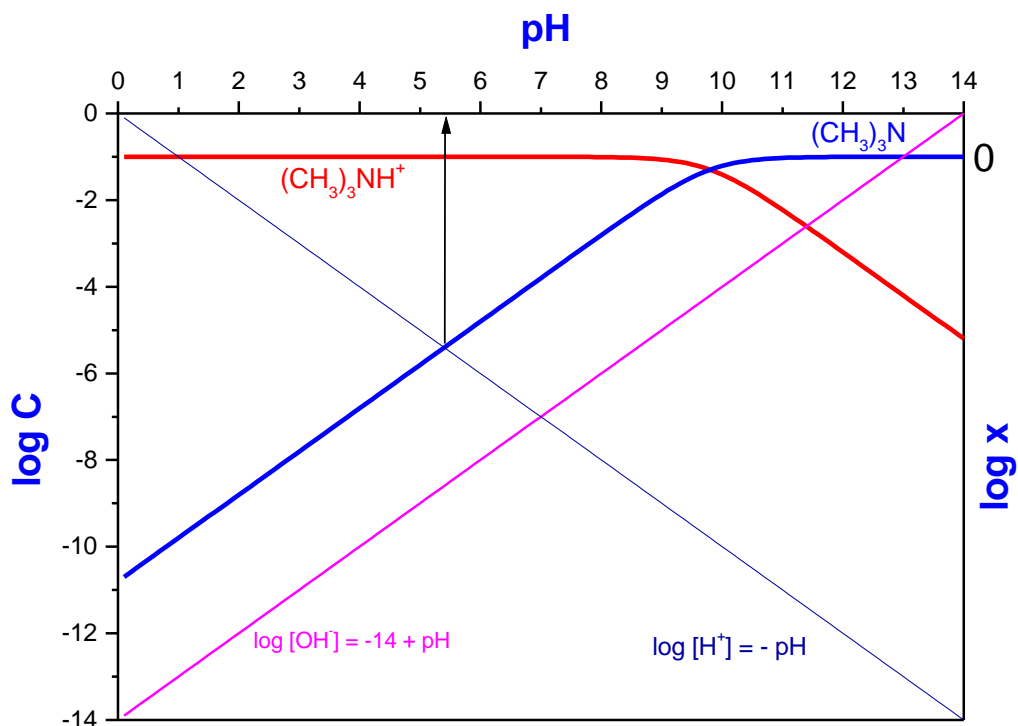
110. Hallar el pH de una disolución de cloruro de trimetilamonio ((CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>NHCl) 0,100 M sabiendo que  $K_a = 1,58 \cdot 10^{-10}$ .



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

Si  $K_a \ll [H^+]$  :

$$[H^+] = \sqrt{C_a K_a} = \sqrt{1,58 \cdot 10^{-11}} = 3,97 \cdot 10^{-6} \text{ M} \quad pH = 5,40$$



111. Calcular el pH y el grado de hidrólisis de una disolución 0,01 M de  $C_6H_5COONH_4$   
 DATOS:  $pK_a = 4,20$ ;  $pK_b = 4,74$

Podemos aplicar directamente la ecuación de Noyes:

$$[H^+] = \sqrt{\frac{\left(1 + \frac{[sal]}{K_b}\right) K_w}{1 + \frac{[sal]}{K_a}}} = \sqrt{\frac{\left(1 + \frac{0,1}{10^{-4,74}}\right) \cdot 10^{-14}}{1 + \frac{0,1}{10^{-4,20}}}} = 1,86 \cdot 10^{-7} \text{ M}$$

$pH = 6,73$

112. 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 0,01 M ( $pK_a = 7,5$ )
- b) ácido benzoico 0,1 M ( $pK_a = 4,2$ )
- c)  $NH_3$  0,001 M ( $NH_4^+ \rightleftharpoons NH_3 + H^+$ ;  $pK_a = 9,2$ )
- d)  $NaNO_2$  0,1 M ( $HNO_2 \rightleftharpoons NO_2^- + H^+$ ;  $pK_a = 3,3$ )

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:

$$[H^+] = \frac{3,16 \cdot 10^{-8} \pm \sqrt{(3,16 \cdot 10^{-8})^2 + 4 \cdot (3,16 \cdot 10^{-8}) \cdot 1,0 \cdot 10^{-2}}}{2} = 1,78 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

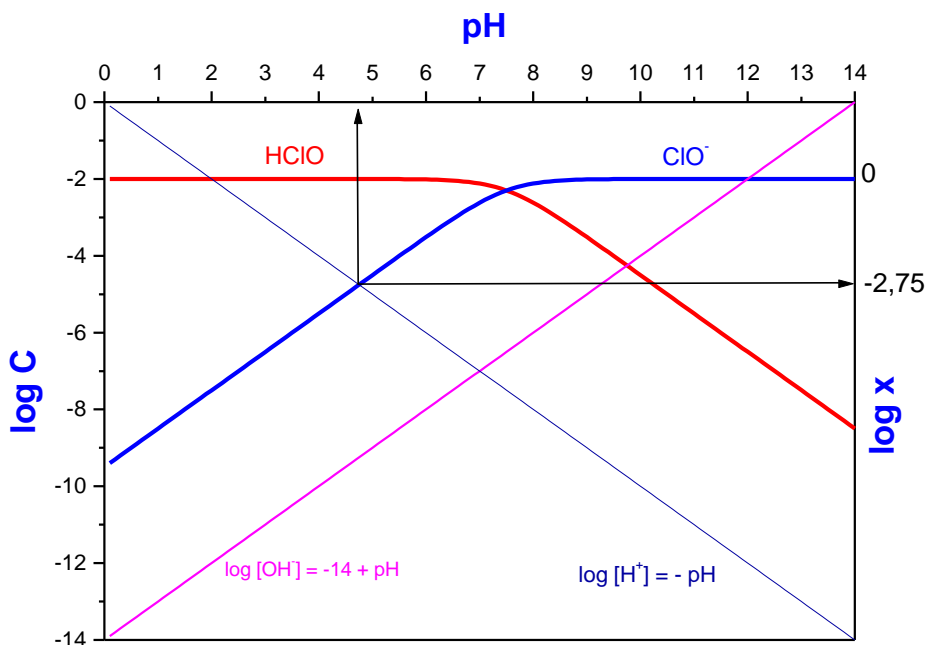
**pH = 4,75**

$$\alpha = \frac{[A^-]}{C_a} = \frac{K_a}{K_a + [H^+]} = \frac{3,16 \cdot 10^{-8}}{3,16 \cdot 10^{-8} + 1,78 \cdot 10^{-5}} = 1,77 \cdot 10^{-3} = 1,77 \cdot 10^{-1}\%$$

$$[A^-] = [ClO^-] = \frac{C_a \cdot K_a}{K_a + [H^+]} = \frac{10^{-2} \cdot 3,16 \cdot 10^{-8}}{3,16 \cdot 10^{-8} + 1,78 \cdot 10^{-5}} = 1,77 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

$$[HA] = [HClO] = \frac{C_a \cdot [H^+]}{K_a + [H^+]} = \frac{10^{-2} \cdot 1,78 \cdot 10^{-5}}{3,16 \cdot 10^{-8} + 1,78 \cdot 10^{-5}} = 9,98 \cdot 10^{-3} \cong 1 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

Gráficamente, podemos llegar a los mismos resultados:



**pH = 4,75;  $\log \alpha = -2,75 \Rightarrow \alpha = 10^{-2,75} = 1,78 \cdot 10^{-3}; \alpha = 1,78 \cdot 10^{-1}\%$**



$$[\text{ClO}^-] = 10^{-4,75} \text{ M}; \quad [\text{HClO}] = 10^{-2} - 10^{-4,75} \cong 10^{-2} \text{ M}$$

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

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

Despreciando la contribución del disolvente:

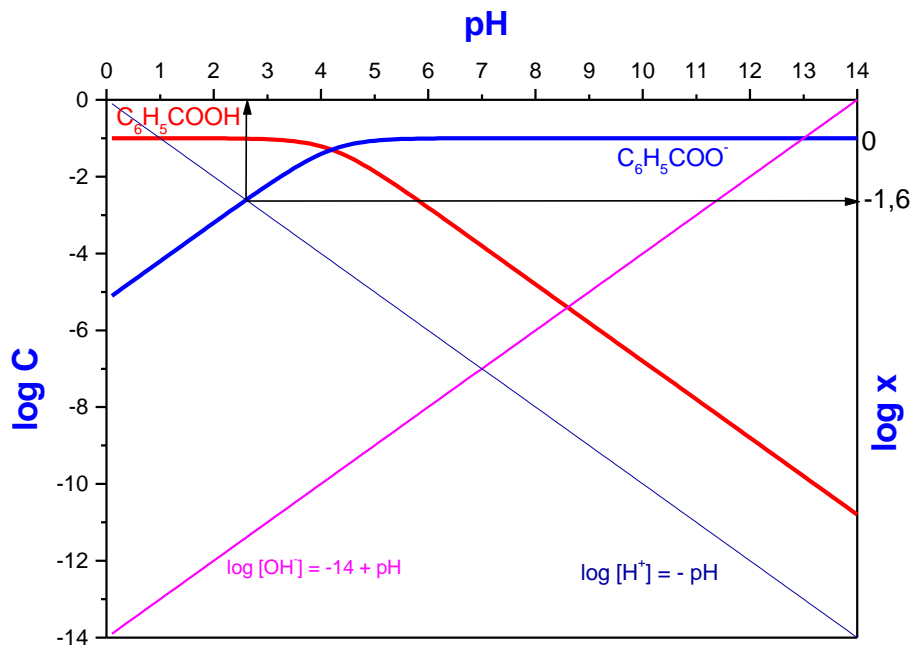
$$[\text{H}^+] = \frac{6,31 \cdot 10^{-5} \pm \sqrt{(6,31 \cdot 10^{-5})^2 + 4 \cdot (6,31 \cdot 10^{-5}) \cdot 1,0 \cdot 10^{-1}}}{2} = 2,54 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$\text{pH} = 2,60$$

$$\alpha = \frac{[\text{A}^-]}{C_a} = \frac{\frac{C_a \cdot K_a}{K_a + [\text{H}^+]}}{C_a} = \frac{K_a}{K_a + [\text{H}^+]} = \frac{6,31 \cdot 10^{-5}}{6,31 \cdot 10^{-5} + 2,54 \cdot 10^{-3}} = 0,024 = 2,4\%$$

$$[\text{A}^-] = [\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-] = \frac{C_a \cdot K_a}{K_a + [\text{H}^+]} = \frac{10^{-1} \cdot 6,31 \cdot 10^{-5}}{6,31 \cdot 10^{-5} + 2,54 \cdot 10^{-3}} = 2,42 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$[\text{HA}] = [\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}] = \frac{C_a \cdot [\text{H}^+]}{K_a + [\text{H}^+]} = \frac{10^{-1} \cdot 2,54 \cdot 10^{-3}}{6,31 \cdot 10^{-5} + 2,54 \cdot 10^{-3}} = 9,75 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$



$$\text{pH} = 2,6; \quad \log \alpha = -1,6 \Rightarrow \alpha = 10^{-1,6} = 0,025; \quad \alpha = 2,5\%$$

$$[\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-] = 10^{-2,6} = 2,51 \cdot 10^{-3} \text{ M}; \quad [\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}] = 10^{-1} - 10^{-2,6} = 9,75 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$



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

ecuación de segundo grado:

$[\text{OH}^-] = \frac{10^{-4,8} \pm \sqrt{(10^{-4,8})^2 + 4 \cdot (10^{-4,8}) \cdot 1,0 \cdot 10^{-3}}}{2} = 1,34 \cdot 10^{-4} \text{ M}$

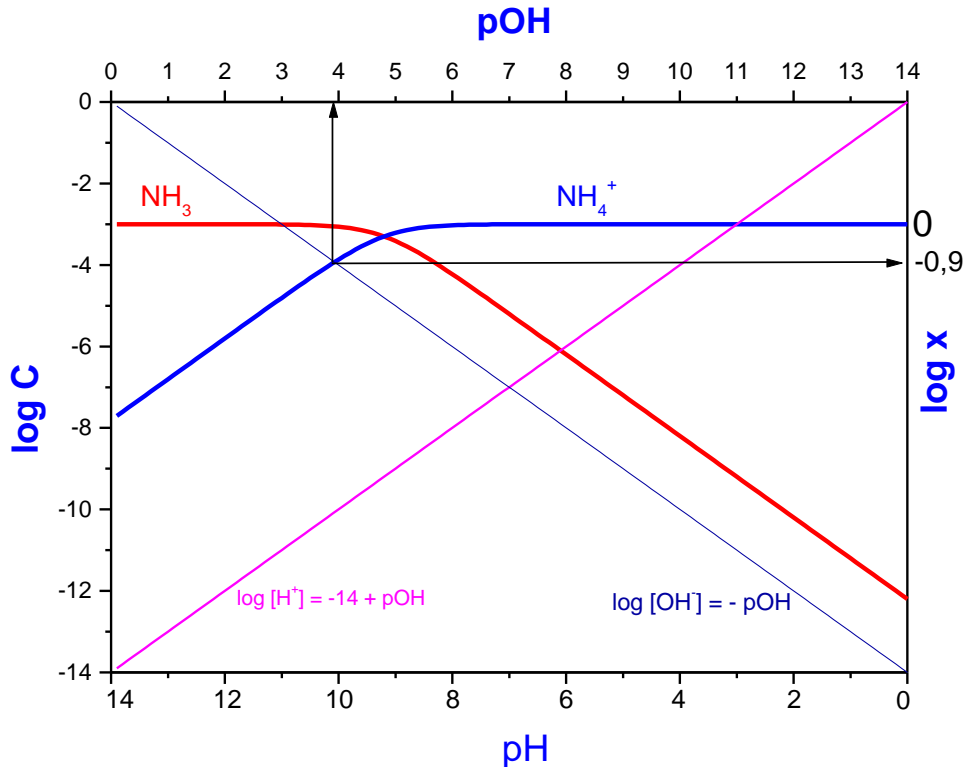
$\text{pOH} = 3,87 \Rightarrow \text{pH} = 10,13$

$\alpha = \frac{[\text{B}^+]}{C_b} = \frac{C_b \cdot K_b}{K_b + [\text{OH}^-]} = \frac{K_b}{K_b + [\text{OH}^-]} = \frac{1,58 \cdot 10^{-5}}{1,58 \cdot 10^{-5} + 1,34 \cdot 10^{-4}} = 0,105 \approx 10,5\%$

$[\text{BH}^+] = [\text{NH}_4^+] = \frac{C_b \cdot K_b}{K_b + [\text{OH}^-]} = \frac{10^{-3} \cdot 1,58 \cdot 10^{-5}}{1,58 \cdot 10^{-5} + 1,34 \cdot 10^{-4}} = 1,05 \cdot 10^{-4} \text{ M}$

$[\text{B}] = [\text{NH}_3] = \frac{C_b \cdot [\text{OH}^-]}{K_b + [\text{OH}^-]} = \frac{10^{-3} \cdot 1,34 \cdot 10^{-4}}{1,58 \cdot 10^{-5} + 1,34 \cdot 10^{-4}} = 8,94 \cdot 10^{-4} \text{ M}$

Gráficamente:



$\text{pOH} = 3,9; \text{pH} = 10,1; \log \alpha = -0,9 \Rightarrow \alpha = 10^{-0,9} = 0,126; \alpha = 12,6\%$

$[\text{NH}_4^+] = 10^{-3,9} = 1,26 \cdot 10^{-4} \text{ M}; \quad [\text{NH}_3] = 10^{-3} - 10^{-3,9} = 8,74 \cdot 10^{-4} \text{ M}$



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

Despreciando la contribución del agua y asumiendo que la  $K_h \ll [\text{OH}^-]$ :

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

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{[\text{sal}] \cdot \frac{K_w}{K_a}} = \sqrt{1,0 \cdot 10^{-1} \cdot \frac{10^{-14}}{10^{-3,3}}} = 1,41 \cdot 10^{-6} \text{M}$$

$$\text{pOH} = 5,85 \Rightarrow \text{pH} = 8,15$$

$$\alpha_h = \frac{[\text{HNO}_2]}{C_{\text{inicial}}} = \frac{1,41 \cdot 10^{-6}}{1,0 \cdot 10^{-1}} = 1,41 \cdot 10^{-5} \Rightarrow \alpha = 0,0014\%$$

Conviene comprobar que la suposición  $[\text{HNO}_2] = [\text{OH}^-]$  se cumple.

$$\begin{aligned} [\text{HNO}_2] &= \frac{K_h \cdot [\text{NO}_2^-]}{[\text{OH}^-]} = \frac{K_h \cdot \frac{[\text{sal}] \cdot [\text{OH}^-]}{K_h + [\text{OH}^-]}}{[\text{OH}^-]} = \frac{[\text{sal}] \cdot K_h}{K_h + [\text{OH}^-]} \\ &= \frac{1,0 \cdot 10^{-1} \cdot 2 \cdot 10^{-11}}{2 \cdot 10^{-11} + 1,41 \cdot 10^{-6}} = 1,41_8 \cdot 10^{-6} \text{M} = [\text{OH}^-] \end{aligned}$$

Luego la aproximación era válida.

Si hubiésemos aplicado directamente la ecuación de Noyes:

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

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

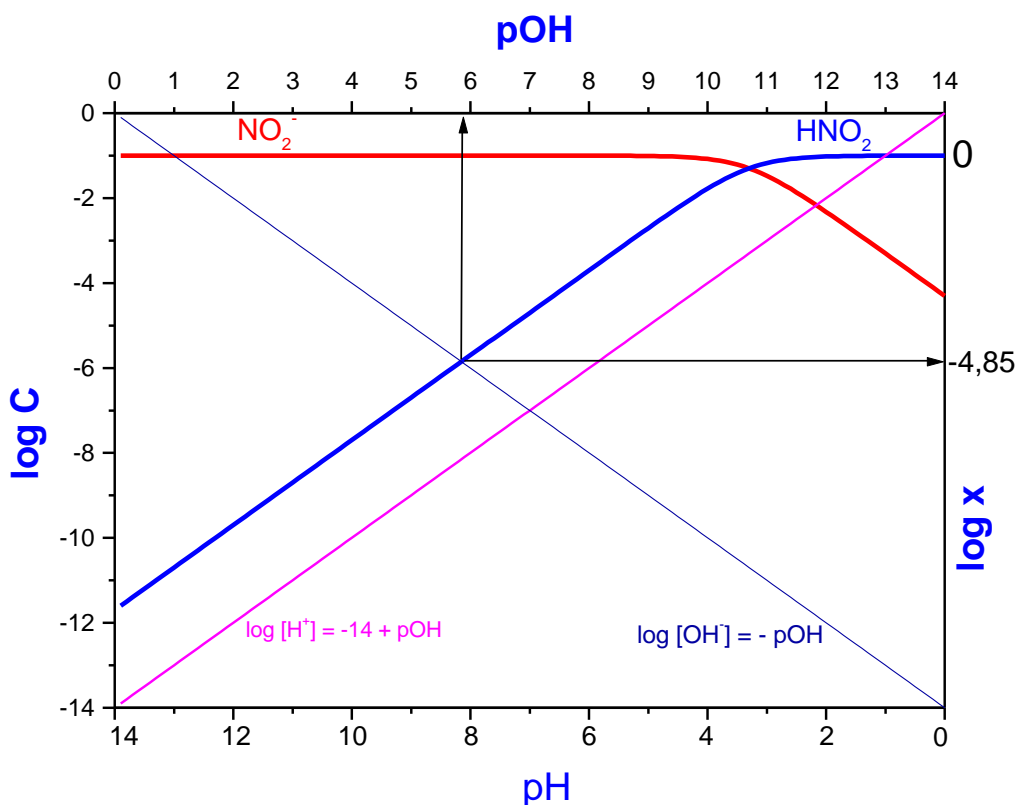
$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_w}{1 + \frac{[\text{sal}]}{K_a}}} = \sqrt{\frac{K_w \cdot K_a}{K_a + [\text{sal}]}} = \sqrt{\frac{10^{-14} \cdot 5,01 \cdot 10^{-4}}{5,01 \cdot 10^{-4} + 10^{-1}}} = 7,06 \cdot 10^{-9} \text{M} \Rightarrow \text{pH} = 8,15$$

El pH es **8,15**

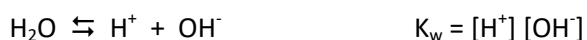
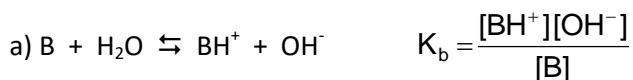
Gráficamente:

$$\text{pOH} = 5,85; \text{pH} = 8,15; \log \alpha = -4,85 \Rightarrow \alpha = 10^{-4,85} = 1,41 \cdot 10^{-5}; \alpha = 1,41 \cdot 10^{-3}\%$$

$$[\text{HNO}_2] = 10^{-5,85} = 1,41 \cdot 10^{-6} \text{M}; \quad [\text{NO}_2^-] = 10^{-1} - 10^{-5,85} = 9,99 \cdot 10^{-2} \text{M} \cong 10^{-1} \text{M}$$



113. Dada una base B con un  $pK_b = 9,0$ : a) Deduzca la expresión general que permite calcular  $[OH^-]$ ; b) Calcule el pH y el grado de disociación para una concentración de la base 0,05M.



$$C_b = [B] + [BH^+] \quad [OH^-] = [H^+] + [BH^+]$$

$$[B] = \frac{[BH^+][OH^-]}{K_b};$$

$$C_b = \frac{[BH^+][OH^-]}{K_b} + [BH^+] = [BH^+] \left( 1 + \frac{[OH^-]}{K_b} \right) \Rightarrow [BH^+] = \frac{C_b \cdot K_b}{K_b + [OH^-]}$$

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

$$b) \text{ Despreciando la contribución del H}_2\text{O: } [\text{OH}^-] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} + \frac{C_b \cdot K_b}{K_b + [\text{OH}^-]} \cong \frac{C_b \cdot K_b}{K_b + [\text{OH}^-]}$$

$$[\text{OH}^-]^2 + K_b[\text{OH}^-] - C_b K_b = 0$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{-K_b \pm \sqrt{(K_b)^2 + 4C_b K_b}}{2} = 7,07 \cdot 10^{-6} \text{ M} \Rightarrow \text{pOH} = 5,15 \Rightarrow \text{pH} = 8,85$$

Vemos que  $[\text{OH}^-] \gg K_b$ , por lo que hubiéramos podido despreciar la  $K_b$  como sumando en el denominador, y hubiéramos tenido que llegar al mismo resultado:

$$[\text{OH}^-] \cong \frac{C_b \cdot K_b}{K_b + [\text{OH}^-]} \cong \frac{C_b \cdot K_b}{[\text{OH}^-]} \Rightarrow [\text{OH}^-] = \sqrt{C_b \cdot K_b} = 7,07 \cdot 10^{-6} \text{ M}$$

$$\alpha = \frac{[\text{BH}^+]_{\text{eq}}}{[\text{B}]_{\text{in}}} = \frac{7,07 \cdot 10^{-6}}{0,05} = 1,4110^{-4}; \quad \% \alpha = 1,41 \cdot 10^{-2} \%$$

**114. Calcular el pH de HClO<sub>4</sub>: a) 0,50 M; b) 1,0·10<sup>-3</sup> M; c) 1,0·10<sup>-7</sup> M.**



Para las dos primeras situaciones podremos prescindir de la contribución del disolvente:

$$a) \text{ pH} = -\log C_a = -\log 0,05 = 1,30;$$

$$b) \text{ pH} = -\log C_a = -\log 10^{-3} = 3,00$$

c) En este caso, si siguiésemos la misma dinámica que en los apartados anteriores, el pH sería 7. Sin embargo, para esa concentración del ácido, no podremos despreciar la contribución del disolvente:

$$[\text{H}^+]^2 - C_a[\text{H}^+] - K_w = 0; \quad [\text{H}^+] = \frac{C_a \pm \sqrt{(C_a)^2 + 4K_w}}{2}$$

$$[\text{H}^+] = \frac{10^{-7} \pm \sqrt{10^{-14} + 4 \cdot 10^{-14}}}{2} = 1,62 \cdot 10^{-7} \text{ M} \Rightarrow \text{pH} = 6,79$$

**115. Calcular aritmética y gráficamente las concentraciones de todas las especies, el pH y el grado de disociación de las disoluciones:**

a) Na(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COO) 0,01 M; pK<sub>a</sub> C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COOH = 4,2

b) KClO 0,001 M; pK<sub>a</sub> HClO = 7,5

c) NH<sub>3</sub> 0,05 M; pK<sub>b</sub> NH<sub>3</sub> = 4,8

d) CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOH 0,1 M (ácido pentanoico o valérico); pK<sub>a</sub> = 4,8



$$K_h = \frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-]} = \frac{K_w}{K_a} = K_b = 10^{-9,8}$$

Al tratarse de la hidrólisis de una sal, el pH puede calcularse aplicando Noyes:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{\left(1 + \frac{[\text{sal}]}{K'_b}\right) K_w}{\left(1 + \frac{[\text{sal}]}{K_a}\right)}} \quad \text{Como } K'_b \gg 1, \text{ queda reducida a:}$$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_w}{1 + \frac{[\text{sal}]}{K_a}}} = \sqrt{\frac{K_w K_a}{K_a + [\text{sal}]}} = \sqrt{\frac{(10^{-14})(10^{-4,2})}{10^{-4,2} + 0,01}} = 7,92 \cdot 10^{-9} \text{ M} \Rightarrow \text{pH} = 8,10$$

A este mismo resultado llegaríamos aplicando un tratamiento general:

$$[\text{OH}^-] = \frac{[\text{sal}] K_h}{K_h + [\text{OH}^-]} + \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} \quad \text{y despreciamos el segundo término:}$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{[\text{sal}] K_h}{K_h + [\text{OH}^-]} \quad \text{Además, si } K_h \ll [\text{OH}^-]: \quad [\text{OH}^-] = \frac{[\text{sal}] K_h}{[\text{OH}^-]}$$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{[\text{sal}] K_h} = \sqrt{0,01 \frac{10^{-14}}{10^{-4,2}}} = 1,26 \cdot 10^{-6} \text{ M} \Rightarrow \text{pOH} = 5,90; \quad \text{pH} = 8,10$$

$$[\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-] = \frac{[\text{sal}][\text{OH}^-]}{K_h + [\text{OH}^-]} = \frac{(0,01)(1,26 \cdot 10^{-6})}{10^{-9,8} + 1,26 \cdot 10^{-6}} = 9,99 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$\begin{aligned} [\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}] &= \frac{K_h [\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-]}{[\text{OH}^-]} = \frac{K_h [\text{sal}][\text{OH}^-]}{[\text{OH}^-]} = \\ &= \frac{[\text{sal}] K_h}{K_h + [\text{OH}^-]} = \frac{(0,01)(10^{-9,8})}{10^{-9,8} + 1,26 \cdot 10^{-6}} = 1,26 \cdot 10^{-6} \text{ M} \end{aligned}$$

$$\alpha_h = \frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}]_{\text{eq}}}{C_{\text{in}}} = \frac{[\text{sal}] K_h}{K_h + [\text{OH}^-]} = \frac{K_h}{K_h + [\text{OH}^-]} = \frac{10^{-9,8}}{10^{-9,8} + 1,26 \cdot 10^{-6}} = 1,26 \cdot 10^{-4}$$

$$\% \alpha = 1,26 \cdot 10^{-2}$$

Otra manera de resolver la cuestión, llegando a resultados similares es la siguiente:

Si despreciamos la contribución del  $\text{H}_2\text{O}$ , y sabiendo que el grado de hidrólisis es normalmente bajo, podemos hacer –en principio– un cálculo aproximado:

$$K_h = 10^{-9,8} = \frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-]} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{[\text{sal}]} \Rightarrow [\text{OH}^-] = \sqrt{(10^{-9,8})(0,01)} = 1,26 \cdot 10^{-6} \text{ M}$$

$$\text{pOH} = 5,90 ; \text{pH} = 8,10$$

$$[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}] = [\text{OH}^-] = 1,26 \cdot 10^{-6} \text{ M};$$

$$[\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-] = [\text{sal}] - [\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}] = 0,01 - 1,26 \cdot 10^{-6} = 9,99 \cdot 10^{-3} \text{ M} \cong 0,01 \text{ M}$$

$$\alpha = \frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}]_{\text{eq}}}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-]_{\text{in}}} = \frac{1,26 \cdot 10^{-6}}{0,01} = 1,26 \cdot 10^{-4}; \quad \% \alpha = 1,26 \cdot 10^{-2} \%$$



Aplicando Noyes:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{\left(1 + \frac{[\text{sal}]}{K'_b}\right) K_w}{\left(1 + \frac{[\text{sal}]}{K_a}\right)}} \quad \text{Como } K'_b \gg 1:$$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_w}{\left(1 + \frac{[\text{sal}]}{K_a}\right)}} = \sqrt{\frac{K_w K_a}{K_a + [\text{sal}]}} = \sqrt{\frac{(10^{-14})(10^{-7,5})}{10^{-7,5} + 0,001}} = 5,62 \cdot 10^{-10} \text{ M} \Rightarrow \text{pH} = 9,25$$

Tratamiento general:

$$[\text{OH}^-] = \frac{[\text{sal}] K_h}{K_h + [\text{OH}^-]} + \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} \quad \text{Despreciando el segundo término:}$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{[\text{sal}] K_h}{K_h + [\text{OH}^-]} \quad \text{Además, si } K_h \ll [\text{OH}^-]: \quad [\text{OH}^-] = \frac{[\text{sal}] K_h}{[\text{OH}^-]}$$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{[\text{sal}] K_h} = \sqrt{0,001 \frac{10^{-14}}{10^{-7,5}}} = 1,78 \cdot 10^{-5} \text{ M} \Rightarrow \text{pOH} = 4,75; \quad \text{pH} = 9,25$$

$$[\text{ClO}^-] = \frac{[\text{sal}][\text{OH}^-]}{K_h + [\text{OH}^-]} = \frac{(0,001)(1,78 \cdot 10^{-5})}{10^{-6,5} + 1,78 \cdot 10^{-5}} = 9,82 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

$$[\text{HClO}] = \frac{[\text{sal}] K_h}{K_h + [\text{OH}^-]} = \frac{(0,001)(10^{-6,5})}{10^{-6,5} + 1,78 \cdot 10^{-5}} = 1,75 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

Vemos que este valor difiere ligeramente de  $[\text{OH}^-]$ , por lo que lo emplearemos a la hora de calcular el grado de disociación:

$$\alpha_h = \frac{[\text{HClO}]_{\text{eq}}}{C_{\text{in}}} = \frac{K_h}{K_h + [\text{OH}^-]} = \frac{10^{-6,5}}{10^{-6,5} + 1,75 \cdot 10^{-5}} = 1,77 \cdot 10^{-2}; \quad \% \alpha = 1,77\%$$

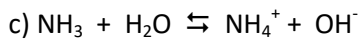
Tratamiento simplificado:

$$K_h = \frac{[\text{HClO}][\text{OH}^-]}{[\text{ClO}^-]} = \frac{K_w}{K_a} = K_b = 10^{-6,5} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{[0,001]} \Rightarrow [\text{OH}^-] = 1,78 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

$$\text{pOH} = 4,75; \quad \text{pH} = 9,25$$

$$[\text{HClO}] = [\text{OH}^-] = 1,78 \cdot 10^{-5} \text{ M}; \quad [\text{ClO}^-] = 0,001 - 1,78 \cdot 10^{-5} = 9,82 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

$$\alpha = \frac{[\text{HClO}]_{\text{eq}}}{[\text{ClO}^-]_{\text{in}}} = \frac{1,78 \cdot 10^{-5}}{0,001} = 1,78 \cdot 10^{-2}; \quad \% \alpha = 1,78\%$$



Tratamiento general:

$$[\text{OH}^-] = \frac{C_b K_b}{K_b + [\text{OH}^-]} + \frac{K_w}{[\text{OH}^-]}$$

Despreciando el segundo sumando y resolviendo la ecuación cuadrática:

$$[\text{OH}^-]^2 + K_b [\text{OH}^-] - C_b K_b = 0$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{-10^{-4,8} \pm \sqrt{(10^{-4,8})^2 + 4(0,05)(10^{-4,8})}}{2} = 8,82 \cdot 10^{-4} \text{ M} \Rightarrow \text{pOH} = 3,05; \quad \text{pH} = 10,95$$

$$[\text{BH}^+] = [\text{NH}_4^+] = \frac{C_b K_b}{K_b + [\text{OH}^-]} = \frac{(0,05)(10^{-4,8})}{10^{-4,8} + 8,82 \cdot 10^{-4}} = 8,83 \cdot 10^{-4} \text{ M} \quad \text{que coincide, en efecto, con la concentración de iones hidroxilo.}$$

$$[\text{B}] = [\text{NH}_3] = \frac{C_b [\text{OH}^-]}{K_b + [\text{OH}^-]} = \frac{(0,05)(8,82 \cdot 10^{-4})}{10^{-4,8} + 8,82 \cdot 10^{-4}} = 4,91 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

Finalmente, podemos calcular el grado de disociación:

$$\alpha = \frac{[\text{BH}^+]_{\text{eq}}}{C_b} = \frac{K_b}{K_b + [\text{OH}^-]} = \frac{10^{-4,8}}{10^{-4,8} + 8,82 \cdot 10^{-4}} = 1,77 \cdot 10^{-2}; \quad \% \alpha = 1,77\%$$

Tratamiento simplificado:

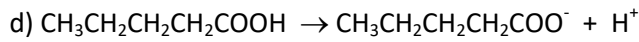
$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = 10^{-4,8} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{[\text{NH}_3]} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{[0,05]} \Rightarrow [\text{OH}^-] = 8,90 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

$$\text{pOH} = 3,05; \quad \text{pH} = 10,95$$



$$[\text{NH}_4^-] = [\text{OH}^-] = 8,90 \cdot 10^{-4} \text{ M}; \quad [\text{NH}_3] = 0,05 - 8,90 \cdot 10^{-4} = 4,99 \cdot 10^{-2} \text{ M} \cong 0,05 \text{ M}$$

$$\alpha = \frac{[\text{NH}_4^+]_{\text{eq}}}{[\text{NH}_3]_{\text{in}}} = \frac{8,90 \cdot 10^{-4}}{0,05} = 1,78 \cdot 10^{-2}; \quad \% \alpha = 1,78\%$$



Tratamiento general:

Para un ácido tan concentrado, no hay necesidad de recurrir al tratamiento sistemático (aunque siempre es correcto hacerlo así), y se puede aplicar un tratamiento aproximado para el cálculo de las concentraciones de las diferentes especies.

De todos modos, podemos calcular  $[\text{A}^-]$ ,  $[\text{HA}]$  y  $\alpha$  con esta metodología y comparar los valores obtenidos.

$$[\text{C}_4\text{H}_9\text{COO}^-] = \frac{C_a K_a}{K_a + [\text{H}^+]} = \frac{(0,1)(10^{-4,8})}{10^{-4,8} + 1,26 \cdot 10^{-3}} = 1,24 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$[\text{C}_4\text{H}_9\text{COOH}] = \frac{C_a [\text{H}^+]}{K_a + [\text{H}^+]} = \frac{(0,1)(1,26 \cdot 10^{-3})}{10^{-4,8} + 1,26 \cdot 10^{-3}} = 9,87 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

$$\alpha = \frac{[\text{A}^-]_{\text{eq}}}{C_a} = \frac{K_a}{K_a + [\text{H}^+]} = \frac{10^{-4,8}}{10^{-4,8} + 1,26 \cdot 10^{-3}} = 1,24 \cdot 10^{-2}; \quad \% \alpha = 1,24\%$$

Recurriendo al tratamiento simplificado:

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}]} = 10^{-4,8} = \frac{[\text{H}^+]^2}{[0,1]} \Rightarrow [\text{H}^+] = 1,26 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$\text{pH} = 2,90; \quad \text{pOH} = 11,10$$

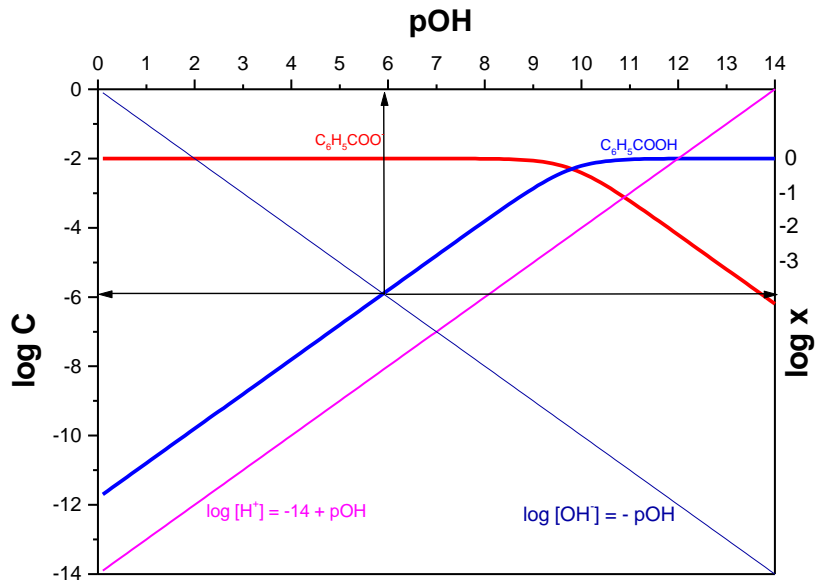
$$[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-] = [\text{H}^+] = 1,26 \cdot 10^{-3} \text{ M};$$

$$[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}] = C_a - [\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-] = 0,1 - 1,26 \cdot 10^{-3} = 9,87 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

$$\alpha = \frac{[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-]_{\text{eq}}}{[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}]_{\text{in}}} = \frac{1,26 \cdot 10^{-3}}{0,1} = 1,26 \cdot 10^{-2}; \quad \% \alpha = 1,26\%$$

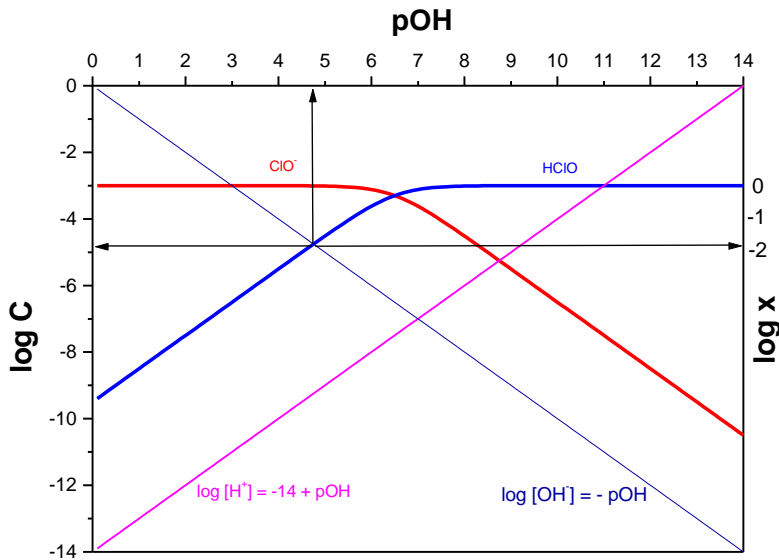
**RESOLUCIÓN GRÁFICA**

a)



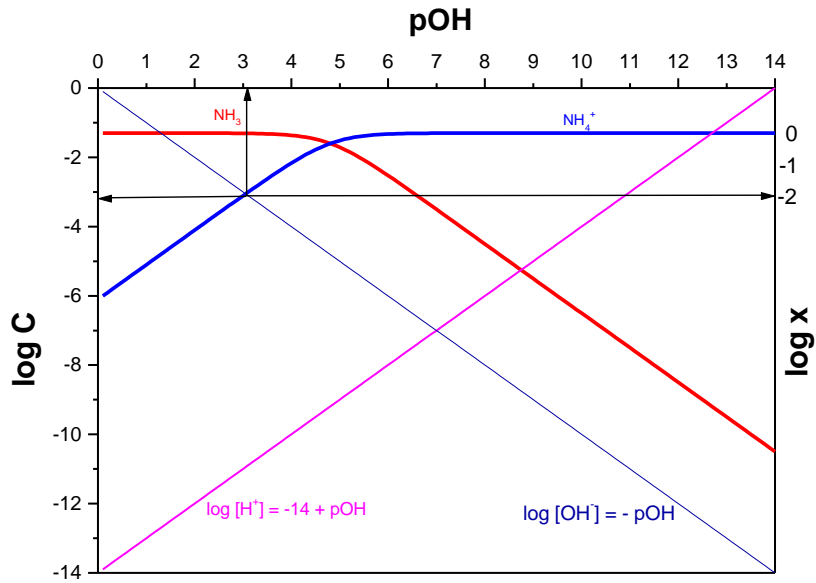
$pOH = 5,9$ ;  $pH = 8,1$ ;  $\alpha = 10^{-3,9} = 1,26 \cdot 10^{-4}$ ;  $\% \alpha = 1,26 \cdot 10^{-2}$   
 $[C_6H_5COOH] = 10^{-5,9} = 1,26 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ ;  $[C_6H_5COO^-] = 0,01 - 1,26 \cdot 10^{-6} \cong 0,01 \text{ M}$

b)



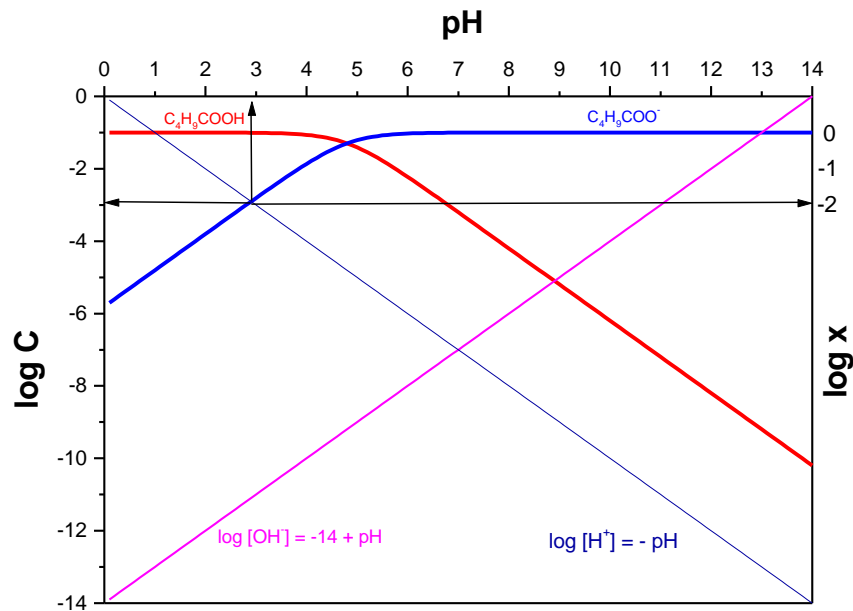
$pOH = 4,8$ ;  $pH = 9,2$ ;  $\alpha = 10^{-1,8} = 1,58 \cdot 10^{-2}$ ;  $\% \alpha = 1,58\%$ ;  
 $[HClO] = 10^{-4,8} = 1,58 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ ;  $[ClO^-] = 0,001 - 1,58 \cdot 10^{-5} = 9,84 \cdot 10^{-4} \text{ M}$

c)



pOH = 3,1; pH = 10,9;  $\alpha = 10^{-1,8} = 1,58 \cdot 10^{-2}$ ; % $\alpha = 1,58\%$   
 $[\text{NH}_4^+] = 10^{-3,1} = 7,94 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ ;  $[\text{NH}_3] = 0,05 - 7,94 \cdot 10^{-4} = 4,92 \cdot 10^{-2} \text{ M}$

d)



pH = 2,9; pOH = 11,1;  $\alpha = 10^{-1,9} = 1,26 \cdot 10^{-2}$ ; % $\alpha = 1,26\%$   
 $[\text{C}_4\text{H}_9\text{COO}^-] = 10^{-2,9} = 1,26 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ;  $[\text{C}_4\text{H}_9\text{COOH}] = 0,1 - 1,26 \cdot 10^{-3} = 9,87 \cdot 10^{-2} \text{ M}$

116. Calcular numérica y gráficamente el pH y el grado de disociación de las disoluciones de ácido ciánico, HCNO, a)  $1,0 \cdot 10^{-1}$  M; b)  $1,0 \cdot 10^{-5}$  M. DATO:  $K_a$  HCNO =  $2,13 \cdot 10^{-4}$

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

Despreciando el segundo sumando y resolviendo la ecuación cuadrática:

$$[H^+] = \frac{-2,13 \cdot 10^{-4} \pm \sqrt{(2,13 \cdot 10^{-4})^2 + 4 \cdot 2,13 \cdot 10^{-5}}}{2} = 4,51 \cdot 10^{-3} \text{ M } \text{pH} = 2,35$$

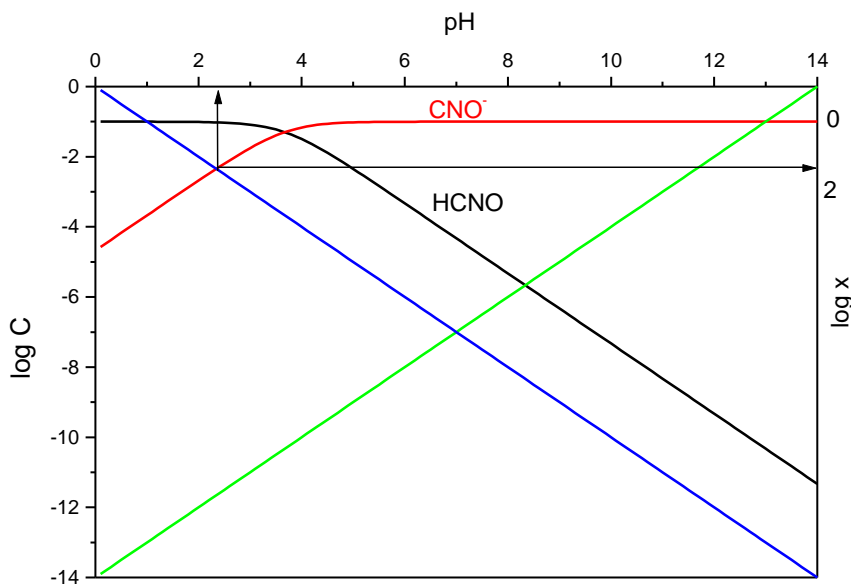
$$\alpha = \frac{[A^-]_{\text{eq}}}{[HA]_{\text{in}}} = \frac{C_a K_a}{K_a + [H^+]} = \frac{K_a}{K_a + [H^+]} = \frac{2,13 \cdot 10^{-4}}{2,13 \cdot 10^{-4} + 4,51 \cdot 10^{-3}} = 0,045 \quad \% \alpha = 4,5\%$$

b) Una concentración 4 órdenes de magnitud más pequeña supone un pH más elevado y un mayor grado de disociación.

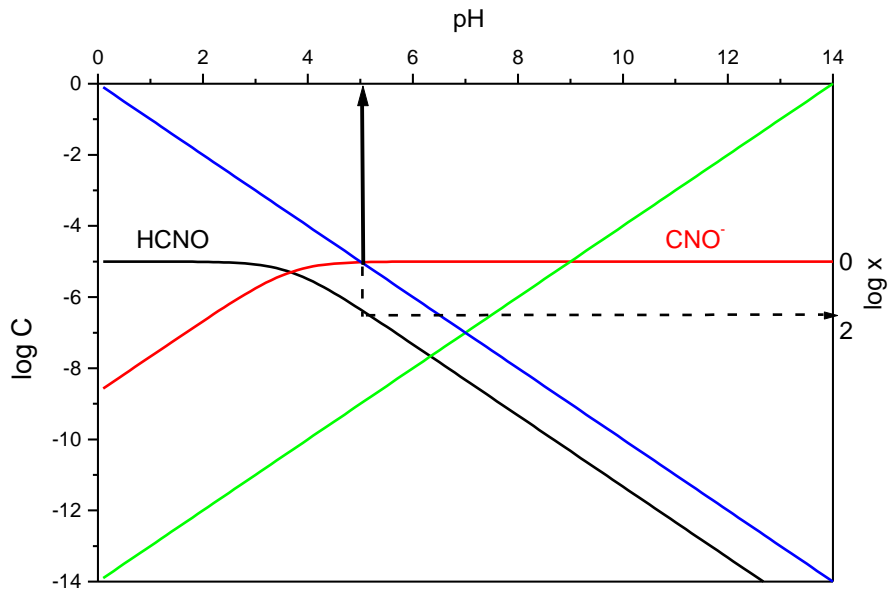
$$[H^+] = \frac{-2,13 \cdot 10^{-4} \pm \sqrt{(2,13 \cdot 10^{-4})^2 + 4 \cdot 2,13 \cdot 10^{-9}}}{2} = 9,57 \cdot 10^{-6} \text{ M } \text{pH} = 5,02$$

$$\alpha = \frac{K_a}{K_a + [H^+]} = \frac{2,13 \cdot 10^{-4}}{2,13 \cdot 10^{-4} + 9,57 \cdot 10^{-6}} = 0,957 \quad \% \alpha = 95,7\%$$

Resolución gráfica



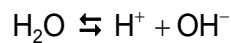
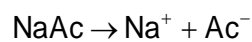
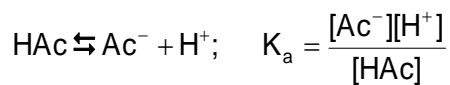
pH = 2,3; log x = -1,3;  $x = \alpha = 10^{-1,3} = 0,05$ ;  $\% \alpha = 5\%$



En este caso es preferible leer en la gráfica la fracción molar de la especie protonada y sacar la otra por diferencia.

$$\text{pH} = 5; \log x_{\text{HCNO}} = -1,45; x_{\text{HCNO}} = 0,035 \Rightarrow x_{\text{CNO}^-} = 0,965 = \alpha_{\text{HCNO}}; \% \alpha = 96,5\%$$

117. 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:  $\text{pK}_a = 4,74$



$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]}$$

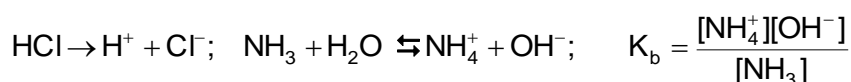
$$\frac{50 \text{ mL HAc } 3 \text{ mmol HAc}}{150 \text{ mL}} \frac{3 \text{ mmol HAc}}{\text{mL}} = 1 \text{ M} = [\text{HAc}]$$

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

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

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

- 118. ¿Qué pH tendrá una disolución de 20,00 mL de HCl a la que se añaden 60,00 mL de  $\text{NH}_3(\text{aq})$ , ambos de concentración 0,50 M? Dato:  $\text{pK}_b = 4,74$**



$$[\text{NH}_4\text{Cl}] = \frac{0,010 \text{ mol}}{80,00 \text{ mL}} \frac{10^3 \text{ mL}}{1 \text{ L}} = 0,125 \text{ M}$$

$$[\text{NH}_3] = \frac{(0,030 - 0,010) \text{ mol}}{80,00 \text{ mL}} \frac{10^3 \text{ mL}}{\text{L}} = 0,25 \text{ M}$$

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

$$60,00 \text{ mL NH}_3 \frac{0,50 \text{ mol NH}_3}{10^3 \text{ mL}} = 0,030 \text{ mol NH}_3$$

$$\text{pOH} = \text{pK}_b + \log \frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3]} \Rightarrow \text{pH} = \text{pK}_w - \text{pK}_b + \log \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]}$$

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

- 119. ¿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 :  $\text{pK}_a = 3,75$**



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

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

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

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

EL volumen es:  $V = 128,0 \text{ mL}$

120. ¿Qué tipo de disolución se obtiene al tomar 150 mL de butirato sódico 2,5 M y añadirlos sobre 60 mL de ácido butírico  $[\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_2-\text{COOH}]$  0,5 M?. Calcule el pH de la disolución resultante.

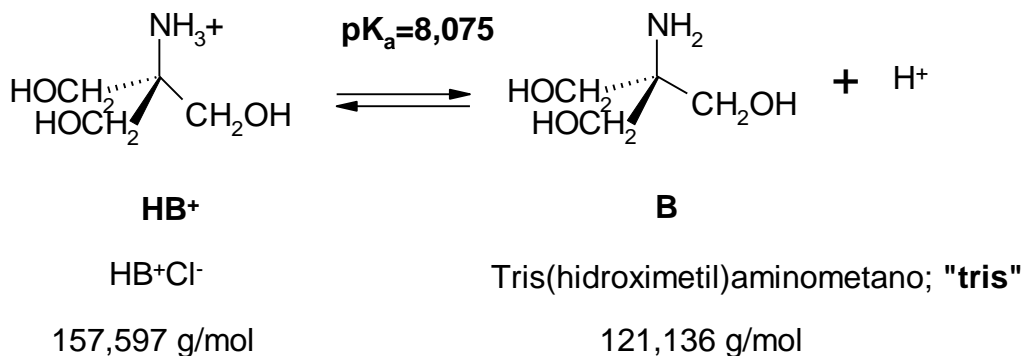
El resultado de esta mezcla es una disolución reguladora, formada por el ácido débil y su sal sódica.

Si escribimos el equilibrio de disociación ácida como:



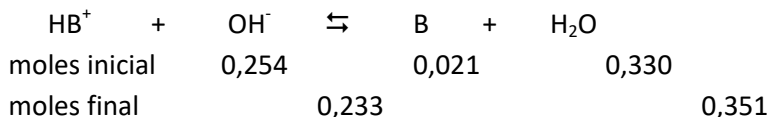
$$[\text{H}^+] = K_a \cdot \frac{[\text{HBut}]}{[\text{But}^-]} = 10^{-4,8} \cdot \frac{\frac{60 \text{ mL} \cdot 0,5 \text{ mmol}}{\text{mL}}}{\frac{150 \text{ mL} \cdot 2,5 \text{ mmol}}{\text{mL}}} = 1,27 \cdot 10^{-6} \text{ M} \Rightarrow \text{pH} \cong 5,90$$

121. Calcule a) el pH de una disolución que ha sido preparada disolviendo 10,0 g de "tris" junto con 10,0 g de hidrocloreto 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?



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

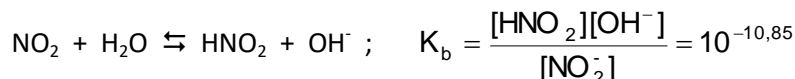
b) Al añadir NaOH, provocaremos un mayor desplazamiento del equilibrio hacia la derecha, y si despreciamos el efecto de la dilución:



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

**122. Conociendo que el  $\text{pK}_b$  del ión nitrito es 10,85, halle el valor del cociente  $[\text{HNO}_2]/[\text{NO}_2^-]$  en una disolución de nitrito sódico a pH: a) 2,0 ; b) 10,0**

Escribimos el equilibrio de disociación básica:



$$\text{pOH} = \text{pK}_b + \log \frac{[\text{HNO}_2]}{[\text{NO}_2^-]} = 10,85 + \log \frac{[\text{HNO}_2]}{[\text{NO}_2^-]}$$

a) Si  $\text{pH} = 2 \Rightarrow \text{pOH} = 12$

$$12 = 10,85 + \log \frac{[\text{HNO}_2]}{[\text{NO}_2^-]} \Rightarrow \frac{[\text{HNO}_2]}{[\text{NO}_2^-]} = 10^{(12-10,85)} = 14,13$$

b) Si  $\text{pH} = 10 \Rightarrow \text{pOH} = 4$

$$4 = 10,85 + \log \frac{[\text{HNO}_2]}{[\text{NO}_2^-]} \Rightarrow \frac{[\text{HNO}_2]}{[\text{NO}_2^-]} = 10^{(4-10,85)} = 1,41 \cdot 10^{-7}$$

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  $\text{OH}^-$ ) el equilibrio se desplaza hacia la izquierda y predomina la especie  $\text{NO}_2^-$ . Sin embargo a pH bajo predomina el  $\text{HNO}_2$ , pues los  $\text{H}^+$  neutralizan los  $\text{OH}^-$ , desplazando el equilibrio hacia la derecha.

**123. Razone cuál de las siguientes bases sería la más adecuada para preparar una disolución tampón de  $\text{pH} = 9,0$ :**

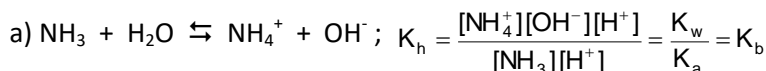
a)  $\text{NH}_3$  (amoníaco,  $K_b = 1,75 \cdot 10^{-5}$ )



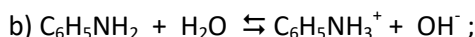
**b) C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub> (anilina, K<sub>b</sub> = 3,99·10<sup>-10</sup>)**

**c) C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N (piridina, K<sub>b</sub> = 1,69·10<sup>-9</sup>)**

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

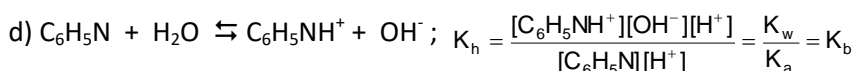


$$[\text{OH}^-] = K_b \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} \Rightarrow \text{pOH} = \text{p}K_b + \log \frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3]} = 4,76 + \log \frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3]}$$



$$c) K_h = \frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+][\text{OH}^-][\text{H}^+]}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2][\text{H}^+]} = \frac{K_w}{K_a} = K_b$$

$$\text{pOH} = \text{p}K_b + \log \frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+]}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2]} = 9,40 + \log \frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+]}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2]}$$



$$\text{pOH} = \text{p}K_b + \log \frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}^+]}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{N}]} = 8,77 + \log \frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}^+]}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{N}]}$$

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

**124. Se añaden unas gotas de verde de bromocresol (pK<sub>a</sub> = 4,66) y de azul de bromotimol (pK<sub>a</sub> = 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<sub>a</sub> más bajo es el verde de bromocresol, el pH tendrá que estar, necesariamente, por debajo de 4,6. **La solución correcta es la a)**

**125. ¿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:

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

La respuesta correcta es la b)

126. 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  $\text{pH} < 3,8$  es amarillo, a  $\text{pH} > 5,4$  es azul, y entre ambos  $\text{pH}$  es verde. Razonar cuál o cuáles de las soluciones siguientes, todas ellas de concentración 0,5 M, pueden ser la solución desconocida.

a)  $\text{HNO}_3$ ;      b)  $\text{NaClO}$ ;      c)  $\text{KOH}$ ;      d)  $\text{NH}_4\text{Cl}$

DATOS:  $K_b$  (amoníaco) =  $1,8 \cdot 10^{-5}$ ;  $K_a$  (ácido hipocloroso) =  $3,1 \cdot 10^{-8}$ .

a) No puede ser la disolución desconocida, pues una disolución de  $\text{HNO}_3$  0,5 M tiene un  $\text{pH} = 0,3$ .

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

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

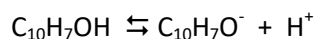
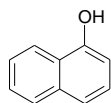
d) Esta sí puede ser. Por ser  $\text{NH}_3$  una base muy débil, el catión  $\text{NH}_4^+$  (formado en la disociación total del  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) se hidroliza:

Reacción de hidrólisis  $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+$

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

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

127. El  $\text{pK}_a$  del 1-naftol es 9,34. Calcular el valor del cociente  $[\text{C}_{10}\text{H}_7\text{OH}]/[\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}^-]$  en sendas disoluciones de naftolato sódico a  $\text{pH}$  a) 4 y b) 11.



$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}^-]}{[\text{C}_{10}\text{H}_7\text{OH}]}$$

a)  $\text{pH} = 4$

$$4 = 9,34 + \log \frac{[\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}^-]}{[\text{C}_{10}\text{H}_7\text{OH}]} \Rightarrow -\log \frac{[\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}^-]}{[\text{C}_{10}\text{H}_7\text{OH}]} = 5,34; \log \frac{[\text{C}_{10}\text{H}_7\text{OH}]}{[\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}^-]} = 5,34$$

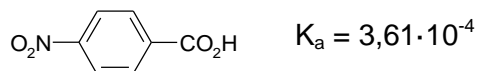
$$\frac{[\text{C}_{10}\text{H}_7\text{OH}]}{[\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}^-]} = 10^{5,34} \quad \text{La forma predominante es la protonada}$$

b) pH = 11

$$11 = 9,34 + \log \frac{[\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}^-]}{[\text{C}_{10}\text{H}_7\text{OH}]} \Rightarrow -\log \frac{[\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}^-]}{[\text{C}_{10}\text{H}_7\text{OH}]} = -1,66; \log \frac{[\text{C}_{10}\text{H}_7\text{OH}]}{[\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}^-]} = -1,66$$

$$\frac{[\text{C}_{10}\text{H}_7\text{OH}]}{[\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}^-]} = 10^{-1,66} \quad \text{La forma predominante pasa a ser la desprotonada.}$$

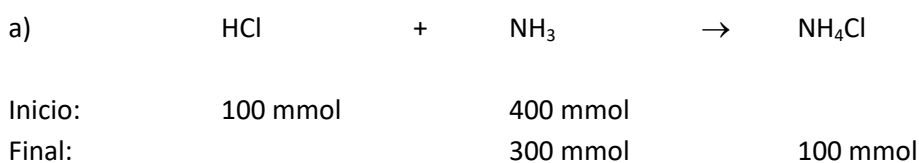
- 128.** Si se mezclan 125 mL de una disolución 1,5 M de la sal sódica del ácido 4-Nitrobenzoico con 80 mL de ácido 4-Nitrobenzoico 0,5 M, a) ¿qué tipo de disolución resulta?; b) ¿cuál será el pH de esa disolución?



- a) Se trata de una disolución reguladora formada por un ácido débil y la sal de su base conjugada.

$$b) \quad \text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = 3,44 + \frac{\left[ \frac{125 \text{ mL} \cdot 1,5 \text{ mmol}}{\text{mL}} \right]}{\left[ \frac{80 \text{ mL} \cdot 0,5 \text{ mmol}}{\text{mL}} \right]} = 3,44 + 0,67 = 4,11$$

- 129.** ¿Qué pH tiene la disolución que resulta de mezclar a) 0,100 mol de HCl con 0,400 mol de NH<sub>3</sub> y enrasar a 1,0 L? b) Qué variación de pH provocaría la adición de 20,00 mL de NaOH 0,30 M? c) ¿y si se añadiesen 10,00 mL de HCl 0,5 M? DATO: K<sub>b</sub> NH<sub>3</sub> = 1,8 · 10<sup>-5</sup>



Se tratará de una disolución tampón  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  y su pH será:

$$\text{pOH} = \text{pK}_b + \log \frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3]} = 4,74 + \log \frac{\left[ \frac{100 \text{ mmol}}{1000 \text{ mL}} \right]}{\left[ \frac{300 \text{ mmol}}{1000 \text{ mL}} \right]} = 4,26; \quad \text{pH} = 9,74$$

b) Los  $\text{OH}^-$  añadidos reaccionarán con la reserva ácida, o sea el  $\text{NH}_4^+$ , generando  $\text{NH}_3$ .

$$20 \text{ mL} \cdot (0,30 \text{ mmol/mL}) = 6 \text{ mmol } \text{OH}^- \text{ añadidos}$$

$$100 \text{ mmol} - 6 \text{ mmol} = 94 \text{ mmol } \text{NH}_4^+ \text{ finales}$$

$$300 \text{ mmol} + 6 \text{ mmol} = 306 \text{ mmol } \text{NH}_3 \text{ finales}$$

$$\text{pOH} = \text{pK}_b + \log \frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3]} = 4,74 + \log \frac{\left[ \frac{94 \text{ mmol}}{(1000 + 20) \text{ mL}} \right]}{\left[ \frac{306 \text{ mmol}}{(1000 + 20) \text{ mL}} \right]} = 4,23; \quad \text{pH} = 9,77$$

c) En este caso los  $\text{H}^+$  añadidos serían neutralizados por la reserva básica, es decir por el  $\text{NH}_3$  que generará  $\text{NH}_4^+$ .

$$10 \text{ mL} \cdot (0,5 \text{ mmol/mL}) = 5 \text{ mmol } \text{H}^+ \text{ añadidos}$$

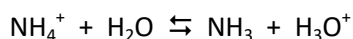
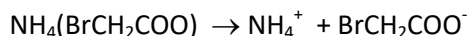
$$300 \text{ mmol} - 5 \text{ mmol} = 295 \text{ mmol } \text{NH}_3 \text{ finales}$$

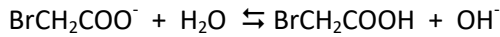
$$100 \text{ mmol} + 5 \text{ mmol} = 105 \text{ mmol } \text{NH}_4^+ \text{ finales}$$

$$\text{pOH} = \text{pK}_b + \log \frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3]} = 4,74 + \log \frac{\left[ \frac{105 \text{ mmol}}{(1000 + 10) \text{ mL}} \right]}{\left[ \frac{295 \text{ mmol}}{(1000 + 10) \text{ mL}} \right]} = 4,29; \quad \text{pH} = 9,71$$

- 130.** Se disuelven 15,5 g de bromoacetato amónico  $\text{NH}_4(\text{BrCH}_2\text{COO})$  y la disolución se enrasa en un matraz de 1,0 L. a) Describa las reacciones que se producirán y calcule el pH de la disolución resultante. b) Si se pipetea 10,00 mL de esa disolución, se transfieren a un matraz de 100,00 mL y se diluye con  $\text{H}_2\text{O}$  hasta enrasar, ¿qué pH tendrá esa nueva disolución? DATOS:  $K_a \text{ BrCH}_2\text{COOH} = 1,25 \cdot 10^{-3}$ ;  $K_a \text{ NH}_4^+ = 6,31 \cdot 10^{-10}$

Por ser una sal proveniente de un ácido y de una base débiles, ambas especies iónicas sufrirán hidrólisis.





Si calculamos la concentración de la sal:

$$\frac{15,5 \text{ gNH}_4\text{BrCH}_2\text{COO}}{\text{L H}_2\text{O}} \cdot \frac{\text{mol NH}_4\text{BrCH}_2\text{COO}}{155,90 \text{ gNH}_4\text{BrCH}_2\text{COO}} = 9,94 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

Sustituyendo los datos en la ecuación general de Noyes:

$$[\text{H}^+] = \frac{\sqrt{\left(1 + \frac{[\text{sal}]}{K_b}\right) K_w}}{\sqrt{\left(1 + \frac{[\text{sal}]}{K_a}\right)}} = \frac{\sqrt{\left(1 + \frac{9,94 \cdot 10^{-2}}{1,58 \cdot 10^{-5}}\right) 10^{-14}}}{\sqrt{\left(1 + \frac{9,94 \cdot 10^{-2}}{1,25 \cdot 10^{-3}}\right)}} = 8,84 \cdot 10^{-7} \text{ M} \Rightarrow \text{pH} = 6,05$$

**131. ¿Qué valor de pH tendrá la disolución resultante de mezclar 50,0 mL de HCl 0,1 M con 30 mL de NaCl 0,1 M?**

- a) 1,00      b) 1,20      c) 7,00      d) 13,80      e) 14,00

El NaCl es un electrolito típico totalmente dissociado en sus iones, que no sufren hidrólisis alguna. El pH es el que corresponde al ácido fuerte 0,1 M afectado, eso sí, por la dilución:

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

La respuesta correcta es la b)

**132. ¿Cuál es el pH de la disolución resultante de añadir 20,0 mL de NaOH 0,05 M sobre otra preparada con 50,0 mL de NH<sub>4</sub>Cl 0,05 M y 70,0 mL de NH<sub>3</sub> 0,05 M?**

- a) 4,27      b) 4,75      c) 7,00      d) 8,77      e) 9,68

mmol NH<sub>4</sub><sup>+</sup> iniciales = 50 mL · 0,05 mmol/mL = 2,5 mmol

mmol NH<sub>3</sub> iniciales = 70 mL · 0,05 mmol/mL = 3,5 mmol

mmol OH<sup>-</sup> añadidos = 20 mL · 0,05 mmol/mL = 1 mmol

Los OH<sup>-</sup> añadidos serán neutralizados por el NH<sub>4</sub><sup>+</sup> (B<sup>+</sup>) que actúa como reserva ácida de la reguladora NH<sub>4</sub>Cl/NH<sub>3</sub> :



Inicio:    2,5 mmol      3,5 mmol

Adición:            1 mmol

Fin:        1,5 mmol      4,5 mmol

$$\text{pOH} = \text{pK}_b + \log \frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3]} = 4,8 + \frac{1,5 \text{ mmol}}{4,5 \text{ mmol}} = 4,32 \Rightarrow \text{pH} = 9,68$$

La respuesta correcta es la e)

- 133.** Se tienen 500,0 mL de una disolución de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  0,10 M, que además contiene 2,05 g de acetato sódico; a) ¿Cuál es el pH de esta disolución? b) ¿Cuál es la concentración de cada una de las especies si se agregan 0,05 mol de NaOH? DATO:  $\text{HAc}/\text{Ac}^-$ ,  $\text{pK}_a = 4,8$

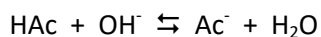
a) Se trata de una disolución reguladora  $\text{HAc}/\text{Ac}^-$ . Por tanto el pH vendrá regido por la expresión:

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]}$$

$$[\text{NaAc}] = \frac{2,05 \text{ g CH}_3\text{COONa}}{0,500 \text{ L}} \frac{\text{mol CH}_3\text{COONa}}{66 \text{ g CH}_3\text{COONa}} = 6,21 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]} = 4,8 + \log \frac{6,21 \cdot 10^{-2}}{0,1} = 4,59$$

b) Los  $\text{OH}^-$  añadidos serán neutralizados por el HAc:



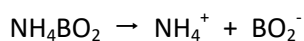
Los mol de  $\text{OH}^-$  añadidos coincide exactamente con los mmol de HAc presentes en los 500 mL de disolución (0,05) por lo que agotarán totalmente el ácido. Se formarán otros tantos mmol de  $\text{Ac}^-$  que se sumarán a los ya existentes (0,031).

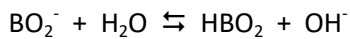
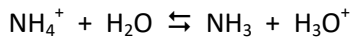
En consecuencia:

$$[\text{HAc}] = 0 \text{ M} \quad [\text{OH}^-] = 0 \text{ M} \quad [\text{Ac}^-] = 0,081 \text{ mol}/0,5 \text{ L} = 1,62 \cdot 10^{-1} \text{ M}$$

- 134.** Se disuelven 7,7 g de borato amónico en 1,0 L de  $\text{H}_2\text{O}$ . Calcular el pH de la disolución resultante y explicar las reacciones que tienen lugar. ¿Qué ocurrirá si la disolución se diluye 100 veces? DATOS:  $\text{HBO}_2/\text{BO}_2^-$ ,  $\text{pK}_a = 9,2$ ;  $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ ,  $\text{pK}_a = 9,2$ .

El borato amónico es una sal de ácido débil y de base débil, y sus iones sufrirán sendas hidrólisis de extensión proporcional a las respectivas constantes.





La concentración de la sal es:

$$\frac{7,7 \text{ gNH}_4\text{BO}_2}{\text{L de H}_2\text{O}} \frac{\text{mol NH}_4\text{BO}_2}{44,81 \text{ gNH}_4\text{BO}_2} = 1,72 \cdot 10^{-1} \text{ M}, \text{ y sustituyendo en la ecuación de}$$

Noyes:

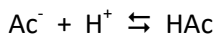
$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{\left(1 + \frac{[\text{sal}]}{K_b}\right) K_w}{\left(1 + \frac{[\text{sal}]}{K_a}\right)}} = \sqrt{\frac{\left(1 + \frac{1,72 \cdot 10^{-1}}{10^{-4,8}}\right) 10^{-14}}{\left(1 + \frac{1,72 \cdot 10^{-1}}{10^{-9,2}}\right)}} = 6,32 \cdot 10^{-10} \text{ M} \Rightarrow \text{pH} = 9,20$$

El pH permanece inalterado por la dilución, pues afecta por igual a ambas reacciones de hidrólisis.

- 135. ¿Qué pH tiene una disolución formada por 0,100 mol de CH<sub>3</sub>COOH y 0,100 mol de CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> en 100,0 mL de H<sub>2</sub>O? ¿Cuál pasa a ser el pH de esa disolución si se añaden 10,0 mL de HCl 0,500 M? DATO: HAc, K<sub>a</sub> = 1,8·10<sup>-5</sup>**

Se trata de una reguladora de HAc/Ac<sup>-</sup>. Como las concentraciones del ácido y de la sal son idénticas, el pH habrá de coincidir con el pK<sub>a</sub>, en este caso **4,74**.

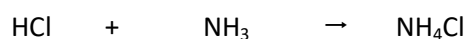
Si se añade un ácido fuerte, reaccionará con la reserva básica, es decir con el Ac<sup>-</sup>:



Inicialmente tenemos 0,100 mol de HAc y de Ac<sup>-</sup>. Al añadir 5 mmol de H<sup>+</sup> (10 mL·0,5 mmol H<sup>+</sup>/mL), se formarán 5 mmol de HAc y se perderán 5 mmol de Ac<sup>-</sup>. Esto quiere decir que aumenta la concentración del ácido y por tanto el pH ha de ser menor:

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]} = 4,74 + \log \frac{0,095}{0,105} = 4,70$$

- 136. ¿Cuál es el pH de la disolución resultante de mezclar 0,200 mol de HCl con 0,500 mol de NH<sub>3</sub> y enrasar a 500,0 mL? DATO: NH<sub>3</sub>, K<sub>b</sub> = 1,8·10<sup>-5</sup>**



Inicio: 200 mmol      500 mmol

Final:                      300 mmol      200 mmol

Tendremos una reguladora de NH<sub>4</sub>Cl/NH<sub>3</sub> de pH dado por:

$$pOH = pK_b + \log \frac{[NH_4^+]}{[NH_3]} = 4,74 + \log \frac{200}{300} = 4,56$$

137. ¿Cuántos mol de NaOH deberán añadirse a una disolución que contiene 0,440 mol de HCOOH para preparar una disolución tampón fórmico/formiato de pH 4,0? DATO: HCOOH,  $K_a = 1,7 \cdot 10^{-4}$

Podemos plantear la siguiente ecuación en donde x son los mmol de OH<sup>-</sup> necesarios, que coincidirán con la pérdida de HCOOH y con la ganancia de HCOO<sup>-</sup>:

$$pH = pK_a + \log \frac{[HCOO^-]}{[HCOOH]} = 3,77 + \log \frac{x \text{ mmol HCOO}^-}{(440 - x) \text{ mmol HCOOH}} = 4 \Rightarrow x = 277 \text{ mmol OH}^-$$

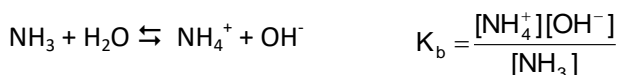
138. Calcular el pH de las disoluciones resultantes de mezclar:

- a) 100 mL de NH<sub>3</sub> 0,10 M y 5,35 g de NH<sub>4</sub>Cl
- b) 90,0 mL de NH<sub>3</sub> 0,10 M con 10,0 mL de HCl 0,10 M
- c) 55,0 mL de NH<sub>3</sub> 0,10 M con 45,0 mL de HCl 0,10 M

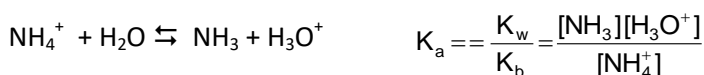
DATO:  $K_b \text{ NH}_3 = 1,8 \cdot 10^{-5}$

En todos los casos se trata de reguladoras NH<sub>3</sub>/NH<sub>4</sub>Cl

a)



También podemos escribirlo como equilibrio de disociación ácida

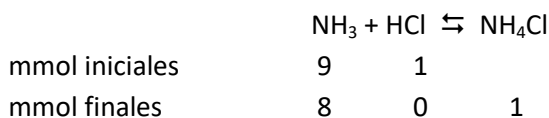


Si calculamos la molaridad de la sal, podremos sustituir en cualquiera de las 2 expresiones.

$$[NH_4Cl] = \frac{5,35 \text{ g NH}_4Cl}{0,1 \text{ L}} \cdot \frac{1 \text{ mol NH}_4Cl}{53,5 \text{ g NH}_4Cl} = 1 \text{ M}$$

$$pOH = pK_b + \log \frac{[NH_4^+]}{[NH_3]} = -\log 1,8 \cdot 10^{-5} + \log \frac{1}{0,1} = 5,74 \quad pH = 14 - 4,74 = 8,26$$

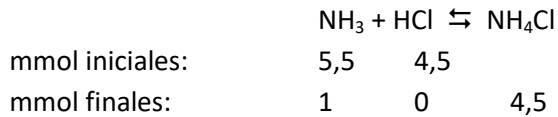
b) Al añadir HCl, todo el ácido –que está por defecto- reaccionará con el NH<sub>3</sub> generando NH<sub>4</sub>Cl.





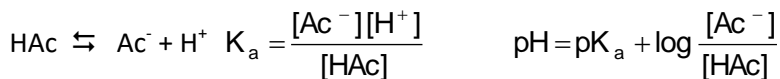
$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} = -\log \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{1,8 \cdot 10^{-5}} + \log \frac{8}{1} = 10,16$$

c)



$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} = -\log \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{1,8 \cdot 10^{-5}} + \log \frac{1}{4,5} = 8,60$$

**139. Calcular el cociente  $[\text{HAc}]/[\text{Ac}^-]$  existente en una reguladora de  $\text{pH} = 5,0$ . ¿Qué cambio de  $\text{pH}$  se producirá si a 1 L de esa disolución que es 0,10 M en HAc se añaden 50,0 mL de HCl 1,00 M? DATO:  $K_a \text{ HAc} = 1,8 \cdot 10^{-5}$**

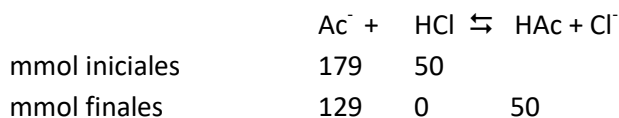


$$5,00 = 4,74 + \log \frac{[\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]} \Rightarrow \frac{[\text{HAc}]}{[\text{Ac}^-]} = 10^{-0,26} = 0,55$$

Si se añade HCl, el  $\text{Ac}^-$  -que es la reserva básica de la reguladora- reaccionará con los  $\text{H}^+$  del HCl para regenerar HAc.



Si la disolución es 0,1 M en HAc, conociendo la relación anteriormente calculada, podemos concluir que  $[\text{Ac}^-] = 0,1 / 0,56 = 1,79 \text{ M}$



Por tanto se han perdido 50 mmol de  $\text{Ac}^-$  y se han producido 50 mmol de HAc, y el  $\text{pH}$  de la nueva disolución será:

$$\text{pH} = 4,74 + \log \frac{[\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]} = 4,74 + \log \frac{129 \text{ mmol} / 1050 \text{ mL}}{150 \text{ mmol} / 1050 \text{ mL}} = 4,67$$

**140. Se prepara una disolución reguladora disolviendo en agua 2,00 mol de NaAc y 2,00 mol de HAc, aforando a 1,00 L. Calcular el  $\text{pH}$ :**

a) en la disolución resultante

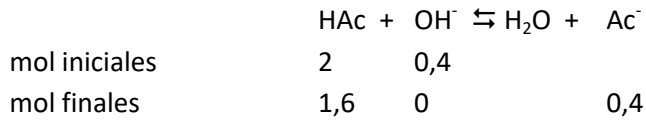
b) en la que resultaría al añadir a la anterior 0,40 mol de NaOH

c) en la que resultaría si en lugar de NaOH añadiésemos 0,60 mol de HCl

DATO:  $K_a \text{ HAc} = 1,8 \cdot 10^{-5}$

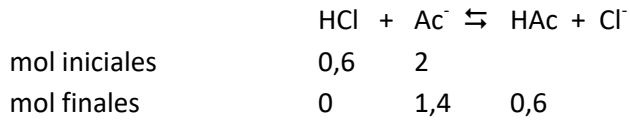
$$\text{a) } \text{pH} = 4,74 + \log \frac{[\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]} = 4,74 + \log \frac{2}{2} = 4,74$$

b) Los  $\text{OH}^-$  reaccionarán con la reserva ácida de la reguladora (HAc):



$$\text{pH} = 4,74 + \log \frac{[\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]} = 4,74 + \log \frac{2+0,4}{2-0,4} = 4,92$$

c) El HCl reaccionará con el  $\text{Ac}^-$ , disminuyendo su concentración e incrementando la de HAc, por lo que el pH se verá rebajado.



$$\text{pH} = 4,74 + \log \frac{[\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]} = 4,74 + \log \frac{2-0,6}{2+0,6} = 4,47$$

## 4.2. Curvas de valoración ácido-base

141. 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:  $K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$ .

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:

$$[H^+]^2 + K_a[H^+] - C_a K_a = 0$$

$$[H^+] = \frac{-1,8 \cdot 10^{-5} \pm \sqrt{(1,8 \cdot 10^{-5})^2 + 4 \cdot 0,05 \cdot 1,8 \cdot 10^{-5}}}{2} = \frac{-1,8 \cdot 10^{-5} \pm \sqrt{3,24 \cdot 10^{-10} + 3,6 \cdot 10^{-6}}}{2}$$

$$= \frac{-1,8 \cdot 10^{-5} \pm 1,90 \cdot 10^{-3}}{2} = 9,40 \cdot 10^{-4} M \Rightarrow \text{pH} = 3,03$$

b) Se trata de una disolución reguladora HAc/Ac<sup>-</sup>:

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.

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

$$[H^+] = 1,8 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{100 \text{ mL} \cdot \frac{0,05 \text{ mmol}}{\text{mL}} - 49,95 \text{ mL} \cdot \frac{0,10 \text{ mmol}}{\text{mL}}}{49,95 \text{ mL} \cdot \frac{0,10 \text{ mmol}}{\text{mL}}} = 1,80 \cdot 10^{-8} M \Rightarrow \text{pH} = 7,74$$

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:



Despreciando la contribución del agua:

$$K_h = K_b = \frac{K_w}{K_a} = \frac{[HAc][OH^-]}{[Ac^-]} = \frac{[OH^-]^2}{[Ac^-]} \Rightarrow [OH^-] = \sqrt{\frac{K_w \cdot [Ac^-]}{K_a}}; \text{ calculamos la } [Ac^-]:$$

$$[\text{Ac}^-] = \frac{100\text{mL} \cdot \frac{0,05 \text{ mmol}}{\text{mL}}}{150\text{mL}} = 0,033 \text{ M}, \text{ y sustituimos:}$$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{K_w \cdot [\text{Ac}^-]}{K_a}} = \sqrt{\frac{1,0 \cdot 10^{-14} \cdot (0,033)}{1,8 \cdot 10^{-5}}} = 4,30 \cdot 10^{-6} \text{ M} \Rightarrow \text{pOH} = 5,37 \Rightarrow \text{pH} = 8,63$$

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.

$$[\text{OH}^-] = \frac{0,05\text{mL} \cdot \frac{0,1\text{mmol}}{\text{mL}}}{150,05\text{mL}} = 3,33 \cdot 10^{-5} \text{ M} \Rightarrow \text{pOH} = 4,48 \Rightarrow \text{pH} = 9,52$$

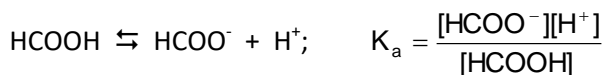
e) Hemos visto que la equivalencia teórica se alcanza a un pH = 8,63, por lo que si el indicador utilizado vira a pH = 7,0 estará indicando el punto final antes de tiempo, es decir, se cometerá un **error por defecto**. En ese momento la disolución es una reguladora y como tal hemos de tratarla.

$$[\text{H}^+] = K_a \cdot \frac{[\text{HAC}]}{[\text{Ac}^-]}; 10^{-7} = 1,8 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{100\text{mL} \cdot \frac{0,05 \text{ mmol}}{\text{mL}} - x \text{ mL} \cdot \frac{0,1 \text{ mmol}}{\text{mL}}}{(100+x) \text{ mL}} \Rightarrow x = 49,72 \text{ mL}$$

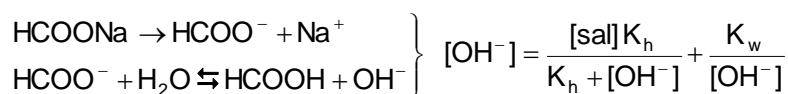
$$\frac{x \text{ mL} \cdot \frac{0,1 \text{ mmol}}{\text{mL}}}{(100+x) \text{ mL}}$$

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.

**142. 10,00 mL de una disolución de ácido fórmico se valoran con NaOH 1,0·10<sup>-3</sup> 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<sub>a</sub> = 1,58·10<sup>-4</sup>.**



En la equivalencia, se habrá formado la sal, cuya hidrólisis fijará el pH:



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.

$$10,0 \text{ mL} \cdot [\text{HCOOH}] \cong 12,50 \text{ mL} \cdot 0,001\text{M} \Rightarrow [\text{HCOOH}] \cong 1,25 \cdot 10^{-3} \text{ M.}$$

Entonces:

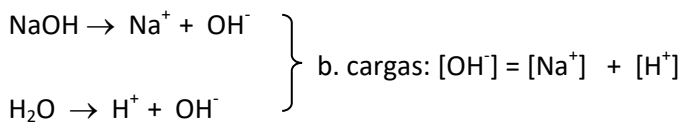
$$[\text{sal}] = \frac{10,0 \text{ mL} \cdot \frac{1,25 \cdot 10^{-3} \text{ mmol}}{\text{mL}}}{(10 + 12,5) \text{ mL}} = 5,55 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{(5,55 \cdot 10^{-4}) \cdot (6,33 \cdot 10^{-11})}{6,33 \cdot 10^{-11} + [\text{OH}^-]} + \frac{10^{-14}}{[\text{OH}^-]}$$

↳ despreciable

$$[\text{OH}^-] \cong \sqrt{3,52 \cdot 10^{-14} + 10^{-14}} = \sqrt{4,52 \cdot 10^{-14}} = 2,13 \cdot 10^{-7} \text{ M} \Rightarrow \text{pOH} = 6,67 \Rightarrow \text{pH} = 7,33 \text{ aproximado}$$

A pH=9 ( $[\text{H}^+] = 10^{-9} \text{ M}$ ,  $[\text{OH}^-] = 10^{-5} \text{ M}$ ) 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.



$$[\text{OH}^-] = 10^{-5} = \frac{x \text{ mL}_{\text{exceso}} \cdot \frac{0,001 \text{ mmol}}{\text{mL}}}{(22,5 + x) \text{ mL}} + \frac{10^{-14}}{10^{-5}} \Rightarrow x = 0,23 \text{ mL}_{\text{en exceso}}$$

↳ despreciable

El volumen teórico de valorante para alcanzar la equivalencia hubiera sido: 12,50-0,23 = 12,27 mL, y el error:  $(0,23/12,27) \cdot 100 = 1,87 \%$  por exceso.

La concentración real del ácido será:

$$10,0 \text{ mL} \cdot [\text{HCOOH}] = 12,27 \cdot 0,001 \text{ M} \Rightarrow [\text{HCOOH}] = 1,23 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

Ahora resta comprobar que la aproximación inicial era válida:

$$[\text{sal}] = \frac{10,0 \text{ mL} \cdot \frac{1,23 \cdot 10^{-3} \text{ mmol}}{\text{mL}}}{(10 + 12,27) \text{ mL}} = 5,52 \cdot 10^{-4} \text{ M};$$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{(5,52 \cdot 10^{-4} \cdot 6,33 \cdot 10^{-11}) + 10^{-14}} = 2,12 \cdot 10^{-7} \text{ M}$$

$$\text{pOH} = 6,67 \Rightarrow \text{pH} = 7,33$$

Aproximación inicial correcta.

- 143. Demuestre si en la valoración de 100 mL de una disolución  $1 \cdot 10^{-3}$  M de un ácido débil HA ( $pK_a=5$ ) con NaOH  $1 \cdot 10^{-2}$  M, se produce un incremento del pH de al menos 2 unidades en la proximidad ( $\pm 0,05$  mL) al punto equivalente.**

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

$$100 \text{ mL} \cdot 1 \cdot 10^{-3} \text{ mmol/mL} = x \text{ mL} \cdot 1 \cdot 10^{-2} \text{ mmol/mL} \quad x = 10 \text{ mL de NaOH}$$

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:

$$[\text{HA}] = \frac{100 \text{ mL} \frac{1 \cdot 10^{-3} \text{ mmol}}{\text{mL}} - 9,95 \text{ mL} \frac{1 \cdot 10^{-2} \text{ mmol}}{\text{mL}}}{(100 + 9,95) \text{ mL}} = \frac{5 \cdot 10^{-4} \text{ mmol}}{109,95 \text{ mL}}$$

$$[\text{A}^-] = \frac{9,95 \text{ mL} \frac{1 \cdot 10^{-2} \text{ mmol}}{\text{mL}}}{(100 + 9,95) \text{ mL}} = \frac{9,95 \cdot 10^{-2} \text{ mmol}}{109,95 \text{ mL}}$$

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

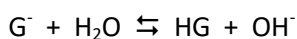
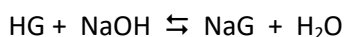
Post-equivalencia:

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

$$8,66 - 7,30 = 1,36 < 2$$

- 144. Se desea valorar una disolución de 50,0 mL de ácido glicólico 0,5 M ( $\text{HOCH}_2\text{COOH}$ ;  $K_a = 1,48 \cdot 10^{-4}$ ) 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  $\text{pH} = 10,5$ ? 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:



$$K_h = \frac{[\text{HG}][\text{OH}^-]}{[\text{G}^-]} = \frac{K_w}{K_a} = 6,76 \cdot 10^{-11}$$

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

$$K_h = \frac{[\text{OH}^-]^2}{[\text{G}^-]} \Rightarrow [\text{OH}^-] = \sqrt{6,76 \cdot 10^{-11} \cdot \frac{50 \text{ mL} \cdot 0,5 \text{ mmol}}{100 \text{ mL}}} = 4,11 \cdot 10^{-6} \text{ M}$$

$$\text{pOH} = 5,39 \Rightarrow \text{pH} = 8,61$$

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:

$$[\text{OH}^-] = \frac{50,5 \text{ mL} \cdot \frac{0,5 \text{ mmol}}{\text{mL}} - 50 \text{ mL} \cdot \frac{0,5 \text{ mmol}}{\text{mL}}}{(50 + 50,5) \text{ mL}} = 2,49 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

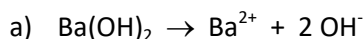
$$\text{pOH} = 2,60 \Rightarrow \text{pH} = 11,40$$

Como el indicador vira a 10,5, estará indicando el punto final dentro del margen de error consentido.

**145. 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:**

- Ba(OH)<sub>2</sub> 0,0400 M con HCl 0,100 M?**
- Ácido propanoico ( $K_a = 1,34 \cdot 10^{-5}$ ) 0,0400 M con NaOH 0,0500 M?**
- HCl  $2,00 \cdot 10^{-3}$  M con NaOH  $2,00 \cdot 10^{-3}$  M?**
- Fenolato sódico (Fenol,  $K_a = 1,0 \cdot 10^{-10}$ ) 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  $\pm 0,05$  mL con respecto al volumen equivalente.



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:

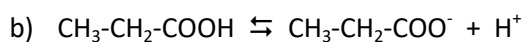
$$[\text{OH}^-] = \frac{\left( 50 \text{ mL} \cdot \frac{0,04 \text{ mmol Ba(OH)}_2}{\text{mL}} \cdot \frac{2 \text{ mmol OH}^-}{\text{mmol Ba(OH)}_2} \right) - \left( 39,95 \text{ mL} \cdot \frac{0,1 \text{ mmol}}{\text{mL}} \right)}{(50 + 39,95) \text{ mL}} = 5,56 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

$$\text{pOH} = 4,26 \Rightarrow \text{pH} = 9,74$$

a.3) En el exceso, cuando se hayan añadido 40,05 mL, el pH viene controlado por el exceso de reactivo:

$$[\text{H}^+] = \frac{0,05 \text{ mL} \cdot \frac{0,1 \text{ mmol}}{\text{mL}}}{(50 + 40,05) \text{ mL}} = 5,56 \cdot 10^{-5} \text{ M}; \quad \text{pH} = 4,26$$

Comprobamos que el intervalo de variación del pH en ese volumen es muy grande, y permite usar cualquiera de los indicadores.



$$\text{Para alcanzar la equivalencia se precisarán: } 50 \text{ mL} \cdot \frac{0,04 \text{ mmol}}{\text{mL}} \cdot \frac{1 \text{ mL NaOH}}{0,05 \text{ mmol}} = 40 \text{ mL}$$

b.1) +39,95 mL de reactivo: se trata de una disolución reguladora.

$$[\text{H}^+] = K_a \cdot \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]} = 1,34 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{\frac{50 \text{ mL} \cdot \frac{0,04 \text{ mmol}}{\text{mL}} - 39,95 \text{ mL} \cdot \frac{0,05 \text{ mmol}}{\text{mL}}}{89,95 \text{ mL}}}{\frac{39,95 \text{ mL} \cdot \frac{0,05 \text{ mmol}}{\text{mL}}}{89,95 \text{ mL}}} = 1,68 \cdot 10^{-8}; \quad \text{pH} = 7,78$$

b.2) +40,00 mL: Equivalencia: hidrólisis de la sal.

$$K_h = \frac{k_w}{k_a} = 7,46 \cdot 10^{-10} = \frac{[\text{HA}][\text{OH}^-]}{[\text{A}^-]} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{[\text{A}^-]}$$

$$[\text{A}^-] = \frac{50 \text{ mL} \cdot \frac{0,04 \text{ mmol}}{\text{mL}}}{90 \text{ mL}} = 2,22 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{(7,46 \cdot 10^{-10} \cdot 2,22 \cdot 10^{-2})} = 4,07 \cdot 10^{-6} \text{ M}$$

$$\text{pOH} = 5,39; \quad \text{pH} = 8,61$$



b.3) +40,05 mL: Exceso de base

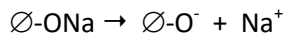
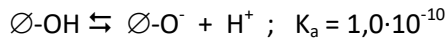
$$[\text{OH}^-] = \frac{0,05 \text{ mL} \cdot \frac{0,05 \text{ mmol}}{\text{mL}}}{90,05 \text{ mL}} = 2,78 \cdot 10^{-5} \text{ M}; \text{ pOH} = 4,56; \text{ pH} = 9,44$$

Indicador: fenolftaleína

c) idem a)

d) Volumen para alcanzar la equivalencia:

$$50 \text{ mL} \cdot \frac{0,05 \text{ mmol}}{\text{mL}} = \frac{\text{mL HCl}}{0,04 \text{ mmol H}^+} = 62,5 \text{ mL de HCl}$$



d.1) + 62,45 mL: reguladora fenolato/ fenol.

$$[\text{H}^+] = K_a \cdot \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]} = 1,0 \cdot 10^{-10} \cdot \frac{\frac{62,45 \text{ mL} \cdot \frac{0,04 \text{ mmol}}{\text{mL}}}{(50 + 62,45) \text{ mL}}}{\frac{50 \text{ mL} \cdot \frac{0,05 \text{ mmol}}{\text{mL}} - 62,45 \text{ mL} \cdot \frac{0,04 \text{ mmol}}{\text{mL}}}{(50 + 62,45) \text{ mL}}} = 1,25 \cdot 10^{-7} \text{ M}; \text{ pH} = 6,90$$

d.2) Equivalencia: ácido débil

$$[\text{H}^+] = \frac{C_a K_a}{K_a + [\text{H}^+]}; K_a \text{ puede despreciarse frente a } [\text{H}^+] \Rightarrow$$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{C_a \cdot K_a} = \sqrt{\left( \frac{50 \text{ mL} \cdot \frac{0,05 \text{ mmol}}{\text{mL}}}{112,5 \text{ mL}} \right) \cdot 1,0 \cdot 10^{-10}} = 1,49 \cdot 10^{-6} \text{ M}; \text{ pH} = 6,90$$

d.3) +62,55 mL: exceso de ácido

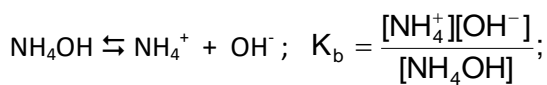
$$[\text{H}^+] = \frac{0,05 \text{ mL} \cdot \frac{0,04 \text{ mmol}}{\text{mL}}}{(50 + 62,55) \text{ mL}} = 1,78 \cdot 10^{-5} \text{ M}; \text{ pH} = 4,75$$

Indicador: verde de bromocresol

146. Si al valorar 400 mL de una disolución que contiene  $\text{NH}_4\text{OH}$  ( $\text{NH}_3$  en disolución acuosa) con  $\text{HCl}$  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:  $\text{pK}_b \text{NH}_4\text{OH} = 4,8$

A partir de los datos volumétricos podemos calcular de modo inmediato la concentración de la disolución problema:

$$400 \text{ mL} \cdot x \text{ mmol/mL} = 40 \text{ mL} \cdot 0,25 \text{ mmol/mL} \Rightarrow x = 0,025 \text{ M}$$



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  $[\text{OH}^-]$ :

$$[\text{OH}^-] = \frac{C_b K_b}{K_b + [\text{OH}^-]}$$

Teniendo en cuenta la concentración de la base, cabe despreciar  $K_b$  frente a  $[\text{OH}^-]$ :

$$[\text{OH}^-]^2 = C_b K_b \Rightarrow [\text{OH}^-] = 1,58 \cdot 10^{-1} \text{ M}; \quad \text{pOH} = 1,44 \Rightarrow \text{pH} = 12,56$$

b) Tendremos una reguladora  $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{NH}_4\text{OH}$

$$[\text{OH}^-] = K_b \frac{[\text{NH}_4\text{OH}]}{[\text{NH}_4^+]} = 10^{-4,8} \frac{400 \text{ mL} \frac{0,025 \text{ mmol}}{\text{mL}} - 10 \text{ mL} \frac{0,25 \text{ mmol}}{\text{mL}}}{(400 + 10) \text{ mL}} \frac{10 \text{ mL} \frac{0,25 \text{ mmol}}{\text{mL}}}{(400 + 10) \text{ mL}} = 4,75 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

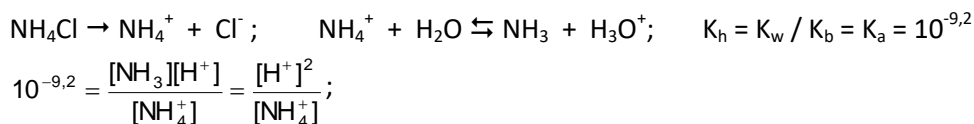
Es obvio que el segundo factor (el cociente) tiene que tomar un valor de 3, ya que quedará un 75% de la base sin valorar y se habrá formado un 25% de la sal.

$$\text{pOH} = 4,32 \Rightarrow \text{pH} = 9,68$$

c) A mitad de la equivalencia las concentraciones de base y de sal serán idénticas, por lo que el pOH coincidirá con el  $\text{pK}_b$ :

$$\text{pOH} = \text{pK}_b = 4,8 \Rightarrow \text{pH} = 9,2$$

d) En la equivalencia tendrá lugar la hidrólisis de la sal:



$$[\text{H}^+]^2 = 10^{-9,2} \frac{400\text{mL} \frac{0,025\text{mmol}}{\text{mL}}}{(400 + 40)\text{mL}} = 1,43 \cdot 10^{-11}$$

$$[\text{H}^+] = 3,79 \cdot 10^{-6} \text{ M} \Rightarrow \text{pH} = 5,42$$

147. 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  $\text{p}K_{a1} = 1,9$ ;  $\text{p}K_{a2} = 7,2$

<u>indicador</u>	<u>ácido</u>	<u>básico</u>	<u>pH viraje</u>
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  $\text{p}K_a$  suficientemente dispares, podemos tratar los dos equilibrios de disociación del  $\text{H}_2\text{SO}_3$  de modo independiente.



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:  $V_{\text{NaOH}} = 0 \text{ mL}$**

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

Dada la elevada  $K_{a1}$ , no vamos a despreciar su contribución frente a  $\text{H}^+$  y resolvemos la ecuación de segundo grado:

$$[\text{H}^+]^2 + K_a [\text{H}^+] - C_a K_a = 0 \rightarrow [\text{H}^+] = 2,98 \cdot 10^{-2} \text{ M} \rightarrow \text{pH} = 1,53$$

**1ª pre-equivalencia:  $V_{\text{NaOH}} = 10 \text{ mL}$**

Reguladora  $\text{H}_2\text{SO}_3 / \text{HSO}_3^-$

$$[H^+] = K_{a1} \frac{[H_2SO_3]}{[HSO_3^-]} = 1,26 \cdot 10^{-2} \frac{\frac{25 \text{ mL } 0,1 \text{ mmol}}{\text{mL}} - 10 \text{ mL } \frac{0,1 \text{ mmol}}{\text{mL}}}{\frac{10 \text{ mL } 0,1 \text{ mmol}}{\text{mL}}} = 1,89 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

**pH = 1,72**

**1ª equivalencia:  $V_{NaOH} = 25 \text{ mL}$        $pH = (pK_{a1} + pK_{a2}) / 2 = 4,55$**

**2ª pre-equivalencia:  $V_{NaOH} = 35 \text{ mL}$**

$$[H^+] = K_{a2} \frac{[HSO_3^-]}{[SO_3^{2-}]} = 6,31 \cdot 10^{-8} \frac{\frac{25 \text{ mL } 0,1 \text{ mmol}}{\text{mL}} - 10 \text{ mL } \frac{0,1 \text{ mmol}}{\text{mL}}}{\frac{10 \text{ mL } 0,1 \text{ mmol}}{\text{mL}}} = 9,47 \cdot 10^{-8} \text{ M}$$

**pH = 7,02**

**2ª equivalencia:  $V_{NaOH} = 50 \text{ mL}$**

Hidrólisis del sulfito sódico:



$$1,58 \cdot 10^{-7} = \frac{[HSO_3^-][OH^-]}{[SO_3^{2-}]} = \frac{[OH^-]^2}{[SO_3^{2-}]} \quad [SO_3^{2-}] = \frac{25 \text{ mL } 0,1 \text{ mmol}}{(25 + 50) \text{ mL}} = 3,33 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

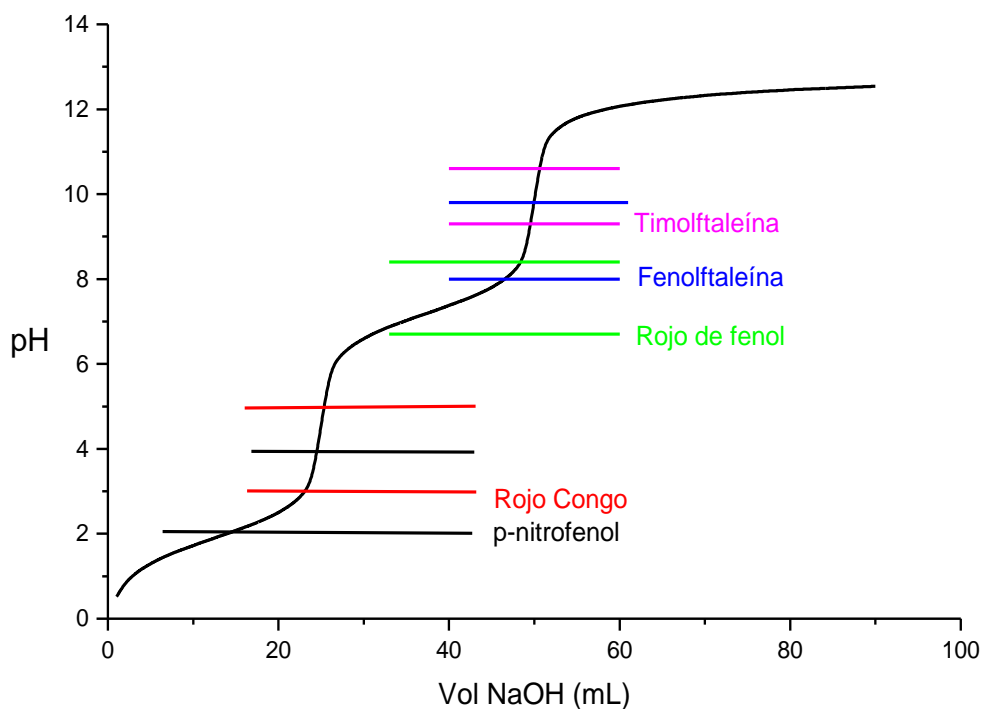
$$[OH^-] = \sqrt{(1,58 \cdot 10^{-7})(3,33 \cdot 10^{-2})} = 7,25 \cdot 10^{-5} \text{ M} \quad \rightarrow \text{pOH} = 4,14 \quad \rightarrow \text{pH} = 9,86$$

**Post 2ª equivalencia:  $V_{NaOH} = 60 \text{ mL}$**

El exceso de NaOH es el que fija el pH:

$$[OH^-] = \frac{10 \text{ mL } 0,1 \text{ mmol}}{(25 + 60) \text{ mL}} = 1,18 \cdot 10^{-2} \text{ M} \quad \rightarrow \text{pOH} = 1,93 \quad \rightarrow \text{pH} = 12,07$$

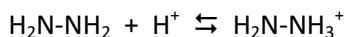
De los cálculos y de la representación gráfica se deduce que los indicadores más adecuados son el Rojo Congo para el primer punto final, y la Timolftaleína para el segundo.



148. Se valoran 14,30 mL de hidrazina ( $\text{H}_2\text{N-NH}_2$ ; en su forma ácida:  $\text{H}_2\text{N-NH}_3^+$ ;  $K_b = 9,8 \cdot 10^{-7}$ ) 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.

- naranja de metilo, pKa 3,5
- verde de bromocresol, pKa 4,7
- rojo de metilo, pKa 5,2
- azul de bromotimol, pKa 7,1
- fenolftaleína, pKa 9,3

La reacción base de la determinación cuantitativa es:



El volumen de valorante preciso para alcanzar la equivalencia es:

$$14,30 \text{ mL} \cdot 0,1 \text{ M} = x \text{ mL} \cdot 0,2 \text{ M} \Rightarrow x = 7,15 \text{ mL de HCl}$$

El pH inicial vendrá dado por la disociación de la base débil:

$$[\text{OH}^-] = \frac{C_b \cdot K_b}{K_b + [\text{OH}^-]} \text{ Despreciando } K_b \text{ frente a } [\text{OH}^-]:$$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{C_b \cdot K_b} = \sqrt{0,1 \cdot 9,8 \cdot 10^{-7}} = 3,13 \cdot 10^{-4} \text{ M} \rightarrow \text{pOH} = 3,50 \rightarrow \text{pH} = 10,5$$

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:



$$[\text{H}^+] = K_a \frac{[\text{H}_2\text{N-NH}_3^+]}{[\text{H}_2\text{N-NH}_2]}$$

$V_{\text{HCl}} = 3 \text{ mL}$

$$[\text{H}^+] = K_a \frac{[\text{H}_2\text{N-NH}_3^+]}{[\text{H}_2\text{N-NH}_2]} = 1,02 \cdot 10^{-8} \frac{\frac{3 \text{ mL } 0,2 \text{ mmol}}{\text{mL}}}{\frac{14,3 \text{ mL } 0,1 \text{ mmol}}{\text{mL}} - \frac{3 \text{ mL } 0,2 \text{ mmol}}{\text{mL}}} = 7,37 \cdot 10^{-9} \text{ M}$$

**pH = 8,13**

$V_{\text{HCl}} = 5 \text{ mL}$

$$[\text{H}^+] = 1,02 \cdot 10^{-8} \frac{\frac{5 \text{ mL } 0,2 \text{ mmol}}{\text{mL}}}{\frac{14,3 \text{ mL } 0,1 \text{ mmol}}{\text{mL}} - \frac{5 \text{ mL } 0,2 \text{ mmol}}{\text{mL}}} = 2,37 \cdot 10^{-8} \text{ M}; \quad \text{pH} = 7,63$$

$V_{\text{HCl}} = 7 \text{ mL}$

$$[\text{H}^+] = 1,02 \cdot 10^{-8} \frac{\frac{7 \text{ mL } 0,2 \text{ mmol}}{\text{mL}}}{\frac{14,3 \text{ mL } 0,1 \text{ mmol}}{\text{mL}} - \frac{7 \text{ mL } 0,2 \text{ mmol}}{\text{mL}}} = 4,76 \cdot 10^{-7} \text{ M}; \quad \text{pH} = 6,32$$

Equivalencia:  $V_{\text{HCl}} = 7,15 \text{ mL}$

El pH viene dado por la hidrólisis de la sal:

$$[\text{H}^+] = \frac{[\text{sal}] K_h}{K_h + [\text{H}^+]} + \frac{K_w}{[\text{H}^+]}$$

Despreciando el segundo sumando debido a la contribución del agua, y asumiendo que  $K_h \ll [\text{H}^+]$ :

$$[\text{sal}] = [\text{H}_2\text{N-NH}_3^+] = \frac{14,3 \text{ mL } 0,1 \text{ mmol}}{(14,3 + 7,15) \text{ mL}} = 0,066 \text{ M}$$

$$[H^+] = \sqrt{[sal] \cdot 1,02 \cdot 10^{-8}} = \sqrt{(0,066) 1,02 \cdot 10^{-8}} = 2,59 \cdot 10^{-5} \text{ M} \quad \text{pH} = 4,58$$

En la **post-equivalencia** el pH viene regido por el exceso de ácido añadido:

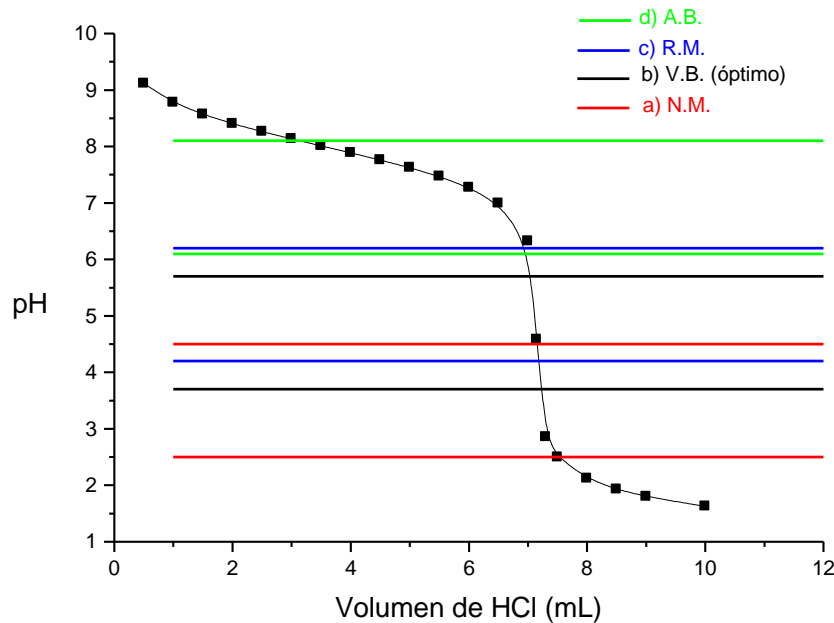
$$V_{\text{HCl}} = 7,30 \text{ mL}$$

$$[H^+] = \frac{0,15 \text{ mL} \frac{0,2 \text{ mmol}}{\text{mL}}}{(14,30 + 7,30) \text{ mL}} = 1,39 \cdot 10^{-3} \text{ M} \quad \text{pH} = 2,86$$

$$V_{\text{HCl}} = 9,00 \text{ mL}$$

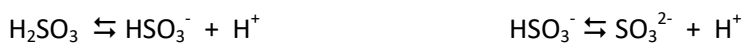
$$[H^+] = \frac{1,85 \text{ mL} \frac{0,2 \text{ mmol}}{\text{mL}}}{(14,30 + 9,00) \text{ mL}} = 1,59 \cdot 10^{-2} \text{ M} \quad \text{pH} = 1,80$$

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  $\text{pK}_a \pm 1$  justo en torno a la equivalencia teórica. También sería adecuado el rojo de metilo (c).



149. Construir la curva de valoración de 50,00 mL de ácido sulfuroso 0,1 M con NaOH 0,2 M. Escoja el indicador que proporcione el mínimo error a la hora de cuantificar la concentración de este ácido: a) viraje a pH 5,00; b) viraje a pH 10,6. DATOS:  $K_{a1} = 1,4 \cdot 10^{-2}$  ;  $K_{a2} = 6,5 \cdot 10^{-8}$

Al diferenciarse entre sí las dos constantes de disociación más de 4 órdenes de magnitud, los dos equilibrios pueden tratarse de forma independiente, de modo que el agente valorante neutraliza secuencialmente los 2 H<sup>+</sup> del ácido.



De las concentraciones del analito y del reactivo, se deduce que la primera equivalencia se alcanzará cuando se lleven añadidos 25,00 mL de NaOH y la segunda necesitará 50,00 mL de NaOH.

### Pre-equivalencia: Reguladora H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> / HSO<sub>3</sub><sup>-</sup>

+ 5,00 mL de NaOH

$$\begin{aligned} \text{pH} &= \text{pK}_a + \log \frac{[\text{HSO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{SO}_3]} = 1,85 + \log \frac{\frac{5 \text{ mL} \cdot 0,2 \frac{\text{mmol}}{\text{mL}}}{(50 + 5) \text{ mL}}}{\frac{\left(50 \text{ mL} \cdot 0,1 \frac{\text{mmol}}{\text{mL}}\right) - \left(5 \text{ mL} \cdot 0,2 \frac{\text{mmol}}{\text{mL}}\right)}{(50 + 5) \text{ mL}}} = \\ &= 1,85 + \log \frac{1}{4} = 1,25 \end{aligned}$$

+ 10,00 mL de NaOH

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{HSO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{SO}_3]} = 1,85 + \log \frac{2}{3} = 1,67$$

+ 15,00 mL de NaOH

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{HSO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{SO}_3]} = 1,85 + \log \frac{3}{2} = 2,03$$

+ 20,00 mL de NaOH

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{HSO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{SO}_3]} = 1,85 + \log \frac{4}{1} = 2,45$$

### 1ª Equivalencia: semisuma de los pKa

+ 25,00 mL de NaOH

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (1,85 + 7,19) = 4,52$$

### Entre las dos equivalencias: reguladora HSO<sub>3</sub><sup>-</sup> / SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>



Ahora el equilibrio involucrado es el de la segunda disociación del ácido.



+ 30,00 mL de NaOH

$$\begin{aligned} \text{pH} &= \text{pK}_{a2} + \log \frac{[\text{SO}_3^{2-}]}{[\text{HSO}_3^-]} = 7,19 + \log \frac{\frac{5 \text{ mL} \cdot 0,2 \frac{\text{mmol}}{\text{mL}}}{(50 + 30) \text{ mL}}{\left( \frac{50 \text{ mL} \cdot 0,1 \frac{\text{mmol}}{\text{mL}} \right) - \left( \frac{5 \text{ mL} \cdot 0,2 \frac{\text{mmol}}{\text{mL}} \right)}}{(50 + 30) \text{ mL}}} = \\ &= 7,19 + \log \frac{1}{4} = 6,59 \end{aligned}$$

+ 35,00 mL de NaOH

$$\text{pH} = \text{pK}_{a2} + \log \frac{[\text{SO}_3^{2-}]}{[\text{HSO}_3^-]} = 7,19 + \log \frac{2}{3} = 7,01$$

+ 40,00 mL de NaOH

$$\text{pH} = \text{pK}_{a2} + \log \frac{[\text{SO}_3^{2-}]}{[\text{HSO}_3^-]} = 7,19 + \log \frac{3}{2} = 7,37$$

+ 45,00 mL de NaOH

$$\text{pH} = \text{pK}_{a2} + \log \frac{[\text{SO}_3^{2-}]}{[\text{HSO}_3^-]} = 7,19 + \log \frac{4}{1} = 7,79$$

**2ª Equivalencia: hidrólisis de la sal (sulfito sódico)**



$$K_{b1} = \frac{K_w}{K_{a2}} = \frac{10^{-14}}{6,5 \cdot 10^{-8}} = 1,54 \cdot 10^{-7} = \frac{[\text{HSO}_3^-][\text{OH}^-]}{[\text{SO}_3^{2-}]} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{\frac{50 \text{ mL} \cdot 0,1 \frac{\text{mmol}}{\text{mL}}}{(50 + 50) \text{ mL}}}$$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{10 \cdot 1,54 \cdot 10^{-7}} = 1,24 \cdot 10^{-3} \text{ M} \Rightarrow \text{pOH} = 2,91; \text{pH} = 11,09$$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{(0,05) (1,54 \cdot 10^{-7})} = 8,77 \cdot 10^{-5} \text{ M}; \text{pOH} = 4,06; \text{pH} = 9,94$$

**Post-2ª Equivalencia: exceso de base**+ 60,00 mL de NaOH

$$[\text{OH}^-] = \frac{\left(60 \text{ mL} \cdot \frac{0,2 \text{ mmol OH}^-}{\text{mL}}\right) - \left(50 \text{ mL} \cdot \frac{0,1 \text{ mmol H}_2\text{SO}_3}{\text{mL}} \cdot \frac{2 \text{ mmol H}^+}{\text{mmol H}_2\text{SO}_3}\right)}{(60 + 50) \text{ mL}} = 1,82 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

pOH = 1,74; pH = 12,26

+ 70,00 mL de NaOH

$$[\text{OH}^-] = \frac{\left(70 \text{ mL} \cdot \frac{0,2 \text{ mmol OH}^-}{\text{mL}}\right) - \left(50 \text{ mL} \cdot \frac{0,1 \text{ mmol H}_2\text{SO}_3}{\text{mL}} \cdot \frac{2 \text{ mmol H}^+}{\text{mmol H}_2\text{SO}_3}\right)}{(70 + 50) \text{ mL}} = 3,33 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

pOH = 1,48; pH = 12,52

**Idoneidad del indicador**

a) Si el indicador vira a pH 5,00 estaremos en la post-1ª equivalencia, es decir, en la reguladora  $\text{HSO}_3^- / \text{SO}_3^{2-}$ :

$$\text{pH} = \text{pK}_{a2} + \log \frac{[\text{SO}_3^{2-}]}{[\text{HSO}_3^-]} = 7,19 + \log \frac{x \text{ mL} \cdot \frac{0,2 \text{ mmol}}{\text{mL}}}{\left(50 \text{ mL} \cdot \frac{0,1 \text{ mmol}}{\text{mL}}\right) - \left(x \text{ mL} \cdot \frac{0,2 \text{ mmol}}{\text{mL}}\right)} = 5,00$$

**x = 0,16 mL**

b) Si el indicador vira a pH = 10,6, estaremos en la post-2ª equivalencia, donde el pH viene controlado por el exceso de base:

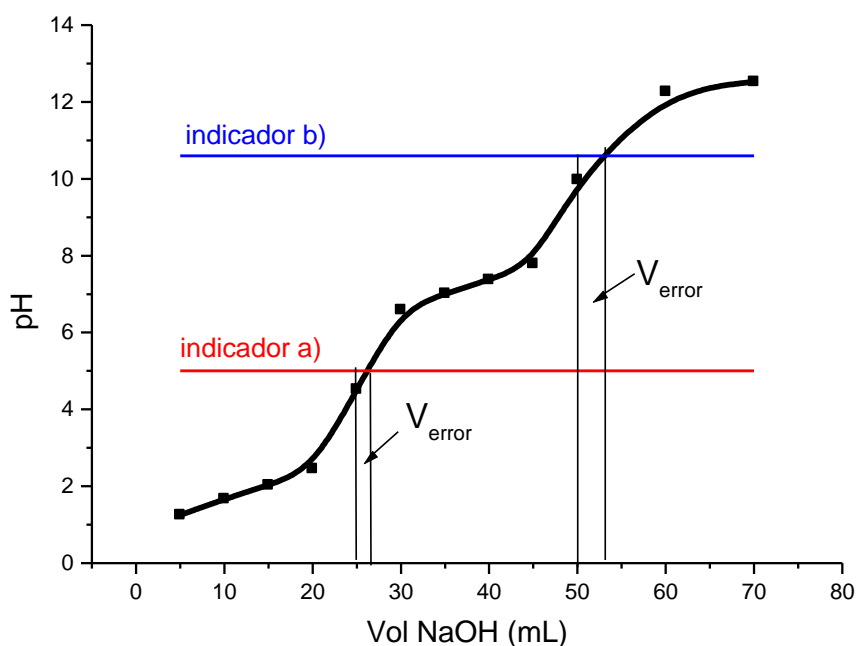
pH = 10,6  $\Rightarrow$  pOH = 3,4

$$[\text{OH}^-] = 10^{-3,4} \text{ M} = \frac{x \text{ mL} \cdot \frac{0,2 \text{ mmol}}{\text{mL}}}{(100 + x) \text{ mL}}$$

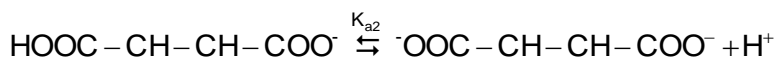
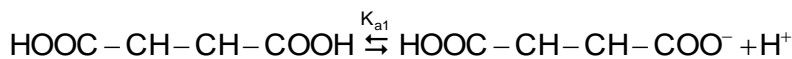
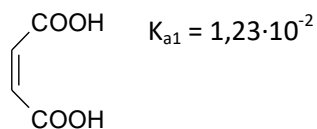
**x = 0,20 mL**

Si se utiliza el indicador que vira a pH 5, estaremos controlando el primer punto equivalente, correspondiente a la neutralización del primer protón, por lo que a la hora de cuantificar el ácido multiplicaríamos ese volumen por 2, para saber el volumen total que consumiríamos para llegar al punto final con los 2 protones neutralizados. Por tanto, cometeríamos un error de  $2 \cdot 0,16 \text{ mL} = \mathbf{0,32 \text{ mL por exceso}}$ .

Si utilizamos el segundo indicador, el error cometido sería de **0,20 mL por exceso**, por lo que sería la **elección más juiciosa**.



150. Construya la curva de valoración de 100,00 mL del ácido *cis*-butenedioico (ácido maleico) 0,05 M con NaOH 0,1 M. Si se dispone de dos indicadores, uno que vira a pH 3,8 y otro que vira a pH 10,5 ¿Cuál de los indicadores conviene escoger?



Dado que las constantes de disociación ácida se diferencian en más de 4 órdenes de magnitud, se puede hacer un tratamiento secuencial de la disociación como si fuesen dos equilibrios independientes y sucesivos.

Inicio

El pH viene fijado por el primer equilibrio de disociación del ácido débil.

$$[\text{H}^+] = \frac{C_a K_{a1}}{K_{a1} + [\text{H}^+]} + \frac{K_w}{[\text{H}^+]} \approx \frac{C_a K_{a1}}{K_{a1} + [\text{H}^+]}$$

Como la  $K_{a1}$  es relativamente elevada y la concentración del ácido es del mismo orden, no despreciaremos ninguno de los sumandos del denominador y resolveremos la ecuación de segundo grado:

$$[H^+]^2 + K_{a1} [H^+] - C_a K_{a1} = 0$$

$$[H^+] = \frac{-1,23 \cdot 10^{-2} \pm \sqrt{(1,23 \cdot 10^{-2})^2 + 4(0,05)(1,23 \cdot 10^{-2})}}{2} = 0,020M \Rightarrow pH=1,70$$

Si hubiésemos despreciado la  $K_{a1}$  en el denominador, obtendríamos:

$$[H^+] = \sqrt{C_a K_{a1}} \Rightarrow pH=1,61 \text{ que es un valor erróneo.}$$

En cualquier caso este punto inicial es irrelevante a la hora de seguir el transcurso de la valoración, aunque es habitual calcularlo aunque sólo sea por mor de la práctica.

### Pre-equivalencia

En cuanto se comience a añadir base a la disolución ácida, se formarán disoluciones tampón, que fijarán el pH hasta la 1ª equivalencia.

$$pH = pK_{a1} + \log \frac{[HOOC - CH - CH - COO^-]}{[HOOC - CH - CH - COOH]}$$

$$V_{NaOH} = 10 \text{ mL}$$

$$pH = 1,91 + \log \frac{\left[ \frac{10 \text{ mL } 0,1 \text{ mmol}}{\text{mL}} \right]}{\left[ \frac{(100 \text{ mL } 0,05 \text{ mmol}) - \left( \frac{10 \text{ mL } 0,1 \text{ mmol}}{\text{mL}} \right)}{(100 + 10) \text{ mL}} \right]} = 1,31$$

De este modo, se pueden obtener todos los puntos experimentales hasta alcanzar la 1ª equivalencia, para la que se necesitarán 50 mL de NaOH, puesto que es el doble de concentrada.

### Primera equivalencia

$$pH = \frac{(pK_{a1} + pK_{a2})}{2} = \frac{(1,91 + 6,33)}{2} = 4,12$$

### Post-1ª equivalencia

Una vez que el primer protón ha sido completamente dissociado, la adición de más NaOH forzará la disociación del segundo protón. Esto quiere decir que el equilibrio principal pasa a ser el segundo y que se formarán reguladoras con pH dependiente de la expresión:

$$\text{pH} = \text{pK}_{a2} + \log \frac{[\text{OOC} - \text{CH} - \text{CH} - \text{COO}^-]}{[\text{HOOC} - \text{CH} - \text{CH} - \text{COO}^-]}$$

$$V_{\text{NaOH}} = 60 \text{ mL}$$

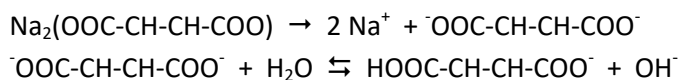
$$\text{pH} = 6,33 + \log \frac{\left[ \frac{10 \text{ mL} \cdot \frac{0,1 \text{ mmol}}{\text{mL}}}{(100 + 60) \text{ mL}} \right]}{\left[ \frac{\left( \frac{100 \text{ mL} \cdot \frac{0,05 \text{ mmol}}{\text{mL}} \right) - \left( \frac{10 \text{ mL} \cdot \frac{0,1 \text{ mmol}}{\text{mL}} \right)}{(100 + 60) \text{ mL}} \right]} = 5,73$$

De igual modo obtendríamos los pH hasta alcanzar la segunda equivalencia.

### Segunda equivalencia

$$V_{\text{NaOH}} = 100 \text{ mL}$$

Todo el ácido ha sido transformado en la sal disódica. La hidrólisis de la sal  $A^{2-}$  fijará el pH de la disolución.



$$K_h = K_{b1} = \frac{K_w}{K_{a2}} = \frac{1,00 \cdot 10^{-14}}{4,66 \cdot 10^{-7}} = 2,15 \cdot 10^{-8} = \frac{[\text{HOOC} - \text{CH} - \text{CH} - \text{COO}^-][\text{OH}^-]}{[\text{OOC} - \text{CH} - \text{CH} - \text{COO}^-]}$$

$$2,15 \cdot 10^{-8} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{\left[ \frac{100 \text{ mL} \cdot \frac{0,05 \text{ mmol}}{\text{mL}}}{(100 + 100) \text{ mL}} \right]} \Rightarrow [\text{OH}^-] = 2,32 \cdot 10^{-5} \text{ M} \Rightarrow \text{pH} = 9,37$$

### Post-2ª equivalencia

El exceso de base proporcionará la mayor parte de la basicidad a la disolución frente al aporte proveniente de la hidrólisis de la sal y del propio disolvente acuoso.

$$V_{\text{NaOH}} = 110 \text{ mL}$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{10 \text{ mL} \cdot \frac{0,1 \text{ mmol}}{\text{mL}}}{(100 + 110) \text{ mL}} = 4,76 \cdot 10^{-3} \text{ M}, \text{ o lo que sería lo mismo:}$$

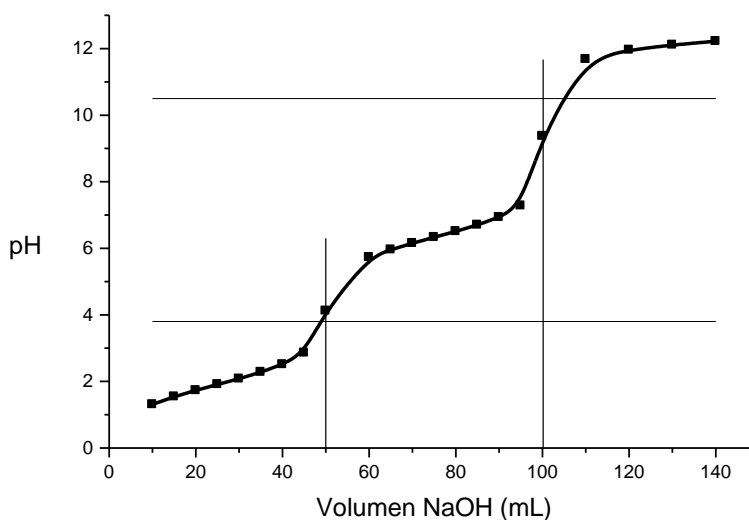
$$[\text{OH}^-] = \frac{\left( \frac{110 \text{ mL} \cdot \frac{0,1 \text{ mmol OH}^-}{\text{mL}} \right) - \left( \frac{100 \text{ mL} \cdot \frac{0,05 \text{ mmol H}_2\text{A}}{\text{mL}} \cdot \frac{2 \text{ mmol OH}^-}{\text{mmol H}_2\text{A}} \right)}{(100 + 110) \text{ mL}} = 4,76 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$\text{pOH} = 2,32 \Rightarrow \text{pH} = 11,68$$

En la tabla se dan los valores que se obtienen para varios puntos a lo largo de toda la valoración:

V <sub>NaOH</sub> (mL)	pH	V <sub>NaOH</sub> (mL)	pH	V <sub>NaOH</sub> (mL)	pH
0	1,7	45	2,86	90	6,93
10	1,31	<b>50</b>	<b>4,12</b>	95	7,28
15	1,54	60	5,73	<b>100</b>	<b>9,37</b>
20	1,73	65	5,96	110	11,68
<b>25</b>	<b>1,91</b>	70	6,15	120	11,96
30	2,08	<b>75</b>	<b>6,33</b>	130	12,11
35	2,28	80	6,51	140	12,22
40	2,51	85	6,7		

Si representamos los datos teóricos calculados, podemos ver los 2 saltos correspondientes a la *neutralización* de los 2 protones de forma secuencial e independiente.



a) En este caso estamos en la pre-1ª equivalencia:

$$\text{pH} = 1,91 + \log \frac{\left[ \frac{x \text{ mL } 0,1 \text{ mmol}}{\text{mL}} \right]}{\left( \frac{100 \text{ mL } 0,05 \text{ mmol}}{\text{mL}} - \left( \frac{x \text{ mL } 0,1 \text{ mmol}}{\text{mL}} \right) \right)} = 3,5 \Rightarrow x = 49,87 \text{ mL}$$

El indicador pondría de manifiesto el primer punto final con un adelanto de 0,13 mL o -lo que es igual- con una anticipación de 0,26 mL a la hora de calcular el punto correspondiente a la segunda equivalencia.

b) Este valor de pH corresponde a una situación de post-2ª equivalencia, en donde el pH está gobernado por la concentración de base libre en exceso.

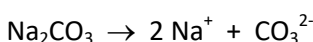
$$[\text{OH}^-] = 10^{-3,5} = \frac{x \text{ mL} \cdot 0,1 \text{ mmol}}{(100 + 100 + x) \text{ mL}} \Rightarrow x = 0,63 \text{ mL}$$

El indicador más conveniente será el primero, pues posibilita la detección del punto final con un menor error con respecto al punto equivalente.

151. **Construya la curva de valoración de 50,00 mL de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 0,01 M con HCl 0,01 M. Calcular el porcentaje de error relativo que se cometerá en la cuantificación del contenido de la sal, si el punto final se detecta con un indicador que vira a pH 2,8. Datos:** pK<sub>a1,H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></sub> = 6,34; pK<sub>a2,H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></sub> = 10,36



Si lo que valoramos es la sal, en realidad estaremos valorando el CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> como base, y en la segunda etapa valoraremos la basicidad del HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>:



Donde sabemos que K<sub>a1</sub> · K<sub>b2</sub> = K<sub>w</sub>; K<sub>a2</sub> · K<sub>b1</sub> = K<sub>w</sub>

### Inicio

$$V_{\text{HCl}} = 0 \text{ mL}$$

El pH viene regido por la hidrólisis del carbonato: CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> + H<sub>2</sub>O ⇌ HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> + OH<sup>-</sup>

$$K_h = \frac{K_w}{K_{a2}} = K_{b1} = 2,29 \cdot 10^{-4} = \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{OH}^-]}{[\text{CO}_3^{2-}]} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{0,01} \Rightarrow [\text{OH}^-] = 1,51 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$\text{pOH} = 2,82; \quad \text{pH} = 11,18$$

### Pre-1ª equivalencia

Se va formando bicarbonato, pero queda aún carbonato, por lo que tenemos una reguladora HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> / CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, que podemos considerar tanto en función de su pK<sub>b1</sub> como de su pK<sub>a2</sub>.

$$V_{\text{HCl}} = 10 \text{ mL}$$

$$pOH = pK_{b1} + \log \frac{[HCO_3^-]}{[CO_3^{2-}]}$$

$$pH = pK_{a2} + \log \frac{[CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]}$$

$$pH = pK_{a2} + \log \frac{[CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} = 10,36 + \log \frac{\left[ \frac{50 \text{ mL } 0,01 \text{ mmol}}{\text{mL}} - \frac{10 \text{ mL } 0,01 \text{ mmol}}{\text{mL}} \right]}{(50 + 10) \text{ mL}} \frac{1}{\left[ \frac{10 \text{ mL } 0,01 \text{ mmol}}{\text{mL}} \right]}{(50 + 10) \text{ mL}}$$

pH = 10,96

Primera equivalencia

$V_{HCl} = 50 \text{ mL}$

Todo el carbonato a pasado a bicarbonato, que es un anfótero que puede comportarse como ácido y como base. Sabemos que el pH será igual a la semisuma de los pKs.

$$pH = \frac{1}{2}(pK_{a1} + pK_{a2}) = 8,35; \quad pOH = \frac{1}{2}(pK_{b1} + pK_{b2}) = \frac{1}{2}(3,64 + 7,66) = 5,65 \Rightarrow pH = 8,35$$

Post-1ª equivalencia

Entre las dos equivalencias tendremos  $HCO_3^-$  y  $H_2CO_3$ , que forman una nueva reguladora, regida por el  $pK_{b2}$  o, lo que es igual, por el  $pK_{a1}$ .

$$pOH = pK_{b2} + \log \frac{[H_2CO_3]}{[HCO_3^-]}$$

$$pH = pK_{a1} + \log \frac{[HCO_3^-]}{[H_2CO_3]}$$

$V_{HCl} = 60 \text{ mL}$

$$pH = 6,34 + \log \frac{\left[ \frac{50 \text{ mL } 0,01 \text{ mmol}}{\text{mL}} - \frac{10 \text{ mL } 0,01 \text{ mmol}}{\text{mL}} \right]}{(50 + 60) \text{ mL}} \frac{1}{\left[ \frac{10 \text{ mL } 0,01 \text{ mmol}}{\text{mL}} \right]}{(50 + 60) \text{ mL}} = 6,94$$

Segunda equivalencia

$V_{HCl} = 100 \text{ mL}$

Toda la sal se ha transformado en  $H_2CO_3$ . el pH será el correspondiente al de este ácido débil, teniendo en cuenta solamente el primer equilibrio de disociación ácida:



$$[H^+]^2 + K_{a1} [H^+] - C_a K_{a1} = 0$$



$$[H^+] = \frac{-4,57 \cdot 10^{-7} \pm \sqrt{(4,57 \cdot 10^{-7})^2 + 4 \left[ \frac{50 \text{ mL } 0,01 \text{ mmol}}{(50 + 100) \text{ mL}} \right] (4,57 \cdot 10^{-7})}}{2} = 3,88 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

pH = 4,41

Post-2ª equivalencia

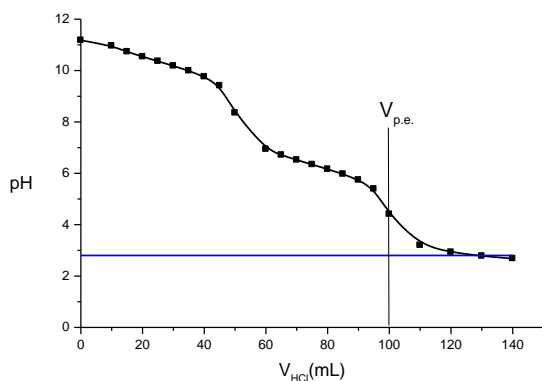
El exceso de HCl añadido será la principal fuente de H<sup>+</sup>, y por tanto el cálculo del pH se realiza en función del exceso de ácido fuerte libre presente:

V<sub>HCl</sub> = 110 mL

$$[H^+] = \frac{10 \text{ mL } 0,01 \text{ mmol}}{(50 + 110) \text{ mL}} = 6,25 \cdot 10^{-4} \text{ M} \Rightarrow \text{pH} = 3,20$$

En la tabla figuran los valores obtenidos a lo largo de toda la valoración:

V <sub>HCl</sub> (mL)	pH	V <sub>HCl</sub> (mL)	pH	V <sub>HCl</sub> (mL)	pH
0	11,18	45	9,41	90	5,74
10	10,96	<b>50</b>	<b>8,35</b>	95	5,39
15	10,73	60	6,94	<b>100</b>	<b>4,41</b>
20	10,54	65	6,71	110	3,20
<b>25</b>	<b>10,36</b>	70	6,52	120	2,93
30	10,18	<b>75</b>	<b>6,34</b>	130	2,78
35	9,99	80	6,16	140	2,68
40	9,76	85	5,97		



Observando los valores experimentales, tanto en la tabla como en la gráfica, se puede concluir que se comete un error de casi un 30% por exceso.

**152. ¿Cuál de los indicadores que aparecen en la lista sería el más adecuado para indicar el punto final de la valoración de ácido fórmico 0,2 M con NaOH 0,2 M?**

Sustancia	ácido fórmico	indicador A	indicador B	indicador C	indicador D
$K_a$	$2 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-11}$	$5 \cdot 10^{-9}$	$2 \cdot 10^{-6}$

Sabemos que los indicadores ácido-base son sustancias -en general orgánicas- que tienen algún grupo ácido disociable:



La percepción de cambio de color exige una modificación del cociente relativo de las formas disociada e indisociada en un factor de aproximadamente 10, por lo que podemos escribir que la zona o intervalo de viraje es:  $pH = pK_{Hin} \pm 1$ .

Nos interesará escoger aquel indicador con un pK lo más próximo al pH de la equivalencia. Calculamos, en primer lugar, ese pH:

En la equivalencia se habrá transformado todo el HCOOH en HCOONa, con una concentración igual a la mitad de la inicial, puesto que habremos necesitado añadir un volumen igual de reactivo isomolar. La hidrólisis de la sal fijará el pH en la equivalencia.



$$K_h = \frac{K_w}{K_a} = \frac{10^{-14}}{2 \cdot 10^{-4}} = 5 \cdot 10^{-11} = \frac{[OH^-]^2}{[HCOONa]} \Rightarrow [OH^-] = \sqrt{(0,1)(5 \cdot 10^{-11})} = 2,24 \cdot 10^{-6} \text{ M}$$

$pOH = 5,65; \quad pH = 8,35$

Indicador	A	B	C	D
$K_a$	$5 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-11}$	$5 \cdot 10^{-9}$	$2 \cdot 10^{-6}$
$pK_a$	3,30	10,30	8,30	5,70

De los valores tabulados, concluimos que el indicador C es el más adecuado, pues comprende en su banda de viraje al pH de la equivalencia teórica.

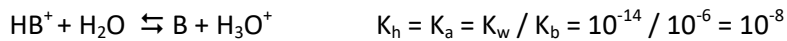
**153. Se valoran 50,00 mL de una disolución 0,050 M de base débil B, que sólo acepta un protón ( $pK_b = 6,00$ ) con disolución 0,100 M de HCl. En el punto equivalente:**

- a) ¿Cuántos mL de ácido se habrán consumido?
- b) ¿Cuál es la especie predominante de la base?
- c) ¿Cuál es el pH?

a) Puesto que la concentración del ácido estándar es justo el doble y la reacción base de la volumetría es 1:1, el volumen necesario será la mitad del volumen inicial de la base, es decir 25,00 mL.

b) En la equivalencia toda la base habrá sido protonada y estará como  $HB^+$  o, de forma más realista, como HBCl.

- c) El pH vendrá regido por la reacción de hidrólisis, coincidente con la disociación ácido del ácido conjugado:

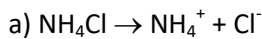


$$K_h = \frac{[\text{B}][\text{H}^+]}{[\text{HB}]} = \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{HB}]} \quad [\text{HB}] = \frac{50\text{mL} \cdot \frac{0,050\text{mmol}}{\text{mL}}}{(50 + 25)\text{mL}} = 3,33 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{(3,33 \cdot 10^{-2})(10^{-8})} = 1,82 \cdot 10^{-5} \text{ M} \Rightarrow \text{pH} = 4,74$$

**154. El indicador azul de timol vira del amarillo al azul entre pH 8,0 y 9,6. Indique el color que presenta este indicador en los casos siguientes:**

- Disolución 0,100 M de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ( $K_b \text{ NH}_3 = 1,76 \cdot 10^{-5}$ )
- Disolución 0,100 M de  $\text{NaOH}$
- Disolución 0,100 M de  $\text{NH}_3$
- Disolución preparada mezclando 5,00 mL de disolución 0,200 M de  $\text{NH}_3$  con 20,00 mL de disolución 0,200 M de  $\text{NH}_4\text{Cl}$



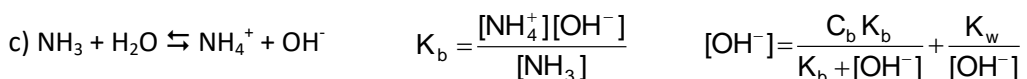
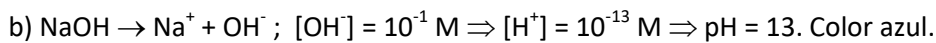
$$K_h = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+]} = \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{NH}_4^+]} \Rightarrow [\text{H}^+] = \sqrt{K_h [\text{NH}_4^+]} = \sqrt{(5,68 \cdot 10^{-10})(0,1)} = 7,51 \cdot 10^{-6} \text{ M} \Rightarrow \text{pH} = 5,12$$

Nótese que es lo mismo que decir que el pH es el dado por el ácido débil conjugado  $\text{NH}_4^+$ , tal y como viene dado por la expresión general:

$$[\text{H}^+] = \frac{C_a K_a}{K_a + [\text{H}^+]} + \frac{K_w}{[\text{H}^+]}, \text{ en donde aparte de despreciar el segundo sumando, podemos}$$

despreciar  $K_a$  frente a  $[\text{H}^+]$ , por lo que resulta:  $[\text{H}^+]^2 = C_a K_a$ ;  $[\text{H}^+] = \sqrt{K_h [\text{NH}_4^+]}$

El color del indicador será amarillo.



Por cualquiera de las 2 vías, el resultado es el mismo:

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_b C_b} = \sqrt{(1,76 \cdot 10^{-5})(0,1)} = 1,33 \cdot 10^{-3} \text{ M} \Rightarrow \text{pOH} = 2,88 \Rightarrow \text{pH} = 11,12$$

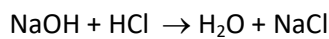
El indicador coloreará la disolución de azul.

d) Tendremos la reguladora  $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ :

$$\text{pOH} = \text{pK}_b + \log \frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3]} = -\log(1,76 \cdot 10^{-5}) + \log \frac{20 \text{ mL} \frac{0,2 \text{ mmol}}{\text{mL}}}{(20 + 5) \text{ mL}} \frac{5 \text{ mL} \frac{0,2 \text{ mmol}}{\text{mL}}}{(20 + 5) \text{ mL}} = 5,36 \Rightarrow \text{pH} = 8,64$$

El indicador estará virando de un color a otro sin clara predominancia de ninguna de las dos formas, por lo que habría un color de transición.

**155. Se valoran 25,00 mL de una disolución 0,100 M de NaOH con HCl 0,050 M. Calcular el pH cuando los volúmenes adicionados de ácido fuerte son los siguientes: a) 0,00 mL; b) 12,00 mL; c) 50,00 mL; d) 55,00 mL**



De la relación de concentraciones de analito y reactivo se deduce inmediatamente que vamos a necesitar 50,00 mL de HCl para alcanzar la equivalencia.

a) El pH corresponderá al proporcionado por la sosa 0,1 M.

$$\text{pOH} = -\log(0,1) = 1 \Rightarrow \text{pH} = 13$$

b) Estaremos en una situación de preequivalencia en que existe todavía un exceso de base libre sin neutralizar.

$$[\text{OH}^-] = \frac{25,00 \text{ mL} \frac{0,100 \text{ mmol}}{\text{mL}} - 12,00 \text{ mL} \frac{0,050 \text{ mmol}}{\text{mL}}}{(25,00 + 12,00) \text{ mL}} = 5,14 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

$$\text{pOH} = 1,29 \Rightarrow \text{pH} = 12,71$$

c) En la equivalencia sabemos que el pH es 7

d) El exceso de ácido libre es el que controla el pH de la disolución.

$$[\text{H}^+] = \frac{55,00 \text{ mL} \frac{0,050 \text{ mmol}}{\text{mL}} - 25,00 \text{ mL} \frac{0,100 \text{ mmol}}{\text{mL}}}{(25,00 + 55,00) \text{ mL}} = 3,13 \cdot 10^{-3} \text{ M} \Rightarrow \text{pH} = 2,50$$

También podríamos haber escrito:

$$[\text{H}^+] = \frac{5,00 \text{ mL} \cdot \frac{0,050 \text{ mmol}}{\text{mL}}}{(25,00 + 55,00) \text{ mL}} = 3,13 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

- 156. La valoración de 100 mL de ácido benzoico ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ ,  $K_a = 6,28 \cdot 10^{-5}$ ) 0,05 M con NaOH 0,1 M, ¿proporcionará un salto de 2 unidades de pH en la proximidad ( $\pm 0,05$  mL) de la equivalencia teórica?**

La utilización de una base fuerte de concentración doble de la del analito implica que el punto equivalente se alcanzará para un volumen de 50 mL de NaOH. En la preequivalencia tenemos una reguladora benzoico/benzoato sódico, mientras que en la postequivalencia tenemos un exceso de base fuerte.

$V = 49,95$  mL de NaOH

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \left( \frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-]}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}]} \right)$$

$$\text{pH} = 4,20 + \log \frac{\frac{49,95 \text{ mL OH}^- \cdot \frac{0,1 \text{ mmol OH}^-}{\text{mL OH}^-} \cdot \frac{\text{mmol C}_6\text{H}_5\text{COO}^-}{\text{mmol OH}^-}}{\frac{100,00 \text{ mL C}_6\text{H}_5\text{COOH} \cdot \frac{0,05 \text{ mmol C}_6\text{H}_5\text{COOH}}{\text{mL C}_6\text{H}_5\text{COOH}} - \left( \frac{49,95 \text{ mL OH}^- \cdot \frac{0,1 \text{ mmol OH}^-}{\text{mL OH}^-} \cdot \frac{\text{mmol C}_6\text{H}_5\text{COOH}}{\text{mmol OH}^-} \right)}}{\frac{100 - 49,95}{\text{mL}}}$$

$$\text{pH} = 4,20 + \log (4,995/0,005) = 7,20$$

$V = 50,05$  mL de NaOH

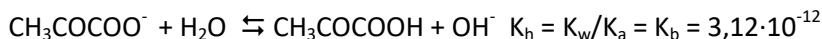
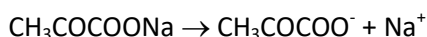
El pH viene controlado por el exceso de base fuerte libre:

$$[\text{OH}^-] = \frac{0,05 \text{ mL OH}^- \cdot \frac{0,1 \text{ mmol OH}^-}{\text{mL OH}^-}}{(100 + 50,05) \text{ mL}} = 3,33 \cdot 10^{-5} \text{ M} \Rightarrow \text{pOH} = 4,48 \Rightarrow \text{pH} = 9,52$$

El incremento de pH en torno a la equivalencia es:  $9,52 - 7,20 = 2,32 > 2$

- 157. Se valoran 50 mL de ácido pirúvico ( $\text{CH}_3\text{COCOOH}$ ,  $K_a = 3,2 \cdot 10^{-3}$ ) 0,01 M con NaOH 0,01 M, empleando un indicador que muestra el punto final cuando el pH alcanzado es 8,75. Calcular el error volumétrico y el error cometido a la hora de informar de la concentración de la muestra de ácido.**

Calculamos en primer lugar el pH en la equivalencia teórica que vendrá marcado por la hidrólisis del piruvato sódico formado.



$$[\text{CH}_3\text{COCOONa}] = \frac{50\text{ mL} \cdot \frac{0,01\text{ mmol}}{\text{mL}}}{(50 + 50)\text{ mL}} = 5,00 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

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

Despreciando el agua y suponiendo –como siempre- que  $K_h \ll [\text{OH}^-]$ :

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{[\text{sal}] K_h} = \sqrt{(5,00 \cdot 10^{-3})(3,12 \cdot 10^{-12})} = 1,25 \cdot 10^{-7} \text{ M} \Rightarrow \text{pOH} = 6,90 \Rightarrow \text{pH} = 7,10$$

Si el indicador detecta el punto final para pH 8,5 estaremos en una situación de postequivalencia, controlada por el exceso de base añadida. Denominando x a los mL en exceso de NaOH:

$$[\text{OH}^-] = 10^{-5,25} \text{ M} = \frac{x \text{ mL OH}^- \cdot \frac{0,01 \text{ mmol OH}^-}{\text{mL OH}^-}}{(50 + 50 + x) \text{ mL}} \Rightarrow x = 0,056 \text{ mL} \cong 0,06 \text{ mL en exceso}$$

$$(0,06/50) \cdot (100/100) = 0,12\% \text{ en exceso}$$

Con este resultado experimental hubiéramos podido calcular la concentración del analito:

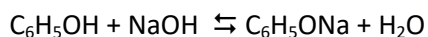
$$(50,06 \text{ mL} \cdot 0,01 \text{ mmol/mL}) / (50,00 \text{ mL}) = 0,01_{0012} \text{ M}$$

Por lo que no se habría cometido error a la hora de informar la concentración del analito.

- 158. Se valoran 50 mL de hidroxibenceno (fenol, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OH; K<sub>a</sub> = 1,10·10<sup>-6</sup>) 0,1 M con NaOH 0,2 M. Calcule el pH en un punto de la pre-equivalencia, en la equivalencia, y en un punto de la post-equivalencia. Seleccione el indicador más adecuado para cometer el mínimo error posible, asumiendo que el indicador vira en el valor superior del intervalo indicado.**

<i>indicador</i>	<i>pH viraje</i>
timolftaleína	9,3 - 10,6
rojo de fenol	6,7 - 8,4
fenolftaleína	8,0 - 9,8
paranitrofenol	2,0 - 4,0
rojo congo	3,0 - 5,0

Como nos dan libertad de escoger los puntos de la pre y post equivalencia, escogeremos justo 0,05 mL antes y 0,05 mL después, para tener una idea de la magnitud del salto en torno a la equivalencia y poder escoger el indicador.



Como la concentración de NaOH es el doble de la del analito, y la estequiometría es 1:1, se precisarán 25,00 mL de agente valorante para alcanzar la equivalencia.

En todas las situaciones de pre-equivalencia el pH vendrá regulado por el tampón fenol/fenolato:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} =$$

$$= 5,96 + \log \frac{24,95 \text{ mL OH}^- \frac{0,2 \text{ mmol OH}^-}{\text{mL}} \frac{\text{mmol A}^-}{\text{mmol OH}^-}}{(50 + 24,95) \text{ mL}} - \frac{50 \text{ mL HA} \frac{0,1 \text{ mmol HA}}{\text{mL}} - 24,95 \text{ mL OH}^- \frac{0,2 \text{ mmol OH}^-}{\text{mL}} \frac{\text{mmol HA}}{\text{mmol OH}^-}}{(50 + 24,95) \text{ mL}} = 8,66$$

En la equivalencia, 25 mL de NaOH añadidos, el pH viene regulado por la hidrólisis de la sal:



$$K_h = \frac{[\text{OH}^-][\text{HA}]}{[\text{A}^-]} = \frac{K_w}{K_a} = K_b = \frac{10^{-14}}{1,1 \cdot 10^{-6}} = 9,09 \cdot 10^{-9}$$

$$[\text{OH}^-]^2 = \sqrt{9,09 \cdot 10^{-9} \left( \frac{50 \text{ mL} \frac{0,1 \text{ mmol}}{\text{mL}}}{(50 + 25) \text{ mL}} \right)} = 2,46 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

$$\text{pOH} = 4,61; \text{pH} = 9,39$$

En la post-equivalencia (25,05 mL) el pH viene determinado por el exceso de base fuerte empleado:

$$[\text{OH}^-] = \frac{0,05 \text{ mL} \frac{0,2 \text{ mmol}}{\text{mL}}}{(50 + 25,05) \text{ mL}} = 1,33 \cdot 10^{-4} \text{ M} \quad \text{pOH} = 3,88 \quad \text{pH} = 10,12$$

Si es posible, escogeremos un indicador cuyo viraje se produzca a un pH comprendido entre el correspondiente a la equivalencia y la primera adición experimental después de la equivalencia. Observando la tabla se ve que la fenolftaleína vira a pH 9,8 que cae justo dentro del intervalo 9,39-10,12, por lo que resultará el indicador escogido.

159. Construya la curva de valoración de 40 mL de ácido malónico (HOOCCH<sub>2</sub>COOH; K<sub>a1</sub> = 1,42 · 10<sup>-3</sup>; K<sub>a2</sub> = 2,01 · 10<sup>-6</sup>) 0,05 M con NaOH 0,08 M. Busque en la bibliografía una tabla de indicadores y escoja aquellos que mejor se ajustarían para detectar sendos puntos equivalentes.

$$pK_{a1} = 2,84; \quad pK_{a2} = 5,70$$

No existe el mínimo teórico de 4 órdenes de magnitud de diferencia entre los dos equilibrios de disociación como para considerarlos independientes. Aún así, haremos los cálculos de los dos equilibrios sucesivos.

En función de las concentraciones de analito y reactivo vemos que precisaremos 25 mL de NaOH para alcanzar la primera equivalencia y otros 25 para lograr la total desprotonación del malónico.

En la **primera pre-equivalencia** el pH viene regido por el primer equilibrio de disociación ácida:

$$\begin{aligned} \text{pH} &= pK_{a1} + \log \frac{[\text{HA}^-]}{[\text{H}_2\text{A}]} = \\ &= 2,84 + \log \frac{x \text{ mL NaOH} \frac{0,08 \text{ mmol OH}^-}{\text{mL NaOH}} \frac{\text{mmol HA}^-}{\text{mmol OH}^-}}{\left( 40 \text{ mL H}_2\text{A} \frac{0,05 \text{ mmol H}_2\text{A}}{\text{mL H}_2\text{A}} \right) - \left( x \text{ mL NaOH} \frac{0,08 \text{ mmol OH}^-}{\text{mL NaOH}} \frac{\text{mmol H}_2\text{A}}{\text{mmol OH}^-} \right)} \end{aligned}$$

En la **primera equivalencia** sabemos que:

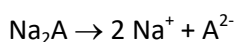
$$\text{pH} = (pK_{a1} + pK_{a2})/2 = 4,27$$

En toda la **segunda pre-equivalencia**, el equilibrio de la segunda etapa de disociación ácida pasa a ser el controlante:

$$\begin{aligned} \text{pH} &= pK_{a2} + \log \frac{[\text{A}^{2-}]}{[\text{HA}^-]} = \\ &= 5,70 + \log \frac{x \text{ mL NaOH} \frac{0,08 \text{ mmol OH}^-}{\text{mL NaOH}} \frac{\text{mmol A}^{2-}}{\text{mmol OH}^-}}{\left( 40 \text{ mL H}_2\text{A} \frac{0,05 \text{ mmol H}_2\text{A}}{\text{mL H}_2\text{A}} \frac{\text{mmol HA}^-}{\text{mmol H}_2\text{A}} \right) - \left( x \text{ mL NaOH} \frac{0,08 \text{ mmol OH}^-}{\text{mL NaOH}} \frac{\text{mmol HA}^-}{\text{mmol OH}^-} \right)} \end{aligned}$$

en donde x es ahora el volumen de reactivo añadido por encima de los 25 mL consumidos hasta la primera equivalencia.

Finalmente, en la segunda equivalencia, el pH viene regido por la hidrólisis de Na<sub>2</sub>A:



$$\text{A}^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HA}^- + \text{OH}^-; \quad K_h = \frac{K_w}{K_{a2}} = K_{b1} = \frac{10^{-14}}{2,01 \cdot 10^{-8}} = 4,98 \cdot 10^{-9}$$



$$4,98 \cdot 10^{-9} = \frac{[\text{OH}^-][\text{HA}^-]}{[\text{A}^{2-}]} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{\frac{50 \text{ mL OH}^- \cdot \frac{0,08 \text{ mmol OH}^-}{\text{mL OH}^-} \cdot \frac{\text{mmol A}^{2-}}{2 \text{ mmol OH}^-}}{(50+40) \text{ mL}}$$

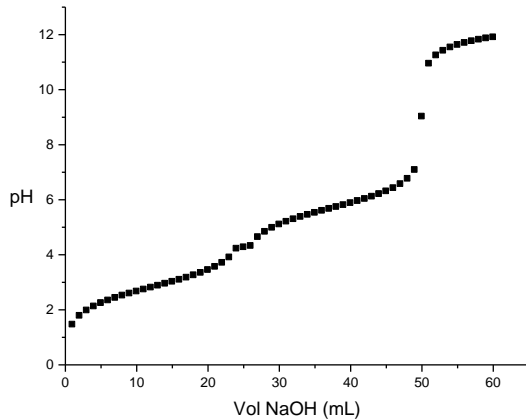
$[\text{OH}^-] = 1,05 \cdot 10^{-5} \text{ M}; \text{pOH} = 4,98; \text{pH} = 9,02$

El tramo final (post-2ª-equivalencia) de la curva corresponde al exceso de base añadida:

$$\text{pH} = 14 - \left( -\log \frac{y \text{ mL OH}^- \cdot \frac{0,08 \text{ mmol OH}^-}{\text{mL OH}^-}}{(40+50+y) \text{ mL}} \right)$$

En la tabla se recogen los valores obtenidos a lo largo de la valoración, que una vez representados dan lugar a la curva que se acompaña.

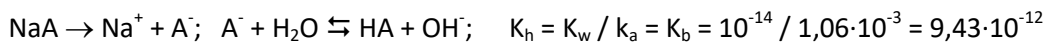
mL	pH	mL	pH	mL	pH
1	1,45978876	26	4,31978876	51	10,9440486
2	1,77930216	27	4,63930216	52	11,2403322
3	1,97469857	28	4,83469857	53	11,4117283
4	2,1198407	29	4,9798407	54	11,5320221
5	2,23794001	30	5,09794001	55	11,6243364
6	2,33939765	31	5,19939765	56	11,69897
7	2,42982553	32	5,28982553	57	11,7614163
8	2,51264107	33	5,37264107	58	11,8149539
9	2,59012253	34	5,45012253	59	11,8616973
10	2,66390874	35	5,52390874	60	11,90309
11	2,73526465	36	5,59526465		
12	2,80523789	37	5,66523789		
13	2,87476211	38	5,73476211		
14	2,94473535	39	5,80473535		
15	3,01609126	40	5,87609126		
16	3,08987747	41	5,94987747		
17	3,16735893	42	6,02735893		
18	3,25017447	43	6,11017447		
19	3,34060235	44	6,20060235		
20	3,44205999	45	6,30205999		
21	3,5601593	46	6,4201593		
22	3,70530143	47	6,56530143		
23	3,90069784	48	6,76069784		
24	4,22021124	49	7,08021124		
25	<b>4,27</b>	50	<b>9,02</b>		



Observamos que el primer salto es muy tenue, en tanto que el segundo es más claro. En la práctica será mejor hacer los cálculos observando el segundo salto con un indicador como la fenolftaleína que indicará muy bien el segundo punto equivalente. Por el contrario cualquier indicador daría errores notables al intentar ver el primer punto final pues la curva es muy tendida.

- 160. Se valoran 100 mL de ácido salicílico 0,1 M ( $K_a = 1,06 \cdot 10^{-3}$ ) con NaOH 0,5 M. El punto final se detecta con un indicador que vira a pH 7,8. Determine el error volumétrico, así como el error con que se informaría la concentración del ácido.**

Calculamos, en primer lugar, el pH en la equivalencia que sabemos que vendrá dado por la hidrólisis del salicilato:



$$9,43 \cdot 10^{-12} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{\frac{100\text{mL} \cdot \frac{0,1\text{mmol}}{\text{mL}}}{(100 + 20)\text{mL}}} \Rightarrow [\text{OH}^-] = 8,86 \cdot 10^{-7} \text{ M}$$

$$\text{pOH} = 6,05 \quad \text{pH} = 7,95$$

Si el indicador marca el final a un pH de 7,8 nos estaremos quedando por debajo de la equivalencia, luego podemos plantear la siguiente expresión en la que el pH viene dado por la composición de la reguladora salicílico/salicilato:

$$\text{pH} = 7,8 = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

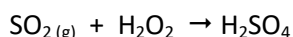
$$7,8 = 2,97 + \log \frac{x \text{ mL OH}^- \cdot \frac{0,5 \text{ mmol OH}^-}{\text{mL OH}^-} \cdot \frac{\text{mmol A}^-}{\text{mmol OH}^-}}{\left( 100 \text{ mL HA} \cdot \frac{0,1 \text{ mmol HA}}{\text{mL HA}} \right) - \left( x \text{ mL OH}^- \cdot \frac{0,5 \text{ mmol OH}^-}{\text{mL OH}^-} \cdot \frac{\text{mmol HA}}{\text{mmol OH}^-} \right)}$$

$$10^{(7,8-2,97)} = \frac{0,5x}{10-0,5x} \Rightarrow x = 19,9997 \text{ mL}$$

Observamos que el volumen empleado es prácticamente el teórico, lo que indica que la curva tiene una buena pendiente en las proximidades de la equivalencia teórica, no cometándose error alguno en la determinación analítica. La elección de ese indicador es por tanto muy juiciosa.

### 4.3. Determinaciones volumétricas ácido-base

161. El  $\text{SO}_2$  producido durante la combustión de 1,000 g de carbón en corriente de oxígeno se recogió sobre 100,00 mL de una disolución diluida de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . El  $\text{H}_2\text{SO}_4$  producido necesitó 5,90 mL de  $\text{NaOH}$  0,05 M para su valoración. Calcular el porcentaje de azufre combustible en el carbón.

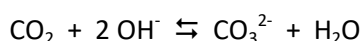


$$\frac{5,90\text{mL}}{1000\text{mgmuestra}} \cdot \frac{0,05\text{mmolOH}^-}{\text{mL}} \cdot \frac{1\text{mmolH}_2\text{SO}_4}{2\text{mmolOH}^-} \cdot \frac{1\text{mmolSO}_2}{1\text{mmolH}_2\text{SO}_4} \cdot \frac{1\text{mmolS}}{1\text{mmolSO}_2} \cdot \frac{32,06\text{mgS}}{1\text{mmolS}} \cdot \frac{100}{100} = 0,47\% \text{S}$$

162. La concentración de  $\text{CO}_2$  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  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ , que precipita en forma de  $\text{BaCO}_3$ . El exceso de  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  se valora por retroceso con  $\text{HCl}$ . En un análisis típico, se hizo burbujear una muestra de 3,5 L de aire a través de 50,00 mL de  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  0,020 M. La valoración por retroceso con  $\text{HCl}$  0,0316 M necesitó 38,58 mL para llegar al punto final. Determine las partes por millón (p.p.m.) de  $\text{CO}_2$  en la muestra de aire, teniendo en cuenta que la densidad del  $\text{CO}_2$  a la temperatura de la muestra es de  $1,98 \text{ g L}^{-1}$ .

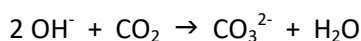
$$\left( 50,00\text{mL} \cdot \frac{0,02\text{mmolBa}(\text{OH})_2}{\text{mL}} \cdot \frac{2\text{mmolOH}^-}{\text{mmolBa}(\text{OH})_2} \right) - \left( 38,58\text{mL} \cdot \frac{0,0316\text{mmolH}^+}{\text{mL}} \right) =$$

$$= 0,78\text{mmolOH}^- \text{ consumidos}$$



$$\frac{0,78\text{mmolOH}^-}{3,5\text{Laire}} \cdot \frac{1\text{mmolCO}_2}{2\text{mmolOH}^-} \cdot \frac{44 \cdot 10^{-3} \text{gCO}_2}{\text{mmolCO}_2} \cdot \frac{\text{LCO}_2}{1,98\text{gCO}_2} \cdot \frac{10^6 \mu\text{LCO}_2}{\text{LCO}_2} = 2476\text{ppm}$$

163. El dióxido de carbono presente en 3,00 mL de muestra de aire urbano se burbujó a través de 50,00 mL de  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  0,0116 M. El exceso de ión hidróxido se valoró con 23,6 mL de  $\text{HCl}$  0,0108 M hasta el punto final de la fenolftaleína. Expresar el resultado de este análisis en ppm de  $\text{CO}_2$  (es decir,  $\text{mL CO}_2 / 10^6 \text{ mL de aire}$ ). DATO: La densidad del  $\text{CO}_2$  es  $1,98 \text{ g/L}$ .



Hallaremos, en primer lugar, los milimoles de hidróxido bórico consumidos como consecuencia de la absorción del  $\text{CO}_2$ :

Cantidad puesta:  $50,00 \text{ mL} \cdot 0,0116 \text{ mmol / mL} = 0,58 \text{ mmol Ba(OH)}_2$

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:  $0,58 - 0,13 = 0,45 \text{ mmol Ba(OH)}_2$  consumidos.

$$0,45 \text{ mmol Ba(OH)}_2 \cdot \frac{2 \text{ mmol OH}^-}{\text{mmol Ba(OH)}_2} \cdot \frac{1 \text{ mmol CO}_2}{2 \text{ mmol OH}^-} = 0,45 \text{ mmol CO}_2$$

$$\frac{0,45 \text{ mmol CO}_2}{3,00 \text{ mL aire}} \cdot \frac{44 \cdot 10^{-3} \text{ g}}{\text{mmol CO}_2} \cdot \frac{10^3 \text{ mL CO}_2}{1,98 \text{ g}} \cdot \frac{10^6 \text{ mL aire}}{10^6 \text{ mL aire}} \cong 3,33 \cdot 10^6 \text{ ppm}$$

### 4.3.1. Determinación de mezclas básicas

**164. Explicar por qué no es posible que una muestra de agua tenga como fuentes de alcalinidad  $\text{OH}^-$  y  $\text{HCO}_3^-$  al mismo tiempo.**

Porque se da la reacción:  $\text{HCO}_3^- + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ , agotándose siempre aquél componente que esté por defecto.

**165. ¿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  $\text{NaHCO}_3$  y 251,5 mg de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ?**

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  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ :

$$251,5 \text{ mg Na}_2\text{CO}_3 \cdot \frac{1 \text{ mmol Na}_2\text{CO}_3}{106 \text{ mg Na}_2\text{CO}_3} \cdot \frac{1 \text{ mmol H}^+}{1 \text{ mmol CO}_3^{2-}} \cdot \frac{1 \text{ mL HCl}}{0,2 \text{ mmol H}^+} = 11,86 \text{ mL de HCl}$$

**166. Identifique los componentes de una mezcla básica si al valorar dos alícuotas idénticas con HCl 0,03 M se han consumido 6,0 y 20,00 mL del ácido hasta el viraje de la FT y del NM, respectivamente. ¿Cuál es el componente mayoritario de la mezcla?**

De la relación de volúmenes consumidos,  $V_{\text{FT}} < \frac{1}{2} V_{\text{NM}}$ , deducimos que se trata de una mezcla de  $\text{CO}_3^{2-}$  y  $\text{HCO}_3^-$ .

Planteamos los balances de masa del  $\text{H}^+$ :

$$\left. \begin{array}{l} 6,00 \text{ mL} \frac{0,03 \text{ mmol}}{\text{mL}} = \text{mmol CO}_3^{2-} \\ 20,00 \text{ mL} \frac{0,03 \text{ mmol}}{\text{mL}} = 2 \text{ mmol CO}_3^{2-} + \text{mmol HCO}_3^- \end{array} \right\}$$

$$\text{mmol CO}_3^{2-} = 0,18; \text{mmol HCO}_3^- = 0,24$$

El componente mayoritario, expresado en moles, es el bicarbonato.

- 167. Una muestra pura de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  ( $73,89 \text{ g mol}^{-1}$ ) y  $\text{BaCO}_3$  ( $197,34 \text{ g mol}^{-1}$ ) pesa  $1,0000 \text{ g}$ . Su valoración requiere  $15,00 \text{ mL}$  de  $\text{HCl } 1,000 \text{ M}$ . Calcular los porcentajes de ambos componentes en la muestra.**

Puesto que no se indica en el enunciado el indicador utilizado en la volumetría ácido-base, suponemos que se valora completamente la muestra, es decir que se protonan totalmente los carbonatos.

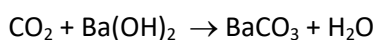
Si llamamos  $x$  a la masa de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  e  $y$  a la masa de  $\text{BaCO}_3$ , podemos plantear el siguiente sistema de 2 ecuaciones con 2 incógnitas:

$$\left. \begin{aligned} x+y &= 1,0000 \text{ g} \\ x \text{ g Li}_2\text{CO}_3 \frac{\text{mol Li}_2\text{CO}_3}{73,89 \text{ g Li}_2\text{CO}_3} \frac{2 \text{ mol H}^+}{\text{mol Li}_2\text{CO}_3} + y \text{ g BaCO}_3 \frac{\text{mol BaCO}_3}{197,34 \text{ g BaCO}_3} \frac{2 \text{ mol H}^+}{\text{mol BaCO}_3} &= 0,015 \text{ L} \frac{\text{mol H}^+}{\text{L}} \end{aligned} \right\}$$

$$x = 0,2873 \text{ g}; \quad y = 0,7127$$

$$\frac{0,2873 \text{ g Li}_2\text{CO}_3}{1,0000 \text{ g muestra}} \frac{100}{100} = 28,73\% \text{ Li}_2\text{CO}_3$$

- 168. Una mezcla de  $\text{LiOH}$  ( $23,95 \text{ g mol}^{-1}$ ),  $\text{KOH}$  ( $56,11 \text{ g mol}^{-1}$ ) y  $\text{Ba(OH)}_2$  ( $171,38 \text{ g mol}^{-1}$ ) pesa  $0,500 \text{ g}$  y requiere  $25,43 \text{ mL}$  de  $\text{HCl } 0,5000 \text{ M}$  para su valoración. Por otro lado una muestra de idéntico peso, al ser tratada con una corriente de  $\text{CO}_2$ , genera un precipitado de  $\text{BaCO}_3$  que -una vez disuelto- precisa para su valoración  $5,27 \text{ mL}$  del mismo ácido. Calcular los  $\text{mg}$  de cada uno de los hidróxidos en la mezcla.**



La formación del carbonato insoluble de bario nos permitirá calcular la cantidad de  $\text{Ba(OH)}_2$

$$5,27 \text{ mL} \cdot 0,5 \text{ mmol/mL} = 2 \cdot \text{mmol BaCO}_3 \cdot \text{mmol Ba(OH)}_2/\text{mmol BaCO}_3$$

$$\text{mmol Ba(OH)}_2 = 1,32 \quad 1,32 \text{ mmol Ba(OH)}_2 \cdot 171,38 \text{ mg/mmol} = \mathbf{226 \text{ mg Ba(OH)}_2}$$

Ahora ya podemos plantear un sistema de 2 ecuaciones con 2 incógnitas

$$\left. \begin{aligned}
 x \text{ gLiOH} + y \text{ gKOH} + 0,226 \text{ gBa(OH)}_2 &= 0,500 \text{ gmuestra} \\
 x \text{ gLiOH} \frac{\text{mol LiOH}}{23,95 \text{ gLiOH}} \frac{\text{mol H}^+}{\text{mol LiOH}} + y \text{ gKOH} \frac{\text{mol KOH}}{56,11 \text{ gKOH}} \frac{\text{mol H}^+}{\text{mol KOH}} + \\
 + 0,226 \text{ gBa(OH)}_2 \frac{\text{mol Ba(OH)}_2}{171,38 \text{ gBa(OH)}_2} \frac{2 \text{ mol H}^+}{\text{mol Ba(OH)}_2} &= 0,02543 \text{ L} \frac{0,5 \text{ mol H}^+}{\text{L}}
 \end{aligned} \right\}$$

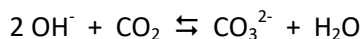
$$x = 217 \text{ mg LiOH}; y = 57 \text{ mg KOH}$$

- 169. 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<sub>2</sub>. 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:

$$0,250 \text{ mmol / mL} \cdot 100 \text{ mL} = 25 \text{ mmol NaOH}$$

Sabemos que los álcalis absorben CO<sub>2</sub> según:



Si se absorbieron 1,5 mmol de CO<sub>2</sub>, 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<sup>-</sup> 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<sub>3</sub><sup>2-</sup> 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.

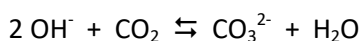
- 170. Un matraz aforado de 500,00 mL contiene una disolución de NaOH que recién valorada tenía una concentración 0,1019 M. Al dejarla expuesta al aire durante varios días, absorbió 0,6520 g de CO<sub>2</sub>. ¿Cuál será la nueva molaridad al valorarla frente a una disolución patrón de HCl si a) se emplea fenolftaleína como indicador; b) si se emplea naranja de metilo?**

La cantidad de NaOH presente es de:

$$0,1019 \text{ mmol / mL} \cdot 500,00 \text{ mL} = 50,95 \text{ mmol NaOH}$$



Sabemos que los álcalis absorben  $\text{CO}_2$  según:



Los milimoles de  $\text{CO}_2$  absorbidos fueron:

$$0,6520 \text{g CO}_2 \frac{10^3 \text{ mmol CO}_2}{44 \text{ g CO}_2} = 14,82 \text{ mmol CO}_2$$

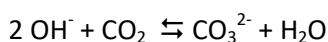
Si se absorbieron 14,82 mmol de  $\text{CO}_2$ , se han destruido el doble de grupos hidroxilo, es decir que se han perdido 29,64 mmol de la base fuerte por el efecto de carbonatación.

Por tanto, en la situación final existen  $50,95 - 29,64 = 21,31$  mmol de  $\text{OH}^-$  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  $\text{CO}_3^{2-}$  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  $\text{CO}_3^{2-}$  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.

- 171. Un matraz de 1,00 L contiene una disolución de potasa que cuando fue estandarizada poseía una molaridad de 0,1003 M. Si se sabe que ha absorbido 0,4875 g de  $\text{CO}_2$ , ¿Cuál es la nueva molaridad de la base?. Si se emplea la FT como indicador, ¿Qué concentración diremos que tiene la base?**



$$0,4875 \text{g CO}_2 \frac{10^3 \text{ mmol CO}_2}{44 \text{ g CO}_2} = 11,08 \text{ mmol CO}_2$$

Se han perdido:  $2 \times 11,08 = 22,16$  mmol  $\text{OH}^-$

Luego la molaridad real ahora es:

$$\frac{(100,3 - 22,16) \text{ mmol OH}^-}{\text{L}} \frac{\text{mol OH}^-}{10^3 \text{ mmol OH}^-} = 0,07814 \text{ M}$$

Si se usa FT, cada mmol de carbonato consume un protón, por lo que la molaridad efectiva en ese caso será:

$$\frac{(100,3 - 11,08) \text{ mmol OH}^-}{\text{L}} \frac{\text{mol OH}^-}{10^3 \text{ mmol OH}^-} = 0,08922 \text{ M}$$

#### 4.3.1.a. Metodología Warder para análisis de mezclas básicas

Constituyente(s)	NaOH	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	NaHCO <sub>3</sub>	NaOH + Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + NaHCO <sub>3</sub>
Relación entre V <sub>FT</sub> y V <sub>NM</sub> para alícuotas de igual volumen cada una con un indicador	V <sub>FT</sub> = V <sub>NM</sub>	V <sub>FT</sub> = ½V <sub>NM</sub>	V <sub>FT</sub> = 0; V <sub>NM</sub> > 0	V <sub>FT</sub> > ½V <sub>NM</sub>	V <sub>FT</sub> < ½V <sub>NM</sub>
Relación entre V <sub>1</sub> y V <sub>2</sub> para una sola alícuota con dos indicadores consecutivos	V <sub>2</sub> = 0	V <sub>1</sub> = V <sub>2</sub>	V <sub>1</sub> = 0	V <sub>1</sub> > V <sub>2</sub>	V <sub>1</sub> < V <sub>2</sub>

172. Una mezcla de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NaOH y/o NaHCO<sub>3</sub> 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 otros 5,00 mL más del ácido para conseguir el viraje del indicador. Calcule la composición porcentual de la muestra.

RESOLUCIÓN POR MILIEQUIVALENTES:

$$\begin{array}{l} \text{F.T.:} \\ \text{a) meq HCl} = \text{meq NaOH} + \frac{1}{2} \text{ meq Na}_2\text{CO}_3 \\ \text{b) meq HCl} = \frac{1}{2} \text{ meq Na}_2\text{CO}_3 \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} \text{F.T.:} \\ \text{a) meq HCl} = \text{meq NaOH} + \frac{1}{2} \text{ meq Na}_2\text{CO}_3 \\ \text{b) meq HCl} = \frac{1}{2} \text{ meq Na}_2\text{CO}_3 \end{array}} \right\} 21 \text{ mL}$$

$$\begin{array}{l} \text{N.M.:} \\ \text{a) meq HCl} = \frac{1}{2} \text{ meq Na}_2\text{CO}_3 \\ \text{b) meq HCl} = \frac{1}{2} \text{ meq Na}_2\text{CO}_3 + \text{meq NaHCO}_3 \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} \text{N.M.:} \\ \text{a) meq HCl} = \frac{1}{2} \text{ meq Na}_2\text{CO}_3 \\ \text{b) meq HCl} = \frac{1}{2} \text{ meq Na}_2\text{CO}_3 + \text{meq NaHCO}_3 \end{array}} \right\} 5 \text{ mL}$$

Si se tratara de una mezcla de CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> + HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> se gastaría más HCl en la segunda valoración que en la primera. En realidad se trata de una **mezcla de NaOH y de CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>**.

$$\text{F.T.:} \quad \text{meq HCl} = \text{meq NaOH} + \frac{1}{2} \text{ meq Na}_2\text{CO}_3$$

$$V \cdot N = \frac{\text{mg NaOH}}{\frac{\text{PM}}{1}} + \frac{1}{2} \frac{\text{mg Na}_2\text{CO}_3}{\frac{\text{PM}}{2}}$$

$$\text{N.M.:} \quad \text{meq HCl} = \frac{1}{2} \text{ meq Na}_2\text{CO}_3$$

$$V \cdot N = \frac{1}{2} \frac{\text{mg Na}_2\text{CO}_3}{\frac{\text{PM}}{2}}; 50 \cdot 0,5 = \frac{1}{2} \frac{\text{mg Na}_2\text{CO}_3}{\frac{106}{2}} \Rightarrow \text{mg Na}_2\text{CO}_3 = 265 \cdot$$

Sustituyendo arriba:

$$21 \cdot 0,5 = \frac{\text{mg NaOH}}{\frac{40}{1}} + \frac{1}{2} \frac{265}{106} \Rightarrow \text{mg NaOH} = 320$$

$$\% \text{Na}_2\text{CO}_3 = \frac{0,265 \text{ g Na}_2\text{CO}_3}{0,7500 \text{ g muestra}} \cdot 100 = 35,33\%$$

$$\% \text{NaOH} = \frac{0,320 \text{ g NaOH}}{0,7500 \text{ g muestra}} \cdot 100 = 42,67\%$$

$$\% \text{MI.} = 100 - (35,33 + 42,67) = 22,00\%$$

RESOLUCIÓN POR MILIMOLES:

$$V_{\text{FT}} = 21 \text{ ml}$$

$$V_{\text{NM}} = 5 \text{ ml}$$

$V_1 > V_2$ : Luego estamos ante una mezcla de NaOH + Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

$$\left. \begin{array}{l} \text{mmol H}^+_{\text{FT}} = \text{mmol OH}^- + \text{mmol CO}_3^{2-} \\ \text{mmol H}^+_{\text{NM}} = \text{mmol CO}_3^{2-} \end{array} \right\}$$

$$5 \text{ mL} \cdot 0,5 \frac{0,5 \text{ mmol}}{\text{mL}} = 2,5 \text{ mmol CO}_3^{2-}$$

$$\frac{2,5 \text{ mmoles CO}_3^{2-}}{0,75 \text{ g muestra}} \cdot \frac{106 \cdot 10^3 \text{ g}}{\text{mmol CO}_3^{2-}} \cdot 100 = 35,33 \%$$

$$\text{mmol OH}^- = \text{mmol H}^+ - \text{mmol CO}_3^{2-}$$

$$\text{mmol OH}^- = 21 \text{ mL} \cdot 0,5 \frac{\text{mmol}}{\text{mL}} - 2,5 \text{ mmol}$$

$$\text{mmol OH}^- = 8 \text{ mmol OH}^-$$

$$\frac{8 \text{ mmol NaOH}}{0,75 \text{ g muestra}} \cdot \frac{40 \cdot 10^3 \text{ g NaOH}}{\text{mmol NaOH}} \cdot 100 = 42,66 \%$$

$$\text{MI} = 100 - (35,23 + 42,66) = 22,10 \%$$

- 173. 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  $V_{FT} > \frac{1}{2} V_{NM}$  se puede concluir que se trata de una mezcla de NaOH y de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

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:

$$\frac{2,025 \text{ mmol Na}_2\text{CO}_3 \cdot 106 \cdot 10^{-3} \text{ g}}{0,4508 \text{ g muestra}} \cdot 100 = 47,62 \% \text{ de Na}_2\text{CO}_3$$

$$\frac{3,57 \text{ mmol NaOH} \cdot 40 \cdot 10^{-3} \text{ g}}{0,4508 \text{ g muestra}} \cdot 100 = 31,68 \% \text{ de NaOH}$$

$$\% \text{ de M.I.} = 100 - (47,62 + 31,68) = 20,70 \%$$

- 174.** Se sospecha que una muestra alcalina, además de materia inerte, puede contener  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  y/o  $\text{NaHCO}_3$  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  $\text{BaCl}_2$  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.

$$\text{mmol NaOH}_{\text{puestos}}: \quad 50,00 \text{ mL} \cdot 0,2 \text{ mmol / mL} = 10 \text{ mmol NaOH}$$

$$\text{mmol NaOH}_{\text{restantes}}: \quad 40,00 \text{ mL} \cdot 0,25 \text{ mmol / mL} = 10 \text{ mmol NaOH}$$

Como resulta que no se ha consumido nada de NaOH, podemos deducir que la muestra no contiene nada de  $\text{NaHCO}_3$ . Si se hubiera tratado de una mezcla de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  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  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

Calculamos los mmol de  $H^+$  consumidos hasta el viraje del N.M.:

$$23,00 \text{ mL} \cdot 0,15 \text{ mmol } H^+ / \text{mL} = 3,45 \text{ mmol } H^+$$

Sabemos que la concentración de  $H^+$  ha de igualar al doble de la de  $CO_3^{2-}$ , luego:

$$3,45 \text{ mmol } H^+ = 2 \text{ mmol } CO_3^{2-} \Rightarrow \text{mmol } CO_3^{2-} = 1,725$$

$$\frac{1,725 \text{ mmol } CO_3^{2-} \cdot 106 \cdot 10^{-3} \text{ g } Na_2CO_3}{0,3254 \text{ g muestra} \cdot \text{mmol } CO_3^{2-}} \cdot 100 = 56,19 \%$$

$$\% \text{ de M.I.} = 100 - 56,19 = 43,81 \%$$

- 175. 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:  $Na_2CO_3$  :  $106 \text{ g mol}^{-1}$  ;  $NaHCO_3$ :  $84 \text{ g mol}^{-1}$  ;  $NaOH$ :  $40 \text{ g mol}^{-1}$**

Observamos que se cumple la relación  $V_{F.T.} > \frac{1}{2} V_{N.M.}$ , 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:

$$\begin{aligned} \text{mmol } H^+_{F.T.} &= 19,5 \text{ mL} \cdot 0,4 \text{ mmol/mL} = 7,8 \text{ mmol } H^+ = \text{mmol } OH^- + \text{mmol } CO_3^{2-} \\ \text{mmol } H^+_{N.M.} &= 27,8 \text{ mL} \cdot 0,4 \text{ mmol/mL} = 11,12 \text{ mmol } H^+ = \text{mmol } OH^- + 2 \text{ mmol } CO_3^{2-} \end{aligned}$$

Al resolver este sistema se obtiene:  $\text{mmol } OH^- = 4,48$ ;  $\text{mmol } CO_3^{2-} = 3,32$

No tenemos más que expresar este resultado en porcentaje en peso:

$$\frac{4,48 \text{ mmol } OH^- \cdot 40 \cdot 10^{-3} \text{ g } NaOH}{0,9250 \text{ g muestra} \cdot \text{mmol } NaOH} \cdot 100 = 19,37 \%$$

$$\frac{3,32 \text{ mmol } CO_3^{2-} \cdot 106 \cdot 10^{-3} \text{ g } Na_2CO_3}{0,9250 \text{ g muestra} \cdot \text{mmol } Na_2CO_3} \cdot 100 = 38,05 \%$$

$$100 - (19,37 + 38,05) = 42,58 \% \text{ de Materia Inerte.}$$

- 176. 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:

$$\text{mmol H}^+_{\text{F.T.}} = 9,00 \text{ mL} \cdot 0,1 \text{ mmol/mL} = 0,9 \text{ mmol H}^+ = \text{mmol CO}_3^{2-}$$

$$\text{mmol H}^+_{\text{N.M.}} = 12,5 \text{ mL} \cdot 0,1 \text{ mmol/mL} = 1,25 \text{ mmol H}^+ = \text{mmol HCO}_3^- + \text{mmol CO}_3^{2-}$$

Se obtiene que  $\text{mmol CO}_3^{2-} = 0,9$ ;  $\text{mmol HCO}_3^- = 0,35$

$$\frac{0,35 \text{ mmol HCO}_3^-}{0,4750 \text{ g muestra}} \cdot \frac{84 \cdot 10^{-3} \text{ g NaHCO}_3}{\text{mmol NaHCO}_3} \cdot \frac{100}{100} = 6,19 \%$$

$$\frac{0,90 \text{ mmol CO}_3^{2-}}{0,4750 \text{ g muestra}} \cdot \frac{106 \cdot 10^{-3} \text{ g Na}_2\text{CO}_3}{\text{mmol Na}_2\text{CO}_3} \cdot \frac{100}{100} = 20,08 \%$$

$100 - (6,19 + 20,08) = 73,73 \%$  de Materia Inerte.

- 177.** Se sospecha que una muestra alcalina, además de materia inerte, puede contener  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  y/o  $\text{NaHCO}_3$  y/o  $\text{NaOH}$ . Se tomó una muestra exactamente pesada de 0,3254 g y se valoró con  $\text{HCl}$  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  $\text{NaOH}$  0,2 M y con 30 mL de  $\text{BaCl}_2$  2 M. Una vez sedimentado el precipitado blanco, se procedió a valorar la disolución resultante con  $\text{HCl}$  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.

$$\text{mmol OH}^- \text{ puestos} = 50,00 \text{ mL} \cdot 0,2 \text{ mmol/mL} = 10 \text{ mmol}$$

$$\text{mmol OH}^- \text{ gastados} = 40 \text{ mL} \cdot 0,25 \text{ mmol/mL} = 10 \text{ mmol}$$

Deducimos que no había nada de bicarbonato.

$$\text{mmol H}^+_{\text{NM}} = 23 \text{ mL} \cdot 0,15 \text{ mmol/mL} = 3,45 \text{ mmol}$$

$$\frac{3,45 \text{ mmol H}^+}{0,3254 \text{ g}} \cdot \frac{\text{mmol CO}_3^{2-}}{2 \text{ mmol H}^+} \cdot \frac{106 \cdot 10^{-3} \text{ g Na}_2\text{CO}_3}{\text{mmol CO}_3^{2-}} \cdot \frac{100}{100} = 56,19 \% \text{ Na}_2\text{CO}_3$$

178. Determine, para cada uno de los casos siguientes, las formas de alcalinidad presentes ( $\text{OH}^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ) 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) <sub>F.T.</sub>	Vol HCl (mL) <sub>N.M.</sub>
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	$\text{CO}_3^{2-}$
B	$\text{CO}_3^{2-} + \text{HCO}_3^-$
C	$\text{HCO}_3^-$
D	$\text{CO}_3^{2-} + \text{HCO}_3^-$
E	$\text{CO}_3^{2-} + \text{HCO}_3^-$

A) Tomando como volumen promedio 21,37 mL de HCl:

$$21,37 \text{ mL} \cdot 0,1198 \text{ mmol/mL} = 2,56 \text{ mmol H}^+ = 2,56 \text{ mmol CO}_3^{2-} \equiv 271,4 \text{ mg Na}_2\text{CO}_3$$

B)

$$\left. \begin{aligned} 5,67 \text{ mL} \cdot 0,1198 \frac{\text{mmol}}{\text{mL}} &= \text{mmol CO}_3^{2-} \\ 21,13 \text{ mL} \cdot 0,1198 \frac{\text{mmol}}{\text{mL}} &= \text{mmol CO}_3^{2-} + \text{mmol HCO}_3^- \end{aligned} \right\}$$

$$\text{mmol CO}_3^{2-} = 0,68 \equiv 72,1 \text{ mg Na}_2\text{CO}_3$$

$$\text{mmol HCO}_3^- = 1,85 \equiv 155,4 \text{ mg NaHCO}_3$$

C)  $14,28 \text{ mL} \cdot 0,1198 \text{ mmol/mL} = 0,28 \text{ mmol H}^+ = 0,28 \text{ mmol HCO}_3^- \equiv 23,5 \text{ mg NaHCO}_3$

D)

$$\left. \begin{aligned} 17,12 \text{ mL} \cdot 0,1198 \frac{\text{mmol}}{\text{mL}} &= \text{mmol CO}_3^{2-} \\ 34,26 \text{ mL} \cdot 0,1198 \frac{\text{mmol}}{\text{mL}} &= \text{mmol CO}_3^{2-} + \text{mmol HCO}_3^- \end{aligned} \right\}$$

$$\text{mmol CO}_3^{2-} = 2,05 \equiv 217,3 \text{ mg Na}_2\text{CO}_3$$

$$\text{mmol HCO}_3^- = 2,05 \equiv 172,2 \text{ mg NaHCO}_3$$

E)

$$\left. \begin{aligned} 21,36 \text{ mL} \cdot 0,1198 \frac{\text{mmol}}{\text{mL}} &= \text{mmol CO}_3^{2-} \\ 25,69 \text{ mL} \cdot 0,1198 \frac{\text{mmol}}{\text{mL}} &= \text{mmol CO}_3^{2-} + \text{mmol HCO}_3^- \end{aligned} \right\}$$

$$\text{mmol CO}_3^{2-} = 2,56 \equiv 271,4 \text{ mg Na}_2\text{CO}_3$$

$$\text{mmol HCO}_3^- = 0,52 \equiv 43,7 \text{ mg NaHCO}_3$$

- 179.** Una muestra de 2,000 g que contiene materia inerte,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  y  $\text{NaOH}$  o  $\text{NaHCO}_3$  se disuelve y se lleva a 250,00 mL con agua. Una alícuota de 25,00 mL se valora con  $\text{HCl}$  0,1120 M hasta desaparición del color de la fenolftaleína, necesiéndose 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:  $\text{Na}_2\text{CO}_3 = 105,99 \text{ g mol}^{-1}$ ;  $\text{NaHCO}_3 = 84,01 \text{ g mol}^{-1}$ ;  $\text{NaOH} = 40,00 \text{ g mol}^{-1}$ .

$$V_{\text{FT}} < \frac{1}{2} V_{\text{NM}} \Rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$$

$$10,15 \text{ mL} \cdot 0,1120 \frac{\text{mmol}}{\text{mL}} = 1,1368 \text{ mmol H}_{\text{FT}}^+$$

$$28,10 \text{ mL} \cdot 0,1120 \frac{\text{mmol}}{\text{mL}} = 3,1696 \text{ mmol H}_{\text{NM}}^+$$

$$\left. \begin{aligned} 1,1368 \text{ mmol H}_{\text{FT}}^+ &= \text{mmol CO}_3^{2-} \\ 3,1696 \text{ mmol H}_{\text{NM}}^+ &= 2 \text{ mmol CO}_3^{2-} + \text{mmol HCO}_3^- \end{aligned} \right\} \begin{aligned} \text{mmol CO}_3^{2-} &= 1,1368 \\ \text{mmol HCO}_3^- &= 0,896 \end{aligned}$$

$$\frac{1,1368 \text{ mmol CO}_3^{2-}}{2 \text{ g muestra}} \cdot \frac{105,99 \cdot 10^{-3} \text{ g Na}_2\text{CO}_3}{\text{mmol Na}_2\text{CO}_3} \cdot \frac{250,0 \text{ mL}}{25,0 \text{ mL}} \cdot \frac{100}{100} = 60,24\% \text{ Na}_2\text{CO}_3$$

$$\frac{0,896 \text{ mmol HCO}_3^-}{2 \text{ g muestra}} \cdot \frac{84,01 \cdot 10^{-3} \text{ g NaHCO}_3}{\text{mmol NaHCO}_3} \cdot \frac{250,0 \text{ mL}}{25,0 \text{ mL}} \cdot \frac{100}{100} = 37,63\% \text{ NaHCO}_3$$

$$100 - (60,24 + 37,63) = 2,13\% \text{ M.I.}$$

- 180.** La alcalinidad de las aguas naturales suele controlarse a través de la medida de  $\text{OH}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  y  $\text{HCO}_3^-$ , que pueden encontrarse aislados o formando combinaciones. La valoración de una muestra de 100,00 mL hasta pH 8,3 requiere 18,67 mL de una disolución de  $\text{HCl}$  0,02812 M. Una segunda muestra de 100,00 mL requiere 48,12 mL del mismo agente valorante para alcanzar un



**pH de 4,5. Identificar las fuentes de alcalinidad y sus concentraciones en partes por millón, expresado como sales sódicas.**

De la relación de volúmenes,  $V_{ZONA\ BÁSICA} < \frac{1}{2} V_{ZONA\ ÁCIDA}$ , se deduce que la alcalinidad es debida a la presencia de  $CO_3^{2-}$  y de  $HCO_3^-$ .

$$18,67\text{ mL} \cdot 0,02812\text{ mmol/ mL} = 0,525\text{ mmol H}^+$$

$$48,12\text{ mL} \cdot 0,02812\text{ mmol/ mL} = 1,353\text{ mmol H}^+$$

$$\left. \begin{aligned} 0,525\text{ mmol H}^+ &= \text{mmol CO}_3^{2-} \\ 1,353\text{ mmol H}^+ &= 2\text{ mmol CO}_3^{2-} + \text{mmol HCO}_3^- \end{aligned} \right\}$$

$$\text{mmol CO}_3^{2-} = 0,525$$

$$\text{mmol HCO}_3^- = 0,303$$

$$\frac{0,525\text{ mmol Na}_2\text{CO}_3}{100\text{ mL}} \cdot \frac{106 \cdot 10^3\ \mu\text{g Na}_2\text{CO}_3}{\text{mmol Na}_2\text{CO}_3} = 557\text{ ppm Na}_2\text{CO}_3$$

$$\frac{0,303\text{ mmol NaHCO}_3}{100\text{ mL}} \cdot \frac{84 \cdot 10^3\ \mu\text{g NaHCO}_3}{\text{mmol NaHCO}_3} = 255\text{ ppm NaHCO}_3$$

**181. El análisis de diferentes muestras alcalinas consistió en tomar en todos los casos 1,0000 g de muestra, disolverla y enrasar con H<sub>2</sub>O a 500,00 mL. A continuación se han valorado 2 alícuotas idénticas de 25,00 mL cada una con HCl 0,0200 M hasta el viraje de la F.T. y del N.M., respectivamente. Los datos obtenidos se reflejan en la tabla. A partir de estos resultados experimentales identifique la composición de las diferentes muestras y el porcentaje en peso de cada uno de los componentes. DATOS: NaOH: 40 g/mol; Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>: 106 g/mol; NaHCO<sub>3</sub>: 84 g/mol.**

Muestra	Vol HCl (mL) <sub>F.T.</sub>	Vol HCl (mL) <sub>N.M.</sub>
1	16,16	16,18
2	11,05	22,10
3	0	21,05
4	12,00	20,00
5	5,00	19,00

Los datos volumétricos indican que la composición cualitativa es la siguiente:

Muestra	Composición
1	NaOH
2	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
3	NaHCO <sub>3</sub>
4	NaOH + Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
5	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + NaHCO <sub>3</sub>

Se pueden plantear las ecuaciones correspondientes y resolver:

**Muestra 1)**

Tomando el valor promedio, 16,17 mL como el correcto:

$$16,17 \text{ mL} \cdot 0,02 \text{ mmol H}^+ / \text{mL} = 0,3234 \text{ mmol H}^+ = 0,3234 \text{ mmol NaOH}$$

$$\frac{0,3234 \text{ mmol NaOH}}{25,00 \text{ mL}} \cdot \frac{500,00 \text{ mL}}{1,0000 \text{ g muestra}} \cdot \frac{40 \cdot 10^{-3} \text{ g NaOH}}{\text{mmol NaOH}} \cdot \frac{100}{100} = 25,87\% \text{ NaOH}$$

$$100 - 25,87 = 74,13\% \text{ de M.I.}$$

**Muestra 2)**

$$11,05 \text{ mL} \cdot 0,02 \text{ mmol H}^+ / \text{mL} = 0,221 \text{ mmol H}^+ = 0,221 \text{ mmol Na}_2\text{CO}_3$$

$$\frac{0,221 \text{ mmol Na}_2\text{CO}_3}{25,00 \text{ mL}} \cdot \frac{500,00 \text{ mL}}{1,0000 \text{ g muestra}} \cdot \frac{106 \cdot 10^{-3} \text{ g Na}_2\text{CO}_3}{\text{mmol Na}_2\text{CO}_3} \cdot \frac{100}{100} = 46,85\% \text{ Na}_2\text{CO}_3$$

$$100 - 46,85 = 53,15\% \text{ de M.I.}$$

**Muestra 3)**

$$21,05 \text{ mL} \cdot 0,02 \text{ mmol H}^+ / \text{mL} = 0,421 \text{ mmol H}^+ = 0,421 \text{ mmol NaHCO}_3$$

$$\frac{0,421 \text{ mmol NaHCO}_3}{25,00 \text{ mL}} \cdot \frac{500,00 \text{ mL}}{1,0000 \text{ g muestra}} \cdot \frac{84 \cdot 10^{-3} \text{ g NaHCO}_3}{\text{mmol NaHCO}_3} \cdot \frac{100}{100} = 70,73\% \text{ NaHCO}_3$$

$$100 - 70,73 = 29,27\% \text{ de M.I.}$$

**Muestra 4)**

$$\left. \begin{aligned} 12,00 \text{ mL} \cdot 0,02 \text{ mmol H}^+ / \text{mL} &= 0,24 \text{ mmol H}^+ = \text{mmol OH}^- + \text{mmol Na}_2\text{CO}_3 \\ 20,00 \text{ mL} \cdot 0,02 \text{ mmol H}^+ / \text{mL} &= 0,4 \text{ mmol H}^+ = \text{mmol OH}^- + 2 \cdot \text{mmol Na}_2\text{CO}_3 \end{aligned} \right\}$$

$$\text{mmol OH}^- = 0,08 \qquad \text{mmol Na}_2\text{CO}_3 = 0,16$$

$$\frac{0,308 \text{ mmol NaOH}}{25,00 \text{ mL}} \cdot \frac{500,00 \text{ mL}}{1,0000 \text{ g muestra}} \cdot \frac{40 \cdot 10^{-3} \text{ g NaOH}}{\text{mmol NaOH}} \cdot \frac{100}{100} = 6,40\% \text{ NaOH}$$

$$\frac{0,16 \text{ mmol Na}_2\text{CO}_3}{25,00 \text{ mL}} \cdot \frac{500,00 \text{ mL}}{1,0000 \text{ g muestra}} \cdot \frac{106 \cdot 10^{-3} \text{ g Na}_2\text{CO}_3}{\text{mmol Na}_2\text{CO}_3} \cdot \frac{100}{100} = 33,92\% \text{ Na}_2\text{CO}_3$$

$$100 - (6,40 + 33,92) = 59,68\% \text{ de M.I.}$$

**Muestra 5)**

$$5,00\text{mL} \cdot 0,02 \text{ mmol H}^+ / \text{mL} = 0,1 \text{ mmol H}^+ = \text{mmol Na}_2\text{CO}_3$$

$$19,00\text{mL} \cdot 0,02 \text{ mmol H}^+ / \text{mL} = 0,38 \text{ mmol H}^+ = 2 \cdot \text{mmol Na}_2\text{CO}_3 + \text{mmol NaHCO}_3$$

$$\text{mmol NaHCO}_3 = 0,18$$

$$\text{mmol Na}_2\text{CO}_3 = 0,1$$

$$\frac{0,18 \text{ mmol NaHCO}_3}{25,00 \text{ mL}} \cdot \frac{500,00 \text{ mL}}{1,0000 \text{ gmuestra}} \cdot \frac{84 \cdot 10^{-3} \text{ g NaHCO}_3}{\text{mmol NaHCO}_3} \cdot \frac{100}{100} = 30,24\% \text{ NaHCO}_3$$

$$\frac{0,1 \text{ mmol Na}_2\text{CO}_3}{25,00 \text{ mL}} \cdot \frac{500,00 \text{ mL}}{1,0000 \text{ gmuestra}} \cdot \frac{106 \cdot 10^{-3} \text{ g Na}_2\text{CO}_3}{\text{mmol Na}_2\text{CO}_3} \cdot \frac{100}{100} = 21,2\% \text{ Na}_2\text{CO}_3$$

$$100 - (30,24 + 21,2) = 48,56\% \text{ de M.I.}$$

- 182. En un laboratorio de control de calidad de alimentos se desea evaluar la posible adulteración de una partida de NaHCO<sub>3</sub>. Se toma una muestra de 0,3970 g se diluye y se enrasa con H<sub>2</sub>O a un volumen de 250,00 mL. A una alícuota de 25,00 mL se le añaden unas gotas de N.M. y se valora con HCl 0,0924 M, precisando 4,75 mL para completar la valoración. A otra alícuota de 25 mL se le añaden 10,00 mL de NaOH 0,1 M y 25 mL de BaCl<sub>2</sub> 0,2 M. Una vez filtrado el precipitado formado, se añaden unas gotas de F.T. y se valora con el mismo ácido, necesitando un volumen de 6,70 mL para hacer aparecer el color violeta. Sabiendo que un contenido de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> superior al 5% es ilegal, ¿estará adulterada la muestra?**

Este procedimiento responde a la metodología de Winkler.

$$4,75 \text{ mL} \cdot 0,0924 \text{ mmol/ mL} = 0,44 \text{ mmol H}^+ = \text{mmol NaHCO}_3 + 2 \text{ mmol Na}_2\text{CO}_3$$

$$0,44 \text{ mmol H}^+ = \text{mmol NaHCO}_3 + 2 \text{ mmol Na}_2\text{CO}_3$$

$$(10 \text{ mL} \cdot 0,1 \text{ mmol/ mL}) - (6,70 \text{ mL} \cdot 0,0924 \text{ mmol/ mL}) = 0,38 \text{ mmol OH}^-_{\text{consumidos}}$$

$$0,38 \text{ mmol OH}^-_{\text{consumidos}} = \text{mmol NaHCO}_3$$

Sustituyendo arriba:

$$\text{mmol Na}_2\text{CO}_3 = (0,44 - 0,38) / 2 = 0,03 \text{ mmol}$$

$$\frac{0,38 \text{ mmol NaHCO}_3}{0,3970 \text{ g}} \cdot \frac{84 \cdot 10^{-3} \text{ g NaHCO}_3}{\text{mmol NaHCO}_3} \cdot \frac{250 \text{ mL}}{25 \text{ mL}} \cdot \frac{100}{100} = 80,40\% \text{ NaHCO}_3$$

$$\frac{0,03 \text{ mmol Na}_2\text{CO}_3}{0,3970 \text{ g}} \frac{106 \cdot 10^{-3} \text{ gNa}_2\text{CO}_3}{\text{mmol Na}_2\text{CO}_3} \frac{250 \text{ mL}}{25 \text{ mL}} \frac{100}{100} = 8,01\% \text{Na}_2\text{CO}_3$$

Se deduce que la muestra está adulterada.

- 183.** El análisis de diferentes muestras alcalinas consistió en tomar en todos los casos 1,0000 g de muestra, disolverla y enrasar con H<sub>2</sub>O a 500,00 mL. A continuación se han valorado 2 alícuotas idénticas de 25,00 mL cada una con HCl 0,0200 M hasta el viraje de la F.T. y del N.M., respectivamente. Los datos obtenidos se reflejan en la tabla. A partir de estos resultados experimentales identifique la composición de las diferentes muestras y el porcentaje en peso de cada uno de los componentes. DATOS: NaOH: 40 g/mol; Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>: 106 g/mol; NaHCO<sub>3</sub>: 84 g/mol.

Muestra	Vol HCl (mL) <sub>F.T.</sub>	Vol HCl (mL) <sub>N.M.</sub>
1	19,50	19,55
2	0	22,45
3	22,00	39,95
4	14,00	22,00
5	7,00	32,50

A partir de los datos volumétricos podemos deducir la composición cualitativa de las muestras:

Muestra	Composición
1	NaOH
2	NaHCO <sub>3</sub>
3	NaOH + Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
4	NaOH + Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
5	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + NaHCO <sub>3</sub>

Respecto a la composición cuantitativa, podemos plantear las ecuaciones correspondientes en cada caso y operar numéricamente.

#### Muestra 1)

Tomando el valor promedio, 19,525 mL como el correcto:

$$19,525 \text{ mL} \cdot 0,02 \text{ mmol H}^+ / \text{mL} = 0,3905 \text{ mmol H}^+ = 0,3905 \text{ mmol NaOH}$$

$$\frac{0,3905 \text{ mmol NaOH}}{25,00 \text{ mL}} \frac{500,00 \text{ mL}}{1,0000 \text{ g muestra}} \frac{40 \cdot 10^{-3} \text{ g NaOH}}{\text{mmol NaOH}} \frac{100}{100} = 31,24\% \text{NaOH}$$

$$100 - 31,24 = 68,76\% \text{ de M.I.}$$

**Muestra 2)**

$$22,45 \text{ mL} \cdot 0,02 \text{ mmol H}^+ / \text{mL} = 0,449 \text{ mmol H}^+ = 0,449 \text{ mmol NaHCO}_3$$

$$\frac{0,449 \text{ mmol NaHCO}_3}{25,00 \text{ mL}} \cdot \frac{500,00 \text{ mL}}{1,0000 \text{ g muestra}} \cdot \frac{84 \cdot 10^{-3} \text{ g NaHCO}_3}{\text{mmol NaHCO}_3} \cdot \frac{100}{100} = 75,43\% \text{ NaHCO}_3$$

$$100 - 75,43 = 29,57\% \text{ de M.I.}$$

**Muestra 3)**

$$\left. \begin{aligned} 22,00 \text{ mL} \cdot 0,02 \text{ mmol H}^+ / \text{mL} &= 0,44 \text{ mmol H}^+ = \text{mmol OH}^- + \text{mmol Na}_2\text{CO}_3 \\ 39,95 \text{ mL} \cdot 0,02 \text{ mmol H}^+ / \text{mL} &= 0,80 \text{ mmol H}^+ = \text{mmol OH}^- + 2 \cdot \text{mmol Na}_2\text{CO}_3 \end{aligned} \right\}$$

$$\text{mmol OH}^- = 0,08 \qquad \text{mmol Na}_2\text{CO}_3 = 0,36$$

$$\frac{0,08 \text{ mmol NaOH}}{25,00 \text{ mL}} \cdot \frac{500,00 \text{ mL}}{1,0000 \text{ g muestra}} \cdot \frac{40 \cdot 10^{-3} \text{ g NaOH}}{\text{mmol NaOH}} \cdot \frac{100}{100} = 6,40\% \text{ NaOH}$$

$$\frac{0,36 \text{ mmol Na}_2\text{CO}_3}{25,00 \text{ mL}} \cdot \frac{500,00 \text{ mL}}{1,0000 \text{ g muestra}} \cdot \frac{106 \cdot 10^{-3} \text{ g Na}_2\text{CO}_3}{\text{mmol Na}_2\text{CO}_3} \cdot \frac{100}{100} = 76,32\% \text{ Na}_2\text{CO}_3$$

$$100 - (6,40 + 76,32) = 17,28\% \text{ de M.I.}$$

**Muestra 4)**

$$\left. \begin{aligned} 14,00 \text{ mL} \cdot 0,02 \text{ mmol H}^+ / \text{mL} &= 0,28 \text{ mmol H}^+ = \text{mmol OH}^- + \text{mmol Na}_2\text{CO}_3 \\ 22,00 \text{ mL} \cdot 0,02 \text{ mmol H}^+ / \text{mL} &= 0,44 \text{ mmol H}^+ = \text{mmol OH}^- + 2 \cdot \text{mmol Na}_2\text{CO}_3 \end{aligned} \right\}$$

$$\text{mmol OH}^- = 0,12 \qquad \text{mmol Na}_2\text{CO}_3 = 0,16$$

$$\frac{0,12 \text{ mmol NaOH}}{25,00 \text{ mL}} \cdot \frac{500,00 \text{ mL}}{1,0000 \text{ g muestra}} \cdot \frac{40 \cdot 10^{-3} \text{ g NaOH}}{\text{mmol NaOH}} \cdot \frac{100}{100} = 9,60\% \text{ NaOH}$$

$$\frac{0,16 \text{ mmol Na}_2\text{CO}_3}{25,00 \text{ mL}} \cdot \frac{500,00 \text{ mL}}{1,0000 \text{ g muestra}} \cdot \frac{106 \cdot 10^{-3} \text{ g Na}_2\text{CO}_3}{\text{mmol Na}_2\text{CO}_3} \cdot \frac{100}{100} = 33,92\% \text{ Na}_2\text{CO}_3$$

$$100 - (9,60 + 33,92) = 43,52\% \text{ de M.I.}$$

**Muestra 5)**

$$\left. \begin{aligned} 7,00\text{mL} \cdot 0,02 \text{ mmol H}^+ / \text{mL} &= 0,14 \text{ mmol H}^+ = \text{mmol Na}_2\text{CO}_3 \\ 32,50\text{mL} \cdot 0,02 \text{ mmol H}^+ / \text{mL} &= 0,65 \text{ mmol H}^+ = 2 \cdot \text{mmol Na}_2\text{CO}_3 + \text{mmol NaHCO}_3 \end{aligned} \right\}$$

$$\text{mmol NaHCO}_3 = 0,37 \qquad \text{mmol Na}_2\text{CO}_3 = 0,14$$

$$\frac{0,37 \text{ mmol NaHCO}_3}{25,00 \text{ mL}} \cdot \frac{500,00 \text{ mL}}{1,0000 \text{ g muestra}} \cdot \frac{84 \cdot 10^{-3} \text{ g NaHCO}_3}{\text{mmol NaHCO}_3} \cdot \frac{100}{100} = 62,16\% \text{ NaHCO}_3$$

$$\frac{0,14 \text{ mmol Na}_2\text{CO}_3}{25,00 \text{ mL}} \cdot \frac{500,00 \text{ mL}}{1,0000 \text{ g muestra}} \cdot \frac{106 \cdot 10^{-3} \text{ g Na}_2\text{CO}_3}{\text{mmol Na}_2\text{CO}_3} \cdot \frac{100}{100} = 29,68\% \text{ Na}_2\text{CO}_3$$

$$100 - (62,16 + 29,68) = 8,16\% \text{ de M.I.}$$

- 184. Una muestra básica de 1,2000 g se valora con HCl 0,500 M. Se ponen unas gotas de F.T. como indicador y se consumen 30,00 mL; a continuación se añaden unas gotas de N.M. y se precisan 5,00 mL más de HCl para alcanzar el viraje del segundo indicador. Calcular la composición cualitativa y cuantitativa de la muestra.**

De la relación de volúmenes se deduce que la muestra contiene NaOH y Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

$$\left. \begin{aligned} 30,00 \text{ mL} \cdot 0,500 \text{ mmol/mL} &= \text{mmol OH}^- + \text{mmol CO}_3^{2-} \\ 5,00 \text{ mL} \cdot 0,500 \text{ mmol/mL} &= \text{mmol CO}_3^{2-} \end{aligned} \right\} \begin{aligned} \text{mmol Na}_2\text{CO}_3 &= 2,5 \\ \text{mmol NaOH} &= 12,5 \end{aligned}$$

$$\frac{2,5 \text{ mmol Na}_2\text{CO}_3}{1,2000 \text{ g muestra}} \cdot \frac{106 \cdot 10^{-3} \text{ g Na}_2\text{CO}_3}{\text{mmol Na}_2\text{CO}_3} \cdot \frac{100}{100} = 22,08\% \text{ Na}_2\text{CO}_3$$

$$\frac{12,5 \text{ mmol NaOH}}{1,2000 \text{ g muestra}} \cdot \frac{40 \cdot 10^{-3} \text{ g NaOH}}{\text{mmol NaOH}} \cdot \frac{100}{100} = 41,67\% \text{ NaOH}$$

$$100 - (22,08 + 41,67) = 36,25\% \text{ M.I.}$$

- 185. Se valoran dos alícuotas de 50,00 mL cada una de una mezcla básica con HCl 0,1020 M. A la primera se le añade F.T. y gasta 10,00 mL de ácido para producir la decoloración. En la segunda se emplea N.M. y se precisan 35,05 mL de HCl. Identificar los componentes de la muestra y los porcentajes en que se hallan presentes.**

De la relación de volúmenes  $V_{FT} < \frac{1}{2} V_{NM}$  se deduce que la mezcla básica contiene  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  y  $\text{NaHCO}_3$ .

$$\left. \begin{array}{l} 10,00 \text{ mL} \cdot 0,1020 \text{ mmol/mL} = \text{mmol CO}_3^{2-} \\ 35,50 \text{ mL} \cdot 0,1020 \text{ mmol/mL} = 2 \text{ mmol CO}_3^{2-} + \text{mmol HCO}_3^- \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{mmol Na}_2\text{CO}_3 = 1,02 \\ \text{mmol NaHCO}_3 = 1,58 \end{array}$$

$$\frac{1,02 \text{ mmol Na}_2\text{CO}_3}{50,00 \text{ mL}_{\text{muestra}}} = 0,02 \text{ M Na}_2\text{CO}_3$$

$$\frac{1,58 \text{ mmol NaHCO}_3}{50,00 \text{ mL}_{\text{muestra}}} = 0,03 \text{ M NaHCO}_3$$

$$\frac{0,7127 \text{ g BaCO}_3}{1,0000 \text{ g muestra}} \cdot \frac{100}{100} = 71,27\% \text{ BaCO}_3$$

#### 4.3.1.b. Metodología Winkler para análisis de mezclas básicas

186. Una muestra de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  y  $\text{NaHCO}_3$  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  $\text{BaCl}_2$  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.

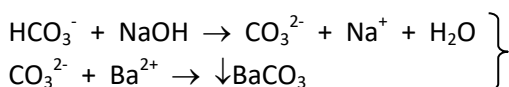
RESOLUCIÓN POR MILIEQUIVALENTES:

**Primera muestra ( 0,5000 g):**

N.M.: meq HCl = meq  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  + meq  $\text{NaHCO}_3$

$$V \cdot N = \frac{\text{mg Na}_2\text{CO}_3}{\frac{106}{2}} + \frac{\text{mg NaHCO}_3}{\frac{84}{1}}$$

**Segunda muestra ( 0,7500 g):**



meq  $\text{NaOH}_{\text{puestos}} = \text{meq NaOH}_{\text{exceso}} + \text{meq NaHCO}_3$

$$V \cdot N = V' \cdot N' + \frac{\text{mg NaHCO}_3}{\frac{\text{PM}}{1}}$$
$$50 \cdot 0,2 = 13,75 \cdot 0,5 + \frac{\text{mg NaHCO}_3}{\frac{84}{1}} \Rightarrow \text{mg NaHCO}_3 = 262,5$$

$$\% \text{NaHCO}_3 = \frac{0,2625 \text{ g NaHCO}_3}{0,7500 \text{ g muestra}} \cdot 100 = 35,00$$

Calculamos ahora la cantidad de bicarbonato que habrá en la primera muestra y, a continuación, podemos hallar la cantidad de carbonato presente.

$$\frac{35 \text{ g NaHCO}_3}{100 \text{ g muestra}} \cdot 0,5 \text{ g muestra} = 0,175 \text{ g NaHCO}_3$$

$$15,4 \cdot 0,5 = \frac{\text{mg Na}_2\text{CO}_3}{53} + \frac{175 \text{ mg NaHCO}_3}{84} \Rightarrow \text{mg Na}_2\text{CO}_3 = 297,7$$

$$\% \text{Na}_2\text{CO}_3 = \frac{0,2977 \text{ g Na}_2\text{CO}_3}{0,5000 \text{ g muestra}} \cdot 100 = 59,54\%$$



$$\%M.I. = 100 - (35 + 59,54) = 5,46\%$$

RESOLUCIÓN POR MILIMOLES:

$$\text{mmol H}_{\text{NM}}^+ = 15,40 \text{ mL} \cdot 0,5 \frac{\text{mmol}}{\text{mL}} = 7,7 \text{ mmol H}^+$$

$$7,7 \text{ mmol} = \text{mmol NaHCO}_3 + 2 \cdot \text{mmol Na}_2\text{CO}_3$$

$$\text{NaOH puesto} = 50 \text{ mL} \cdot 0,2 \frac{\text{mmol}}{\text{mL}} = 10 \text{ mmol OH}^- \text{ puestos}$$

$$\text{NaOH exceso libre} = 13,75 \text{ mL} \cdot 0,5 \frac{\text{mmol}}{\text{mL}} = 6,875 \text{ mmol OH}^- \text{ exceso}$$

$$\text{milimol OH}^- \text{ puesto} - \text{milimol OH}^- \text{ exceso} = \text{mmol NaHCO}_3 = 3,125 \text{ mmol NaHCO}_3$$

$$3,125 \text{ mmol NaHCO}_3 \cdot \frac{84 \text{ mg}}{\text{mmol}} = 262,5 \text{ mg en } 0,75 \text{ g de muestra}$$

$$\frac{262,5 \text{ mg}}{0,75 \text{ g muestra}} \cdot 0,5 \text{ g} = 175 \text{ mg NaHCO}_3 \cdot \frac{1 \text{ mmol}}{84 \text{ mg}} = 2,08 \text{ mmol}$$

$$7,7 \text{ mmol H}^+ = 2,08 \text{ mmol} + 2 \cdot \text{mmol NaCO}_3$$

$$\frac{5,62}{2} = 2,81 \text{ mmol Na}_2\text{CO}_3 \cdot \frac{106 \text{ mg}}{\text{mmol}} = 297,86 \text{ mg Na}_2\text{CO}_3$$

$$\frac{297,86 \cdot 10^{-3} \text{ g}}{0,5 \text{ g}} \cdot 100 = 59,57 \%$$

$$\frac{175 \cdot 10^{-3} \text{ g NaHCO}_3}{0,5 \text{ g}} = 35 \%$$

$$M.I. = 100 - (59,57 + 35) = 5,43 \%$$

- 187.** Se tomó una muestra alcalina exactamente pesada de 0,4127 g y se valoró con HCl 0,18 M, consumiendo 25,00 mL de ácido hasta el viraje del naranja de metilo. A continuación, se tomó otra muestra de 0,6903 g y se trató con 50,00 mL de NaOH 0,2 M y con 30 mL de BaCl<sub>2</sub> 2 M. Una vez sedimentado el precipitado blanco, se procedió a valorar la disolución resultante con HCl 0,23 M, consumiendo 27,00 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. DATOS: Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>: 106 g mol<sup>-1</sup>; NaHCO<sub>3</sub>: 84 g mol<sup>-1</sup>; NaOH: 40 g mol<sup>-1</sup>

25 mL HCl · 0,18 mmol/mL = 4,5 mmol H<sup>+</sup> consumidos en valorar la basicidad total de la muestra:



$$4,5 \text{ mmol H}^+ = 2 \text{ mmol CO}_3^{2-} + \text{mmol HCO}_3^- \quad (1)$$

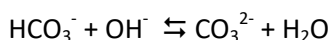
Por otro lado:

$$\text{mmol OH}^- \text{ puestos:} \quad 50 \text{ mL NaOH} \cdot 0,2 \text{ mmol/mL} = 10 \text{ mmol OH}^-$$

$$\text{mmol OH}^- \text{ restantes:} \quad 27 \text{ mL HCl} \cdot 0,23 \text{ mmol/mL} = 6,21 \text{ mmol OH}^-$$

$$10 - 6,21 = 3,79 \text{ mmol OH}^- \text{ consumidos}$$

Estos OH<sup>-</sup> se han consumido en transformar cuantitativamente el bicarbonato en carbonato:



Por tanto mmol HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> = 3,79 en la muestra de 0,6903 g. En la primera muestra de 0,4127 g habrá la parte proporcional de bicarbonato, es decir 2,27 mmol, y sustituyendo este valor en (1) y despejando obtenemos 1,12 mmol CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>.

Pasando los resultados a porcentajes:

$$\frac{3,79 \text{ mmol NaHCO}_3}{0,6903 \text{ g muestra}} \frac{84 \cdot 10^{-3} \text{ g NaHCO}_3}{\text{mmol NaHCO}_3} \frac{100}{100} = 46,12\% \text{ NaHCO}_3$$

$$\frac{1,12 \text{ mmol Na}_2\text{CO}_3}{0,4127 \text{ g muestra}} \frac{106 \cdot 10^{-3} \text{ g Na}_2\text{CO}_3}{\text{mmol Na}_2\text{CO}_3} \frac{100}{100} = 28,77\% \text{ Na}_2\text{CO}_3$$

$$100 - 46,12 - 28,77 = 25,11 \% \text{ M.I.}$$

- 188.** Se tomó una muestra alcalina exactamente pesada de 0,4127 g y se valoró con HCl 0,18 M, consumiendo 25,00 mL de ácido hasta el viraje del naranja de metilo. A continuación, se tomó otra muestra de 0,6903 g y se trató con 50,00 mL de NaOH 0,2 M y con 30 mL de BaCl<sub>2</sub> 2 M. Una vez sedimentado el precipitado blanco, se procedió a valorar la disolución resultante con HCl 0,23 M, consumiendo 27,00 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. DATOS:**  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ :  $106 \text{ g mol}^{-1}$  ;  
 $\text{NaHCO}_3$ :  $84 \text{ g mol}^{-1}$ ;  $\text{NaOH}$ :  $40 \text{ g mol}^{-1}$

$25 \text{ mL HCl} \cdot 0,48 \text{ mmol/mL} = 4,5 \text{ mmol H}^+$  consumidos en valorar la basicidad total de la muestra:



$$4,5 \text{ mmol H}^+ = 2 \text{ mmol CO}_3^{2-} + \text{mmol HCO}_3^- \quad (1)$$

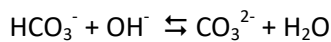
Por otro lado:

$$\text{mmol OH}^- \text{ puestos:} \quad 50 \text{ mL NaOH} \cdot 0,2 \text{ mmol/mL} = 10 \text{ mmol OH}^-$$

$$\text{mmol OH}^- \text{ restantes:} \quad 27 \text{ mL HCl} \cdot 0,23 \text{ mmol/mL} = 6,21 \text{ mmol OH}^-$$

$$10 - 6,21 = 3,79 \text{ mmol OH}^- \text{ consumidos}$$

Estos  $\text{OH}^-$  se han consumido en transformar cuantitativamente el bicarbonato en carbonato:



Por tanto  $\text{mmol HCO}_3^- = 3,79$  en la muestra de  $0,6903 \text{ g}$ . En la primera muestra de  $0,4127 \text{ g}$  habrá la parte proporcional de bicarbonato, es decir  $2,27 \text{ mmol}$ , y sustituyendo este valor en (1) y despejando obtenemos  $1,12 \text{ mmol CO}_3^{2-}$ .

Pasando los resultados a porcentajes:

$$\frac{3,79 \text{ mmol NaHCO}_3}{0,6903 \text{ g muestra}} \cdot \frac{84 \cdot 10^{-3} \text{ g NaHCO}_3}{\text{mmol NaHCO}_3} \cdot \frac{100}{100} = 46,12\% \text{ NaHCO}_3$$

$$\frac{1,12 \text{ mmol Na}_2\text{CO}_3}{0,4127 \text{ g muestra}} \cdot \frac{106 \cdot 10^{-3} \text{ g Na}_2\text{CO}_3}{\text{mmol Na}_2\text{CO}_3} \cdot \frac{100}{100} = 28,77\% \text{ Na}_2\text{CO}_3$$

$$100 - 46,12 - 28,77 = 25,11\% \text{ M.I.}$$

### 4.3.2. Método Kjeldahl para determinar nitrógeno en las proteínas

En los análisis de rutina se suele determinar el contenido de nitrógeno total y expresar el conjunto de sustancias nitrogenadas como “% de nitrógeno total” o como “porcentaje de proteínas”. La estimación del contenido de proteínas de los alimentos a partir de la determinación del contenido de nitrógeno total no siempre es correcta pero en general el contenido de compuestos nitrogenados no proteicos es pequeño comparado con el de las proteínas en la mayoría de los alimentos.

En 1883 el investigador danés Johann Kjeldahl desarrolló el método más usado en la actualidad para el análisis de proteínas (método Kjeldahl) mediante la determinación del nitrógeno orgánico. En esta técnica se digieren las proteínas y otros componentes orgánicos de los alimentos en una mezcla con ácido sulfúrico en presencia de catalizadores. El nitrógeno orgánico total se convierte mediante esta digestión en sulfato de amonio. La mezcla digerida se neutraliza con una base y se destila posteriormente. El amoníaco liberado es arrastrado por destilación y recogido en una solución de ácido bórico. Los aniones del borato así formado se titulan con HCl estandarizado para determinar el nitrógeno contenido en la muestra.

La mayoría de las proteínas contienen un porcentaje de N aproximadamente igual, en torno al 16% N, de modo que el factor de conversión es 6,25 ( $100/16 = 6,25$ ), pero se han obtenido empíricamente otros factores de conversión en función de la materia prima utilizada. Basta con multiplicar el contenido de N por el factor adecuado (carne y pescados: 6,25; productos lácteos: 6,38; cereales: 5,70) y se obtiene el porcentaje en proteína.

<u>ALIMENTO</u>	<u>FACTOR</u>
Huevos o carnes	6,25
Productos lácteos	6,38
Trigo	5,70
Otros cereales y semillas oleaginosas	6,25
Almendras	5,18
Cacahuets y nueces del Brasil	5,46
Otros frutos secos de árbol y nuez de coco	5,30

© Información publicada por la Planta Piloto de Ciencia y Tecnología de los Alimentos de la Universidad de Zaragoza.

**189.** 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  $\text{NH}_3$  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. Expresar el resultado del análisis en porcentaje de

- N
- Urea,  $\text{H}_2\text{NCONH}_2$
- $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
- $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$

$$(50,00 \text{ mL} \cdot 0,1062 \text{ mmol/mL}) - (11,89 \text{ mL} \cdot 0,0925 \text{ mmol/mL}) = 4,21 \text{ mmol H}^+$$

$$4,21 \text{ mmol H}^+ \equiv 4,21 \text{ mmol NH}_4^+ \equiv 4,21 \text{ mmol NH}_3 \equiv 4,21 \text{ mmol N}$$

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

$$\text{b) } \frac{4,21 \text{ mmol N}}{0,5843 \text{ g muestra}} \cdot \frac{\text{mmol H}_2\text{NCONH}_2}{2 \text{ mmol N}} \cdot \frac{60 \cdot 10^{-3} \text{ g H}_2\text{NCONH}_2}{\text{mmol H}_2\text{NCONH}_2} \cdot \frac{100}{100} = 21,62 \% \text{ urea}$$

$$\text{c) } \frac{4,21 \text{ mmol N}}{0,5843 \text{ g muestra}} \cdot \frac{\text{mmol } (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4}{2 \text{ mmol N}} \cdot \frac{132 \cdot 10^{-3} \text{ g } (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4}{\text{mmol } (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4} \cdot \frac{100}{100} = 29,79 \% (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$$

$$\text{d) } \frac{4,21 \text{ mmol N}}{0,5843 \text{ g muestra}} \cdot \frac{\text{mmol } (\text{NH}_4)_3\text{PO}_4}{3 \text{ mmol N}} \cdot \frac{149 \cdot 10^{-3} \text{ g } (\text{NH}_4)_3\text{PO}_4}{\text{mmol } (\text{NH}_4)_3\text{PO}_4} \cdot \frac{100}{100} = 20,91 \% (\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$$

e)

$$\frac{4,21 \text{ mmol N}}{0,5843 \text{ g muestra}} \cdot \frac{\text{mmol } (\text{NH}_4)_3\text{PO}_4}{3 \text{ mmol N}} \cdot \frac{149 \cdot 10^{-3} \text{ g } (\text{NH}_4)_3\text{PO}_4}{\text{mmol } (\text{NH}_4)_3\text{PO}_4} \cdot \frac{100}{100} = 35,79 \% (\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$$

**190.** Una muestra de 0,1247 g que contiene neoetramina - un antihistamínico-  $\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{ON}_4$  ( $285,37 \text{ g mol}^{-1}$ ), fue analizada por el método Kjeldahl. El amoníaco que se produjo se recogió en  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ; el  $\text{H}_2\text{BO}_3^-$  producido se valoró con 26,13 mL de HCl 0,01477 M. Calcule el porcentaje de neoetramina en la muestra.

$$26,13 \text{ mL} \cdot \frac{0,01477 \text{ mmol}}{\text{mL}} = 0,39 \text{ mmol H}_2\text{BO}_3^-$$

$$\frac{0,39 \text{ mmol H}_2\text{BO}_3^-}{0,1247 \text{ g muestra}} \cdot \frac{\text{mmol NH}_3}{\text{mmol H}_2\text{BO}_3^-} \cdot \frac{\text{mmol N}}{\text{mmol NH}_3} \cdot \frac{\text{mmol C}_{16}\text{H}_{21}\text{ON}_4}{4 \text{ mmol N}} \cdot \frac{285,37 \cdot 10^{-3} \text{ g C}_{16}\text{H}_{21}\text{ON}_4}{\text{mmol C}_{16}\text{H}_{21}\text{ON}_4} \cdot \frac{100}{100} = 22,31 \%$$

- 191. 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 amoníaco liberado. Calcule: a) el porcentaje de nitrógeno en la muestra; b) los gramos de proteína contenidos en una lata de atún de 183,95 g.**

$$24,61\text{mL} \cdot \frac{0,1180\text{mmol}}{\text{mL}} = 2,90\text{mmolHCl}$$

$$\frac{2,90\text{mmolHCl}}{1,047\text{gmuestra}} \frac{\text{mmolNH}_3}{\text{mmolHCl}} \frac{\text{mmolN}}{\text{mmolNH}_3} \frac{14 \cdot 10^{-3} \text{ N}}{\text{mmolN}} \frac{100}{100} = 3,88\%$$

$$183,95 \text{ gatún} \frac{3,88 \text{ g N}}{100 \text{ g atún}} \frac{6,25 \text{ g proteína}}{\text{g N}} = 44,61 \text{ g proteína}$$

- 192. 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.**

$$(50,00 \text{ mL} \cdot 0,1047 \text{ M}) - (22,84 \text{ mL} \cdot 0,1183 \text{ M}) = 2,53 \text{ mmol N}$$

$$\frac{2,53\text{mmolN}}{0,9814\text{gqueso}} \frac{14 \cdot 10^{-3} \text{ gN}}{\text{molN}} \frac{6,3\text{gproteína}}{\text{gN}} \frac{100}{100} = 22,74\% \text{ de proteína}$$

- 193. El nitrógeno de un carbón fue determinado por el método Kjeldahl. El amoníaco liberado se recoge sobre 10,00 mL de ácido sulfúrico 0,2500 M el exceso del cual requiere 6,0 mL de NaOH 0,6500 M para su neutralización. Calcule el porcentaje de nitrógeno en el carbón si se pesaron 1,5000 g del mismo.**

$$10,00\text{mL} \cdot \frac{0,25\text{mmolH}_2\text{SO}_4}{\text{mL}} = 2,50\text{mmolH}_2\text{SO}_4 \text{ puestas}$$

$$6,00 \text{ mL} \cdot \frac{0,65 \text{ mmol OH}^-}{\text{mL}} \frac{1 \text{ mmol H}_2\text{SO}_4}{2 \text{ mmol OH}^-} = 1,95 \text{ mmol H}_2\text{SO}_4 \text{ libres en exceso}$$

$$2,50 - 1,95 = 0,55 \text{ mmol H}_2\text{SO}_4 \text{ consumidos.}$$

$$\frac{0,55\text{mmolH}_2\text{SO}_4}{1,5\text{gmuestra}} \frac{2\text{mmolNH}_3}{\text{mmolH}_2\text{SO}_4} \frac{\text{mmolN}}{\text{mmolNH}_3} \frac{14 \cdot 10^{-3} \text{ gN}}{\text{mmolN}} \frac{100}{100} = 1,03\% \text{ N}$$

194. Una proteína típica contiene 16,2% de nitrógeno. Se digiere una alícuota de 0,500 mL de una disolución de proteína, y el  $\text{NH}_3$  liberado se recoge por destilación en 10,00 mL de HCl 0,02140 M. El HCl en exceso consume 3,26 mL de NaOH 0,0198 M en su valoración. Hallar la concentración de proteína (mg de proteína/mL) en la muestra original.

$(10,00 \text{ mL} \cdot 0,02140 \text{ mmol/mL}) - (3,26 \text{ mL} \cdot 0,0198 \text{ mmol/mL}) = 0,1495 \text{ mmol H}^+$  consumidos.

$$\frac{0,1495 \text{ mmol H}^+}{0,50 \text{ mL muestra}} \frac{\text{mmol NH}_3}{\text{mmol H}^+} \frac{\text{mmol N}}{\text{mmol NH}_3} \frac{14 \text{ mg N}}{\text{mmol N}} \frac{100 \text{ mg proteína}}{16,2 \text{ mg N}} = \frac{25,84 \text{ mg proteína}}{\text{mL de muestra}}$$

195. 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.

$(50,00 \text{ mL} \cdot 0,05063 \text{ mmol/mL}) - (7,46 \text{ mL} \cdot 0,04917 \text{ mmol/mL}) = 2,16 \text{ mmol N}$

$$\frac{2,16 \text{ mmol N}}{0,9092 \text{ g harina}} \frac{14 \cdot 10^{-3} \text{ g N}}{\text{mmol N}} \frac{5,70 \text{ g proteína}}{\text{g N}} \frac{100}{100} = 18,96 \% \text{ proteína}$$

196. Una muestra vegetal se deja en digestión con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  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 recogiendo 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.

$(10,00 \text{ mL} \times 0,02140 \text{ mmol/mL}) - (3,26 \text{ mL} \times 0,0198 \text{ mmol/mL}) = 0,15 \text{ mmol H}^+$

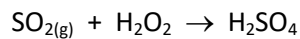
$$0,15 \text{ mmol H}^+ \frac{\text{mmol NH}_3}{\text{mmol H}^+} \frac{\text{mmol N}}{\text{mmol NH}_3} \frac{14 \text{ mg N}}{\text{mmol N}} \frac{100 \text{ mg proteína}}{16,2 \text{ mg N}} = 12,96 \text{ mg de proteína}$$

197. En una muestra de 1,2846 g de cereal de avena se determinan las proteínas según Kjeldahl. El amoniaco destilado se recoge sobre 10,00 mL de HCl 0,09552 M. El exceso de ácido necesita 7,84 mL de NaOH 0,05992 M. Sabiendo que en este tipo de cereales el contenido medio es 17,54 g proteína/ g de N, ¿cuál es el porcentaje de proteínas presente?

$$\left(10,00 \text{ mL} \frac{0,09552 \text{ mmol}}{\text{mL}}\right) - \left(7,84 \text{ mL} \frac{0,05992 \text{ mmol}}{\text{mL}}\right) = 0,485 \text{ mmol}$$

$$\frac{0,485 \text{ mmol N}}{1,2846 \text{ g cereal}} \cdot \frac{14 \cdot 10^{-3} \text{ g N}}{\text{mmol N}} \cdot \frac{17,54 \text{ g proteína}}{\text{g N}} \cdot \frac{100}{100} = 9,27\%$$

**198. El ingrediente activo del Antabuse, un medicamento utilizado para el tratamiento del alcoholismo crónico, es el disulfuro de tetraetiluramo ( $296,54 \text{ g mol}^{-1}$ ). El azufre contenido en una muestra de  $0,4329 \text{ g}$  de Antabuse se oxidó hasta  $\text{SO}_2$ , que se absorbió en  $\text{H}_2\text{O}_2$  formando  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . El ácido se valoró con  $22,13 \text{ mL}$  de base fuerte  $0,03736 \text{ M}$ . Calcule el porcentaje de principio activo en la muestra.**



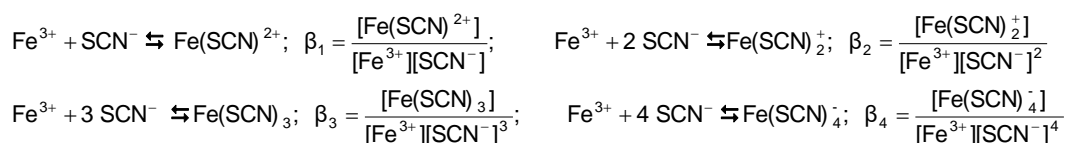
$$\frac{22,13 \text{ mL}}{0,4329 \text{ g Antabuse}} \cdot \frac{0,03736 \text{ mmol OH}^-}{\text{mL}} \cdot \frac{\text{mmol H}_2\text{SO}_4}{2 \text{ mmol OH}^-} \cdot \frac{\text{mmol SO}_2}{\text{mmol H}_2\text{SO}_4} \cdot \frac{\text{mmol principio activo}}{2 \text{ mmol SO}_2} \cdot \frac{296,64 \cdot 10^{-3} \text{ g}}{\text{mmol principio activo}} \cdot \frac{100}{100} = 6,13\% \text{ de principio activo}$$



## Capítulo 5: Equilibrios de formación de complejos

### 5.1. Equilibrios de complejación y especies predominantes

199. El  $\text{Fe}^{3+}$  forma complejos con el anión tiocianato de constantes:  $\beta_1 = 10^{2,2}$ ;  $\beta_2 = 10^{3,6}$ ;  $\beta_3 = 10^{5,0}$  y  $\beta_4 = 10^{6,3}$ . Calcule la concentración de la especie mayoritaria y la de  $\text{Fe}^{3+}$  libre si la concentración analítica de  $\text{Fe}^{3+}$  es 0,1 M y el pSCN de la disolución es la unidad.



$$f_{\text{Fe}^{3+}} = \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{3+}]_T} = \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{3+}] + [\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}] + [\text{Fe}(\text{SCN})_2^+] + [\text{Fe}(\text{SCN})_3] + [\text{Fe}(\text{SCN})_4^-]}$$

$$f_{\text{Fe}^{3+}} = \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{3+}] + [\text{Fe}^{3+}]\beta_1[\text{SCN}^-] + [\text{Fe}^{3+}]\beta_2[\text{SCN}^-]^2 + [\text{Fe}^{3+}]\beta_3[\text{SCN}^-]^3 + [\text{Fe}^{3+}]\beta_4[\text{SCN}^-]^4}$$

$$f_{\text{Fe}^{3+}} = \frac{1}{1 + \sum_{i=1}^4 \beta_i [\text{SCN}^-]^i} = 2,81 \cdot 10^{-3}$$

$$f_{\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}} = \frac{[\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]_T} = \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{3+}]_T} \cdot \beta_1 [\text{SCN}^-] = f_{\text{Fe}^{3+}} \cdot \beta_1 [\text{SCN}^-] = 0,0455$$

$$f_{\text{Fe}(\text{SCN})_2^+} = \frac{[\text{Fe}(\text{SCN})_2^+]}{[\text{Fe}^{3+}]_T} = \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{3+}]_T} \cdot \beta_2 [\text{SCN}^-]^2 = f_{\text{Fe}^{3+}} \cdot \beta_2 [\text{SCN}^-]^2 = 0,118$$

$$f_{\text{Fe}(\text{SCN})_3} = \frac{[\text{Fe}(\text{SCN})_3]}{[\text{Fe}^{3+}]_T} = \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{3+}]_T} \cdot \beta_3 [\text{SCN}^-]^3 = f_{\text{Fe}^{3+}} \cdot \beta_3 [\text{SCN}^-]^3 = 0,281$$

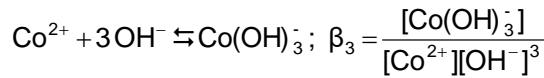
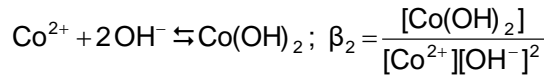
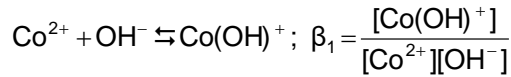
$$f_{\text{Fe}(\text{SCN})_4^-} = \frac{[\text{Fe}(\text{SCN})_4^-]}{[\text{Fe}^{3+}]_T} = \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{3+}]_T} \cdot \beta_4 [\text{SCN}^-]^4 = f_{\text{Fe}^{3+}} \cdot \beta_4 [\text{SCN}^-]^4 = 0,560$$

$$[\text{Fe}^{3+}] = f_{\text{Fe}^{3+}} \cdot [\text{Fe}^{3+}]_T = 2,81 \cdot 10^{-3} \cdot 0,1 = 2,81 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

La especie mayoritaria es  $\text{Fe}(\text{SCN})_4^-$ , y su concentración será :

$$[\text{Fe}(\text{SCN})_4^-] = f_{\text{Fe}(\text{SCN})_4^-} \cdot [\text{Fe}^{3+}]_T = 0,560 \cdot 0,1 = 5,60 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

200. El  $\text{Co}^{2+}$  reacciona con el ligando hidroxilo hasta un índice de coordinación 3, con las siguientes constantes globales de formación:  $\beta_1 = 10^{1,8}$ ;  $\beta_2 = 10^{8,5}$ ;  $\beta_3 = 10^{10,3}$ . Calcular la concentración de la especie mayoritaria, así como la de  $\text{Co}^{2+}$  libre, si la concentración total de  $\text{Co}^{2+}$  es 0,15 M y el pH de la disolución es 13.



$$f_{\text{Co}^{2+}} = \frac{[\text{Co}^{2+}]}{[\text{Co}^{2+}]_T} = \frac{1}{1 + \sum_{i=1}^3 \beta_i [\text{OH}^-]^i} = 4,33 \cdot 10^{-8} \text{ M}$$

$$f_{\text{Co(OH)}^+} = \frac{[\text{Co(OH)}^+]}{[\text{Co}^{2+}]_T} = \frac{[\text{Co}^{2+}]\beta_1[\text{OH}^-]}{[\text{Co}^{2+}]_T} = f_{\text{Co}^{2+}} \beta_1 [\text{OH}^-] = 2,73 \cdot 10^{-7}$$

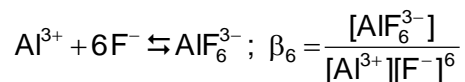
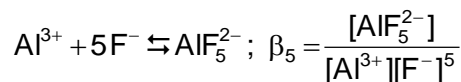
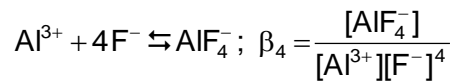
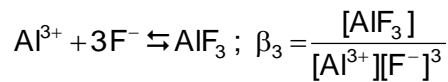
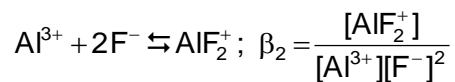
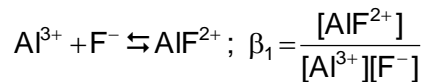
$$f_{\text{Co(OH)}_2} = \frac{[\text{Co(OH)}_2]}{[\text{Co}^{2+}]_T} = \frac{[\text{Co}^{2+}]\beta_2[\text{OH}^-]^2}{[\text{Co}^{2+}]_T} = f_{\text{Co}^{2+}} \beta_2 [\text{OH}^-]^2 = 0,137$$

$$f_{\text{Co(OH)}_3^-} = \frac{[\text{Co(OH)}_3^-]}{[\text{Co}^{2+}]_T} = \frac{[\text{Co}^{2+}]\beta_3[\text{OH}^-]^3}{[\text{Co}^{2+}]_T} = f_{\text{Co}^{2+}} \beta_3 [\text{OH}^-]^3 = 0,864$$

$$[\text{Co}^{2+}] = f_{\text{Co}^{2+}} [\text{Co}^{2+}]_T = (4,33 \cdot 10^{-8})(0,15) = 6,50 \cdot 10^{-9} \text{ M}$$

$$[\text{Co(OH)}_3^-] = f_{\text{Co(OH)}_3^-} [\text{Co}^{2+}]_T = (0,864)(0,15) = 0,13 \text{ M}$$

201. El  $\text{Al}^{3+}$  forma complejos con el anión fluoruro de constantes  $\beta_1 = 10^{6,1}$ ,  $\beta_2 = 10^{11,1}$ ,  $\beta_3 = 10^{14,9}$ ,  $\beta_4 = 10^{17,6}$ ,  $\beta_5 = 10^{19,2}$ ,  $\beta_6 = 10^{19,7}$ . Calcular la concentración de la especie mayoritaria y la de  $\text{Al}^{3+}$  libre, si la concentración analítica de  $\text{Al}^{3+} = 0,2 \text{ M}$  y la concentración de  $\text{F}^-$  es  $0,1 \text{ M}$ .



$$f_{\text{Al}^{3+}} = \frac{[\text{Al}^{3+}]}{[\text{Al}^{3+}]_T} = \frac{[\text{Al}^{3+}]}{[\text{Al}^{3+}] + [\text{AlF}^{2+}] + [\text{AlF}_2^+] + [\text{AlF}_3] + [\text{AlF}_4^-] + [\text{AlF}_5^{2-}] + [\text{AlF}_6^{3-}]}$$

$$f_{\text{Al}^{3+}} = \frac{1}{1 + \sum_{i=1}^6 \beta_i [\text{F}^-]^i} = 4,01 \cdot 10^{-15}$$

$$f_{\text{AlF}_2^+} = \frac{[\text{AlF}_2^+]}{[\text{Al}^{3+}]_T} = \frac{[\text{Al}^{3+}]}{[\text{Al}^{3+}]_T} \beta_1 [\text{F}^-] = f_{\text{Al}^{3+}} \beta_1 [\text{F}^-] = 5,05 \cdot 10^{-10}$$

$$f_{\text{AlF}_2^-} = \frac{[\text{AlF}_2^-]}{[\text{Al}^{3+}]_T} = \frac{[\text{Al}^{3+}]}{[\text{Al}^{3+}]_T} \beta_2 [\text{F}^-]^2 = f_{\text{Al}^{3+}} \beta_2 [\text{F}^-]^2 = 5,05 \cdot 10^{-6}$$

$$f_{\text{AlF}_3} = \frac{[\text{AlF}_3]}{[\text{Al}^{3+}]_T} = \frac{[\text{Al}^{3+}]}{[\text{Al}^{3+}]_T} \beta_3 [\text{F}^-]^3 = f_{\text{Al}^{3+}} \beta_3 [\text{F}^-]^3 = 3,19 \cdot 10^{-3}$$

$$f_{\text{AlF}_4^-} = \frac{[\text{AlF}_4^-]}{[\text{Al}^{3+}]_T} = \frac{[\text{Al}^{3+}]}{[\text{Al}^{3+}]_T} \beta_4 [\text{F}^-]^4 = f_{\text{Al}^{3+}} \beta_4 [\text{F}^-]^4 = 0,16$$

$$f_{\text{AlF}_5^{2-}} = \frac{[\text{AlF}_5^{2-}]}{[\text{Al}^{3+}]_T} = \frac{[\text{Al}^{3+}]}{[\text{Al}^{3+}]_T} \beta_5 [\text{F}^-]^5 = f_{\text{Al}^{3+}} \beta_5 [\text{F}^-]^5 = 0,64$$

$$f_{\text{AlF}_6^{3-}} = \frac{[\text{AlF}_6^{3-}]}{[\text{Al}^{3+}]_T} = \frac{[\text{Al}^{3+}]}{[\text{Al}^{3+}]_T} \beta_6 [\text{F}^-]^6 = f_{\text{Al}^{3+}} \beta_6 [\text{F}^-]^6 = 0,20$$

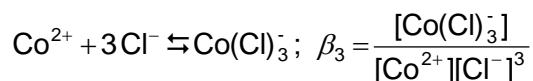
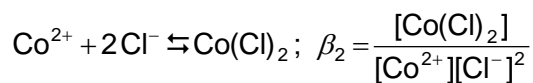
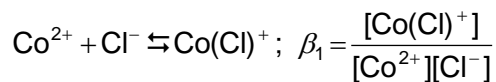
Vemos que las especies predominantes son las tres últimas, cuyas fracciones suman la unidad, mientras que la contribución de las cuatro primeras especies es despreciable. De acuerdo con los resultados obtenidos, se puede concluir que la especie mayoritaria es la  $\text{AlF}_5^{2-}$ .

$$[\text{AlF}_5^{2-}] = f_{\text{AlF}_5^{2-}} \cdot [\text{Al}^{3+}]_T = 0,64 \cdot 0,2 = 0,128 \text{ M}$$

$$[\text{Al}^{3+}] = f_{\text{Al}^{3+}} \cdot [\text{Al}^{3+}]_T = 4,01 \cdot 10^{-15} \cdot 0,2 = 8,02 \cdot 10^{-16} \text{ M}$$

202. El  $\text{Co}^{2+}$  es capaz de complejarse con el ligando monodentado  $\text{Cl}^-$  hasta un índice máximo de coordinación igual a 3. Sabiendo que las constantes sucesivas para las respectivas especies complejas son  $K_1 = 10^{2,4}$ ,  $K_2 = 10^{3,9}$  y  $K_3 = 10^{3,5}$ , calcular la concentración de la especie mayoritaria cuando la concentración total de metal es 0,30 M y la disolución contiene NaCl 0,10 M.

$$\beta_1 = 10^{2,4}; \quad \beta_2 = 10^{6,3}; \quad \beta_3 = 10^{9,8}$$



$$f_{\text{Co}^{2+}} = \frac{[\text{Co}^{2+}]}{[\text{Co}^{2+}]_{\text{T}}} = \frac{1}{1 + \sum_{i=1}^3 \beta_i [\text{Cl}^-]^i} = 1,58 \cdot 10^{-7}$$

$$f_{\text{Co}(\text{Cl})^+} = \frac{[\text{Co}(\text{Cl})^+]}{[\text{Co}^{2+}]_{\text{T}}} = \frac{[\text{Co}^{2+}] \beta_1 [\text{Cl}^-]}{[\text{Co}^{2+}]_{\text{T}}} = f_{\text{Co}^{2+}} \beta_1 [\text{Cl}^-] = 7,92 \cdot 10^{-6}$$

$$f_{\text{Co}(\text{Cl})_2} = \frac{[\text{Co}(\text{Cl})_2]}{[\text{Co}^{2+}]_{\text{T}}} = \frac{[\text{Co}^{2+}] \beta_2 [\text{Cl}^-]^2}{[\text{Co}^{2+}]_{\text{T}}} = f_{\text{Co}^{2+}} \beta_2 [\text{Cl}^-]^2 = 3,15 \cdot 10^{-3}$$

$$f_{\text{Co}(\text{Cl})_3^-} = \frac{[\text{Co}(\text{Cl})_3^-]}{[\text{Co}^{2+}]_{\text{T}}} = \frac{[\text{Co}^{2+}] \beta_3 [\text{Cl}^-]^3}{[\text{Co}^{2+}]_{\text{T}}} = f_{\text{Co}^{2+}} \beta_3 [\text{Cl}^-]^3 = 9,97 \cdot 10^{-1}$$

Como era de esperar –dada la elevada concentración de ligando– la especie predominante es la de mayor índice de coordinación, y su concentración es:

$$[\text{Co}(\text{Cl})_3^-] = f_{\text{Co}(\text{Cl})_3^-} [\text{Co}^{2+}]_{\text{T}} = (9,97 \cdot 10^{-1})(0,30) = 2,99 \cdot 10^{-1} \text{ M}$$

203. El  $\text{SCN}^-$  forma complejos con el  $\text{Au}^{3+}$   $[\text{Au}(\text{SCN})_4^-]$ ;  $\beta_4 = 10^{42}$  y con el  $\text{Mg}^{2+}$   $[\text{Mg}(\text{SCN})^+]$ ,  $K = 10^{1,8}$ . Teniendo en cuenta que el ácido débil  $\text{HSCN}$  tiene una  $K_a = 1,3 \cdot 10^{-1}$ , calcular las concentraciones de  $\text{Au}^{3+}$  y de  $\text{Mg}^{2+}$  en sendas disoluciones 0,1 M de  $[\text{Au}(\text{SCN})_4^-]$  y de  $[\text{Mg}(\text{SCN})^+]$  a pH 9. ¿Qué variaciones e observarán a pH 2?

Para el oro:

$$[\text{M}^{n+}] = \sqrt[n]{\frac{C_A}{K_f \cdot n^n} \left( 1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_a} \right)^n}$$

Si el complejo está poco disociado,  $C_A = [\text{Au}(\text{SCN})_4^-]$

pH = 9

$$[\text{Au}^{3+}] = \sqrt[5]{\frac{0,1}{10^{42} \cdot 4^4} \left( 1 + \frac{10^{-9}}{1,3 \cdot 10^{-1}} \right)^4} = 8,28 \cdot 10^{-10} \text{ M}$$

Según este resultado:  $[\text{Au}(\text{SCN})_4^-] = 0,1 - 8,28 \cdot 10^{-10} \cong 0,1 \text{ M}$ , por lo que no es preciso iterar los cálculos.

pH = 2

$$[\text{Au}^{3+}] = \sqrt[5]{\frac{0,1}{10^{42} \cdot 4^4} \left(1 + \frac{10^{-2}}{1,3 \cdot 10^{-1}}\right)^4} = 8,79 \cdot 10^{-10} \text{ M}$$

Comprobamos que la elevadísima constante de formación del complejo impide la destrucción del mismo aun en presencia de una gran concentración de protones.

En el caso del complejo del magnesio:

pH = 9

$$[\text{Mg}^{2+}] = \sqrt{\frac{0,1}{10^{1,8}} \left(1 + \frac{10^{-9}}{1,3 \cdot 10^{-1}}\right)} = 3,98 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

$$[\text{Mg}(\text{SCN})^+] = 0,1 - 3,98 \cdot 10^{-2} = 0,0602 \text{ M.}$$

Iterando el cálculo para esta concentración de  $C_A$ :

$$[\text{Mg}^{2+}] = \sqrt{\frac{0,0602}{10^{1,8}} \left(1 + \frac{10^{-9}}{1,3 \cdot 10^{-1}}\right)} = 3,09 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

$$[\text{Mg}(\text{SCN})^+] = 0,1 - 3,09 \cdot 10^{-2} = 0,0691 \text{ M.}$$

Iterando una segunda vez:

$$[\text{Mg}^{2+}] = 3,31 \cdot 10^{-2} \text{ M} \quad [\text{Mg}(\text{SCN})^+] = 0,0669 \text{ M}$$

Con la tercera iteración:

$$[\text{Mg}^{2+}] = 3,26 \cdot 10^{-2} \text{ M} \quad [\text{Mg}(\text{SCN})^+] = 0,0674 \text{ M}$$

Y, tras una cuarta iteración, los valores convergen a:

$$[\text{Mg}^{2+}] = 3,27 \cdot 10^{-2} \text{ M} \quad [\text{Mg}(\text{SCN})^+] = 0,0673 \text{ M que ya damos por válidos.}$$

pH = 2

$$[\text{Mg}^{2+}] = \sqrt{\frac{0,1}{10^{1,8}} \left(1 + \frac{10^{-2}}{1,3 \cdot 10^{-1}}\right)} = 4,13 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

$$[\text{Mg}(\text{SCN})^+] = 0,1 - 4,13 \cdot 10^{-2} = 0,0587 \text{ M.}$$

Iterando una segunda vez:

$$[\text{Mg}^{2+}] = 3,17 \cdot 10^{-2} \text{ M} \quad [\text{Mg}(\text{SCN})^+] = 0,0683 \text{ M}$$

Con la tercera iteración:

$$[\text{Mg}^{2+}] = 3,41 \cdot 10^{-2} \text{ M} \quad [\text{Mg}(\text{SCN})^+] = 0,0659 \text{ M}$$

Con la cuarta iteración:

$$[\text{Mg}^{2+}] = 3,35 \cdot 10^{-2} \text{ M} \quad [\text{Mg}(\text{SCN})^+] = 0,0665 \text{ M}$$

Una última iteración arroja los siguientes valores

$$[\text{Mg}^{2+}] = 3,37 \cdot 10^{-2} \text{ M} \quad [\text{Mg}(\text{SCN})^+] = 0,0663 \text{ M que damos por buenos.}$$

Al comparar el comportamiento de los dos complejos, vemos que el del oro apenas se destruye tanto en medio básico como ácido, mientras que el de magnesio sí que sufre una cierta destrucción. Ahora bien esa destrucción, medida en función de la cantidad de metal libre, no difiere de forma apreciable entre un pH y otro. Eso viene forzado por la gran  $K_a$  del HSCN, que hace que el paréntesis  $(1 + [\text{H}^+]/K_a)$  no tenga apenas peso en la expresión de  $[\text{Mg}^{2+}]$ .

**204. El  $\text{Hg}^{2+}$  puede formar los complejos sucesivos con el  $\text{Cl}^-$  hasta un índice de coordinación máximo de 4 con las siguientes constantes:  $K_1 = 10^{7,3}$ ,  $K_2 = 10^{6,7}$ ,  $K_3 = 10^{1,0}$  y  $K_4 = 10^{0,6}$ . Si la concentración analítica total de  $\text{Hg}^{2+}$  es 0,5 M y la disolución es 0,01 M en NaCl, calcule la concentración de la especie mayoritaria.**



$$f_{\text{Hg}^{2+}} = \frac{[\text{Hg}^{2+}]}{[\text{Hg}^{2+}]_T} = \frac{1}{1 + \sum_{i=1}^4 \beta_i [\text{Cl}^-]^i} = 9,06 \cdot 10^{-11}$$

$$f_{\text{HgCl}^+} = \frac{[\text{HgCl}^+]}{[\text{Hg}^{2+}]_T} = \frac{[\text{Hg}^{2+}] \beta_1 [\text{Cl}^-]}{[\text{Hg}^{2+}]_T} = f_{\text{Hg}^{2+}} \beta_1 [\text{Cl}^-] = 1,80 \cdot 10^{-5}$$

$$f_{\text{HgCl}_2} = \frac{[\text{HgCl}_2]}{[\text{Hg}^{2+}]_T} = \frac{[\text{Hg}^{2+}] \beta_2 [\text{Cl}^-]^2}{[\text{Hg}^{2+}]_T} = f_{\text{Hg}^{2+}} \beta_2 [\text{Cl}^-]^2 = 9,06 \cdot 10^{-1}$$

$$f_{\text{HgCl}_3} = \frac{[\text{HgCl}_3]}{[\text{Hg}^{2+}]_T} = \frac{[\text{Hg}^{2+}] \beta_3 [\text{Cl}^-]^3}{[\text{Hg}^{2+}]_T} = f_{\text{Hg}^{2+}} \beta_3 [\text{Cl}^-]^3 = 9,06 \cdot 10^{-2}$$

$$f_{\text{HgCl}_4^{2-}} = \frac{[\text{HgCl}_4^{2-}]}{[\text{Hg}^{2+}]_T} = \frac{[\text{Hg}^{2+}] \beta_4 [\text{Cl}^-]^4}{[\text{Hg}^{2+}]_T} = f_{\text{Hg}^{2+}} \beta_4 [\text{Cl}^-]^4 = 3,61 \cdot 10^{-3}$$

La especie mayoritaria es la sal neutra,  $\text{HgCl}_2$ , y su concentración es:

$$[\text{HgCl}_2] = f_{\text{HgCl}_2} [\text{Hg}^{2+}]_T = (9,06 \cdot 10^{-1})(0,5 \text{ M}) = 4,53 \cdot 10^{-1} \text{ M}$$

**205. La constante de formación de  $\text{FeY}^-$  es  $1,3 \cdot 10^{25}$ . Calcular las concentraciones de  $\text{Fe}^{3+}$  libre en una disolución de  $\text{FeY}^-$  0,10 M a pH 4,00 y a pH 1,00.**

Como el  $\text{Fe}^{3+}$  no puede sufrir reacciones secundarias,  $[\text{Fe}]_T = [\text{Fe}^{3+}] + [\text{FeY}^-]$

Por su lado, el  $\text{Y}^4$  puede sufrir la protonación para dar las sucesivas especies de índice creciente hasta el  $\text{H}_4\text{Y}$ , en función del pH:  $[\text{Y}]_T = [\text{Y}^{4-}] + [\text{FeY}^-] + [\text{HY}^{3-}] + [\text{H}_2\text{Y}^{2-}] + [\text{H}_3\text{Y}^-] + [\text{H}_4\text{Y}]$

Igualando ambas expresiones:

$$[\text{Fe}^{3+}] + [\text{FeY}^-] = [\text{Y}^{4-}] + [\text{FeY}^-] + [\text{HY}^{3-}] + [\text{H}_2\text{Y}^{2-}] + [\text{H}_3\text{Y}^-] + [\text{H}_4\text{Y}]$$

$$\begin{aligned} [\text{Fe}^{3+}] &= [\text{Y}^{4-}] + [\text{HY}^{3-}] + [\text{H}_2\text{Y}^{2-}] + [\text{H}_3\text{Y}^-] + [\text{H}_4\text{Y}] = \\ &= [\text{Y}^{4-}] + \beta_1 [\text{Y}^{4-}] [\text{H}^+] + \beta_2 [\text{Y}^{4-}] [\text{H}^+]^2 + \beta_3 [\text{Y}^{4-}] [\text{H}^+]^3 + \beta_4 [\text{Y}^{4-}] [\text{H}^+]^4 = \\ &= [\text{Y}^{4-}] (1 + \beta_1 [\text{H}^+] + \beta_2 [\text{H}^+]^2 + \beta_3 [\text{H}^+]^3 + \beta_4 [\text{H}^+]^4) = \\ &= \frac{[\text{FeY}^-]}{[\text{Fe}^{3+}] K_f} (1 + \beta_1 [\text{H}^+] + \beta_2 [\text{H}^+]^2 + \beta_3 [\text{H}^+]^3 + \beta_4 [\text{H}^+]^4) \end{aligned}$$

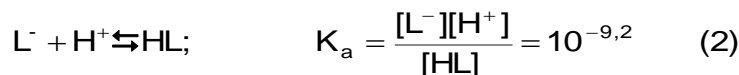
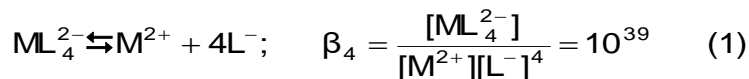
$$[\text{Fe}^{3+}] = \sqrt{\frac{[\text{FeY}^-]}{K_f} (1 + \beta_1 [\text{H}^+] + \beta_2 [\text{H}^+]^2 + \beta_3 [\text{H}^+]^3 + \beta_4 [\text{H}^+]^4)}$$

pH = 4 ;  $[\text{H}^+] = 10^{-4} \text{ M}$  ;  $[\text{Fe}^{3+}] = 1,4 \cdot 10^{-9} \text{ M}$

pH = 1 ;  $[\text{H}^+] = 10^{-1} \text{ M}$  ;  $[\text{Fe}^{3+}] = 1,0 \cdot 10^{-5} \text{ M}$

Se comprueba que, en efecto, la concentración de metal libre es mucho mayor al disminuir a pH 1 como consecuencia de la protonación más acusada del ligando, que libera así mayor cantidad de metal.

206. ¿Cuál será la concentración de Hg(II) libre en una disolución 0,1 M de  $\text{Hg}(\text{CN})_4^{2-}$  si el pH = 1,0?. ¿Aumentará o disminuirá la concentración de Hg(II) libre si el pH se vuelve alcalino? DATOS:  $\beta_{4\text{Hg}(\text{CN})_4^{2-}} = 10^{39}$ ;  $K_a = 10^{-9,2}$



Sabemos que la fórmula general para un complejo  $\text{M}_m\text{L}_n$  es:

$$[\text{M}^{n+}] = \frac{C_A}{K_f \cdot n^n} \left( 1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_a} \right)^n \quad \text{En este caso: } [\text{Hg}^{2+}] = \frac{C_A}{\beta_4 \cdot 4^4} \left( 1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_a} \right)^4$$

Si el complejo está poco disociado,  $C_A = [\text{Hg}(\text{CN})_4^{2-}]$

$$\text{pH} = 1: [\text{Hg}^{2+}] = \frac{0,1}{10^{39} \cdot 4^4} \left( 1 + \frac{10^{-1}}{10^{-9,2}} \right)^4 = 0,01198 \text{ M}$$

Según este resultado:  $[\text{Hg}(\text{CN})_4^{2-}] = 0,1 - 0,01198 = 0,08802 \text{ M}$ , e iterando:

$$[\text{Hg}^{2+}] = \frac{0,08802}{10^{39} \cdot 4^4} \left( 1 + \frac{10^{-1}}{10^{-9,2}} \right)^4 = 0,01168 \text{ M}, \text{ por lo que ahora quedaría:}$$

$[\text{Hg}(\text{CN})_4^{2-}] = 0,1 - 0,01168 = 0,08832 \text{ M}$ , y volviendo a sustituir en la ecuación:

$$[\text{Hg}^{2+}] = \frac{0,08832}{10^{39} \cdot 4^4} \left( 1 + \frac{10^{-1}}{10^{-9,2}} \right)^4 = 0,01168 \text{ M}, \text{ que ya es coincidente con el}$$

anterior. Por tanto:

$$[\text{Hg}^{2+}] = 0,01168 \text{ M} \text{ y } [\text{Hg}(\text{CN})_4^{2-}] = 0,1 - 0,01168 = \mathbf{0,08832 \text{ M}}$$

Si el pH se vuelve **más alcalino** aumenta  $[\text{OH}^-]$  y disminuye  $[\text{H}^+]$ , con lo que la protonación del ligando estará menos favorecida y el complejo se disociará menos y, como consecuencia, **la  $[\text{Hg}^{2+}]$  libre será menor**. Sin embargo, a pH alcalinos tendríamos que empezar a contar con las reacciones de hidroxilación del metal.

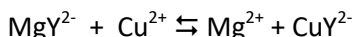


207. Se tienen en el laboratorio 4 frascos diferentes que contienen cada uno los siguientes iones: 1)  $[\text{Cu}^{2+}] = 2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ ; 2)  $[\text{Mg}^{2+}] = 2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ ; 3)  $[\text{CuY}^{2-}] = 2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ ; 4)  $[\text{MgY}^{2-}] = 2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ . Sabiendo que las constantes de disociación de las especies complejadas son:



- a) ¿Qué especies químicas hay que mezclar para que exista la posibilidad de reacción?  
 b) Calcular la constante de dicha reacción.  
 c) Si se mezclan 50 mL de cada una de las disoluciones elegidas, ¿cuál es la concentración de cada especie en el equilibrio?

a) La única reacción posible es una de desplazamiento, y se producirá aquella que tenga una constante favorable. *A priori*, podemos aseverar que será el  $\text{Cu}^{2+}$  el ion capaz de desplazar al  $\text{Mg}^{2+}$  del complejo con AEDT pues vemos que el complejo cúprico es mucho más estable que el magnésico.



b)

$$K = \frac{[\text{Mg}^{2+}][\text{CuY}^{2-}][\text{Y}^{4-}]}{[\text{MgY}^{2-}][\text{Cu}^{2+}][\text{Y}^{4-}]} = \frac{K_{d \text{MgY}^{2-}}}{K_{d \text{CuY}^{2-}}} = \frac{10^{-8,7}}{10^{-18,8}} = 10^{10,1}$$

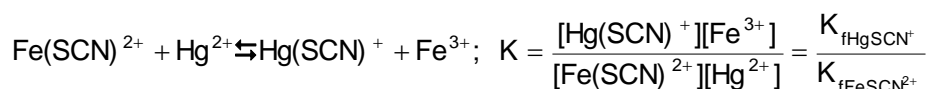
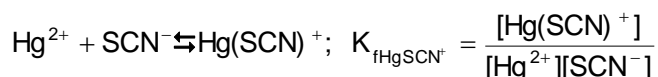
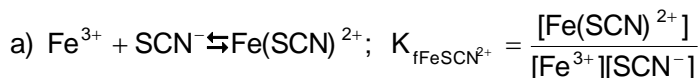
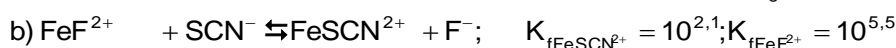
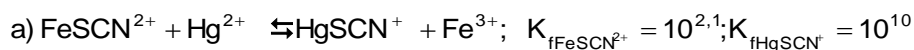
b) Como las disoluciones son isomolares y los volúmenes mezclados son idénticos, se formarán el mismo número de milimoles de  $\text{Mg}^{2+}$  y de  $\text{CuY}^{2-}$  que los que había inicialmente de reactivos. Sin embargo sus concentraciones vendrán afectadas por la dilución:

$$[\text{Mg}^{2+}] = [\text{CuY}^{2-}] = \frac{50 \text{ mL} \cdot \frac{2 \cdot 10^{-2} \text{ mmol}}{\text{mL}}}{(50 + 50) \text{ mL}} = 0,01 \text{ M}$$

Por su lado,  $\text{MgY}^{2-}$  y  $\text{Cu}^{2+}$  tendrán una concentración finita muy pequeña que cumpla el equilibrio:

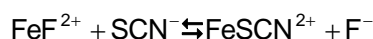
$$K = 10^{10,1} = \frac{[\text{Mg}^{2+}][\text{CuY}^{2-}]}{[\text{MgY}^{2-}][\text{Cu}^{2+}]} = \frac{(0,01)(0,01)}{[\text{Cu}^{2+}]^2} = \frac{(0,01)(0,01)}{[\text{MgY}^{2-}]^2} \Rightarrow [\text{Cu}^{2+}] = [\text{MgY}^{2-}] = 8,91 \cdot 10^{-8} \text{ M}$$

**208. Calcule la constante de los siguientes equilibrios e indique en cuáles de ellos tendrá lugar la reacción de desplazamiento. DATOS:**

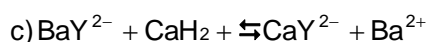


$K = \frac{10^{10}}{10^{2,1}} = 10^{7,9} \Rightarrow$  Tiene lugar el desplazamiento

b) De igual modo :



$K = \frac{K_{\text{fFeSCN}^{2+}}}{K_{\text{fFeF}^{2+}}} = \frac{10^{2,1}}{10^{5,5}} = 10^{-3,4} \Rightarrow$  No hay desplazamiento



$K = \frac{K_{\text{fCaY}^{2-}}}{K_{\text{fBaY}^{2-}}} = \frac{10^{10,7}}{10^{7,8}} = 10^{2,9} \Rightarrow$  Tiene lugar el desplazamiento

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.

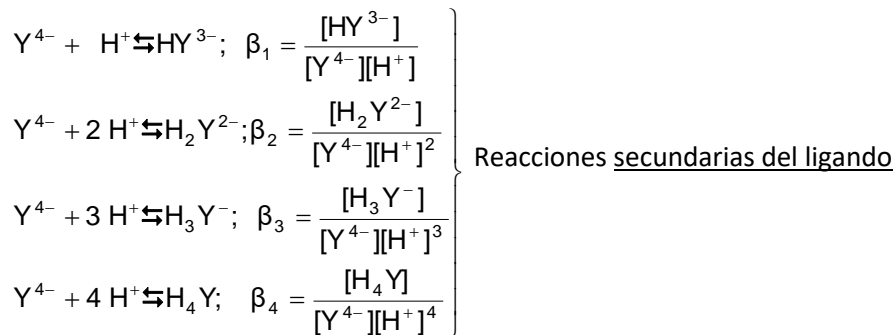
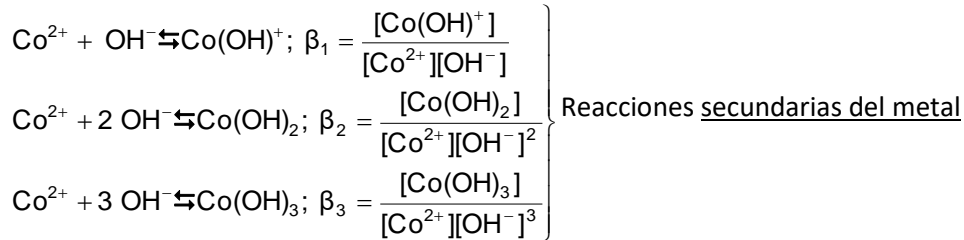
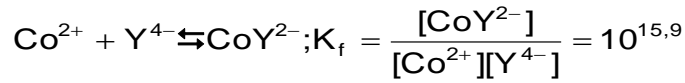
**209. Halle la constante condicional de formación del complejo  $\text{YCo}^{2-}$  a pH = 7 sabiendo que:**

a) la constante aparente de formación es  $10^{15,9}$

b) las constantes globales de formación de las distintas especies hidroxiladas del  $\text{Co}^{2+}$  son, respectivamente:  $\beta_1 = 10^{1,8}$ ;  $\beta_2 = 10^{8,5}$  y  $\beta_3 = 10^{10,3}$

c) las constantes globales de formación de las distintas especies protonadas de la complexona son:  $\beta_1 = 10^{11}$ ;  $\beta_2 = 10^{17,3}$ ;  $\beta_3 = 10^{19,8}$  y  $\beta_4 = 10^{21,7}$

Reacción principal:



$$K_f' = \frac{[\text{CoY}^{2-}]}{[\text{Co}^{2+}]'[\text{Y}^{4-}]'}$$

$$\left. \begin{aligned} \alpha_{\text{Co}^{2+}} &= \frac{[\text{Co}^{2+}]'}{[\text{Co}^{2+}]} \rightarrow [\text{Co}^{2+}]' = \alpha_{\text{Co}^{2+}} \cdot [\text{Co}^{2+}] \\ \alpha_{\text{Y}^{4-}} &= \frac{[\text{Y}^{4-}]'}{[\text{Y}^{4-}]} \rightarrow [\text{Y}^{4-}]' = \alpha_{\text{Y}^{4-}} \cdot [\text{Y}^{4-}] \end{aligned} \right\} K_f' = \frac{[\text{CoY}^{2-}]}{[\text{Co}^{2+}][\text{Y}^{4-}]} \cdot \frac{1}{\alpha_{\text{Co}^{2+}} \cdot \alpha_{\text{Y}^{4-}}} = \frac{K_f}{\alpha_{\text{Co}^{2+}} \cdot \alpha_{\text{Y}^{4-}}}$$

$$\alpha_{\text{Co}^{2+}} = 1 + \sum_{i=1}^3 \beta_i [\text{OH}^-]^i = 1 + 10^{1,8} \cdot 10^{-7} + 10^{8,5} \cdot 10^{-14} + 10^{10,3} \cdot 10^{-21} = 1 + 10^{-5,2} + 10^{-5,4} + 10^{-10,7} \cong 1$$

Luego la hidroxilación del metal, a este pH, no influye en el equilibrio principal.

$$\alpha_{\text{Y}^{4-}} = 1 + \sum_{i=1}^4 \beta_i [\text{H}^+]^i = 1 + 10^{11} \cdot 10^{-7} + 10^{17,3} \cdot 10^{-14} + 10^{19,8} \cdot 10^{-21} + 10^{21,7} \cdot 10^{-28} = 1 + 10^4 + 10^{3,3} + 10^{-1,2} + 10^{-6,3} = 10^{4,08}$$

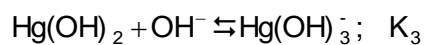
Vemos que, sin embargo, el coeficiente de la reacción parásita de protonación del ligando es muy elevada, y será la que influya marcadamente sobre el equilibrio.

$$K_f' = \frac{K_f}{\alpha_{\text{Co}^{2+}} \cdot \alpha_{\text{Y}^{4-}}} = \frac{K_f}{\alpha_{\text{Y}^{4-}}} = \frac{10^{15,9}}{10^{4,08}} = 6,62 \cdot 10^{11}$$

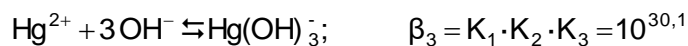
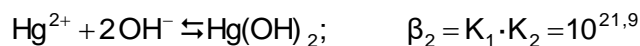
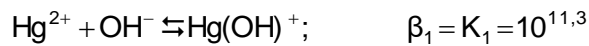
210. El  $\text{Hg}^{2+}$  forma un complejo muy estable con el AEDT con una constante de formación igual a  $6,3 \cdot 10^{21}$ . Calcular las constantes condicionales de este complejo a  $\text{pH}=10$  y a  $\text{pH}=3$ , teniendo en cuenta las reacciones parásitas tanto del catión como del ligando. DATOS: Las constantes sucesivas de formación de las especies hidroxiladas del  $\text{Hg}^{2+}$  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:  $\beta_1 = 10^{11}$ ;  $\beta_2 = 10^{17,3}$ ;  $\beta_3 = 10^{19,8}$ ;  $\beta_4 = 10^{21,7}$ .

Equilibrio principal:  $\text{Hg}^{2+} + \text{Y}^{4-} \rightleftharpoons \text{HgY}^{2-}$   $K = 6,3 \cdot 10^{21}$

Las reacciones sucesivas del catión son:



Las constantes globales se pueden calcular a partir de las anteriores:



La constante condicional del equilibrio de complejación del  $\text{Hg}^{2+}$  con el  $\text{Y}^{4-}$  estará afectada por las reacciones laterales del catión y del ligando:

$$K'_{\text{HgY}^{2-}} = \frac{K_{\text{HgY}^{2-}}}{\alpha_{\text{Hg}^{2+}} \cdot \alpha_{\text{Y}^{4-}}}$$

$$\text{pH} = 10 \quad [\text{H}^+] = 10^{-10} \text{ M}; \quad [\text{OH}^-] = 10^{-4} \text{ M}$$

$$\alpha_{\text{Hg}^{2+}} = \frac{[\text{Hg}^{2+}]}{[\text{Hg}^{2+}]} = 1 + \beta_1[\text{OH}^-] + \beta_2[\text{OH}^-]^2 + \beta_3[\text{OH}^-]^3 = 1,26 \cdot 10^{18}$$

$$\alpha_{\text{Y}^{4-}} = \frac{[\text{Y}^{4-}]}{[\text{Y}^{4-}]} = 1 + \beta_1[\text{H}^+] + \beta_2[\text{H}^+]^2 + \beta_3[\text{H}^+]^3 + \beta_4[\text{H}^+]^4 = 11$$

Comprobamos que el catión es el que sufre reacciones parásitas en una mayor extensión.

$$K'_{\text{HgY}^{2-}} = \frac{K_{\text{HgY}^{2-}}}{\alpha_{\text{Hg}^{2+}} \cdot \alpha_{\text{Y}^{4-}}} = \frac{6,3 \cdot 10^{21}}{(1,26 \cdot 10^{18})(11)} = 4,54 \cdot 10^2$$

El valor de la constante se ve muy disminuido 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.

$$\text{pH} = 3 \quad [\text{H}^+] = 10^{-3} \text{ M}; \quad [\text{OH}^-] = 10^{-11} \text{ M}$$

$$\alpha_{\text{Hg}^{2+}} = \frac{[\text{Hg}^{2+}]}{[\text{Hg}^{2+}]} = 1 + \beta_1[\text{OH}^-] + \beta_2[\text{OH}^-]^2 + \beta_3[\text{OH}^-]^3 = 3,79$$

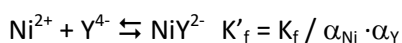
$$\alpha_{\text{Y}^{4-}} = \frac{[\text{Y}^{4-}]}{[\text{Y}^{4-}]} = 1 + \beta_1[\text{H}^+] + \beta_2[\text{H}^+]^2 + \beta_3[\text{H}^+]^3 + \beta_4[\text{H}^+]^4 = 2,68 \cdot 10^{11}$$

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.

$$K'_{\text{HgY}^{2-}} = \frac{K_{\text{HgY}^{2-}}}{\alpha_{\text{Hg}^{2+}} \cdot \alpha_{\text{Y}^{4-}}} = \frac{6,3 \cdot 10^{21}}{(3,79)(2,68 \cdot 10^{11})} = 6,20 \cdot 10^9$$

Comparativamente, la complejación transcurrirá mejor en medio ácido que en medio básico.

- 211. Sabiendo que el Ni<sup>2+</sup> forma un complejo 1:1 con el AEDT con una K<sub>f</sub> = 4,2·10<sup>18</sup>, que las constantes sucesivas de hidroxilación del catión metálico son K<sub>1</sub> = 10<sup>4,1</sup>, K<sub>2</sub> = 10<sup>4,9</sup> y K<sub>3</sub> = 10<sup>3</sup>, y que las constantes globales de protonación del ligando son β<sub>1</sub> = 10<sup>11</sup>, β<sub>2</sub> = 10<sup>17,3</sup>, β<sub>3</sub> = 10<sup>19,8</sup> y β<sub>4</sub> = 10<sup>21,7</sup>, calcule la K'<sub>f</sub> del complejo Ni:AEDT a pH = 3 y a pH = 10.**



$$\text{pH} = 3: [\text{H}^+] = 10^{-3} \text{ M}; [\text{OH}^-] = 10^{-11} \text{ M}$$

$$\alpha_{\text{Ni}} = 1 + (10^{4,1})(10^{-11}) + (10^{4,1} 10^{4,9})(10^{-11})^2 + (10^{4,1} 10^{4,9} 10^3)(10^{-11})^3 = 1$$

$$\alpha_{\text{Y}} = 1 + (10^{11})(10^{-3}) + (10^{17,3})(10^{-3})^2 + (10^{19,8})(10^{-3})^3 + (10^{21,7})(10^{-3})^4 = 2,7 \cdot 10^{11}$$

$$K'_f = K_f / \alpha_{\text{Ni}} \cdot \alpha_{\text{Y}} = 4,2 \cdot 10^{18} / 2,7 \cdot 10^{11} = 1,6 \cdot 10^7$$

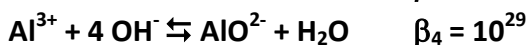
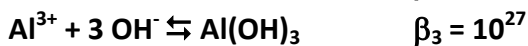
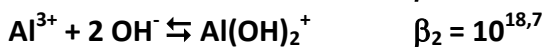
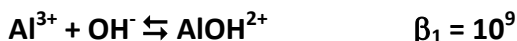
$$\text{pH} = 10: [\text{H}^+] = 10^{-10} \text{ M}; [\text{OH}^-] = 10^{-4} \text{ M}$$

$$\alpha_{\text{Ni}} = 1 + (10^{4,1})(10^{-4}) + (10^{4,1} 10^{4,9})(10^{-4})^2 + (10^{4,1} 10^{4,9} 10^3)(10^{-4})^3 = 13,3$$

$$\alpha_Y = 1 + (10^{11})(10^{-10}) + (10^{17,3})(10^{-10})^2 + (10^{19,8})(10^{-10})^3 + (10^{21,7})(10^{-10})^4 = 11,0$$

$$K'_f = K_f / \alpha_{Ni} \cdot \alpha_Y = 4,2 \cdot 10^{18} / (13,3)(11) = 2,9 \cdot 10^{16}$$

**212. El Al<sup>3+</sup> forma un complejo con el AEDT con una constante global de formación de 10<sup>15,5</sup>. Teniendo en cuenta las reacciones secundarias de hidroxilación del catión metálico y de protonación del ligando, calcule la constante condicional de formación del complejo AlY<sup>-</sup> a pH 2 y a pH 11. DATOS: Las constantes globales de formación de las distintas especies protonadas del AEDT son:  $\beta_1 = 10^{11}$ ;  $\beta_2 = 10^{17,3}$ ;  $\beta_3 = 10^{19,8}$ ;  $\beta_4 = 10^{21,7}$ . Las constantes globales para el aluminio son:**



Es obvio que a pH ácido el coeficiente de reacción parásita para el Al<sup>3+</sup> será muy bajo pues existe una muy baja concentración (10<sup>-12</sup> M) de ión interferente (OH<sup>-</sup>), mientras que a pH básico la situación será justo la contraria. De modo similar el AEDT apenas sufrirá reacción de protonación a pH elevado, en tanto que su influencia en medio ácido será previsiblemente grande.

$$K'_{\text{AlY}^-} = \frac{K_{\text{AlY}^-}}{\alpha_{\text{Al}} \cdot \alpha_Y}$$

$$\alpha_{\text{Al}} = 1 + \beta_1[\text{OH}^-] + \beta_2[\text{OH}^-]^2 + \beta_3[\text{OH}^-]^3 + \beta_4[\text{OH}^-]^4$$

$$\alpha_Y = 1 + \beta_1[\text{H}^+] + \beta_2[\text{H}^+]^2 + \beta_3[\text{H}^+]^3 + \beta_4[\text{H}^+]^4$$

pH = 2

$$\alpha_{\text{Al}} = 1 + (10^9)(10^{-12}) + (10^{18,7})(10^{-24}) + (10^{27})(10^{-36}) + (10^{29})(10^{-48}) \cong 1$$

$$\alpha_Y = 1 + (10^{11})(10^{-2}) + (10^{17,3})(10^{-4}) + (10^{19,8})(10^{-6}) + (10^{21,7})(10^{-8}) = 1,33 \cdot 10^{14}$$

$$K'_{\text{AlY}^-} = 10^{15,5} / 1,33 \cdot 10^{14} = 23,76$$

Vemos que la constante del equilibrio se ve afectada en unos 14 órdenes de magnitud.

pH = 11

$$\alpha_{\text{Al}} = 1 + (10^9)(10^{-3}) + (10^{18,7})(10^{-6}) + (10^{27})(10^{-9}) + (10^{29})(10^{-12}) \cong 1,1 \cdot 10^{18}$$

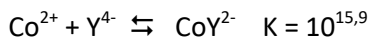
$$\alpha_Y = 1 + (10^{11})(10^{-11}) + (10^{17,3})(10^{-22}) + (10^{19,8})(10^{-33}) + (10^{21,7})(10^{-44}) \cong 2$$

$$K'_{\text{AlY}} = 10^{15,5} / (2)(1,1 \cdot 10^{-18}) = 1,44 \cdot 10^{-3}$$

Por consiguiente la complejación en medio fuertemente básico se ve aún más impedida que en medio ácido.

**213. Halle las constantes condicionales de formación del complejo  $\text{YCo}^{2-}$  a pH 3 y a pH 13 sabiendo que:**

- a) la constante aparente de formación es  $10^{15,9}$
  - b) las constantes globales de formación de las distintas especies hidroxiladas del  $\text{Co}^{2+}$  son, respectivamente:  $\beta_1 = 10^{1,8}$ ;  $\beta_2 = 10^{8,5}$  y  $\beta_3 = 10^{10,3}$
  - c) las constantes globales de formación de las distintas especies protonadas de la complexona son:  $\beta_1 = 10^{11}$ ;  $\beta_2 = 10^{17,3}$ ;  $\beta_3 = 10^{19,8}$  y  $\beta_4 = 10^{21,7}$
- En función de los resultados, indique el pH que escogería para llevar a cabo la reacción de complejación.



$$K' = \frac{K}{\alpha_{\text{Co}^{2+}} \alpha_{\text{Y}^{4-}}}$$

$$\text{pH} = 3 \quad [\text{H}^+] = 10^{-3} \text{ M} \quad [\text{OH}^-] = 10^{-11} \text{ M}$$

$$\alpha_{\text{Co}^{2+}} = 1 + \sum_{i=1}^3 \beta_i [\text{OH}^-]^i = 1 + 10^{1,8} \cdot 10^{-11} + 10^{8,5} \cdot 10^{-22} + 10^{10,3} \cdot 10^{-33} \cong 1$$

$$\alpha_{\text{Y}^{4-}} = 1 + \sum_{i=1}^4 \beta_i [\text{H}^+]^i = 1 + 10^{11} \cdot 10^{-3} + 10^{17,3} \cdot 10^{-6} + 10^{19,8} \cdot 10^{-9} + 10^{21,7} \cdot 10^{-12} = 2,68 \cdot 10^{11}$$

$$K'_f = \frac{K_f}{\alpha_{\text{Co}^{2+}} \cdot \alpha_{\text{Y}^{4-}}} = \frac{7,94 \cdot 10^{15}}{(1)(2,68 \cdot 10^{11})} = 2,96 \cdot 10^4$$

$$\text{pH} = 13 \quad [\text{H}^+] = 10^{-13} \text{ M} \quad [\text{OH}^-] = 10^{-1} \text{ M}$$

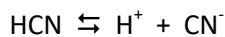
$$\alpha_{\text{Co}^{2+}} = 1 + \sum_{i=1}^3 \beta_i [\text{OH}^-]^i = 1 + 10^{1,8} \cdot 10^{-1} + 10^{8,5} \cdot 10^{-2} + 10^{10,3} \cdot 10^{-3} = 2,31 \cdot 10^7$$

$$\alpha_{\text{Y}^{4-}} = 1 + \sum_{i=1}^4 \beta_i [\text{H}^+]^i = 1 + 10^{11} \cdot 10^{-13} + 10^{17,3} \cdot 10^{-26} + 10^{19,8} \cdot 10^{-39} + 10^{21,7} \cdot 10^{-52} = 1,01$$

$$K'_f = \frac{K_f}{\alpha_{\text{Co}^{2+}} \cdot \alpha_{\text{Y}^{4-}}} = \frac{7,94 \cdot 10^{15}}{(2,31 \cdot 10^7)(1,01)} = 3,40 \cdot 10^8$$

El medio preferido para llevar a cabo la complejación será el de pH = 13.

214. ¿Cuál será la concentración de Au(III) libre en una disolución 0,2 M de  $\text{Au}(\text{CN})_4^-$  a  $\text{pH} = 2,0$ ? DATOS:  $\beta_4_{\text{Au}(\text{CN})_4^-} = 10^{56}$ ;  $K_{a \text{ HCN}} = 10^{-9,2}$



$$[\text{Au}^{3+}] = \sqrt[4+1]{\frac{C_M}{\beta_4 \cdot n^n} \left( 1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_a} \right)^4}$$

Como el complejo tiene una constante muy elevada podemos considerar inicialmente que  $C_M = [\text{Au}(\text{CN})_4^-]$ , y a  $\text{pH} = 2$  resultará:

$$[\text{Au}^{3+}] = \sqrt[4+1]{\frac{0,2}{10^{56} \cdot 4^4} \left( 1 + \frac{10^{-2}}{10^{-9,2}} \right)^4} = 8,68_{076} \cdot 10^{-7} \text{ M}$$

De acuerdo con este resultado:

$[\text{Au}(\text{CN})_4^-] = 0,2 - 8,68076 \cdot 10^{-7} = 0,1999991 \text{ M}$ . Si sustituyéramos ahora este valor en la ecuación anterior, seguramente llegaríamos a un valor de  $[\text{Au}^{3+}]$  prácticamente idéntico, ya que apenas difiere de 0,2 M. Lo comprobamos de todos modos:

$$[\text{Au}^{3+}] = \sqrt[4+1]{\frac{0,1999991}{10^{56} \cdot 4^4} \left( 1 + \frac{10^{-2}}{10^{-9,2}} \right)^4} = 8,68_{075} \cdot 10^{-7} \text{ M}$$

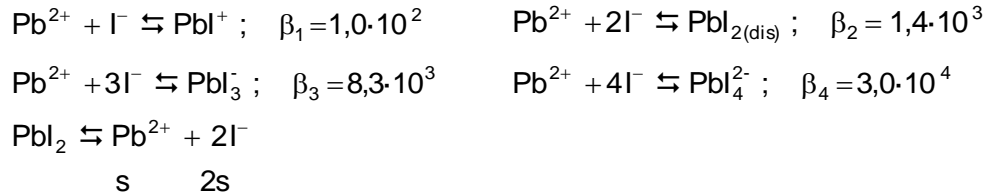
Así pues:

$$[\text{Au}^{3+}] = 8,68_{075} \cdot 10^{-7} \text{ M} \text{ y } [\text{Au}(\text{CN})_4^-] = 0,2 - 8,68075 \cdot 10^{-7} = 0,1999991 \text{ M}$$

Es decir que el complejo es muy perfecto, y el Au está totalmente complejado, quedando una cantidad ínfima libre en disolución.



**215. Hallar la concentración de  $\text{PbI}^+$ ,  $\text{PbI}_{2(\text{ac})}$ ,  $\text{PbI}_3^-$  y  $\text{PbI}_4^{2-}$  en una disolución saturada de  $\text{PbI}_{2(\text{s})}$  y que contiene  $\text{I}^-$  disuelto en una concentración de a) 0,0010 M y b) 1,0 M. DATOS:  $P_s \text{PbI}_2 = 7,9 \cdot 10^{-9}$ ,  $\beta_1 = 1,0 \cdot 10^2$ ,  $\beta_2 = 1,4 \cdot 10^3$ ,  $\beta_3 = 8,3 \cdot 10^3$  y  $\beta_4 = 3,0 \cdot 10^4$ .**



$$P_s = (s) (2s)^2 = 4 s^3 \Rightarrow s = 1,25 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

En el **caso a)** la concentración de  $\text{I}^-$  en disolución ( $10^{-3} \text{ M}$ ) está por debajo de la marcada por el equilibrio de solubilidad, por lo que la concentración total de  $\text{Pb}^{2+}$  habrá de ser necesariamente superior al valor de  $s$  para poder cumplir el  $P_s$ .

$$P_s = [\text{Pb}^{2+}] [\text{I}^-]^2 \Rightarrow [\text{Pb}^{2+}]_{\text{Total}} = (7,9 \cdot 10^{-9}) / (10^{-3})^2 = 7,9 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

a) Valores bajos de  $\beta$  y concentraciones bajas de  $\text{I}^-$  ( $10^{-3} \text{ M}$ ) hacen prever una predominancia de las especies con menor índice de coordinación.

$$f_{\text{Pb}^{2+}} = \frac{1}{1 + \beta_1[\text{I}^-] + \beta_2[\text{I}^-]^2 + \beta_3[\text{I}^-]^3 + \beta_4[\text{I}^-]^4} = 0,91$$

$$[\text{Pb}^{2+}] = f_{\text{Pb}^{2+}} \cdot [\text{Pb}^{2+}]_{\text{T}} = 0,91 \cdot (7,9 \cdot 10^{-3} \text{ M}) = 7,2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$f_{\text{PbI}^+} = \frac{\beta_1[\text{I}^-]}{1 + \beta_1[\text{I}^-] + \beta_2[\text{I}^-]^2 + \beta_3[\text{I}^-]^3 + \beta_4[\text{I}^-]^4} = 0,09$$

$$[\text{PbI}^+] = f_{\text{PbI}^+} \cdot [\text{Pb}^{2+}]_{\text{T}} = 0,09 \cdot (7,9 \cdot 10^{-3} \text{ M}) = 7,1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

$$f_{\text{PbI}_{2(\text{dis})}} = \frac{\beta_2[\text{I}^-]^2}{1 + \beta_1[\text{I}^-] + \beta_2[\text{I}^-]^2 + \beta_3[\text{I}^-]^3 + \beta_4[\text{I}^-]^4} = 1,3 \cdot 10^{-3}$$

$$[\text{PbI}_{2(\text{dis})}] = f_{\text{PbI}_{2(\text{dis})}} \cdot [\text{Pb}^{2+}]_{\text{T}} = 1,3 \cdot 10^{-3} \cdot (7,9 \cdot 10^{-3} \text{ M}) = 1,0 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

$$f_{\text{PbI}_3^-} = \frac{\beta_3[\text{I}^-]^3}{1 + \beta_1[\text{I}^-] + \beta_2[\text{I}^-]^2 + \beta_3[\text{I}^-]^3 + \beta_4[\text{I}^-]^4} = 7,5 \cdot 10^{-6}$$

$$[\text{PbI}_3^-] = f_{\text{PbI}_3^-} \cdot [\text{Pb}^{2+}]_{\text{T}} = 7,5 \cdot 10^{-6} \cdot (7,9 \cdot 10^{-3} \text{ M}) = 5,9 \cdot 10^{-8} \text{ M}$$

$$f_{\text{PbI}_4^{2-}} = \frac{\beta_4[\text{I}^-]^4}{1 + \beta_1[\text{I}^-] + \beta_2[\text{I}^-]^2 + \beta_3[\text{I}^-]^3 + \beta_4[\text{I}^-]^4} = 2,7 \cdot 10^{-8}$$

$$[\text{PbI}_4^{2-}] = f_{\text{PbI}_4^{2-}} \cdot [\text{Pb}^{2+}]_{\text{T}} = 2,7 \cdot 10^{-8} \cdot (7,9 \cdot 10^{-3} \text{ M}) = 2,1 \cdot 10^{-10} \text{ M}$$

En el **apartado b)** la concentración de  $\text{I}^-$  en disolución es muy elevada, por lo que forzará a una menor presencia de  $\text{Pb}^{2+}_{\text{Total}}$  libre en disolución en equilibrio con él.

$$P_s = [\text{Pb}^{2+}] [\text{I}^-]^2 \Rightarrow [\text{Pb}^{2+}]_{\text{Total}} = (7,9 \cdot 10^{-9}) / (1)^2 = 7,9 \cdot 10^{-9} \text{ M}$$

b)

$$f_{\text{Pb}^{2+}} = \frac{1}{1 + \beta_1[\text{I}^-] + \beta_2[\text{I}^-]^2 + \beta_3[\text{I}^-]^3 + \beta_4[\text{I}^-]^4} = 2,5 \cdot 10^{-5}$$

$$[\text{Pb}^{2+}] = f_{\text{Pb}^{2+}} \cdot [\text{Pb}^{2+}]_{\text{T}} = 2,5 \cdot 10^{-5} \cdot (7,9 \cdot 10^{-9} \text{ M}) = 2,0 \cdot 10^{-13} \text{ M}$$

$$f_{\text{PbI}^+} = \frac{\beta_1[\text{I}^-]}{1 + \beta_1[\text{I}^-] + \beta_2[\text{I}^-]^2 + \beta_3[\text{I}^-]^3 + \beta_4[\text{I}^-]^4} = 2,5 \cdot 10^{-3}$$

$$[\text{PbI}^+] = f_{\text{PbI}^+} \cdot [\text{Pb}^{2+}]_{\text{T}} = 2,5 \cdot 10^{-3} \cdot (7,9 \cdot 10^{-9} \text{ M}) = 2,0 \cdot 10^{-11} \text{ M}$$

$$f_{\text{PbI}_2(\text{dis})} = \frac{\beta_2[\text{I}^-]^2}{1 + \beta_1[\text{I}^-] + \beta_2[\text{I}^-]^2 + \beta_3[\text{I}^-]^3 + \beta_4[\text{I}^-]^4} = 3,5 \cdot 10^{-2}$$

$$[\text{PbI}_2(\text{dis})] = f_{\text{PbI}_2(\text{dis})} \cdot [\text{Pb}^{2+}]_{\text{T}} = 3,5 \cdot 10^{-2} \cdot (7,9 \cdot 10^{-9} \text{ M}) = 2,8 \cdot 10^{-10} \text{ M}$$

$$f_{\text{PbI}_3} = \frac{\beta_3[\text{I}^-]^3}{1 + \beta_1[\text{I}^-] + \beta_2[\text{I}^-]^2 + \beta_3[\text{I}^-]^3 + \beta_4[\text{I}^-]^4} = 2,1 \cdot 10^{-1}$$

$$[\text{PbI}_3] = f_{\text{PbI}_3} \cdot [\text{Pb}^{2+}]_{\text{T}} = 2,1 \cdot 10^{-1} \cdot (7,9 \cdot 10^{-9} \text{ M}) = 1,7 \cdot 10^{-9} \text{ M}$$

$$f_{\text{PbI}_4^{2-}} = \frac{\beta_4[\text{I}^-]^4}{1 + \beta_1[\text{I}^-] + \beta_2[\text{I}^-]^2 + \beta_3[\text{I}^-]^3 + \beta_4[\text{I}^-]^4} = 0,75$$

$$[\text{PbI}_4^{2-}] = f_{\text{PbI}_4^{2-}} \cdot [\text{Pb}^{2+}]_{\text{T}} = 0,75 \cdot (7,9 \cdot 10^{-9} \text{ M}) = 5,9 \cdot 10^{-9} \text{ M}$$

Se comprueba que en exceso de ligando la especie predominante pasa a ser la de mayor índice de coordinación.

- 216. Se desean disolver 0,0185 g de  $\text{PbCrO}_4$  en 10,00 mL de AEDT a pH 4,0. ¿Qué concentración mínima de AEDT garantizará la disolución de la sal plúmbica? DATOS:  $P_{\text{SPbCrO}_4} = 3 \cdot 10^{-13}$ ;  $K_{\text{PbY}^{2-}} = 2 \cdot 10^{18}$ ; Pb: 207,2 g mol<sup>-1</sup>; Cr: 52 g mol<sup>-1</sup>.**

**Constantes globales de protonación del ligando:**  $\beta_1 = 10^{11}$  ;  $\beta_2 = 10^{17,3}$  ;  $\beta_3 = 10^{19,8}$  ;  $\beta_4 = 10^{21,7}$ .

*Equilibrio principal:*



*Equilibrio secundario:*



La protonación del ligando hará que la constante de complejación sea inferior y su valor se puede hallar fácilmente en función del  $\alpha_Y$ .

$$\begin{aligned} \alpha_Y &= 1 + (10^{11})(10^{-4}) + (10^{17,3})(10^{-8}) + (10^{19,8})(10^{-12}) + (10^{21,2})(10^{-16}) = \\ &= 1 + 10^7 + 10^{9,3} + 10^{7,8} + 10^{5,7} = 2,07 \cdot 10^9 \end{aligned}$$

$$K' = \frac{K}{\alpha_Y} = \frac{2,00 \cdot 10^{18}}{2,07 \cdot 10^9} = 9,66 \cdot 10^8$$

Ahora ya podemos plasmar el efecto de este equilibrio secundario sobre el principal:

$$P'_s = P_s \alpha_{\text{Pb}} = P_s (1 + K'[\text{Y}^{4-}]) = (s')^2$$

Solo nos queda calcular  $s'$  y sustituir arriba para poder despejar la  $[\text{Y}^{4-}]$ .

$$\frac{0,0185 \text{g PbCrO}_4}{10 \text{mL}} \cdot \frac{1 \text{mol PbCrO}_4}{323,2 \text{g PbCrO}_4} \cdot \frac{\text{mol Pb}^{2+}}{\text{mol PbCrO}_4} \cdot \frac{10^3 \text{ mL}}{1 \text{L}} = 5,72 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$(5,72 \cdot 10^{-3})^2 = 3 \cdot 10^{-13} (1 + (9,66 \cdot 10^8)[\text{Y}^{4-}]) \Rightarrow [\text{Y}^{4-}] = 0,11 \text{ M}$$

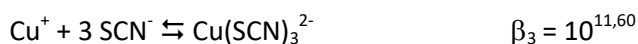
$$\text{Finalmente: } [\text{Y}^{4-}]_{\text{T}} = [\text{Y}^{4-}]_{\text{eq}} + [\text{PbY}^{2-}]_{\text{eq}} = 0,11 + 5,72 \cdot 10^{-3} \cong 0,11 \text{ M}$$

**217. ¿Cuántos g de CuI ( $P_s = 1,0 \cdot 10^{-12}$ ) se disolverán en 1000 mL de KSCN 0,3 M?  
DATO:  $\log \beta_3 \text{ Cu}(\text{SCN})_3^{2-} = 11,60$**

*Equilibrio principal:*



*Equilibrio secundario:*



En presencia de tiocianato, el equilibrio principal queda condicionado y su expresión será:

$$P'_S = [I^-][Cu^+] = P_S \alpha_{Cu^+}$$

$$\alpha_{Cu^+} = \frac{[Cu^+]'}{[Cu^+]} = \frac{[Cu^+] + [Cu(SCN)_3^{2-}]}{[Cu^+]} = \frac{[Cu^+] + [Cu^+]\beta_3 [SCN^-]^3}{[Cu^+]} = 1 + \beta_3 [SCN^-]^3$$

$$\alpha_{Cu^+} = 1 + (10^{11,60})(0,3)^3 = 1,07 \cdot 10^{10}$$

$$P'_S = (s')^2 = (1,0 \cdot 10^{-12})(1,07 \cdot 10^{10}) \Rightarrow s' = 0,10 \text{ M}$$

$$1000 \text{ mL} \frac{0,10 \text{ mol Cu}}{1000 \text{ mL}} \frac{\text{mol CuI}}{\text{mol Cu}} \frac{190,45 \text{ g CuI}}{\text{mol CuI}} = 19,045 \text{ g CuI}$$

- 218. ¿Cuántos g de NiS ( $P_S = 4,0 \cdot 10^{-20}$ ) se disolverán en 500 mL de KCN  $1 \cdot 10^{-6}$  M?  
DATO:  $\log \beta_4 \text{Ni(CN)}_4^{2-} = 30,22$**

*Equilibrio principal:*



*Equilibrio secundario:*



En presencia de cianuro, el equilibrio principal queda condicionado y su expresión será:

$$P'_S = [\text{S}^{2-}][\text{Ni}^{2+}] = P_S \alpha_{\text{Ni}^{2+}}$$

$$\alpha_{\text{Ni}^{2+}} = \frac{[\text{Ni}^{2+}']}{[\text{Ni}^{2+}]} = 1 + \beta_4 [\text{CN}^-]^4 = 1 + (10^{30,22})(1,0 \cdot 10^{-6})^4 = 1,66 \cdot 10^6$$

$$P'_S = (s')^2 = (4,0 \cdot 10^{-20})(1,66 \cdot 10^6) \Rightarrow s' = 2,58 \cdot 10^{-7} \text{ M}$$

$$500 \text{ mL} \frac{2,58 \cdot 10^{-7} \text{ mol Ni}}{1000 \text{ mL}} \frac{\text{mol NiS}}{\text{mol Ni}} \frac{90,76 \text{ g NiS}}{\text{mol NiS}} = 1,17 \cdot 10^{-5} \text{ g NiS}$$

Vemos que, a pesar del elevado coeficiente de reacción parásita obtenido en presencia del ligando complejante, el NiS es tan insoluble que apenas si se disuelve.

## 5.2. Curvas de valoración y determinaciones complexométricas

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  $C_0$  y  $V_0$  la concentración y el volumen iniciales de analito.

Sea  $C_a$  la concentración del reactivo valorante y  $V_a$  el volumen añadido en un instante determinado.

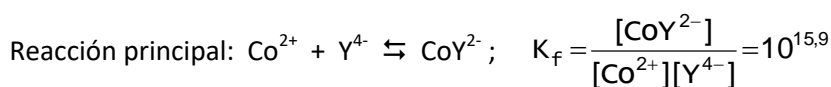
En todo momento han de cumplirse los balances de masa aplicados a las 2 especies:

Un tratamiento riguroso, aplicando el balance de masas al analito y al reactivo, nos conduce a la ecuación general correspondiente.

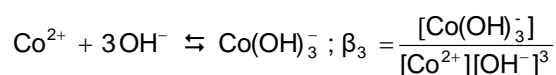
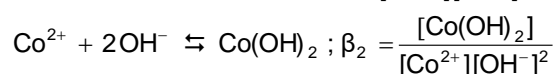
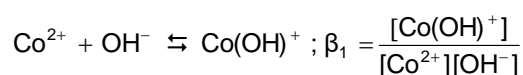
$$\left. \begin{aligned} [\text{Cu}^{2+}] + [\text{CuY}^{2-}] &= \frac{C_0 V_0}{V_0 + V_a} \\ [\text{Y}^{4-}] + [\text{CuY}^{2-}] &= \frac{C_a V_a}{V_0 + V_a} \end{aligned} \right\} \begin{aligned} [\text{CuY}^{2-}] &= \frac{C_a V_a}{V_0 + V_a} - [\text{Y}^{4-}]; & [\text{Cu}^{2+}] &= \frac{C_0 V_0 - C_a V_a}{V_0 + V_a} + [\text{Y}^{4-}] \end{aligned}$$

$$[\text{Cu}^{2+}] = \frac{C_0 V_0 - \frac{C_0 V_0 \cdot V_a}{V_{p.e.}}}{V_0 + V_a} + [\text{Y}^{4-}] = \left\{ f = \frac{V_a}{V_{p.e.}} \right\} = \frac{C_0 V_0}{V_0 + V_a} (1 - f) + \frac{[\text{CuY}^{2-}]}{[\text{Cu}^{2+}] \cdot K_f'}$$

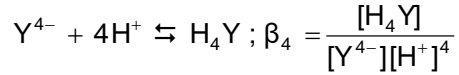
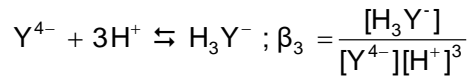
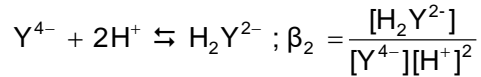
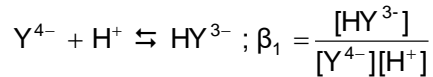
219. Se desean valorar 10,00 mL de una disolución 0,010 M de  $\text{Co}^{2+}$  a pH = 11,00 con AEDT 0,100 M. Calcule el pCo cuando se hayan añadido los siguientes volúmenes de complexona: a) 0,00 mL; b) 0,50 mL; c) 0,98 mL; d) 1,00 mL y e) 1,02 mL. DATOS: Constantes globales de protonación del AEDT:  $\beta_1 = 1,82 \cdot 10^{10}$ ;  $\beta_2 = 2,64 \cdot 10^{16}$ ;  $\beta_3 = 1,25 \cdot 10^{18}$ ;  $\beta_4 = 1,25 \cdot 10^{20}$ ; Constantes globales de formación de las especies hidroxiladas del  $\text{Co}^{2+}$ :  $\beta_1 = 10^{1,8}$ ;  $\beta_2 = 10^{8,5}$  y  $\beta_3 = 10^{10,3}$ ;  $K_f \text{CoY}^{2-} = 7,94 \cdot 10^{15}$ .



Reacciones secundarias del metal:



Reacciones secundarias del ligando:



La constante condicional, teniendo en cuenta las reacciones parásitas de ambos, será:

$$k'_f = \frac{[CoY^{2-}]}{[Co^{2+}][Y^{4-}]}$$

$$\left. \begin{aligned} \alpha_{Co^{2+}} &= \frac{[Co^{2+}]}{[Co^{2+}]} \rightarrow [Co^{2+}]' = \alpha_{Co^{2+}} \cdot [Co^{2+}] \\ \alpha_{Y^{4-}} &= \frac{[Y^{4-}]}{[Y^{4-}]} \rightarrow [Y^{4-}]' = \alpha_{Y^{4-}} \cdot [Y^{4-}] \end{aligned} \right\} k'_f = \frac{[CoY^{2-}]}{[Co^{2+}][Y^{4-}]} \frac{1}{\alpha_{Co^{2+}} \cdot \alpha_{Y^{4-}}} = \frac{k_f}{\alpha_{Co^{2+}} \cdot \alpha_{Y^{4-}}}$$

$$\begin{aligned} \alpha_{Co^{2+}} &= 1 + \sum_{i=1}^3 \beta_i [OH^-]^i = 1 + 10^{1,8} \cdot 10^{-3} + 10^{8,5} \cdot 10^{-6} + 10^{10,3} \cdot 10^{-9} = \\ &= 1 + 0,063 + 316,23 + 19,95 \cong 337,24 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \alpha_{Y^{4-}} &= 1 + \sum_{i=1}^4 \beta_i [H^+]^i = 1 + 1,82 \cdot 10^{10} \cdot 10^{-11} + 2,64 \cdot 10^{16} \cdot 10^{-22} + 1,25 \cdot 10^{18} \cdot 10^{-33} + 1,25 \cdot 10^{20} \cdot 10^{-44} = \\ &= 1 + 0,182 + 2,64 \cdot 10^{-6} + 1,25 \cdot 10^{-15} + 1,25 \cdot 10^{-24} \cong 1,18 \end{aligned}$$

$$K'_f = \frac{K_f}{\alpha_{Co^{2+}} \cdot \alpha_{Y^{4-}}} = \frac{7,94 \cdot 10^{15}}{(337,24)(1,18)} \cong 2,00 \cdot 10^{13}$$

a) 0,00 mL

$$[Co^{2+}] = 0,01M \Rightarrow pCo = 2$$

b) 0,50 mL

$$[Co^{2+}] = \frac{10,00 \text{ mL} \cdot \frac{0,01 \text{ mmol}}{\text{mL}} - 0,50 \text{ mL} \cdot 0,1 \frac{\text{mmol}}{\text{mL}}}{(10 + 0,50) \text{ mL}} = 4,76 \cdot 10^{-3} \text{ M} \Rightarrow pCo = 2,32$$

c) 0,98 mL

$$[\text{Co}^{2+}] = \frac{10,00 \text{ mL} \cdot \frac{0,01 \text{ mmol}}{\text{mL}} - 0,98 \text{ mL} \cdot 0,1 \frac{\text{mmol}}{\text{mL}}}{(10 + 0,98) \text{ mL}} = 1,82 \cdot 10^{-4} \text{ M} \Rightarrow \text{pCo} = 3,74$$

d) 1,00 mL

$$[\text{CoY}^{2-}] = \frac{10,00 \text{ mL} \cdot \frac{0,01 \text{ mmol}}{\text{mL}}}{(10,00 + 1,00) \text{ mL}} = 9,09 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$K_f' = 2,00 \cdot 10^{13} = \frac{[\text{CoY}^{2-}]}{[\text{Co}^{2+}][\text{Y}^{4-}]} = \frac{[\text{CoY}^{2-}]}{[\text{Co}^{2+}]^2} = \frac{9,09 \cdot 10^{-3}}{[\text{Co}^{2+}]^2} \Rightarrow$$

$$[\text{Co}^{2+}] = 2,13 \cdot 10^{-8} \text{ M} \Rightarrow \text{pCo} = 7,67$$

e) 1,02 mL

$$[\text{CoY}^{2-}] = \frac{10,00 \text{ mL} \cdot 0,01 \text{ M}}{(10,00 + 1,02) \text{ mL}} = 9,07 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$[\text{Y}^{4-}] = \frac{0,02 \text{ mL} \cdot 0,1 \text{ M}}{(10,00 + 1,02) \text{ mL}} = 1,81 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

$$K_f' = 2,00 \cdot 10^{13} = \frac{[\text{CoY}^{2-}]}{[\text{Co}^{2+}][\text{Y}^{4-}]} = \frac{9,07 \cdot 10^{-3}}{[\text{Co}^{2+}](1,81 \cdot 10^{-4})} \Rightarrow$$

$$[\text{Co}^{2+}] = 2,51 \cdot 10^{-12} \text{ M} \Rightarrow \text{pCo} = 11,60$$

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

220. Trazar la curva de valoración de 100 mL de  $\text{Cd}^{2+}$  0,1 M con AEDT 0,1 M a pH=10.

DATOS:  $K_f \text{ CdY}^{2-} = 2,9 \cdot 10^{16}$

Constantes globales de protonación del AEDT:

$\beta_1 = 1,82 \cdot 10^{10}$ ,  $\beta_2 = 2,64 \cdot 10^{16}$ ,  $\beta_3 = 1,25 \cdot 10^{18}$ ,  $\beta_4 = 1,25 \cdot 10^{20}$

**Constantes globales de formación de las especies hidroxiladas del  $\text{Cd}^{2+}$ :**

$$\beta_1 = 10^{4,1}, \beta_2 = 10^{7,7}, \beta_3 = 10^{10,3}, \beta_4 = 10^{12}$$



$$\begin{aligned} \alpha_{\text{Y}^{4-}} &= 1 + \sum_{i=1}^4 \beta_i [\text{H}^+]^i = 1 + (1,82 \cdot 10^{10})(10^{-10}) + (2,64 \cdot 10^{16})(10^{-20}) + \\ &\quad + (1,25 \cdot 10^{18})(10^{-30}) + (1,25 \cdot 10^{20})(10^{-40}) = \\ &= 1 + 1,82 + 2,64 \cdot 10^{-4} + 1,25 \cdot 10^{-12} + 1,25 \cdot 10^{-20} \cong 2,82 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \alpha_{\text{Cd}^{2+}} &= 1 + \sum_{i=1}^4 \beta_i [\text{OH}^-]^i = 1 + (10^{4,1})(10^{-4}) + (10^{7,7})(10^{-8}) + (10^{10,3})(10^{-12}) + (10^{12})(10^{-16}) = \\ &= 0,1 + 1,26 + 0,50 + 0,02 + 0,0001 \cong 2,78 \end{aligned}$$

En este caso los equilibrios laterales afectan casi por igual al ligando y al catión.

$$K'_{\text{fCdY}^{2-}} = \frac{K_{\text{fCdY}^{2-}}}{\alpha_{\text{Y}^{4-}} \cdot \alpha_{\text{Cd}^{2+}}} = \frac{2,9 \cdot 10^{16}}{(2,82)(2,78)} = 3,70 \cdot 10^{15}$$

Con este valor será con el que tengamos que efectuar los cálculos en la equivalencia y en la post-equivalencia.

Pre-equivalencia:

$$\text{pCd} = -\log \left( \frac{\left( 100 \text{ mL} \frac{0,1 \text{ mmol}}{\text{mL}} \right) - \left( x \text{ mL} \frac{0,1 \text{ mmol}}{\text{mL}} \right)}{(100 + x) \text{ mL}} \right)$$

Equivalencia:

Se habrán añadido 100 mL de AEDT:

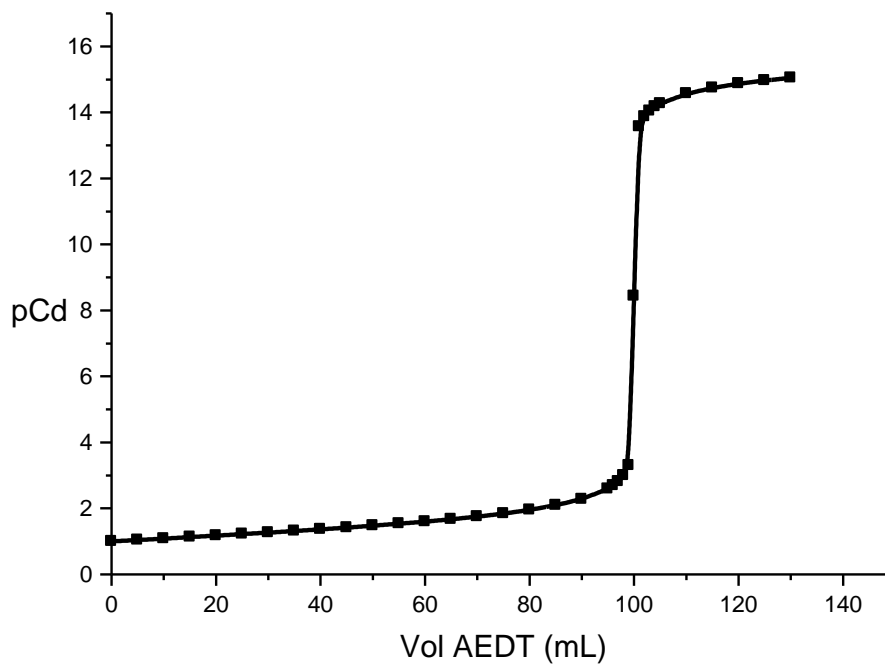
$$[\text{CdY}^{2-}] = \frac{100 \text{ mL} \frac{0,1 \text{ mmol}}{\text{mL}}}{(100 + 100) \text{ mL}} = \frac{10}{200} = 0,05 \text{ M}$$

$$3,70 \cdot 10^{15} = \frac{[\text{CdY}^{2-}]}{[\text{Cd}^{2+}][\text{Y}^{4-}]} = \frac{0,05}{[\text{Cd}^{2+}]^2} \Rightarrow [\text{Cd}^{2+}] = 3,68 \cdot 10^{-9} \text{ M} \Rightarrow \text{pCd} = 8,43$$

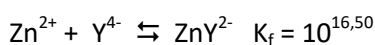


Post-equivalencia:

$$pCd = -\log \left( \frac{[CdY^{2-}]}{K_f' [Y^{4-}]} \right) = -\log \left( \frac{\frac{100 \text{ mL } \frac{0,1 \text{ mmol}}{\text{mL}}}{(200 + x) \text{ mL}}}{(3,70 \cdot 10^{15}) \left( \frac{x \text{ mL } \frac{0,1 \text{ mmol}}{\text{mL}}}{(200 + x) \text{ mL}} \right)} \right)$$



221. Se valoran 50,00 mL de  $Zn^{2+}$   $1,00 \cdot 10^{-3}$  M a pH 10,00 con AEDT  $1,00 \cdot 10^{-3}$  M en presencia de  $NH_3$  0,10 M. El  $Zn^{2+}$  forma con el  $NH_3$  los complejos  $Zn(NH_3)^{2+}$ ,  $Zn(NH_3)_2^{2+}$ ,  $Zn(NH_3)_3^{2+}$  y  $Zn(NH_3)_4^{2+}$  siendo las constantes de formación  $K_1=10^{2,18}$ ,  $K_2=10^{2,25}$ ,  $K_3=10^{2,31}$  y  $K_4=10^{1,96}$ . Sabiendo que la constante de formación del complejo del cinc con el AEDT es  $10^{16,50}$  calcular: a) el volumen de AEDT necesario para alcanzar el punto de equivalencia, b) el pZn después de adicionar 20,00 mL de AEDT, c) el pZn en el punto de equivalencia y d) el pZn después de adicionar 60,0 mL de AEDT.



En las condiciones experimentales indicadas a pH = 10 y en presencia de  $NH_3$   $10^{-1}$  M, el catión podrá sufrir la reacción secundaria de formación de complejos amoniacales y el

ligando podrá participar en la reacción de protonación. Consiguientemente la constante condicional de la reacción principal de complejación vendrá afectada por  $\alpha_{Zn}$  y por  $\alpha_Y$  que tendremos que calcular en primer lugar.

$$\begin{aligned} \alpha_{Zn} &= 1 + \beta_1 [NH_3] + \beta_2 [NH_3]^2 + \beta_3 [NH_3]^3 + \beta_4 [NH_3]^4 = \\ &= 1 + 10^{2,18} (10^{-1}) + (10^{2,18})(10^{2,25})(10^{-1})^2 + (10^{2,18})(10^{2,25})(10^{2,31})(10^{-1})^3 + \\ &+ (10^{2,18})(10^{2,25})(10^{2,31})(10^{1,96})(10^{-1})^4 = 1 + 10^{1,18} + 10^{2,43} + 10^{3,74} + 10^{4,7} = 5,59 \cdot 10^4 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \alpha_Y &= 1 + \beta_1 [H^+] + \beta_2 [H^+]^2 + \beta_3 [H^+]^3 + \beta_4 [H^+]^4 = \\ &= 1 + 1,82 \cdot 10^{10} (10^{-10}) + 2,64 \cdot 10^{16} (10^{-10})^2 + 1,25 \cdot 10^{18} (10^{-10})^3 + 1,25 \cdot 10^{20} (10^{-10})^4 = 2,82 \end{aligned}$$

$$K'_f = \frac{K_f}{\alpha_{Zn} \alpha_Y} = \frac{10^{16,50}}{(5,59 \cdot 10^4)(2,82)} = 2,00 \cdot 10^{11}$$

- a) Puesto que las disoluciones son isomolares, el volumen necesario para alcanzar la equivalencia teórica será de 50 mL de AEDT.

$$b) \quad pZn = -\log \left[ \frac{\left( 50 \text{ mL } \frac{10^{-3} \text{ mmol}}{\text{mL}} \right) - \left( 20 \text{ mL } \frac{10^{-3} \text{ mmol}}{\text{mL}} \right)}{(50 + 20) \text{ mL}} \right] = 3,37$$

$$c) \quad K'_f = 2,00 \cdot 10^{11} = \frac{[ZnY^{2-}]}{[Zn^{2+}][Y^{4-}]} = \frac{[ZnY^{2-}]}{[Zn^{2+}]^2}$$

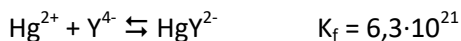
$$[Zn^{2+}] = \sqrt{\frac{\left( \frac{50 \text{ mL } 10^{-3} \text{ mmol}}{\text{mL}} \right)}{(50 + 50) \text{ mL}}} = 5,00 \cdot 10^{-8} \Rightarrow pZn = 7,30$$

$$d) \quad [Zn^{2+}] = \frac{[ZnY^{2-}]}{K'_f [Y^{4-}]} = \frac{\left( \frac{50 \text{ mL } 10^{-3} \text{ mmol}}{\text{mL}} \right)}{(2,00 \cdot 10^{11}) \left( \frac{10 \text{ mL } 10^{-3} \text{ mmol}}{\text{mL}} \right)} = 2,5 \cdot 10^{-11} \text{ M} \Rightarrow pZn = 10,60$$

222. Trazad la curva de valoración de 100 mL de  $Hg^{2+}$  0,05 M con AEDT 0,1 M a pH 6.

$$K_f HgY^{2-} = 6,3 \cdot 10^{21}.$$

Protonación del ligando:  $\beta_1 = 10^{11}$ ,  $\beta_2 = 10^{17,3}$ ,  $\beta_3 = 10^{19,8}$  y  $\beta_4 = 10^{21,7}$ ;

**Hidroxilación del metal: log K<sub>1</sub> = 10,60; log K<sub>2</sub> = 11,2**

En primer lugar hay que calcular la constante condicional de complejación en las condiciones experimentales descritas.

$$K'_f = K_f / \alpha_{\text{Hg}} \cdot \alpha_{\text{Y}}$$

$$\text{pH} = 6; [\text{H}^+] = 10^{-6} \text{ M}; [\text{OH}^-] = 10^{-8} \text{ M}$$

$$\alpha_{\text{Hg}} = 1 + (10^{10,60})(10^{-8}) + (10^{10,60} 10^{11,2})(10^{-8})^2 = 6,3 \cdot 10^5$$

$$\alpha_{\text{Y}} = 1 + (10^{11})(10^{-6}) + (10^{17,3})(10^{-6})^2 + (10^{19,8})(10^{-6})^3 + (10^{21,7})(10^{-6})^4 = 3,0 \cdot 10^5$$

$$K'_f = K_f / \alpha_{\text{Ni}} \cdot \alpha_{\text{Y}} = 6,3 \cdot 10^{21} / (6,3 \cdot 10^5)(3,0 \cdot 10^5) = 3,3 \cdot 10^{10}$$

Para alcanzar la equivalencia necesitamos añadir 50 mL de valorante.

Pre-equivalencia:

$$[\text{Hg}^{2+}] = \frac{\left(100,00 \text{ mL} \frac{0,05 \text{ mmol Hg}^{2+}}{\text{mL}}\right) - \left(x \text{ mL} \frac{0,1 \text{ mmol Y}^{4-}}{\text{mL}} \frac{\text{mmol Hg}^{2+}}{\text{mmol Y}^{4-}}\right)}{(100,00 + x) \text{ mL}}$$

Siendo x el volumen expresado en mL de reactivo añadido

Equivalencia:

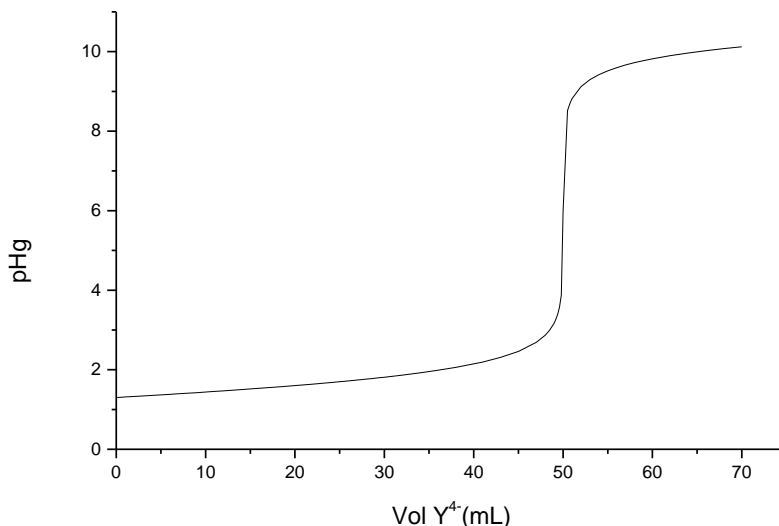
$$K'_f = \frac{[\text{HgY}^{2-}]}{[\text{Hg}^{2+}][\text{Y}^{4-}]} = \frac{[\text{HgY}^{2-}]}{[\text{Hg}^{2+}]^2}$$

$$\Rightarrow [\text{Hg}^{2+}] = \sqrt{\frac{[\text{HgY}^{2-}]}{K'_f}} = \sqrt{\frac{100 \text{ mL} \frac{0,05 \text{ mmol}}{\text{mL}}}{(100,00 + 50,00) \text{ mL} \cdot 3,3 \cdot 10^{10}}} = 1,00 \cdot 10^{-6} \text{ M} \Rightarrow \text{pHg} = 6$$

Post-equivalencia:

$$[\text{Hg}^{2+}] = \frac{[\text{HgY}^{2-}]}{K'_f [\text{Y}^{4-}]} = \frac{100 \text{ mL} \frac{0,05 \text{ mmol}}{\text{mL}}}{(100 + 50 + x) \text{ mL} \cdot 3,3 \cdot 10^{10} \left( \frac{x \text{ mL} \frac{0,1 \text{ mmol}}{\text{mL}}}{(100 + 50 + x) \text{ mL}} \right)}$$

Siendo x el volumen expresado en mL de reactivo añadido en exceso por encima de los 25 mL necesarios para la equivalencia.



223. Demuestre si se cumple que  $\Delta pCd \geq 2$  en las inmediaciones del punto equivalente ( $\pm 0,05$  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  $K_f = 2,9 \cdot 10^{16}$

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:

$\beta_1 = 1,82 \cdot 10^{10}$ ;  $\beta_2 = 2,64 \cdot 10^{16}$ ;  $\beta_3 = 1,25 \cdot 10^{18}$ ;  $\beta_4 = 1,25 \cdot 10^{20}$

$$K'_f = \frac{K_f}{\alpha_{Cd} \cdot \alpha_Y}$$

$$\begin{aligned} \alpha_{Cd} &= 1 + \sum_i \beta_i [NH_3]^i = \\ &= 1 + K_1 [NH_3] + K_1 \cdot K_2 [NH_3]^2 + K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 [NH_3]^3 + K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4 [NH_3]^4 = 305.921 \end{aligned}$$

$$\alpha_Y = 1 + \sum_i \beta_i [H^+]^i = 1 + \beta_1 [H^+] + \beta_2 [H^+]^2 + \beta_3 [H^+]^3 + \beta_4 [H^+]^4 = 1,182$$

$$K'_f = \frac{2,9 \cdot 10^{16}}{(1,182)(305921)} \cong 8,0 \cdot 10^{10}$$

Antes de la equivalencia, cuando llevemos añadidos 99,95 mL de AEDT, el contenido en  $\text{Cd}^{2+}$ , será:

$$[\text{Cd}^{2+}] = \frac{\left(100 \text{ mL} \cdot \frac{0,05 \text{ mmol}}{\text{mL}}\right) - \left(99,95 \text{ mL} \cdot \frac{0,05 \text{ mmol}}{\text{mL}}\right)}{199,95 \text{ mL}} = 1,25 \cdot 10^{-5} \text{ M} \Rightarrow \text{pCd} = 4,90$$

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.

$$K'_f = 8,0 \cdot 10^{10} = \frac{[\text{CdY}^{2-}]}{[\text{Cd}^{2+}][\text{Y}^{4-}]} = \frac{\frac{100 \text{ mL} \cdot 0,05 \text{ M}}{200,05 \text{ mL}}}{[\text{Cd}^{2+}] \cdot \frac{(100,05 \text{ mL} \cdot 0,05 \text{ M}) - (100 \text{ mL} \cdot 0,05 \text{ M})}{200,05 \text{ mL}}}$$

Despejando:

$$[\text{Cd}^{2+}] = \frac{100 \cdot 0,05}{(8,0 \cdot 10^{10})(2,5 \cdot 10^{-3})} = 2,5 \cdot 10^{-8} \text{ M}$$

$$\text{pCd} = 7,60 \Rightarrow \Delta \text{pCd} = 7,60 - 4,90 = 2,7 \geq 2$$

Queda demostrado que  $\Delta \text{pCd}$  es mayor que 2

**224. Demuestre si se cumple que  $\Delta \text{pHg} \geq 2$  en las inmediaciones del punto equivalente ( $\pm 0,05 \text{ mL}$ ) en la valoración complexométrica de 50 mL de  $\text{Hg}^{2+}$  0,05 M con AEDT 0,1 M, en un medio tamponado a  $\text{pH} = 9$**

El complejo  $\text{HgY}^{2-}$  tiene una  $K_f = 6,3 \cdot 10^{21}$

Las constantes sucesivas de formación de los complejos hidroxilados del mercurio son:  
 $\log K_1 = 10,60$ ;  $\log K_2 = 11,2$

Las constantes globales de protonación del AEDT:

$$\beta_1 = 1,82 \cdot 10^{10}; \beta_2 = 2,64 \cdot 10^{16}; \beta_3 = 1,25 \cdot 10^{18}; \beta_4 = 1,25 \cdot 10^{20}$$



$$\text{pH} = 9 \quad [\text{H}^+] = 10^{-9} \text{ M}; \quad [\text{OH}^-] = 10^{-5} \text{ M}$$

$$\alpha_{\text{Hg}} = 1 + (10^{10,60})(10^{-5}) + (10^{10,60} 10^{11,2})(10^{-5})^2 = 6,3 \cdot 10^{11}$$

$$\alpha_{\text{Y}} = 1 + (1,82 \cdot 10^{10})(10^{-9}) + (2,64 \cdot 10^{16})(10^{-9})^2 + (1,25 \cdot 10^{18})(10^{-9})^3 + (1,25 \cdot 10^{20})(10^{-9})^4$$

$$\alpha_Y = 19,23$$

$$K'_f = K_f / \alpha_{\text{Hg}} \alpha_Y = (6,3 \cdot 10^{21}) / (6,3 \cdot 10^{11})(19,23) = 5,20 \cdot 10^8$$

En la preequivalencia, llevaremos añadidos 24,95 mL de AEDT:

$$[\text{Hg}^{2+}] = \frac{\left( 50,00 \text{ mL} \frac{0,05 \text{ mmol Hg}^{2+}}{\text{mL}} \right) - \left( 24,95 \text{ mL} \frac{0,1 \text{ mmol Y}^{4-}}{\text{mL}} \frac{\text{mmol Hg}^{2+}}{\text{mmol Y}^{4-}} \right)}{(50,00 + 24,95) \text{ mL}} = 6,67 \cdot 10^{-5} \text{ M} \Rightarrow \text{pHg} = 4,18$$

En la postequivalencia, habremos añadido 25,05 mL de AEDT:

$$[\text{Y}^{4-}] = \frac{0,05 \text{ mL} \frac{0,1 \text{ mmol Y}^{4-}}{\text{mL}}}{(50,00 + 25,05) \text{ mL}} = 6,66 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

$$[\text{HgY}^{2-}] = \frac{50,00 \text{ mL} \frac{0,05 \text{ mmol Hg}^{2+}}{\text{mL}} \frac{\text{mmol HgY}^{2-}}{\text{mmol Hg}^{2+}}}{(50,00 + 25,05) \text{ mL}} = 3,33 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

$$K'_f = \frac{[\text{HgY}^{2-}]}{[\text{Hg}^{2+}][\text{Y}^{4-}]} \Rightarrow$$

$$[\text{Hg}^{2+}] = \frac{[\text{HgY}^{2-}]}{K'_f [\text{Y}^{4-}]} = \frac{3,33 \cdot 10^{-2}}{(5,20 \cdot 10^8)(6,66 \cdot 10^{-5})} = 9,62 \cdot 10^{-7} \text{ M} \Rightarrow \text{pHg} = 6,02$$

Luego **no se cumple** que  $\Delta \text{pHg} \geq 2$

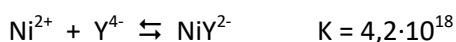
- 225. Trace la curva de valoración de 90 mL de una disolución  $4 \cdot 10^{-2}$  M de  $\text{Ni}^{2+}$  con AEDT  $6 \cdot 10^{-2}$  M en un medio tamponado a pH = 6. ¿Se cumple que  $\Delta \text{pNi} \geq 2$  en el entorno de la equivalencia ( $\pm 0,05$  mL)? ¿Se mejoraría la nitidez del salto en la equivalencia si la volumetría se efectuase a pH = 10?**

**DATOS: Constante de formación del  $\text{NiY}^{2-}$  :  $K_f = 4,2 \cdot 10^{18}$**

**Constantes globales de hidroxilación del  $\text{Ni}^{2+}$  :  $\beta_1 = 10^{4,7}$ ;  $\beta_2 = 10^{8,0}$ ;  $\beta_3 = 10^{11,6}$**

**Las constantes globales de formación de las distintas especies protonadas del AEDT son:**

$$\beta_1 = 10^{11}; \beta_2 = 10^{17,3}; \beta_3 = 10^{19,8}; \beta_4 = 10^{21,7}.$$



$$\text{pH} = 6; \quad [\text{H}^+] = 10^{-6} \text{ M}; \quad [\text{OH}^-] = 10^{-8} \text{ M}$$

$$\alpha_{\text{Ni}^{2+}} = \frac{[\text{Ni}^{2+}]}{[\text{Ni}^{2+}]} = 1 + \beta_1[\text{OH}^-] + \beta_2[\text{OH}^-]^2 + \beta_3[\text{OH}^-]^3 = 1$$

Es decir, el  $\text{Ni}^{2+}$  no sufre reacción parásita de hidroxilación.

$$\alpha_{\text{Y}^{4-}} = \frac{[\text{Y}^{4-}]}{[\text{Y}^{4-}]} = 1 + \beta_1[\text{H}^+] + \beta_2[\text{H}^+]^2 + \beta_3[\text{H}^+]^3 + \beta_4[\text{H}^+]^4 \cong 3 \cdot 10^5$$

$$K'_{\text{NiY}^{2-}} = \frac{K_{\text{NiY}^{2-}}}{\alpha_{\text{Ni}^{2+}} \cdot \alpha_{\text{Y}^{4-}}} = \frac{4,2 \cdot 10^{18}}{(1)(3 \cdot 10^5)} = 1,4 \cdot 10^{13}$$

La equivalencia teórica se alcanzará cuando se lleven añadidos 60 mL de  $\text{Y}^{4-}$ . Por tanto, la concentración de  $\text{Ni}^{2+}$  una gota antes del punto equivalente es:

$$[\text{Ni}^{2+}] = \frac{90 \text{ mL} \frac{4 \cdot 10^{-2} \text{ mmol}}{\text{mL}} - 59,95 \text{ mL} \frac{6 \cdot 10^{-2} \text{ mmol}}{\text{mL}}}{(90 + 59,95) \text{ mL}} = 2 \cdot 10^{-5} \text{ M}; \quad \text{pNi} = 4,70$$

La concentración en la post-equivalencia vendrá marcada por el exceso de AEDT:

$$[\text{Y}^{4-}] = \frac{0,05 \text{ mL} \frac{6 \cdot 10^{-2} \text{ mmol}}{\text{mL}}}{(90 + 60,05) \text{ mL}} = 2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

$$[\text{NiY}^{2-}] = \frac{90 \text{ mL} \frac{4 \cdot 10^{-2} \text{ mmol}}{\text{mL}}}{(90 + 60,05) \text{ mL}} = 2,4 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

Despejando de la expresión de la  $K'$ :

$$[\text{Ni}^{2+}] = \frac{[\text{NiY}^{2-}]}{K'[\text{Y}^{4-}]} = \frac{(2,4 \cdot 10^{-2} \text{ M})}{(1,4 \cdot 10^{13})(2 \cdot 10^{-5} \text{ M})} = 8,57 \cdot 10^{-11} \text{ M}; \quad \text{pNi} = 10,07 \Rightarrow \Delta \text{pNi} \geq 2$$

$$\text{pH} = 10; \quad [\text{H}^+] = 10^{-10} \text{ M}; \quad [\text{OH}^-] = 10^{-4} \text{ M}$$

$$\alpha_{\text{Ni}^{2+}} = \frac{[\text{Ni}^{2+}]}{[\text{Ni}^{2+}]} = 1 + \beta_1[\text{OH}^-] + \beta_2[\text{OH}^-]^2 + \beta_3[\text{OH}^-]^3 = 7,41$$

$$\alpha_{\text{Y}^{4-}} = \frac{[\text{Y}^{4-}]}{[\text{Y}^{4-}]} = 1 + \beta_1[\text{H}^+] + \beta_2[\text{H}^+]^2 + \beta_3[\text{H}^+]^3 + \beta_4[\text{H}^+]^4 = 11$$

$$K'_{NiY^{2-}} = \frac{K_{NiY^{2-}}}{\alpha_{Ni^{2+}} \cdot \alpha_{Y^{4-}}} = \frac{4,2 \cdot 10^{18}}{(7,41)(11)} = 5,15 \cdot 10^{16}$$

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 pre-equivalencia 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:

$$[Y^{4-}] = \frac{0,05 \text{ mL} \cdot \frac{6 \cdot 10^{-2} \text{ mmol}}{\text{mL}}}{(90 + 60,05) \text{ mL}} = 2 \cdot 10^{-5} M$$

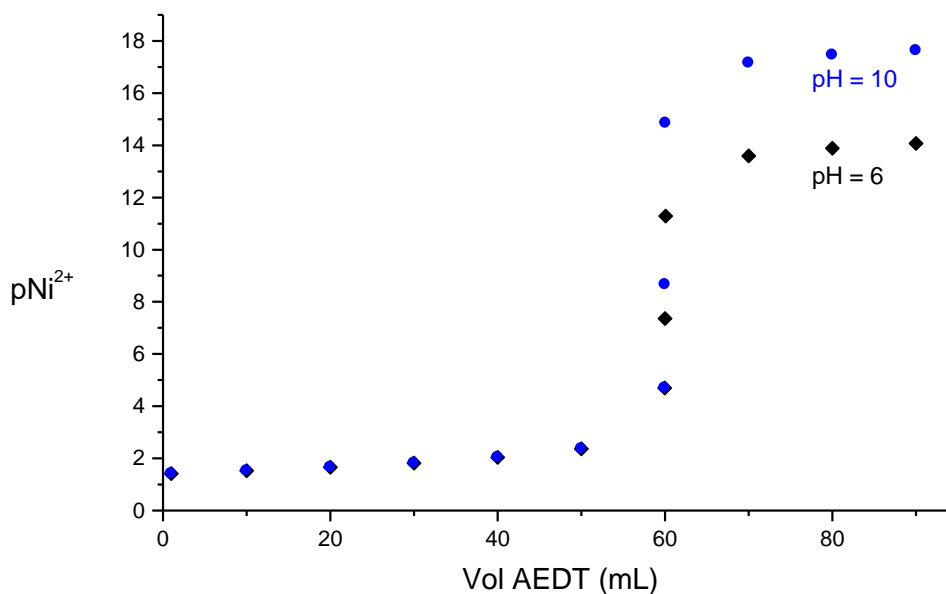
$$[NiY^{2-}] = \frac{90 \text{ mL} \cdot \frac{4 \cdot 10^{-2} \text{ mmol}}{\text{mL}}}{(90 + 60,05) \text{ mL}} = 2,4 \cdot 10^{-2} M$$

Despejando de la expresión de la K':

$$[Ni^{2+}] = \frac{[NiY^{2-}]}{K'[Y^{4-}]} = \frac{(2,4 \cdot 10^{-2} M)}{(5,15 \cdot 10^{16})(2 \cdot 10^{-5} M)} = 2,33 \cdot 10^{-14} M; \text{ pNi} = 13,63$$

El salto en la equivalencia sería mejor a pH = 10.

La representación gráfica muestra las dos curvas obtenidas:





226. 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 (F°; mg CaCO<sub>3</sub>/100mL), en grados alemanes (D°; mg CaO/100mL) y en grados americanos (ppm de CaCO<sub>3</sub>); b) las ppm de CaCO<sub>3</sub> y de MgCO<sub>3</sub> en la muestra.

a)

$$22,74 \text{ mL} \cdot 0,00998 \text{ M} = 0,23 \text{ mmol totales (Ca}^{2+} \text{ y Mg}^{2+})$$

$$15,86 \text{ mL} \cdot 0,00998 \text{ M} = 0,16 \text{ mmol Ca}^{2+}$$

$$\frac{0,16 \text{ mmol Ca}^{2+}}{100 \text{ mL}} \cdot \frac{\text{mmol CaCO}_3}{\text{mmol Ca}^{2+}} \cdot \frac{100,08 \text{ mg CaCO}_3}{\text{mmol CaCO}_3} = \frac{16,01 \text{ mg CaCO}_3}{100 \text{ mL}} \cong 16 \text{ F}^\circ$$

$$\frac{0,16 \text{ mmol Ca}^{2+}}{100 \text{ mL}} \cdot \frac{\text{mmol CaO}}{\text{mmol Ca}^{2+}} \cdot \frac{56,08 \text{ mg CaO}}{\text{mmol CaO}} = \frac{8,97 \text{ mg CaO}}{100 \text{ mL}} \cong 9 \text{ D}^\circ$$

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:

$$0,23 - 0,16 = 0,07 \text{ mmol Mg}^{2+}$$

$$\frac{0,07 \text{ mmol Mg}^{2+}}{100 \text{ mL}} \cdot \frac{\text{mmol MgCO}_3}{\text{mmol Mg}^{2+}} \cdot \frac{84,31 \cdot 10^3 \mu\text{g MgCO}_3}{\text{mmol MgCO}_3} \cong 59 \text{ p.p.m. MgCO}_3$$

227. 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<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, 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:

$$26,81 \text{ mL} \cdot 0,003474 \text{ M} = 0,093 \text{ mmol de Ca y Mg}$$

En la segunda alícuota se valora solamente el Ca:

$$11,63 \text{ mL} \cdot 0,003474 \text{ M} = 0,040 \text{ mmol de Ca}$$

Como las alícuotas son idénticas:

$$\text{mmol de Mg} = 0,093 - 0,040 = 0,053$$

$$\frac{0,053 \text{ mmol Mg}}{10 \text{ mL}} \cdot \frac{24,31 \text{ mg Mg}}{\text{mmol Mg}} \cdot 2000 \text{ mL} = 257 \text{ mg Mg}$$

$$\frac{0,040 \text{ mmol Ca}}{10 \text{ mL}} \cdot \frac{40,08 \text{ mg Ca}}{\text{mmol Ca}} \cdot 2000 \text{ mL} = 320 \text{ mg Ca}$$

Los valores obtenidos, 257 mg de Mg y 320 mg de Ca corresponden a un individuo sano.

**228. 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<sub>3</sub> por litro consumieron una media de 43,25 mL de dicha disolución. 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)<sub>2</sub>. 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<sub>3</sub> y c) las ppm de MgCO<sub>3</sub> en el agua mineral.**

a) La concentración molar de la disolución estándar de MgCO<sub>3</sub> 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:

$$50 \text{ mL} \cdot 9,11 \cdot 10^{-3} \text{ M} = 43,25 \text{ mL} \cdot x \text{ M} \rightarrow x = 1,08 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

b) El contenido en Ca se obtiene directamente de los datos de la segunda alícuota:

$$31,54 \text{ mL} \cdot 1,08 \cdot 10^{-2} \text{ M} = 0,34 \text{ mmol de Ca}^{2+}$$

$$\frac{0,34 \text{ mmol Ca}^{2+}}{50,00 \text{ mL}} \cdot \frac{\text{mmol CaCO}_3}{\text{mmol Ca}^{2+}} \cdot \frac{100,08 \text{ mg CaCO}_3}{\text{mmol CaCO}_3} \cdot \frac{10^3 \mu\text{g}}{\text{mg}} = 681 \text{ p.p.m. de CaCO}_3$$

c) Si en 50 mL hay 0,34 mmol de Ca<sup>2+</sup>, en la primera alícuota que es de 25 mL habrá

0,17 mmol de Ca<sup>2+</sup>. Por tanto el resto son los mmol de Mg<sup>2+</sup>:

$$0,20 - 0,17 = 0,03 \text{ mmol Mg}^{2+}$$

$$\frac{0,03 \text{ mmol Mg}^{2+}}{25,00 \text{ mL}} \cdot \frac{\text{mmol MgCO}_3}{\text{mmol Mg}^{2+}} \cdot \frac{84,31 \text{ mg MgCO}_3}{\text{mmol MgCO}_3} \cdot \frac{10^3 \mu\text{g}}{\text{mg}} = 101 \text{ p.p.m. de MgCO}_3$$

**229. Una muestra de latón puro (plomo, zinc, cobre y estaño) de 0,3284 g fue disuelta en ácido nítrico. El  $\text{SnO}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  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:  $207,2 \text{ g mol}^{-1}$ ; Zn:  $65,4 \text{ g mol}^{-1}$ ; Cu:  $53,5 \text{ g mol}^{-1}$ ; Sn:  $118,7 \text{ g mol}^{-1}$**

Calculamos en primer lugar el número de milimoles consumidos en cada complexometría con el AEDT:

$$37,56 \text{ mL} \cdot 0,0025 \text{ M} = 0,094 \text{ mmol}$$

$$27,67 \text{ mL} \cdot 0,0025 \text{ M} = 0,069 \text{ mmol}$$

$$10,80 \text{ mL} \cdot 0,0025 \text{ M} = 0,027 \text{ mmol}$$

$$\frac{0,027 \text{ mmol Pb}}{100 \text{ mL}} \cdot \frac{500 \text{ mL}}{0,3284 \text{ g muestra}} \cdot \frac{207,2 \cdot 10^{-3} \text{ g Pb}}{\text{mmol Pb}} \cdot \frac{100}{100} = 8,52\% \text{ Pb}$$

Calculamos la parte proporcional de Pb en la alícuota de 25 mL, antes de restar para calcular el contenido en Zn:

$$\frac{0,027 \text{ mmol Pb}}{100 \text{ mL}} \cdot 25 \text{ mL} = 6,75 \cdot 10^{-3} \text{ mmol Pb}$$

$$0,069 - 6,75 \cdot 10^{-3} = 0,062 \text{ mmol Zn}$$

$$\frac{0,062 \text{ mmol Zn}}{25 \text{ mL}} \cdot \frac{500 \text{ mL}}{0,3284 \text{ g muestra}} \cdot \frac{65,4 \cdot 10^{-3} \text{ g Zn}}{\text{mmol Zn}} \cdot \frac{100}{100} = 24,69\% \text{ Zn}$$

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:

$$0,094 - 0,025 - 0,0027 = 0,066 \text{ mmol Cu}$$

$$\frac{0,066 \text{ mmol Cu}}{10 \text{ mL}} \cdot \frac{500 \text{ mL}}{0,3284 \text{ g muestra}} \cdot \frac{53,5 \cdot 10^{-3} \text{ g Cu}}{\text{mmol Cu}} \cdot \frac{100}{100} = 53,76 \% \text{ Cu}$$

$$\% \text{ Sn} = 100 - (8,52 + 24,69 + 53,76) = 13,03\%$$

- 230.** Una disolución de 50,00 mL que contiene  $\text{Ni}^{2+}$  y  $\text{Zn}^{2+}$ , 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  $\text{Mg}^{2+}$  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  $\text{Mg}^{2+}$  para valorar el AEDT liberado. Calcule la molaridad de  $\text{Ni}^{2+}$  y de  $\text{Zn}^{2+}$  en la disolución original.  
**DATOS:** Ni:  $58,9 \text{ g mol}^{-1}$ ; Zn:  $65,4 \text{ g mol}^{-1}$ ; Mg:  $24,3 \text{ g mol}^{-1}$

$$25,00 \text{ mL} \cdot 0,0452 \text{ mmol/mL} = 1,13 \text{ mmol AEDT puestos}$$

$$12,40 \text{ mL} \cdot 0,0123 \text{ mmol/mL} = 0,15 \text{ mmol AEDT libres en exceso}$$

$$1,13 - 0,15 = 0,98 \text{ mmol AEDT consumidos en complejar } \text{Ni}^{2+} + \text{Zn}^{2+}$$

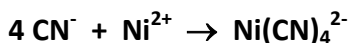
$$29,20 \text{ mL} \cdot 0,0123 \text{ mmol/mL} = 0,36 \text{ mmol Zn}^{2+}$$

$$0,36 \text{ mmol Zn}^{2+} / 50,00 \text{ mL} = 7,2 \cdot 10^{-3} \text{ M Zn}^{2+}$$

$$0,98 - 0,36 = 0,62 \text{ mmol Ni}^{2+}$$

$$0,62 \text{ mmol Ni}^{2+} / 50,00 \text{ mL} = 1,24 \cdot 10^{-2} \text{ M Ni}^{2+}$$

- 231.** El cianuro puede ser cuantificado indirectamente mediante una valoración con AEDT. Se añade un exceso conocido de  $\text{Ni}^{2+}$  a la disolución de cianuros para formar el complejo:



Cuando el exceso de  $\text{Ni}^{2+}$  se valora con una disolución patrón de AEDT, el complejo  $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$  no reacciona.

En un análisis de cianuro, 12,70 mL de disolución problema fueron tratados con 25,00 mL de una disolución estándar de  $\text{Ni}^{2+}$  para formar el tetracianoniquelato. El exceso de  $\text{Ni}^{2+}$  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<sup>2+</sup> precisaron 39,3 mL de AEDT 0,0130 M para alcanzar el punto final.**

**Calcule la molaridad de CN<sup>-</sup> en los 12,7 mL de la disolución problema.**

Calculamos, en primer lugar, la concentración de la disolución estándar de Ni empleada:

$$39,3 \text{ mL} \cdot 0,0130 \text{ mmol/mL} = [\text{Ni}^{2+}] \cdot 30,00 \text{ mL} \rightarrow [\text{Ni}^{2+}] = 0,01703 \text{ M}$$

Ahora no tenemos más que calcular los mmol totales puestos y los que quedaron libres en exceso. Por diferencia sabremos los que se han consumido, y los podremos relacionar con el contenido en CN<sup>-</sup>:

$$25,00 \text{ mL} \cdot 0,01703 \text{ mmol/mL} = 0,42575 \text{ mmol Ni}^{2+} \text{ puestos}$$

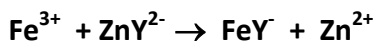
$$10,1 \text{ mL} \cdot 0,0130 \text{ mmol/mL} = 0,1313 \text{ mmol Ni}^{2+} \text{ libres en exceso}$$

$$0,42575 - 0,1313 = 0,29445 \text{ mmol Ni}^{2+} \text{ consumidos}$$

$$0,29445 \text{ mmol Ni}^{2+} \cdot 4 \text{ mmol CN}^- / \text{mmol Ni}^{2+} = 1,1778 \text{ mmol CN}^- \text{ presentes}$$

$$1,1778 \text{ mmol CN}^- / 12,70 \text{ mL} = 9,27 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

**232. 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<sup>2-</sup> 0,002727 M:**



**Calcule los porcentajes en peso de ZnO y de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en la muestra.**

$$38,78 \text{ mL} \cdot 0,01294 \text{ M} = 0,5018 \text{ mmol AEDT} = 0,5018 \text{ mmol Zn}^{2+}$$

$$\frac{0,5018 \text{ mmol Zn}^{2+}}{10 \text{ mL}} \cdot \frac{250 \text{ mL}}{1,022 \text{ g de muestra}} \cdot \frac{\text{mmol ZnO}}{\text{mmol Zn}} \cdot \frac{81,37 \cdot 10^{-3} \text{ g ZnO}}{\text{mmol ZnO}} \cdot \frac{100}{100} = 99,88\%$$

$$2,40 \text{ mL} \cdot 0,002727 \text{ M} = 6,54 \cdot 10^{-3} \text{ mmol Fe}^{3+}$$

$$\frac{6,54 \cdot 10^{-3} \text{ mmol Fe}^{3+}}{50 \text{ mL}} \cdot \frac{250 \text{ mL}}{1,022 \text{ g de muestra}} \cdot \frac{\text{mmol Fe}_2\text{O}_3}{2 \text{ mmol Fe}^{3+}} \cdot \frac{103,85 \cdot 10^{-3} \text{ g Fe}_2\text{O}_3}{\text{mmol Fe}_2\text{O}_3} \cdot \frac{100}{100} = 0,17\%$$

- 233.** En las disoluciones que contienen tanto  $\text{Fe}^{3+}$  como  $\text{Al}^{3+}$ , puede determinarse selectivamente el  $\text{Fe}^{3+}$  tamponando el medio a  $\text{pH}=2$  y valorando con AEDT. A continuación, se eleva el  $\text{pH}$  de la disolución a 5 y se añade un exceso de AEDT, con lo que se forma el complejo  $\text{Al}^{3+}$ -AEDT. Se hace una valoración por retroceso del exceso de AEDT usando una disolución patrón de  $\text{Fe}^{3+}$  y se obtiene así una medida indirecta del  $\text{Al}^{3+}$ .

Una alícuota de 50,00 mL de una muestra que contiene  $\text{Fe}^{3+}$  y  $\text{Al}^{3+}$  se coloca en un matraz Erlenmeyer y se tampona a  $\text{pH}=2$ . Se añade una pequeña cantidad de ácido salicílico, con lo que se forma un complejo soluble  $\text{Fe}^{3+}$ -ácido salicílico de color rojo. La disolución se valora con AEDT 0,05002 M, necesiéndose 24,82 mL para llegar al punto final marcado por la desaparición del color rojo del complejo  $\text{Fe}^{3+}$ -ácido salicílico. A continuación, se tampona a  $\text{pH}=5$  y se añaden 50,00 mL de AEDT 0,05002 M. Tras constatar que la formación del complejo  $\text{Al}^{3+}$ -AEDT se ha completado, se procede a la valoración por retroceso del exceso de AEDT con  $\text{Fe}^{3+}$  0,04109 M, para lo que se requieren 17,48 mL hasta llegar al punto final, señalado por la reaparición del complejo rojo  $\text{Fe}^{3+}$ -ácido salicílico. Calcular las concentraciones molares de  $\text{Fe}^{3+}$  y  $\text{Al}^{3+}$  en la muestra.

$$24,82 \text{ mL} \cdot 0,05002 \text{ mmol/mL} = 1,241 \text{ mmol } Y^{4-} \equiv 1,241 \text{ mmol } \text{Fe}^{3+}$$

$$1,241 \text{ mmol } \text{Fe}^{3+} / 50,00 \text{ mL} = 2,48 \cdot 10^{-2} \text{ M} = [\text{Fe}^{3+}]$$

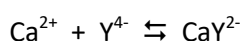
$$50,00 \text{ mL} \cdot 0,05002 \text{ mmol/mL} = 2,501 \text{ mmol } Y^{4-} \text{ puestos}$$

$$17,48 \text{ mL} \cdot 0,04109 \text{ mmol/mL} = 0,718 \text{ mmol } Y^{4-} \text{ libres en exceso}$$

$$2,501 - 0,718 = 1,783 \text{ mmol } Y^{4-} \text{ consumidos} \equiv 1,783 \text{ mmol } \text{Al}^{3+}$$

$$1,783 \text{ mmol } \text{Al}^{3+} / 50,00 \text{ mL} = 3,57 \cdot 10^{-2} \text{ M} = [\text{Al}^{3+}]$$

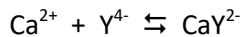
- 234.** La cantidad de calcio existente en un líquido fisiológico puede determinarse mediante valoración complexométrica con AEDT. A una muestra de 0,100 mL de suero se le añadieron 2 gotas de NaOH y se valoró con AEDT  $1,19 \cdot 10^{-3}$  M, necesiéndose 0,268 mL para alcanzar el punto final. Expresar la concentración de calcio en la muestra como mg Ca /100 mL.



$$0,268 \text{ mL} \cdot 1,19 \cdot 10^{-3} \text{ mmol/mL} = 3,19 \cdot 10^{-4} \text{ mmol } Y^{4-} = 3,19 \cdot 10^{-4} \text{ mmol } \text{Ca}^{2+}$$

$$\frac{3,19 \cdot 10^{-4} \text{ mmol } \text{Ca}^{2+}}{0,100 \text{ mL suero}} \cdot \frac{40,01 \text{ mg } \text{Ca}^{2+}}{\text{mmol } \text{Ca}^{2+}} \cdot \frac{100}{100} = \frac{12,8 \text{ mg } \text{Ca}^{2+}}{100 \text{ mL suero}}$$

235. 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  $49,88 \cdot 10^{-3}$  M. Exprese la concentración de Ca en la cáscara de huevo como porcentaje en peso de  $\text{CaCO}_3$ .

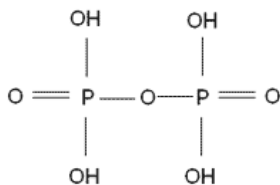


$$44,11 \text{ mL} \cdot 49,88 \cdot 10^{-3} \text{ mmol/mL} = 2,20 \text{ mmol Y}^{4-} = 2,20 \text{ mmol Ca}^{2+}$$

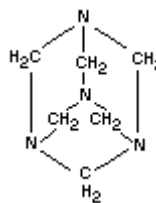
$$\frac{2,20 \text{ mmol Ca}^{2+}}{5,6130 \text{ g muestra seca}} \cdot \frac{250 \text{ mL}}{10 \text{ mL}} \cdot \frac{\text{mmol CaCO}_3}{\text{mmol Ca}} \cdot \frac{100,01 \cdot 10^{-3} \text{ g CaCO}_3}{\text{mmol CaCO}_3} \cdot \frac{100}{100} = 98\% \text{ CaCO}_3$$

236. 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  $\text{HNO}_3$  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 ( $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7^*$  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 hexametenetetramina ( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4^{**}$ ) 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  $\text{Cu}^{2+}$  0,06316 M. Calcule los porcentajes en peso de los tres metales existentes en la aleación.

\*



\*\*



De los datos volumétricos se concluye que:

$$26,14 \text{ mL} \cdot 0,05831 \text{ mmol/mL} = 1,524 \text{ mmol Ni}$$

$$35,43 \text{ mL} \cdot 0,05831 \text{ mmol/mL} = 2,066 \text{ mmol (Ni + Fe)}$$

$$(50,00 \text{ mL} \cdot 0,05831 \text{ mmol/mL}) - (6,21 \text{ mL} \cdot 0,06316 \text{ mmol/mL}) = 2,523 \text{ mmol (Ni+Fe+Cr)}$$

Por diferencia podemos hallar los mmol de Cr y de Fe:

$$2,523 - 2,066 = 0,457 \text{ mmol Cr}$$

$$2,066 - 1,524 = 0,542 \text{ mmol Fe}$$

$$\frac{1,524 \text{ mmol Ni}}{0,7176 \text{ g}} \cdot \frac{58,70 \cdot 10^{-3} \text{ g Ni}}{\text{mmol Ni}} \cdot \frac{250 \text{ mL}}{50 \text{ mL}} \cdot \frac{100}{100} = 62,33\% \text{ Ni}$$

$$\frac{0,457 \text{ mmol Cr}}{0,7176 \text{ g}} \cdot \frac{51,99 \cdot 10^{-3} \text{ g Cr}}{\text{mmol Cr}} \cdot \frac{250 \text{ mL}}{50 \text{ mL}} \cdot \frac{100}{100} = 16,55\% \text{ Cr}$$

$$\frac{0,542 \text{ mmol Fe}}{0,7176 \text{ g}} \cdot \frac{55,85 \cdot 10^{-3} \text{ g Fe}}{\text{mmol Fe}} \cdot \frac{250 \text{ mL}}{50 \text{ mL}} \cdot \frac{100}{100} = 21,09\% \text{ Fe}$$

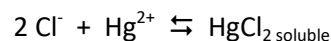
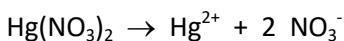
- 237.** La concentración de una disolución de AEDT se determinó estandarizándola con una disolución de  $\text{Ca}^{2+}$  preparada a partir del patrón primario  $\text{CaCO}_3$ . En un matraz volumétrico de 500,00 mL se colocó una muestra de 0,4071 g de  $\text{CaCO}_3$  que se disolvió usando el mínimo 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  $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$  a pH 10 que contenía una pequeña cantidad de  $\text{Mg}^{2+}$ -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  $\text{Ca}^{2+}$  tiene una concentración:

$$\frac{0,4071 \text{ g CaCO}_3}{0,500 \text{ L}} \cdot \frac{\text{mol CaCO}_3}{100,08 \text{ g CaCO}_3} \cdot \frac{\text{mol Ca}}{\text{mol CaCO}_3} = 8,135 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$50,00 \text{ mL} \cdot 8,135 \text{ mol/L} = 42,63 \text{ mL} \cdot [\text{AEDT}] \Rightarrow [\text{AEDT}] = 9,541 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

- 238.** La concentración de  $\text{Cl}^-$  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  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  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  $\text{Cl}^-$  en partes por millón.





$$\frac{6,18\text{mL}}{100,00\text{mL}} \frac{0,0516\text{mmolHg(NO}_3)_2}{\text{mL}} \frac{\text{mmolHg}}{\text{mmolHg(NO}_3)_2} \frac{2\text{mmolCl}}{\text{mmolHg}} \frac{35,45 \cdot 10^3 \mu\text{gCl}}{\text{mmolCl}} = 226\text{ppm}$$

239. La concentración de  $\text{CN}^-$  existente en un baño de galvanización de cobre puede determinarse mediante una valoración complexométrica con  $\text{Ag}^+$ , con la que forma un complejo soluble  $\text{Ag(CN)}_2^-$ . 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  $\text{H}_2\text{O}$ , 5 mL de  $\text{NaOH}$  al 20% en peso y 5 mL de  $\text{KI}$  al 10% p/v. La muestra se valoró con  $\text{AgNO}_3$  0,1012 M e hicieron falta 27,36 mL para llegar al punto final, señalado por la formación de un precipitado amarillo de  $\text{AgI}$ . Calcular el contenido de cianuro expresado como ppm de  $\text{NaCN}$ .



$$\frac{27,36\text{mL}}{5,00\text{mL}} \frac{0,1012\text{mmol}}{\text{mL}} \frac{\text{mmolAg}}{\text{mmolAgNO}_3} \frac{2\text{mmolCN}}{\text{mmolAg}} \frac{49 \cdot 10^3 \mu\text{gNaCN}}{\text{mmolCN}} = 54.269\text{ppmNaCN}$$

240. Antes de que se introdujera el AEDT como reactivo complejante, en la mayoría de las valoraciones de complejación se utilizaban  $\text{Ag}^+$  o  $\text{CN}^-$  como agentes valorantes. Por ejemplo, el análisis de  $\text{Cd}^{2+}$  se hacía de forma indirecta: se añadía un exceso de  $\text{KCN}$  para formar  $\text{Cd(CN)}_4^{2-}$  con posterior valoración por retroceso del exceso de  $\text{CN}^-$  con  $\text{Ag}^+$  y formación de  $\text{Ag(CN)}_2^-$ . En uno de estos análisis, se disolvió una muestra de 0,3000 g de una mena y se trató con 20,00 mL de  $\text{KCN}$  0,0518 M. El exceso de  $\text{CN}^-$  precisó 13,98 mL de  $\text{AgNO}_3$  0,1518 M para alcanzar el punto final. Determine el porcentaje en peso de  $\text{Cd}$  en la mena.



$$20,00\text{mL} \frac{0,5000\text{mmol}}{\text{mL}} = 10\text{mmolCN}^- \text{ puestas}$$

$$13,98\text{mL} \frac{0,1518\text{mmolAgNO}_3}{\text{mL}} \frac{\text{mmolAg}}{\text{mmolAgNO}_3} \frac{2\text{mmolCN}^-}{\text{mmolAg}} = 4,244\text{mmolCN}^- \text{ enexceso}$$

$$10 - 4,244 = 5,756 \text{ mmol CN}^- \text{ consumidos}$$

$$\frac{5,756 \text{ mmol CN}^-}{0,300 \text{ g mena}} \frac{\text{mmol Cd}^{2+}}{4 \text{ mmol CN}^-} \frac{112,40 \cdot 10^{-3} \text{ gCd}}{\text{mmol Cd}} \frac{100}{100} = 53,91 \% \text{ Cd}$$

241. La cantidad de calcio existente en líquidos fisiológicos puede determinarse complexométricamente con AEDT. Una muestra de 0,100 mL de suero se alcalinizó con 2 gotas de  $\text{NaOH}$  y se valoró con AEDT 0,00132 M, necesitando un

**volumen de 0,25 mL para alcanzar el punto final. ¿Cuál es la concentración de calcio expresado como mg Ca por 100 mL de muestra?**

$$0,25 \text{ mL} \cdot 0,0132 \text{ mmol / mL} = 3,3 \cdot 10^{-4} \text{ mmol AEDT} = 3,3 \cdot 10^{-4} \text{ mmol Ca}^{2+}$$

$$\frac{3,3 \cdot 10^{-4} \text{ mmol Ca}}{0,100 \text{ mmol suero}} \cdot \frac{40,08 \text{ mg Ca}}{\text{mmol Ca}} \cdot \frac{100}{100} = \frac{13,23 \text{ mg Ca}}{100 \text{ mL suero}}$$

- 242. Tras eliminar las membranas, una cáscara de huevo se secó y se determinó su masa, que fue de 5,6130 g. Se puso en un vaso de precipitados y se disolvió con 25 mL de HCl 6 M. Tras filtrar la disolución que contenía la cáscara de huevo disuelta, se diluyó a 250,00 mL en un matraz volumétrico. Una alícuota de 10,00 mL se transfirió a un matraz Erlenmeyer y se tamponó a pH 10. La valoración con AEDT 0,04988 M requirió 44,11 mL para llegar al punto final. ¿Cuál es el contenido de Ca expresado como porcentaje en peso de CaCO<sub>3</sub>?**

$$44,11 \text{ mL} \cdot 0,04988 \text{ mmol / mL} = 2,20 \text{ mmol AEDT} = 2,20 \text{ mmol Ca}^{2+}$$

$$\frac{2,20 \text{ mmol Ca}}{5,6130 \text{ g muestra seca}} \cdot \frac{250,00 \text{ mL}}{10,00 \text{ mL}} \cdot \frac{\text{mmol CaCO}_3}{\text{mmol Ca}} \cdot \frac{100,08 \cdot 10^{-3} \text{ g CaCO}_3}{\text{mmol CaCO}_3} \cdot \frac{100}{100} = 98,07\%$$

- 243. Se disolvieron aproximadamente 3,7 g de Na<sub>2</sub>AEDT·2H<sub>2</sub>O en 1 L de agua destilada. Después de 1 h de secado a 150 °C, se pesó una cantidad exacta de 0,6874 g de CaCO<sub>3</sub>, que es un patrón tipo primario, se disolvió totalmente adicionando un poco de HCl y se enrasó hasta el menisco de un matraz de 500,00 mL con agua destilada. A continuación, se tomó una alícuota de 25,00 mL de esta disolución patrón y se transfirió a un matraz Erlenmeyer, se tamponó a pH = 10, se añadió un poco del indicador calmagita y se valoró utilizando la disolución de AEDT preparada al inicio. El promedio de tres valoraciones arrojó un valor de 39,57 mL de AEDT.**

**Por otro lado, una muestra desconocida que contenía CaCO<sub>3</sub> fue analizada pesando exactamente 0,6798 g y siguiendo el mismo procedimiento experimental arriba descrito. El volumen consumido de AEDT promedio de tres valoraciones fue de 33,45 mL. Calcular el porcentaje de CaCO<sub>3</sub> en la muestra desconocida.**

El peso molecular del Na<sub>2</sub>AEDT es de 372,2 g mol<sup>-1</sup>, por lo que al pesar alrededor de 3,7 g y diluir a 1 L se está preparando una disolución aproximadamente 10<sup>-2</sup> M. El valor exacto de esa concentración es la que se calcula precisamente con el primer conjunto de valoraciones frente a una disolución patrón de CaCO<sub>3</sub>.

La concentración de esa disolución estándar de  $\text{CaCO}_3$  es:

$$\frac{0,6874 \text{ gCaCO}_3}{0,500 \text{ L}} \frac{\text{mol CaCO}_3}{100,08 \text{ gCaCO}_3} = 1,37 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

$$25 \text{ mL} \cdot 1,37 \cdot 10^{-2} \text{ M} = 39,57 \text{ mL} \cdot x \text{ M} \Rightarrow x = 8,66 \cdot 10^{-3} \text{ M} = [\text{Y}^{4-}]$$

Con esta disolución de AEDT de concentración exactamente conocida es con la que valoramos la muestra de  $\text{CaCO}_3$  desconocida.

$$33,45 \text{ mL} \cdot 8,66 \cdot 10^{-3} \text{ M} = 25 \text{ mL} \cdot y \text{ M} \Rightarrow y = 1,16 \cdot 10^{-2} \text{ M} = [\text{CaCO}_3]$$

A partir de esta concentración se calculan los g  $\text{CaCO}_3$  en la muestra y por tanto su riqueza:

$$500 \text{ mL} \frac{1,16 \cdot 10^{-2} \text{ mol CaCO}_3}{1000 \text{ mL}} \frac{100,08 \text{ gCaCO}_3}{\text{mol CaCO}_3} = 0,5805 \text{ gCaCO}_3$$

$$\frac{0,5805 \text{ gCaCO}_3}{0,6798 \text{ gmuestra}} \frac{100}{100} = 85,39 \% \text{ pureza}$$

**244. El  $\text{Ni}^{2+}$  se puede determinar por valoración por retroceso usando disolución estándar de  $\text{Zn}^{2+}$  a pH 5,5 e indicador naranja de xilenol.**

**Se valoran 25,00 mL de  $\text{Ni}^{2+}$  en HCl diluido con 25,00 mL de sal  $\text{Na}_2\text{AEDT}$  0,05283 M. Se neutraliza la disolución con NaOH, y se ajusta el pH a 5,5 con tampón de acetato. Al añadir unas gotas de indicador la disolución se vuelve amarilla. Se valora el exceso de AEDT con  $\text{Zn}^{2+}$  0,02299 M consumiéndose 17,61 mL para alcanzar el viraje a rojo. ¿Cuál es la molaridad del  $\text{Ni}^{2+}$  en la disolución?**



La diferencia entre los milimoles puestos de AEDT y los que quedan libres en exceso (que son los valorados con la disolución estándar de Zn) nos da el número de milimoles consumidos en la complejación del  $\text{Ni}^{2+}$ .

$$\left( 25 \text{ mL Y}^{4-} \frac{0,05283 \text{ mmol Y}^{4-}}{\text{mLY}^{4-}} \right) - \left( 17,61 \text{ mL Zn}^{2+} \frac{0,02299 \text{ mmol Zn}^{2+}}{\text{mL Zn}^{2+}} \frac{\text{mmol Y}^{4-}}{\text{mmol Zn}^{2+}} \right) = 0,916 \text{ mmol Y}^{4-}$$

Como la reacción de complejación del  $\text{Ni}^{2+}$  es 1:1, esos son los milimoles de  $\text{Ni}^{2+}$  presentes en la muestra.

$$0,916 \text{ mmol Ni}^{2+} / 25 \text{ mL} = 3,66 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

## Capítulo 6. Equilibrios de precipitación

### 6.1. Precipitación y solubilidad

245. Una disolución acuosa contiene  $\text{NaNO}_3$  y  $\text{KSCN}$ . El ion  $\text{SCN}^-$  se precipita como  $\text{AgSCN}$  por la adición de  $\text{AgNO}_3$  soluble. Después de que se ha agregado un exceso de reactivo precipitante,

- ¿Cuál es la carga en la superficie de las partículas coloidales coaguladas?
- ¿Cuál es el origen de la carga?
- ¿Qué iones predominan en la capa de contra ion?

- Positiva
- Exceso de iones  $\text{Ag}^+$  adsorbidos
- $\text{NO}_3^-$

246. ¿Qué es la peptización? ¿Cómo se evita?

Es la dispersión de las partículas de un coloide coagulado al disminuir la concentración de electrolito en la disolución que lo contiene.

Se evita utilizando una disolución de lavado que contenga electrolito.

247. Las solubilidades en disolución acuosa de  $\text{AgCl}$  ( $143,3 \text{ g mol}^{-1}$ ),  $\text{PbCl}_2$  ( $278,1 \text{ g mol}^{-1}$ ) y  $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$  ( $303,8 \text{ g mol}^{-1}$ ) son  $1,92 \cdot 10^{-3}$ ,  $4,442$  y  $6,26 \cdot 10^{-2} \text{ g L}^{-1}$ , respectivamente. Calcular el producto de solubilidad de dichas sales, así como las concentraciones de los iones en equilibrio.



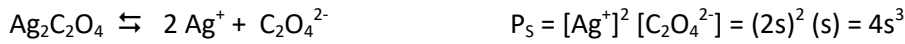
$$s = \frac{1,92 \cdot 10^{-3} \text{ g}}{\text{L}} \frac{\text{mol}}{143,3 \text{ g}} = 1,34 \cdot 10^{-5} \text{ M}; \quad P_{s\text{AgCl}} = s^2 = 1,80 \cdot 10^{-10}$$

$$[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = 1,34 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$



$$s = \frac{4,442 \text{ g}}{\text{L}} \frac{\text{mol}}{278,1 \text{ g}} = 1,60 \cdot 10^{-2} \text{ M}; \quad P_{s\text{PbCl}_2} = 4s^3 = 1,63 \cdot 10^{-5}$$

$$[\text{Pb}^{2+}] = 1,60 \cdot 10^{-2} \text{ M}; \quad [\text{Cl}^-] = 2s = 3,2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$



$$s = \frac{6,26 \cdot 10^{-2} \text{ g}}{\text{L}} \frac{\text{mol}}{303,8 \text{ g}} = 2,06 \cdot 10^{-4} \text{ M}; \quad P_{s \text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4} = 4s^3 = 3,50 \cdot 10^{-11}$$

$$[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = 2,06 \cdot 10^{-4} \text{ M}; \quad [\text{Ag}^+] = 2s = 4,12 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

**248. Calcular la solubilidad en agua y las concentraciones de las especies en equilibrio de las siguientes sales: a) BaSO<sub>4</sub>, b) AgI, y c) Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> sabiendo que sus respectivos productos de solubilidad son: 1,3·10<sup>-10</sup>, 7,94·10<sup>-17</sup> y 1,0·10<sup>-26</sup>.**



$$s = \sqrt{1,3 \cdot 10^{-10}} = 1,14 \cdot 10^{-5} \text{ M} \quad [\text{Ba}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}] = s = 1,14 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$



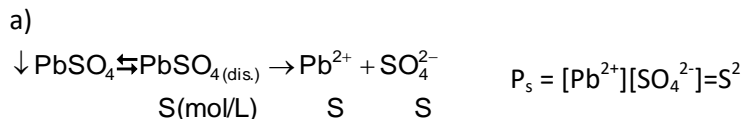
$$s = \sqrt{7,94 \cdot 10^{-17}} = 8,91 \cdot 10^{-9} \text{ M} \quad [\text{Ag}^+] = [\text{I}^-] = s = 8,91 \cdot 10^{-9} \text{ M}$$



$$s = \sqrt[5]{\frac{1,0 \cdot 10^{-26}}{108}} = 2,47 \cdot 10^{-6} \text{ M}$$

$$[\text{Ca}^{2+}] = 3s = 7,41 \cdot 10^{-6} \text{ M} \quad [\text{PO}_4^{3-}] = 2s = 4,94 \cdot 10^{-6} \text{ M}$$

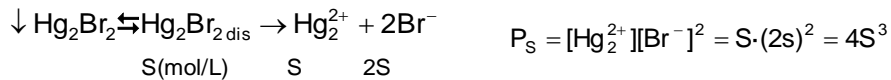
**249. Calcule la solubilidad en agua, expresada en mgL<sup>-1</sup>, de los siguientes compuestos: a) PbSO<sub>4</sub>; b) Hg<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>; c) Ba<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, sabiendo que, en las mismas condiciones, los valores de los pP<sub>s</sub> son, respectivamente: 7,89; 21,89 y 38,2**



$$S = \sqrt{P_s} = \sqrt{10^{-7,89}} = 1,135 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

$$\frac{1,135 \cdot 10^{-4} \text{ mol}}{\text{L}} \frac{303,254 \text{ g PbSO}_4}{1 \text{ mol PbSO}_4} \frac{10^3 \text{ mg}}{1 \text{ g}} = 34,42 \text{ mg PbSO}_4 \text{ L}^{-1}$$

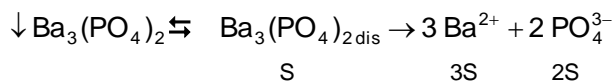
b)



$$S = \sqrt[3]{\frac{P_s}{4}} = \sqrt[3]{\frac{10^{-21,89}}{4}} = 3,182 \cdot 10^{-8} \text{ M}$$

$$\frac{3,182 \cdot 10^{-8} \text{ mol Hg}_2\text{Br}_2}{\text{L}} \frac{479,38 \text{ g Hg}_2\text{Br}_2}{1 \text{ mol Hg}_2\text{Br}_2} \frac{10^3 \text{ mg}}{1 \text{ g}} = 0,015 \text{ mg Hg}_2\text{Br}_2 \text{ L}^{-1}$$

c)

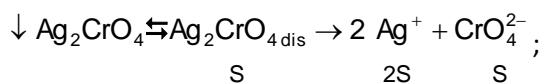


$$P_s = [\text{Ba}^{2+}]^3[\text{PO}_4^{3-}]^2 = (3S)^3(2S)^2 = 27 S^3 \cdot 4S^2 = 108 S^5$$

$$S = \sqrt[5]{\frac{P_s}{108}} = \sqrt[5]{\frac{10^{-38,2}}{108}} = 8,98 \cdot 10^{-9} \text{ M}$$

$$\frac{8,98 \cdot 10^{-9} \text{ mol Ba}_3(\text{PO}_4)_2}{\text{L}} \frac{601,97 \text{ g Ba}_3(\text{PO}_4)_2}{1 \text{ mol Ba}_3(\text{PO}_4)_2} \frac{10^3 \text{ mg}}{1 \text{ g}} = 0,0054 \text{ mg Ba}_3(\text{PO}_4)_2 \text{ L}^{-1}$$

250. Se encontró, por medio de medidas potenciométricas, que la concentración de  $\text{Ag}^+$  en una disolución saturada de  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  era igual a  $1,56 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ . Calcule la solubilidad del  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  en  $\text{g L}^{-1}$ , así como el valor del producto de solubilidad.



$$P_s = [\text{Ag}^+]^2[\text{CrO}_4^{2-}] = (2S)^2 S = 4 S^3$$

$$[\text{Ag}^+] = 2S = 1,56 \cdot 10^{-4} \text{ M} \rightarrow S = 1,56 \cdot 10^{-4} / 2 = 7,8 \cdot 10^{-5} \text{ mol Ag}_2\text{CrO}_4 \text{ L}^{-1}$$

$$\frac{7,8 \text{ mol Ag}_2\text{CrO}_4}{\text{L}} \frac{331,796 \text{ g Ag}_2\text{CrO}_4}{1 \text{ mol Ag}_2\text{CrO}_4} = 0,0259 \text{ g L}^{-1}$$

$$P_s = 4S^3 = 4 \cdot (7,8 \cdot 10^{-5})^3 = 1,90 \cdot 10^{-12}$$

251. Calcule las concentraciones de los iones en equilibrio presentes en una disolución obtenida mezclando 25,00 mL de  $\text{NaCl}$  0,30 M con 50,00 mL de  $\text{NaI}$  0,40 M y 50,00 mL de  $\text{AgNO}_3$  0,50 M. DATOS:  $P_s \text{ AgCl} = 1,8 \cdot 10^{-10}$ ;  $P_s \text{ AgI} = 8,5 \cdot 10^{-17}$

$$25,00 \text{ mL NaCl} \cdot \frac{0,30 \text{ mmol NaCl}}{\text{mL}} = 7,5 \text{ mmol NaCl}$$

$$50,00 \text{ mL NaI} \cdot \frac{0,40 \text{ mmol NaI}}{\text{L}} = 20 \text{ mmol NaI} \quad V_F = 125,00 \text{ mL}$$

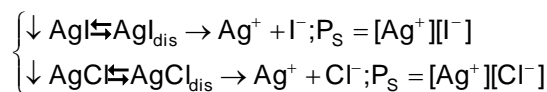
$$50,00 \text{ mL AgNO}_3 \cdot \frac{0,50 \text{ mmol AgNO}_3}{\text{L}} = 25 \text{ mmol AgNO}_3$$

$$\left. \begin{array}{l} \text{NaCl} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{Cl}^- \\ \text{NaI} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{I}^- \\ \text{AgNO}_3 \rightarrow \text{Ag}^+ + \text{NO}_3^- \end{array} \right\} \begin{array}{l} [\text{Na}^+] = \frac{7,5 \text{ mmol}}{125 \text{ mL}} + \frac{20,0 \text{ mmol}}{125 \text{ mL}} = 0,22 \text{ M} \\ [\text{NO}_3^-] = \frac{25,0 \text{ mmol}}{125 \text{ mL}} = 0,20 \text{ M} \end{array}$$

El AgI es más insoluble que el AgCl, y además, la concentración de I<sup>-</sup> añadida es mayor que la de Cl<sup>-</sup>, lo que quiere decir que la Ag<sup>+</sup> precipitará todo el I<sup>-</sup> y parte del Cl<sup>-</sup>: 25 mmol de Ag<sup>+</sup> añadida precipitan los 20 mmol de I<sup>-</sup> y 5 mmol de Cl<sup>-</sup>, quedando 2,5 mmol de Cl<sup>-</sup> sin precipitar.

$$[\text{Cl}^-] = \frac{2,5 \text{ mmol}}{125 \text{ mL}} = 0,020 \text{ M}$$

La plata ha de cumplir los dos equilibrios:



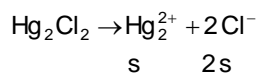
La [Ag<sup>+</sup>] vendrá fijada por la concentración de Cl<sup>-</sup> libre:

$$[\text{Ag}^+] = \frac{1,8 \cdot 10^{-10}}{0,020} = 9,0 \cdot 10^{-9} \text{ M}$$

A su vez, esta concentración de plata regirá el equilibrio de disociación del AgI:

$$[\text{I}^-] = \frac{8,5 \cdot 10^{-17}}{9,0 \cdot 10^{-9}} = 9,4 \cdot 10^{-9} \text{ M}$$

**252. El producto de solubilidad del Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> es 1,2x10<sup>-18</sup>. ¿Cuál es la concentración de Hg<sub>2</sub><sup>2+</sup> en una disolución saturada de Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>?**



$$[\text{Hg}_2^{2+}][\text{Cl}^-]^2 = 1,2 \cdot 10^{-18}; \quad (s)(2s)^2 = 4s^3 = 1,2 \cdot 10^{-18} \Rightarrow s = 6,7 \cdot 10^{-7} \text{ M}$$

**253. ¿Cuál será la concentración de Hg<sub>2</sub><sup>2+</sup> en una disolución de NaCl 0,030 M saturada de Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>? ¿Cuál es la máxima concentración de Cl<sup>-</sup> en equilibrio de**

una disolución para que la concentración de  $\text{Hg}_2^{2+}$  se mantenga fijada de algún modo a  $1,0 \times 10^{-9} \text{ M}$ ?



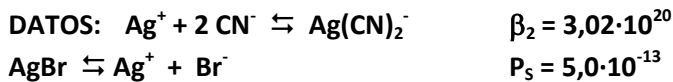
La concentración de  $\text{Cl}^-$  viene fijada por el exceso de  $\text{NaCl}$ , luego:

$$(s) (0,030)^2 = 1,2 \cdot 10^{-18} \Rightarrow s = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

Para  $[\text{Hg}_2^{2+}] = 1 \cdot 10^{-9} \text{ M}$ :

$$s = 1 \cdot 10^{-9} \text{ M} = \frac{1,2 \cdot 10^{-18}}{[\text{Cl}^-]^2} \Rightarrow [\text{Cl}^-] = \sqrt{\frac{1,2 \cdot 10^{-18}}{1 \cdot 10^{-9}}} = 3,5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

254. Qué peso de  $\text{AgBr}$  se disolverá en 200,00 mL de  $\text{KCN}$   $5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ ?



$$P_s' = [\text{Ag}^+][\text{Br}^-] = P_s \alpha_{\text{Ag}^+} \quad (1)$$

$$\alpha_{\text{Ag}^+} = \frac{[\text{Ag}^+]}{[\text{Ag}]} = \frac{[\text{Ag}^+] + [\text{Ag}(\text{CN})_2^-]}{[\text{Ag}^+]} = 1 + \beta_2 [\text{CN}^-]^2$$

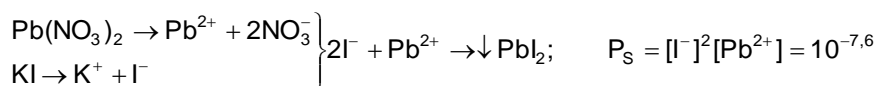
$$\alpha_{\text{Ag}^+} = 1 + 3,02 \cdot 10^{20} (5 \cdot 10^{-5})^2 = 7,55 \cdot 10^{11}$$

Sustituyendo en (1), podremos calcular la concentración de  $\text{Ag}$  que quedará libre en estas condiciones experimentales:

$$x^2 = P_s \alpha_{\text{Ag}^+} = 5,0 \cdot 10^{-13} \cdot 7,55 \cdot 10^{11} \Rightarrow x = 0,61 \text{ M}$$

$$200 \text{ mL} \cdot \frac{0,61 \text{ mol Ag}}{1000 \text{ mL}} \cdot \frac{\text{mol AgBr}}{\text{mol Ag}} \cdot \frac{187,7 \text{ g AgBr}}{\text{mol AgBr}} = 22,9 \text{ g AgBr}$$

255. ¿Qué volumen de  $\text{KI}$   $0,50 \text{ M}$  será preciso añadir a  $50,00 \text{ mL}$  de una disolución de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$   $0,025 \text{ M}$  para que la concentración de  $\text{Pb}^{2+}$  en la disolución sea inferior a  $1,0 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ ? DATO:  $pP_{s \text{ PbI}_2} = 7,6$



$$\left. \begin{array}{l} 50,00 \text{ mL} \cdot \frac{0,025 \text{ mmol Pb}(\text{NO}_3)_2}{\text{L}} = 1,25 \text{ mmol Pb}^{2+} \text{ totales} \\ V \text{ mL} \cdot \frac{0,025 \text{ mmol KI}}{\text{mL}} = 0,50V \text{ mmol I}^- \text{ necesarios} \end{array} \right\} V_F = (50 + V) \text{ mL}$$



Podemos plantear el siguiente sistema:

$$\left. \begin{aligned} \text{mmol Pb}_{\text{dis}}^{2+} + \text{mmol Pb}_{\text{pdo}}^{2+} &= \text{mmol Pb}_{\text{T}}^{2+} \\ \text{mmol I}_{\text{dis}}^{-} + \text{mmol I}_{\text{pdo}}^{-} &= \text{mmol I}_{\text{T}}^{-} \end{aligned} \right\}$$

Según (1), sabemos que  $\text{mmol I}_{\text{pdo}}^{-} = 2 \text{ mmol Pb}_{\text{pdo}}^{2+}$ .

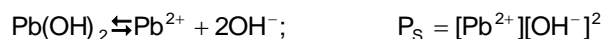
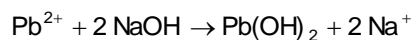
Además, para que  $[\text{Pb}^{2+}]_{\text{dis}} = 10^{-6} \text{ M} \Rightarrow [\text{I}^{-}]_{\text{dis}} = \sqrt{\frac{10^{-7,6}}{10^{-6}}} = 0,1585 \text{ M}$

Sustituyendo en el sistema de ecuaciones:

$$\left. \begin{aligned} \frac{10^{-6} \text{ mmol Pb}_{\text{dis}}^{2+}}{\text{mL}} \cdot (50 + V) \text{ mL} + \text{mmol Pb}_{\text{pdo}}^{2+} &= 1,25 \text{ mmol Pb}_{\text{T}}^{2+} \\ \frac{0,1585 \text{ mmol I}_{\text{dis}}^{-}}{\text{mL}} \cdot (50 + V) \text{ mL} + 2 \text{ mmol Pb}_{\text{pdo}}^{2+} &= 0,50V \text{ mmol I}_{\text{T}}^{-} \end{aligned} \right\}$$

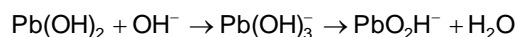
$V = 30,53 \text{ mL}$ , luego el volumen que garantiza  $[\text{Pb}^{2+}] = 10^{-6} \text{ M}$  ha de ser  $\geq 30,53 \text{ mL}$ .

**256. 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  $\text{PbO}_2\text{H}^-$ ? DATOS:  $pP_{\text{s Pb(OH)}_2} = 14,4$ ;  $\beta_{\text{PbO}_2\text{H}^-} = 10^{14}$**

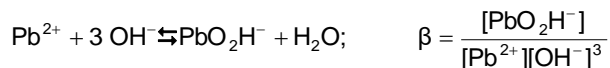


$$\left. \begin{aligned} [\text{Pb}^{2+}] &= 0,010 \text{ M} \\ P_{\text{SPb(OH)}_2} &= 10^{-14,4} \end{aligned} \right\} [\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{10^{-14,4}}{0,010}} = \sqrt{3,98 \cdot 10^{-13}} = 6,31 \cdot 10^{-7} \text{ M}; \quad \text{pOH} = 6,2; \quad \text{pH} = 7,8$$

A  $\text{pH} = 7,8$  comienza a precipitar el hidróxido de plomo.



$$P_{\text{S}}' = [\text{Pb}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = P_{\text{S}} \cdot \alpha_{\text{Pb}^{2+}} \quad (1)$$



$$\alpha_{\text{Pb}^{2+}} = \frac{[\text{Pb}^{2+}] + [\text{PbO}_2\text{H}^-]}{[\text{Pb}^{2+}]} = 1 + \beta[\text{OH}^-]^3$$

Si todo el hidróxido se redisuelve para formar  $\text{PbO}_2\text{H}^-$ , entonces:

$$[\text{Pb}^{2+}]' = [\text{Pb}^{2+}] + [\text{PbO}_2\text{H}^-] = 10^{-2} \text{ M}, \text{ que es la concentración total que había.}$$

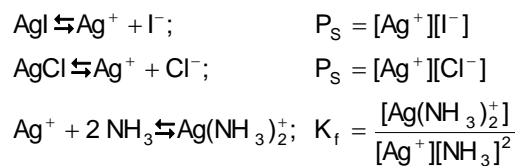
Por tanto, yendo a la expresión (1):

$$10^{-2} \cdot [\text{OH}^-]^2 = (1 + 10^{14}[\text{OH}^-]^3) \cdot 10^{-14,4} = \{\text{despreciando el } 1\} = 10^{-0,4} \cdot [\text{OH}^-]^3$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{10^{-2}}{10^{-0,4}} = 10^{-1,6} \rightarrow \text{pOH} = 1,6 \rightarrow \text{pH} = 12,4$$

NOTA: El 1 está bien despreciado pues  $10^{14} \cdot (10^{-1,6})^3 = 10^{9,2} \gg 1$

**257. ¿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:  $\text{pP}_{\text{s AgI}} = 16,10$ ;  $\text{pP}_{\text{s AgCl}} = 9,70$ ;  $K_{\text{f Ag}(\text{NH}_3)_2^+} = 10^7$**



$$P_{\text{s}}' = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = P_{\text{s}} \cdot \alpha_{\text{Ag}^+}; \quad \alpha_{\text{Ag}^+} = \frac{[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]}{P_{\text{s}}}$$

$$\left. \begin{aligned} [\text{Ag}^+] &= \frac{0,50 \text{ g AgCl}}{200 \text{ mL}} \cdot \frac{10^3 \text{ mL}}{\text{L}} \cdot \frac{1 \text{ mol AgCl}}{143,35 \text{ g AgCl}} \cdot \frac{1 \text{ mol Ag}^+}{1 \text{ mol AgCl}} = 1,74 \cdot 10^{-2} \text{ M} \\ [\text{Cl}^-] &= 1,74 \cdot 10^{-2} \text{ M} \end{aligned} \right\} \alpha_{\text{Ag}^+} = \frac{(1,74 \cdot 10^{-2})^2}{10^{-9,70}} = 1517396$$

Por otra parte:  $\alpha_{\text{Ag}^+} = \frac{[\text{Ag}^+]}{[\text{Ag}^+]} = \frac{[\text{Ag}^+] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{Ag}^+]} = 1 + K_{\text{f}}[\text{NH}_3]^2$ , de donde:

$$[\text{NH}_3] = \sqrt{\frac{\alpha_{\text{Ag}^+} - 1}{K_{\text{f}}}} = \sqrt{\frac{1517396 - 1}{10^7}} = 0,39 \text{ M}$$

$$[\text{NH}_3]_{\text{Total}} = [\text{NH}_3]_{\text{libre}} + 2 \cdot [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] = 0,39 \text{ M} + (2 \cdot 1,74 \cdot 10^{-2}) \text{ M} = 0,42 \text{ M}$$

Podemos comprobar ahora que el AgI permanece precipitado. Para ello, calculamos el  $\text{I}^-$  disuelto en estas condiciones:

$$[\text{I}^-]_{\text{dis}} = \frac{P_{\text{s}}}{[\text{Ag}^+]} = \frac{P_{\text{s}} \cdot \alpha_{\text{Ag}^+}}{[\text{Ag}^+]} = \frac{10^{-16,10} \cdot 1517396}{1,74 \cdot 10^{-2}} = 6,93 \cdot 10^{-9} \text{ M}$$

$$200 \text{ mL} \cdot \frac{6,93 \cdot 10^{-9} \text{ mol}}{10^3 \text{ mL}} \cdot \frac{234,8 \text{ g AgI}}{1 \text{ mol AgI}} = 3,25 \cdot 10^{-7} \text{ g AgI disueltos.}$$

Luego, en efecto, prácticamente todo el AgI sigue precipitado.

258. Se pesan 0,1023 g de un precipitado de  $\text{SrSO}_4$ . ¿Cuál deberá ser la concentración de una disolución de  $\text{Na}_2\text{-EDTA}$  de pH 5,50 para que 100,00 mL de la misma permitan disolver la totalidad del precipitado? DATOS:  $P_S \text{SrSO}_4 = 3,2 \cdot 10^{-7}$ ;  $\text{SrSO}_4 = 183,68 \text{ g mol}^{-1}$ ;  $K_f \text{SrY}^{2-} = 10^{8,73}$ ;  $\alpha_Y = 3,21 \cdot 10^5$

$$P_{\text{SrSO}_4} = [\text{Sr}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = 3,2 \cdot 10^{-7}$$

$$P'_{\text{SrSO}_4} = [\text{Sr}^{2+}]' [\text{SO}_4^{2-}] = [\text{Sr}^{2+}] \alpha_{\text{Sr}} [\text{SO}_4^{2-}] = P_{\text{SrSO}_4} \cdot \alpha_{\text{Sr}}$$

$$\alpha_{\text{Sr}} = \frac{[\text{Sr}^{2+}]'}{[\text{Sr}^{2+}]} = \frac{[\text{Sr}^{2+}] + [\text{SrY}^{2-}]}{[\text{Sr}^{2+}]} = 1 + K_f' [\text{Y}^{4-}] \quad K_f' = \frac{10^{8,73}}{3,21 \cdot 10^5} = 1673$$

Si se desea solubilizar todo el  $\text{SrSO}_4$ , la solubilidad es:

$$\frac{0,1023 \text{ gSrSO}_4}{0,100 \text{ L}} \cdot \frac{1 \text{ mol SrSO}_4}{183,68 \text{ gSrSO}_4} = 5,57 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$P'_S = (5,57 \cdot 10^{-3})(5,57 \cdot 10^{-3}) = 3,10 \cdot 10^{-5}$$

$$P'_S = 3,10 \cdot 10^{-5} = P_S \alpha_{\text{Sr}} = P_S (1 + K_f' [\text{Y}^{4-}]) = 3,2 \cdot 10^{-7} (1 + 1673 [\text{Y}^{4-}]) \Rightarrow [\text{Y}^{4-}] = 0,057 \text{ M}$$

$$\text{Finalmente, } [\text{Y}^{4-}]_{\text{total}} = [\text{SrY}^{2-}] + [\text{Y}^{4-}] = 5,57 \cdot 10^{-3} \text{ M} + 0,057 \text{ M} = 0,063 \text{ M}$$

259. Se desean disolver 0,100 g de  $\text{PbSO}_4$  en 5,0 mL de una disolución de AEDT ( $\text{Y}^{4-}$ ) de pH = 3,0. ¿Cuál habrá de ser la concentración de la complexona? DATOS: Constantes globales de las distintas especies protonadas del ligando:

$$\beta_1 = 10^{11}; \beta_2 = 10^{17,3}; \beta_3 = 10^{19,8}; \beta_4 = 10^{21,7}$$

$$pP_{\text{SPbSO}_4} = 7,8; \log K_{f\text{PbY}^{2-}} = 18,3; \text{Pb}: 207,2 \text{ g mol}^{-1}; \text{S}: 32 \text{ g mol}^{-1}$$

$$\text{PbSO}_4 \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}; P_S = [\text{Pb}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = 10^{-7,8}$$

$$\text{Pb}^{2+} + \text{Y}^{4-} \rightleftharpoons \text{PbY}^{2-}; K_f = \frac{[\text{PbY}^{2-}]}{[\text{Pb}^{2+}][\text{Y}^{4-}]} = 10^{18,3}$$

Las reacciones sucesivas de protonación del ligando son:

$$\text{Y}^{4-} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HY}^{3-}; \beta_1 = \frac{[\text{HY}^{3-}]}{[\text{Y}^{4-}][\text{H}^+]} = 10^{11}; \quad \text{Y}^{4-} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{Y}^{2-}; \beta_2 = \frac{[\text{H}_2\text{Y}^{2-}]}{[\text{Y}^{4-}][\text{H}^+]^2} = 10^{17,3}$$

$$\text{Y}^{4-} + 3\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_3\text{Y}^-; \beta_3 = \frac{[\text{H}_3\text{Y}^-]}{[\text{Y}^{4-}][\text{H}^+]^3} = 10^{19,8}; \quad \text{Y}^{4-} + 4\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_4\text{Y}; \beta_4 = \frac{[\text{H}_4\text{Y}]}{[\text{Y}^{4-}][\text{H}^+]^4} = 10^{21,7}$$

La constante de equilibrio se verá afectada por las reacciones laterales del ligando y podemos escribir:

$$K'_f = \frac{[\text{PbY}^{2-}]}{[\text{Pb}^{2+}][\text{Y}^{4-}]} = \frac{K_f}{\alpha_{\text{Y}^{4-}}}$$

Una vez hallado el coeficiente de reacción parásita, es inmediato calcular la constante condicional.

$$\begin{aligned} \alpha_{\text{Y}^{4-}} &= \frac{[\text{Y}^{4-}]'}{[\text{Y}^{4-}]} = \frac{[\text{Y}^{4-}] + [\text{HY}^{3-}] + [\text{H}_2\text{Y}^{2-}] + [\text{H}_3\text{Y}^{-}] + [\text{H}_4\text{Y}]}{[\text{Y}^{4-}]} = \\ &= 1 + \beta_1[\text{H}^+] + \beta_2[\text{H}^+]^2 + \beta_3[\text{H}^+]^3 + \beta_4[\text{H}^+]^4 = 2,68 \cdot 10^{11} \end{aligned}$$

$$K'_f = \frac{10^{18,3}}{2,68 \cdot 10^{11}} = 7,44 \cdot 10^6$$

El sulfato de plomo se disolverá como consecuencia de la reacción lateral del  $\text{Pb}^{2+}$  con el AEDT; podemos escribir el producto de solubilidad condicional como:

$$P'_s = [\text{Pb}^{2+}]' \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = [\text{Pb}^{2+}] \cdot \alpha_{\text{Pb}^{2+}} \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = P_s \cdot \alpha_{\text{Pb}^{2+}}$$

$$\alpha_{\text{Pb}^{2+}} = \frac{[\text{Pb}^{2+}]'}{[\text{Pb}^{2+}]} = \frac{[\text{Pb}^{2+}] + [\text{PbY}^{2-}]}{[\text{Pb}^{2+}]} = 1 + K'_f \cdot [\text{Y}^{4-}]$$

La solubilidad es:  $\frac{0,100 \text{ g PbSO}_4}{5 \text{ mL dis.}} \cdot \frac{1 \text{ mol PbSO}_4}{303,2 \text{ g PbSO}_4} \cdot \frac{10^3 \text{ mL}}{1 \text{ L}} = 0,066 \text{ M}$ , luego:

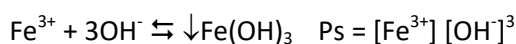
$$P'_s = S \cdot S = 4,35 \cdot 10^{-3} = 10^{-7,8} (1 + 7,44 \cdot 10^6 \cdot [\text{Y}^{4-}]') \Rightarrow [\text{Y}^{4-}]' = 0,037 \text{ M}$$

Finalmente:

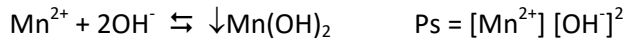
$$[\text{Y}^{4-}]_{\text{total}} = [\text{PbY}^{2-}] + [\text{Y}^{4-}]' = 0,066 + 0,037 = 1,03 \cdot 10^{-1} \text{ M}$$

- 260. Los  $P_s$  del  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  y del  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  son, respectivamente,  $1,0 \cdot 10^{-36}$  y  $1,5 \cdot 10^{-14}$ . Conociendo que la  $K_b$  del  $\text{NH}_3$  es  $1,8 \cdot 10^{-5}$ , calcular las concentraciones de  $\text{Fe}^{3+}$  y de  $\text{Mn}^{2+}$  que pueden existir en una disolución formada por amoníaco y cloruro amónico, ambas 1M.**

Una disolución como la descrita es una reguladora de pOH idéntico al  $\text{p}K_b$ , pues el término logarítmico se anula. Así pues  $[\text{OH}^-] = K_b = 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ . Las concentraciones de  $\text{Fe}^{3+}$  y de  $\text{Mn}^{2+}$  que pueden coexistir en disolución serán las que cumplan el producto de solubilidad respectivo.



$$[\text{Fe}^{3+}] = 1,0 \cdot 10^{-36} / (1,8 \cdot 10^{-5})^3 = 1,71 \cdot 10^{-22} \text{ M}$$



$$[\text{Mn}^{2+}] = 1,5 \cdot 10^{-14} / (1,8 \cdot 10^{-5})^2 = 4,63 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

**261. ¿Cuántos g de AgBr (187,8 g mol<sup>-1</sup>; P<sub>S</sub> = 5,2 · 10<sup>-13</sup>) se disolverán en 2,00 L de NH<sub>3</sub> 0,25 M? K<sub>d</sub> Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>+</sup> = 6,3 · 10<sup>-8</sup>**

Se trata de un equilibrio principal de precipitación afectado por un equilibrio secundario de complejación.



Puesto que la Ag participa en el segundo equilibrio, tenemos que emplear el producto de solubilidad condicional:

$$\text{Ps}' = [\text{Ag}^+]' [\text{Br}^-] = (s')^2 = [\text{Ag}^+] \alpha_{\text{Ag}} [\text{Br}^-] = \text{Ps} \alpha_{\text{Ag}}$$

En función de los datos del problema es sencillo calcular el coeficiente  $\alpha_{\text{Ag}}$ :

$$\alpha_{\text{Ag}} = \frac{[\text{Ag}^+]'}{[\text{Ag}^+]} = \frac{[\text{Ag}^+] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{Ag}^+]} = \frac{[\text{Ag}^+] + \frac{[\text{Ag}^+] [\text{NH}_3]^2}{\text{K}_d}}{[\text{Ag}^+]} = 1 + \frac{[\text{NH}_3]^2}{\text{K}_d} = 1 + \frac{(0,25)^2}{6,3 \cdot 10^{-8}} = 9,9 \cdot 10^5$$

Vemos que en efecto la Ag sufre un fuerte grado de reacción secundaria con un elevado coeficiente.

$$\text{Ps}' = (s')^2 = \text{Ps} \alpha_{\text{Ag}} = (5,2 \cdot 10^{-13}) (9,9 \cdot 10^5) = 5,1 \cdot 10^{-7}$$

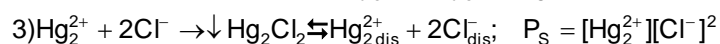
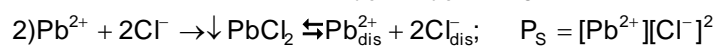
$$\text{Por tanto } s' = \sqrt{5,1 \cdot 10^{-7}} = 7,1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

$$\frac{7,1 \cdot 10^{-4} \text{ mol}}{\text{L}} \frac{187,8 \text{ g}}{\text{mol}} 2\text{L} = 0,266 \text{ g}$$

### 6.1.1. Precipitación fraccionada

262. Una disolución contiene  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ , y  $\text{Hg}_2^{2+}$ , todos ellos en concentración  $1,0 \cdot 10^{-2}$  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:  $pP_{\text{sHg}_2\text{Cl}_2} = 17,9$ ;  $pP_{\text{sAgCl}} = 9,7$ ;  $pP_{\text{sPbCl}_2} = 4,8$

a)



Precipitará primero aquel que necesite menor cantidad de  $\text{Cl}^-$ :

$$[\text{Cl}^-]_1 = \frac{P_{\text{s1}}}{[\text{Ag}^+]} = \frac{10^{-9,7}}{10^{-2}} = 1,99 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

$$[\text{Cl}^-]_2 = \sqrt{\frac{P_{\text{s2}}}{[\text{Pb}^{2+}]}} = \sqrt{\frac{10^{-4,8}}{10^{-2}}} = 3,98 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

$$[\text{Cl}^-]_3 = \sqrt{\frac{P_{\text{s3}}}{[\text{Hg}_2^{2+}]}} = \sqrt{\frac{10^{-17,9}}{10^{-2}}} = 1,12 \cdot 10^{-8} \text{ M}$$

Orden de precipitación :  $\text{Hg}_2^{2+}, \text{Ag}^+, \text{Pb}^{2+}$

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  $\text{Hg}_2^{2+}$  quede  $10^{-5}$  M, ya se puede considerar precipitado, y para alcanzar esa situación se habrá precisado una concentración de  $\text{Cl}^-$  igual a:

$$[\text{Cl}^-] = \sqrt{\frac{10^{-17,9}}{10^{-5}}} = 3,55 \cdot 10^{-7} \text{ M},$$

que es mayor que la precisa para empezar la precipitación de la  $\text{Ag}^+$ , luego el  $\text{AgCl}$  estará precipitando antes de que haya terminado la precipitación del  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ : **NO HAY SEPARACIÓN CUANTITATIVA.**

Estudiemos ahora si se puede separar el  $\text{Pb}^{2+}$  de ambos.

La precipitación cuantitativa de toda la  $\text{Ag}^+$  exige la adición de una concentración de  $\text{Cl}^-$  de:

$$[\text{Cl}^-] = \frac{10^{-9,7}}{10^{-5}} = 10^{-4,7} = 1,99 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

En ese momento, existirá en equilibrio una concentración de  $\text{Hg}_2^{2+}$  de:

$$[\text{Hg}_2^{2+}] = \frac{P_s}{[\text{Cl}^-]^2} = \frac{10^{-17,9}}{(1,99 \cdot 10^{-5})^2} = 3,16 \cdot 10^{-9} \text{ M},$$

es decir, el  $\text{Hg}_2^{2+}$  está totalmente precipitado.

Así pues, la plata y el mercurio habrán precipitado totalmente para una  $[\text{Cl}^-] = 1,99 \cdot 10^{-5}$  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:

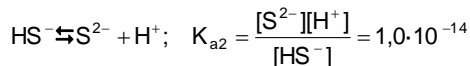
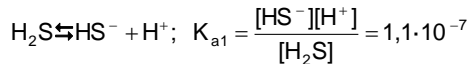
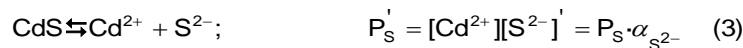
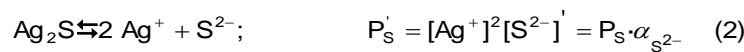
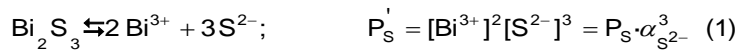
$$1,99 \cdot 10^{-5} \text{ M} < [\text{Cl}^-] < 3,98 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

También podemos definir el intervalo como  $4,7 > \text{pCl} > 1,40$

- 263.** Se añade lentamente  $\text{Na}_2\text{S}$  a una disolución de  $\text{pH} = 2$  que contiene iones  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Ag}^+$  y  $\text{Cd}^{2+}$ , todos ellos en concentración  $1,0 \cdot 10^{-2}$  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:**

$$\text{p}P_{\text{sAg}_2\text{S}} = 48,8; \text{p}P_{\text{sBi}_2\text{S}_3} = 97; \text{p}P_{\text{sCdS}} = 28; K_{\text{a}_1, \text{H}_2\text{S}} = 1,1 \cdot 10^{-7}; K_{\text{a}_2, \text{H}_2\text{S}} = 1,0 \cdot 10^{-14}$$



$$\alpha_{\text{S}^{2-}} = \frac{[\text{S}^{2-}]}{[\text{S}^{2-}]} = \frac{[\text{S}^{2-}] + [\text{HS}^-] + [\text{H}_2\text{S}]}{[\text{S}^{2-}]} = \frac{[\text{S}^{2-}] + \frac{[\text{S}^{2-}][\text{H}^+]}{K_{\text{a}_2}} + \frac{[\text{S}^{2-}][\text{H}^+]^2}{K_{\text{a}_2}K_{\text{a}_1}}}{[\text{S}^{2-}]} = 1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_{\text{a}_2}} + \frac{[\text{H}^+]^2}{K_{\text{a}_2}K_{\text{a}_1}}$$

$$\text{pH} = 2 \rightarrow [\text{H}^+] = 10^{-2} \text{ M}$$

$$\alpha_{\text{S}^{2-}} = 1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_{\text{a}_2}} + \frac{[\text{H}^+]^2}{K_{\text{a}_2}K_{\text{a}_1}} = 1 + \frac{10^{-2}}{10^{-14}} + \frac{10^{-4}}{10^{-14} \cdot 1,1 \cdot 10^{-7}} = 1 + 10^{12} + 9,09 \cdot 10^{16} = 9,0901 \cdot 10^{16}$$

$$\left. \begin{aligned} (1) \quad P'_s &= 10^{-97} (9,09 \cdot 10^{16})^3 = 7,51 \cdot 10^{-47} = [\text{Bi}^{3+}]^2 [\text{S}^{2-}]^3 \\ (2) \quad P'_s &= 10^{-48,8} (9,09 \cdot 10^{16}) = 1,44 \cdot 10^{-32} = [\text{Ag}^+]^2 [\text{S}^{2-}] \\ (3) \quad P'_s &= 10^{-28} (9,09 \cdot 10^{16}) = 9,09 \cdot 10^{-12} = [\text{Cd}^{2+}] [\text{S}^{2-}] \end{aligned} \right\}$$

Precipitará antes el que necesite menor  $[\text{S}^{2-}]$

$$\left. \begin{aligned} [S^{2-}]'_{Bi_2S_3} &= \sqrt[3]{\frac{P'_S}{[Bi^{3+}]^2}} = \sqrt[3]{\frac{7,51 \cdot 10^{-47}}{10^{-4}}} = 9,09 \cdot 10^{-15} \text{ M} \\ [S^{2-}]'_{Ag_2S} &= \frac{P'_S}{[Ag^+]^2} = \frac{1,44 \cdot 10^{-32}}{10^{-4}} = 1,44 \cdot 10^{-28} \text{ M} \\ [S^{2-}]'_{CdS} &= \frac{P'_S}{[Cd^{2+}]} = \frac{9,09 \cdot 10^{-12}}{10^{-2}} = 9,09 \cdot 10^{-10} \text{ M} \end{aligned} \right\} \text{ ORDEN : } Ag^+, Bi^{3+}, Cd^{2+}$$

Cuando la precipitación de la plata sea cuantitativa, es decir,  $[Ag^+] = 10^{-5} \text{ M}$ :

$$[S^{2-}]'_{Ag_2S \text{ cuantitativa}} = \frac{P'_S}{[Ag^+]^2} = \frac{1,44 \cdot 10^{-32}}{10^{-10}} = 1,44 \cdot 10^{-22} \text{ M}$$

Esta concentración es muy inferior a la precisa para comenzar a precipitar el bismuto, por lo tanto se pueden precipitar fraccionadamente en el intervalo:

$$1,44 \cdot 10^{-22} \text{ M} < [S^{2-}]' < 9,09 \cdot 10^{-15} \text{ M}$$

$$21,84 > pS' > 14,04$$

Cuando haya precipitado todo el bismuto:

$$[S^{2-}]'_{Bi_2S_3 \text{ cuantitativa}} = \sqrt[3]{\frac{P'_S}{[Bi^{3+}]^2}} = \sqrt[3]{\frac{7,51 \cdot 10^{-47}}{(10^{-5})^2}} = 9,09 \cdot 10^{-13} \text{ M}$$

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:

$$9,09 \cdot 10^{-13} \text{ M} < [S^{2-}]' < 9,09 \cdot 10^{-10} \text{ M}$$

$$12,04 > pS' > 9,04$$

### RESOLUCIÓN GRÁFICA

$$\left. \begin{aligned} (1) \quad P'_S &= [Bi^{3+}]^2 [S^{2-}]^3 \Rightarrow \log [Bi^{3+}] = -\frac{1}{2} pP'_S + \frac{3}{2} pS' & \text{Pendiente: } +3/2 \\ (2) \quad P'_S &= [Ag^+]^2 [S^{2-}] \Rightarrow \log [Ag^+] = -\frac{1}{2} pP'_S + \frac{1}{2} pS' & \text{Pendiente: } +1/2 \\ (3) \quad P'_S &= [Cd^{2+}] [S^{2-}] \Rightarrow \log [Cd^{2+}] = -pP'_S + pS' \end{aligned} \right\}$$

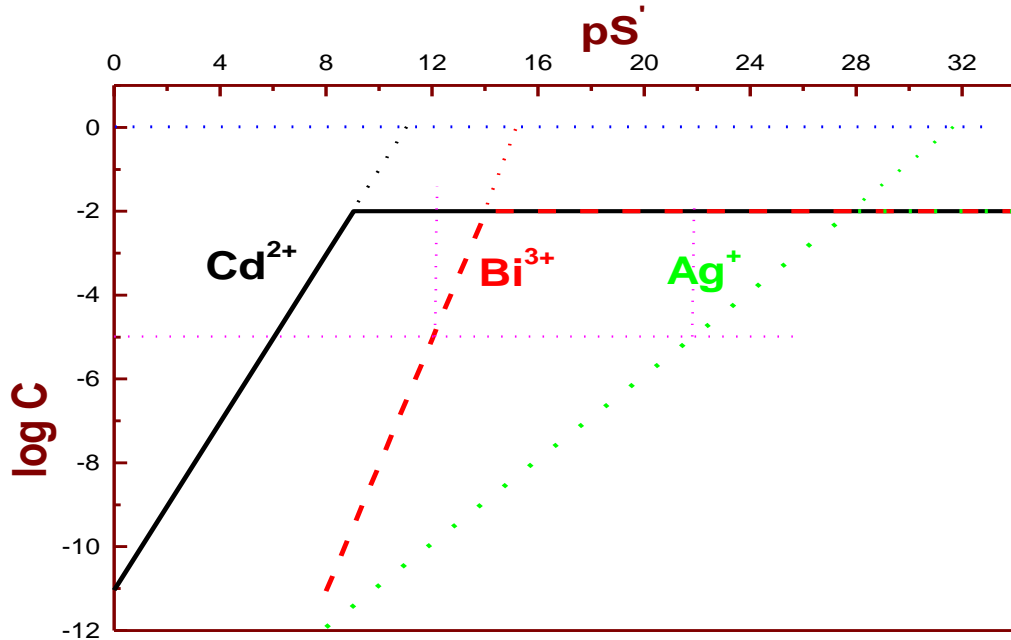
Una forma práctica de trazar las rectas que cumplen los respectivos  $P'_S$ , consiste en representar el valor de  $pS'$  para cuando  $[i] = 1 \text{ M}$ , es decir, para cuando el  $\log [i] = 0$ , y a partir de esos puntos dibujar las líneas rectas con las pendientes correspondientes:



$$\text{si } [\text{Bi}^{3+}] = 1\text{M} \Rightarrow \text{pS}' = \frac{\text{pP}'_s}{3} = 15,37$$

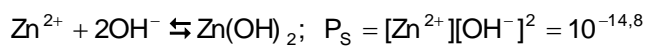
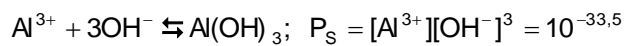
$$\text{si } [\text{Ag}^+] = 1\text{M} \Rightarrow \text{pS}' = \text{pP}'_s = 31,84$$

$$\text{si } [\text{Cd}^{2+}] = 1\text{M} \Rightarrow \text{pS}' = \text{pP}'_s = 11,04$$



264. Se tiene una disolución que es 0,1 M en  $\text{Al}^{3+}$  y 0,1 M en  $\text{Zn}^{2+}$ : 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:  $P_{\text{S Al(OH)}_3} = 10^{-33,5}$ ;  $P_{\text{S Zn(OH)}_2} = 10^{-14,8}$ ; Al : 26,9 gmol<sup>-1</sup>; Zn : 65,4 gmol<sup>-1</sup>



Calculamos la concentración de reactivo necesaria para empezar y finalizar las precipitaciones de los dos iones:

$$[\text{OH}^-]_{\text{Al}} = \sqrt[3]{\frac{10^{-33,5}}{0,1}} = 1,47 \cdot 10^{-11} \text{ M} \rightarrow \text{pOH} = 10,83 \rightarrow \text{pH} = 3,17$$

$$[\text{OH}^-]_{\text{Zn}} = \sqrt{\frac{10^{-14,8}}{0,1}} = 1,26 \cdot 10^{-7} \text{ M} \rightarrow \text{pOH} = 6,90 \rightarrow \text{pH} = 7,10$$

$$[\text{OH}^-]_{\text{Alf}} = \sqrt[3]{\frac{10^{-33,5}}{10^{-4}}} = 1,47 \cdot 10^{-10} \text{ M} \rightarrow \text{pOH} = 9,83 \rightarrow \text{pH} = 4,17$$

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)  $4,17 \leq \text{pH} \leq 7,10$

**265. 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:**  $\text{Cu}(\text{OH})_2: P_s = 1,6 \cdot 10^{-19}$ ;  $\text{Mn}(\text{OH})_2: P_s = 1,9 \cdot 10^{-13}$

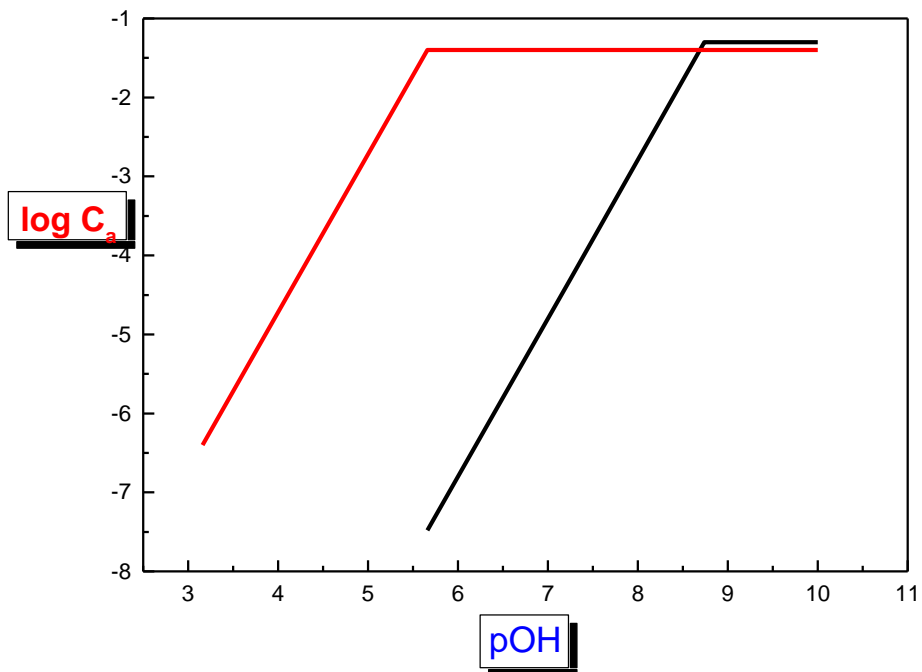
Calculamos la concentración de  $\text{OH}^-$  necesaria para el inicio de la precipitación de cada una de las dos especies:

$$[\text{OH}^-]_{\text{i Cu}^{2+}} = \sqrt{\frac{P_{\text{sCu}(\text{OH})_2}}{[\text{Cu}^{2+}]_{\text{i}}}} = \sqrt{\frac{1,6 \cdot 10^{-19}}{0,05}} = 1,8 \cdot 10^{-9} \text{ M}$$

$$[\text{OH}^-]_{\text{i Mn}^{2+}} = \sqrt{\frac{P_{\text{sMn}(\text{OH})_2}}{[\text{Mn}^{2+}]_{\text{i}}}} = \sqrt{\frac{1,9 \cdot 10^{-13}}{0,04}} = 2,2 \cdot 10^{-6} \text{ M}$$

A partir de estos datos ya podemos concluir que:

- a) El primero en precipitar es el  $\text{Cu}^{2+}$ .
- b)  $1,8 \cdot 10^{-9} \text{ M}$
- c)  $2,2 \cdot 10^{-6} \text{ M}$
- d)  $[\text{Cu}^{2+}] = \frac{P_{\text{sCu}(\text{OH})_2}}{[\text{OH}^-]^2} = \frac{1,6 \cdot 10^{-19}}{(2,2 \cdot 10^{-6})^2} = 3,3 \cdot 10^{-8} \text{ M}$
- e) Se considera que el  $\text{Cu}^{2+}$  está totalmente precipitado cuando su concentración se vea reducida a la milésima parte de la inicial, es decir cuando sea  $5,0 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ .  $3,3 \cdot 10^{-8} \text{ M} < 5,0 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ , luego **hay separación fraccionada** de ambas especies.



266. Demuestre el orden de precipitación de las especies  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  y  $\text{Pb}^{2+}$ , cuando se utiliza como reactivo precipitante: a)  $\text{H}_2\text{S}$  b)  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . 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:  $[\text{Fe}^{2+}] = 0,01 \text{ M}$ ;  $[\text{Cd}^{2+}] = 0,1 \text{ M}$ ;  $[\text{Pb}^{2+}] = 0,1 \text{ M}$

$$P_{s \text{FeS}} = 8 \cdot 10^{-9}; P_{s \text{CdS}} = 8 \cdot 10^{-27}; P_{s \text{PbS}} = 3 \cdot 10^{-30}$$

$$P_{s \text{FeCO}_3} = 2,1 \cdot 10^{-11}; P_{s \text{CdCO}_3} = 1,8 \cdot 10^{-14}; P_{s \text{PbCO}_3} = 7,4 \cdot 10^{-14}$$

a)

$$[\text{S}^{2-}]_{\text{Fe}_i} = \frac{8 \cdot 10^{-9}}{10^{-2}} = 8 \cdot 10^{-7} \text{ M} \qquad [\text{S}^{2-}]_{\text{Fe}_f} = \frac{8 \cdot 10^{-9}}{10^{-5}} = 8 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

$$[\text{S}^{2-}]_{\text{Cd}_i} = \frac{8 \cdot 10^{-27}}{10^{-1}} = 8 \cdot 10^{-26} \text{ M} \qquad [\text{S}^{2-}]_{\text{Cd}_f} = \frac{8 \cdot 10^{-27}}{10^{-4}} = 8 \cdot 10^{-23} \text{ M}$$

$$[\text{S}^{2-}]_{\text{Pb}_i} = \frac{3 \cdot 10^{-30}}{10^{-1}} = 3 \cdot 10^{-29} \text{ M} \qquad [\text{S}^{2-}]_{\text{Pb}_f} = \frac{3 \cdot 10^{-30}}{10^{-4}} = 3 \cdot 10^{-26} \text{ M}$$

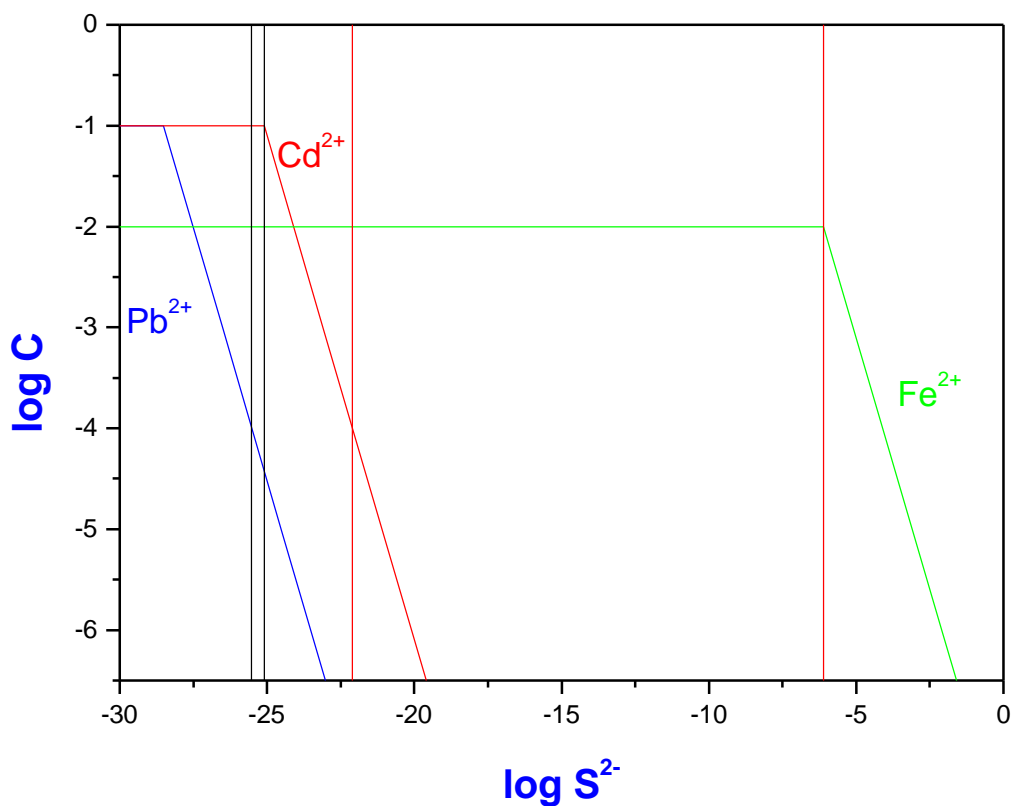
Orden de precipitación:  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$

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:

$$3 \cdot 10^{-26} \text{ M} \leq S^{2-} \leq 8 \cdot 10^{-26} \text{ M} \text{ para separar el } \text{Pb}^{2+} \text{ del } \text{Cd}^{2+}$$

$$8 \cdot 10^{-23} \text{ M} \leq S^{2-} \leq 8 \cdot 10^{-7} \text{ M} \text{ para separar el } \text{Cd}^{2+} \text{ del } \text{Fe}^{2+}$$

Gráficamente también podemos ver los intervalos óptimos de reactivo precipitante que permitan la separación cuantitativa:



b)

$$[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{Fe}_i} = \frac{2,1 \cdot 10^{-11}}{10^{-2}} = 2,1 \cdot 10^{-9} \text{ M}$$

$$[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{Fe}_f} = \frac{2,1 \cdot 10^{-11}}{10^{-5}} = 2,1 \cdot 10^{-6} \text{ M}$$

$$[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{Cd}_i} = \frac{1,8 \cdot 10^{-14}}{10^{-1}} = 1,8 \cdot 10^{-13} \text{ M}$$

$$[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{Cd}_f} = \frac{1,8 \cdot 10^{-14}}{10^{-4}} = 1,8 \cdot 10^{-10} \text{ M}$$

$$[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{Pb}_i} = \frac{7,4 \cdot 10^{-14}}{10^{-1}} = 7,4 \cdot 10^{-13} \text{ M}$$

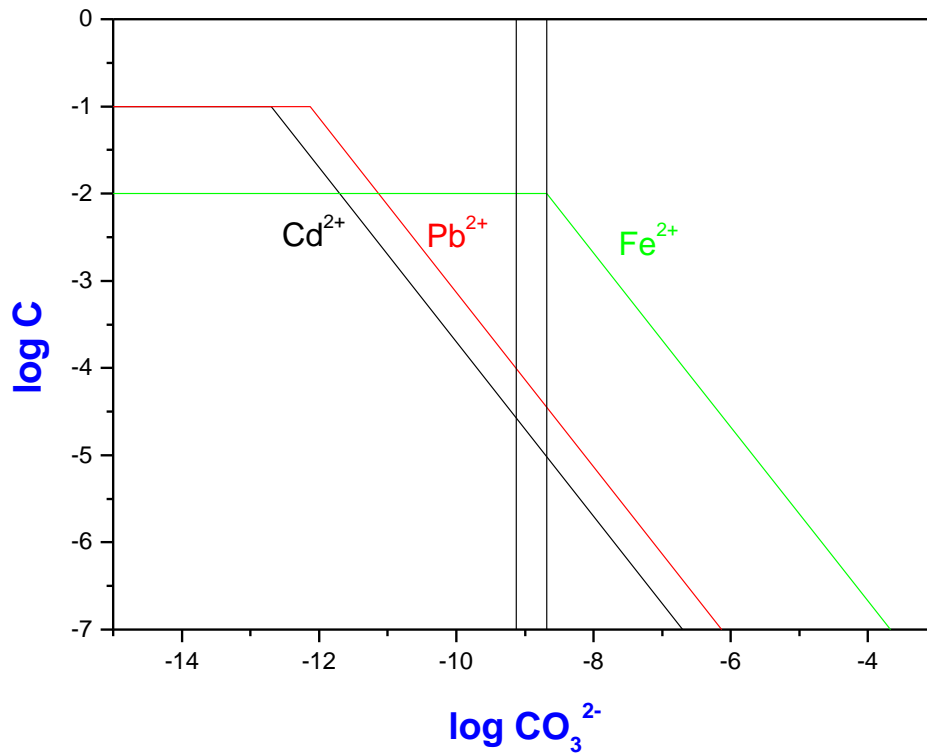
$$[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{Pb}_f} = \frac{7,4 \cdot 10^{-14}}{10^{-4}} = 7,4 \cdot 10^{-10} \text{ M}$$

Orden de precipitación:  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$

Antes de que termine la precipitación del  $\text{Cd}^{2+}$ , ya ha comenzado a precipitar el  $\text{Pb}^{2+}$ , por lo que estas dos especies no pueden separarse cuantitativamente. Sin embargo, el  $\text{Fe}^{2+}$  puede separarse cuantitativamente de estas dos primeras especies. El intervalo óptimo de separación para separar el  $\text{Fe}^{2+}$  de la mezcla de  $\text{Cd}^{2+}$  y  $\text{Pb}^{2+}$  es:

$$7,4 \cdot 10^{-10} \text{ M} \leq \text{CO}_3^{2-} \leq 2,1 \cdot 10^{-9} \text{ M}$$

Gráficamente también podemos ver los intervalos óptimos de reactivo precipitante que permitan la separación cuantitativa:



267. Si se toma como criterio de eliminación cuantitativa el que la concentración de un determinado ion se haya visto rebajada a  $1,0 \cdot 10^{-6}$  M, deduzca si es factible utilizar:

- $\text{OH}^-$  para separar  $\text{Ce}^{3+}$  de  $\text{Hf}^{4+}$  en una disolución que inicialmente es 0,020 M en  $\text{Ce}^{3+}$  y 0,010 M en  $\text{Hf}^{4+}$ .
- $\text{IO}_3^-$  para separar  $\text{In}^{3+}$  de  $\text{Tl}^+$  en una disolución que inicialmente es 0,11 M en  $\text{In}^{3+}$  y 0,06 M en  $\text{Tl}^+$ .

- 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:  $\text{Ce}(\text{OH})_3 : P_s = 7,0 \cdot 10^{-22}$  ;  $\text{Hf}(\text{OH})_4 : P_s = 4,0 \cdot 10^{-26}$   
 $\text{In}(\text{IO}_3)_3 : P_s = 3,3 \cdot 10^{-11}$  ;  $\text{TlIO}_3 : P_s = 3,1 \cdot 10^{-6}$

a)

$$[\text{OH}^-]_{\text{Ce}_i} = \sqrt[3]{\frac{7,0 \cdot 10^{-22}}{0,02}} = 3,27 \cdot 10^{-7} \text{ M}$$

$$[\text{OH}^-]_{\text{Hf}_i} = \sqrt[4]{\frac{4 \cdot 10^{-26}}{0,01}} = 1,41 \cdot 10^{-6} \text{ M}$$

El primero en comenzar a precipitar es el Ce. Para considerar que ha precipitado totalmente, su concentración habrá quedado reducida a  $1 \cdot 10^{-6}$  M:

$$[\text{OH}^-]_{\text{Ce}_f} = \sqrt[3]{\frac{7 \cdot 10^{-22}}{1 \cdot 10^{-6}}} = 8,88 \cdot 10^{-6} \text{ M}$$

Como esta concentración es superior a la necesaria para que comience a precipitar el Hf, **no habrá separación fraccionada.**

b)

$$[\text{IO}_3^-]_{\text{In}_i} = \sqrt[3]{\frac{3,3 \cdot 10^{-11}}{0,11}} = 6,69 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

$$[\text{IO}_3^-]_{\text{Tl}_i} = \frac{3,1 \cdot 10^{-6}}{0,06} = 5,16 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

$$[\text{IO}_3^-]_{\text{Tl}_f} = \frac{3,1 \cdot 10^{-6}}{1 \cdot 10^{-6}} = 3,1 \text{ M}$$

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.

268. Se tiene una disolución de ion  $\text{PO}_4^{3-}$  en concentración  $10^{-2}$  M.

- a) ¿Qué cantidad de ion  $\text{Ba}^{2+}$  se requiere para que se inicie la precipitación?  
 b) ¿Cuál es la cantidad de ion  $\text{Ba}^{2+}$  necesaria para reducir la concentración de  $\text{PO}_4^{3-}$  hasta la centésima?  
 c) ¿Qué concentración máxima de ion  $\text{SO}_4^{2-}$  será tolerable para que el  $\text{PO}_4^{3-}$  pueda ser precipitado cuantitativamente (hasta la milésima) sin sufrir ninguna contaminación?

DATOS:  $pPs \text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2 = 22,5$   $pPs \text{BaSO}_4 = 9,5$



$$[\text{Ba}^{2+}]^3 [\text{PO}_4^{3-}]^2 = 3,16 \cdot 10^{-23}$$

$$\text{a) } [\text{Ba}^{2+}] = \sqrt[3]{\frac{3,16 \cdot 10^{-23}}{(10^{-2})^2}} = 6,81 \cdot 10^{-7} \text{ M}$$

$$\text{b) } [\text{Ba}^{2+}] = \sqrt[3]{\frac{3,16 \cdot 10^{-23}}{(10^{-4})^2}} = 1,47 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

c) La concentración de Ba requerida para conseguir una precipitación cuantitativa del  $\text{PO}_4^{3-}$  es:

$$[\text{Ba}^{2+}] = \sqrt[3]{\frac{3,16 \cdot 10^{-23}}{(10^{-5})^2}} = 6,81 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

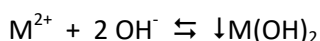
Para esta concentración de  $\text{Ba}^{2+}$ , le corresponde una concentración de  $\text{SO}_4^{2-}$  de :

$$[\text{SO}_4^{2-}] = \frac{10^{-9,5}}{6,81 \cdot 10^{-5}} = 4,64 \cdot 10^{-6} \text{ M}$$

que sería la máxima tolerable. A mayor concentración, comenzaría a coprecipitar el  $\text{BaSO}_4$  antes de finalizar la precipitación del  $\text{PO}_4^{3-}$ .

**269. ¿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  $2 \cdot 10^{-3}$  M y la de Ca y Mg es de  $5 \cdot 10^{-3}$  M. DATOS:  $P_s \text{Ca(OH)}_2 = 1,3 \cdot 10^{-6}$ ;  $P_s \text{Cd(OH)}_2 = 5,9 \cdot 10^{-15}$ ;  $P_s \text{Mg(OH)}_2 = 8,9 \cdot 10^{-12}$ ;  $P_s \text{Mn(OH)}_2 = 1,9 \cdot 10^{-13}$ ;  $P_s \text{Pb(OH)}_2 = 1,2 \cdot 10^{-15}$**

Todas las especies son divalentes y siguen una misma relación estequiométrica en la formación de sus hidróxidos correspondientes:



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 ( $\text{OH}^-$ ) - será el Mn por poseer el mayor  $P_s$  de los tres. A su vez, de los dos alcalinotérreos, 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  $\text{OH}^-$  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.

$$[\text{OH}^-]_{\text{final Mn(OH)}_2} = \sqrt{\frac{1,9 \cdot 10^{-13}}{2 \cdot 10^{-6}}} = 3,08 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

$$[\text{OH}^-]_{\text{inicio Mg(OH)}_2} = \sqrt{\frac{8,9 \cdot 10^{-12}}{5 \cdot 10^{-3}}} = 4,22 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

Comprobamos que para cuando todo el Mn se considere precipitado ( $2 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ ), ya ha empezado a precipitar el Mg que necesita una concentración menor de  $\text{OH}^-$  ( $4,22 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ ) 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  $\text{Mg(OH)}_2$  :

$$[\text{OH}^-]_{\text{inicio Cd(OH)}_2} = \sqrt{\frac{5,9 \cdot 10^{-15}}{2 \cdot 10^{-3}}} = 1,72 \cdot 10^{-6} \text{ M} \quad [\text{OH}^-]_{\text{fin Cd(OH)}_2} = \sqrt{\frac{5,9 \cdot 10^{-15}}{2 \cdot 10^{-6}}} = 5,43 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

$$[\text{OH}^-]_{\text{inicio Pb(OH)}_2} = \sqrt{\frac{1,2 \cdot 10^{-15}}{2 \cdot 10^{-3}}} = 7,75 \cdot 10^{-7} \text{ M} \quad [\text{OH}^-]_{\text{fin Pb(OH)}_2} = \sqrt{\frac{1,2 \cdot 10^{-15}}{2 \cdot 10^{-6}}} = 2,45 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

$$[\text{OH}^-]_{\text{inicio Mn(OH)}_2} = \sqrt{\frac{1,9 \cdot 10^{-13}}{2 \cdot 10^{-3}}} = 9,75 \cdot 10^{-6} \text{ M} \quad [\text{OH}^-]_{\text{fin Mn(OH)}_2} = \sqrt{\frac{1,9 \cdot 10^{-13}}{2 \cdot 10^{-6}}} = 3,08 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

De todos ellos, vemos que el único que precipitaría cuantitativamente antes que se inicie la precipitación de  $\text{Mg(OH)}_2$  es el Pb.

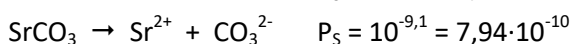
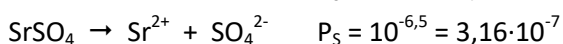
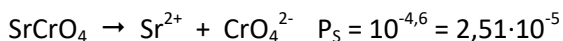
Así pues, la única especie contaminante que puede retirarse cuantitativamente del medio sin perturbar las concentraciones de Ca y Mg es el **Pb**. Esta separación queda asegurada en el intervalo:

$$2,45 \cdot 10^{-5} \text{ M} \leq [\text{OH}^-] \leq 4,22 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

o lo que es lo mismo:

$$9,39 \geq \text{pH} \geq 8,63$$

- 270. En un depósito que contiene 1000 L de agua se tienen en suspensión 100 moles de  $\text{SrCrO}_4$  y de  $\text{SrSO}_4$ . Calcular la cantidad de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  necesaria para disolver completamente estos precipitados. ¿Es posible separar  $\text{CrO}_4^{2-}$  y  $\text{SO}_4^{2-}$  por este procedimiento? DATOS:  $\text{pPs SrCrO}_4 = 4,6$ ;  $\text{pPs SrSO}_4 = 6,5$ ;  $\text{pPs SrCO}_3 = 9,1$ .**



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  $\text{SrSO}_4$  .



Podemos entonces calcular el  $\alpha_{Sr}$ , teniendo en cuenta que queremos tener en disolución 0,1 M de  $SO_4^{2-}$  (100 mol/1000 L = 0,1 M).

$$\alpha_{Sr} = \frac{P'_S}{P_S} = \frac{[Sr^{2+}][SO_4^{2-}]}{P_S} = \frac{(0,1)(0,1)}{3,16 \cdot 10^{-7}} \approx 31.646$$

Por otro lado, podemos relacionar  $\alpha_{Sr}$  con  $[CO_3^{2-}]$ :

$$\alpha_{Sr} = \frac{[Sr^{2+}]'}{[Sr^{2+}]} = \frac{[Sr^{2+}] + [SrCO_3]}{[Sr^{2+}]} = \frac{[Sr^{2+}] + 1}{[Sr^{2+}]} = 1 + \frac{1}{\frac{P_S}{[CO_3^{2-}]}} = 1 + \frac{[CO_3^{2-}]}{P_S} \Rightarrow [CO_3^{2-}] = 2,51 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

Para esta concentración de  $CO_3^{2-}$  deberán haberse disuelto las dos sales.

Expresado en masa de  $Na_2CO_3$ :

$$1000 \text{ L} \frac{2,51 \cdot 10^{-5} \text{ mol}}{\text{L}} \frac{\text{mol } Na_2CO_3}{\text{mol } CO_3^{2-}} \frac{106 \text{ g } Na_2CO_3}{\text{mol } Na_2CO_3} = 2,66 \text{ g } Na_2CO_3$$

Podemos calcular ahora cuál sería la concentración de  $CO_3^{2-}$  que permitiese disolver la más soluble, el  $SrCrO_4$ :

$$\alpha_{Sr} = \frac{P'_S}{P_S} = \frac{[Sr^{2+}][CrO_4^{2-}]}{P_S} = \frac{(0,1)(0,1)}{2,51 \cdot 10^{-5}} \approx 398$$

$$\alpha_{Sr} = \frac{[Sr^{2+}]'}{[Sr^{2+}]} = \frac{[Sr^{2+}] + [SrCO_3]}{[Sr^{2+}]} = \frac{[Sr^{2+}] + 1}{[Sr^{2+}]} = 1 + \frac{1}{\frac{P_S}{[CO_3^{2-}]}} = 1 + \frac{[CO_3^{2-}]}{P_S} \Rightarrow [CO_3^{2-}] = 3,15 \cdot 10^{-7} \text{ M}$$

Vemos que, efectivamente, hace falta menor concentración de reactivo, puesto que el cromato es más soluble que el sulfato de estroncio.

- 271. Los productos de solubilidad del  $PbI_2$  y del  $Hg_2I_2$  son  $7,9 \cdot 10^{-9}$  y  $1,1 \cdot 10^{-28}$ , 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?**



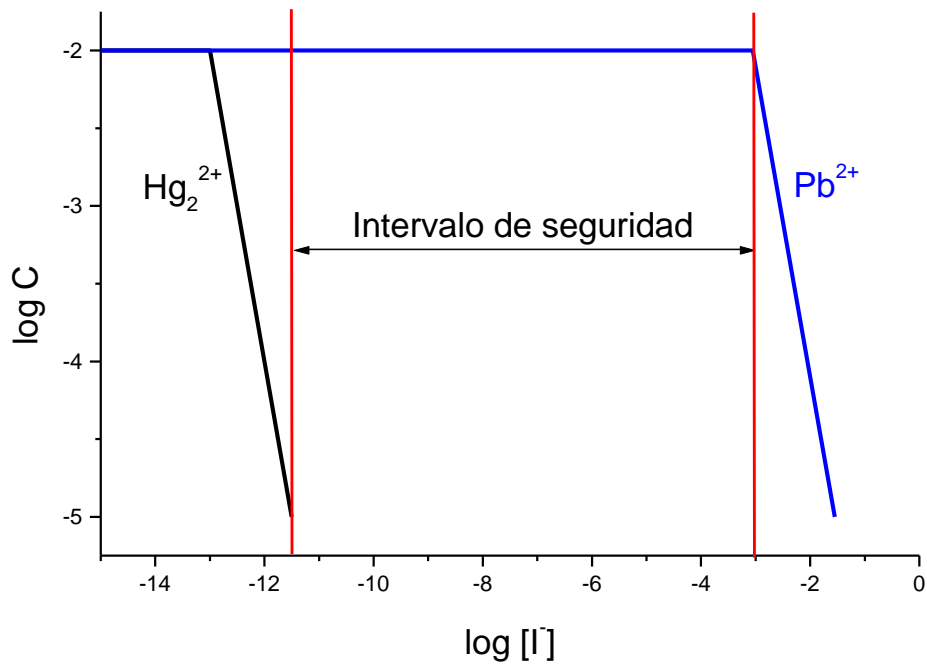
$$[I^-]_{Pb^{2+} \text{ ini}} = \sqrt{\frac{7,9 \cdot 10^{-9}}{0,01}} = 8,89 \cdot 10^{-4} \text{ M} \quad [I^-]_{Pb^{2+} \text{ fin}} = \sqrt{\frac{7,9 \cdot 10^{-9}}{1 \cdot 10^{-5}}} = 2,81 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

$$[I^-]_{\text{Hg}_2^{2+} \text{ ini}} = \sqrt{\frac{1,1 \cdot 10^{-28}}{0,01}} = 1,05 \cdot 10^{-13} \text{ M} \quad [I^-]_{\text{Hg}_2^{2+} \text{ fin}} = \sqrt{\frac{1,1 \cdot 10^{-28}}{1 \cdot 10^{-5}}} = 3,32 \cdot 10^{-12} \text{ M}$$

Hay una separación cuantitativa del  $\text{Hg}_2^{2+}$  en presencia de  $\text{Pb}^{2+}$ .

El intervalo de seguridad es:  $3,32 \cdot 10^{-12} \text{ M} \leq [I^-] \leq 8,89 \cdot 10^{-4} \text{ M}$

Resolución gráfica:



272. Demuestre el orden de precipitación de las especies  $\text{Hg}_2^{2+}$ ,  $\text{Cu}^+$  y  $\text{Pb}^{2+}$ , cuando se utiliza como reactivo precipitante: a)  $\text{H}_2\text{S}$  b)  $\text{NaBr}$ .

Deduzca si es posible, en cada caso, la precipitación fraccionada de alguna o de las tres especies.

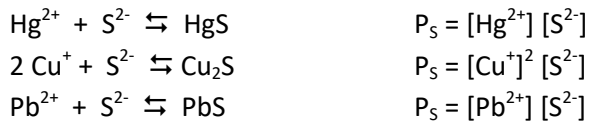
Indique gráficamente, para cada caso, los intervalos óptimos de reactivo precipitante que permitan la separación cuantitativa –si la hay– de los componentes de la muestra.

DATOS:  $[\text{Hg}_2^{2+}] = 0,1 \text{ M}$ ;  $[\text{Cu}^+] = 0,01 \text{ M}$ ;  $[\text{Pb}^{2+}] = 3,16 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ .

$$P_{\text{SHgS}} = 2 \cdot 10^{-53}; \quad P_{\text{SCu}_2\text{S}} = 3 \cdot 10^{-49}; \quad P_{\text{SPbS}} = 3 \cdot 10^{-28}$$

$$P_{\text{sHgBr}_2} = 1,3 \cdot 10^{-19}; \quad P_{\text{sCuBr}} = 5,0 \cdot 10^{-9}; \quad P_{\text{sPbBr}_2} = 2,1 \cdot 10^{-6}$$

a)



$$[\text{S}^{2-}]_{i, \text{Hg}^{2+}} = \frac{2 \cdot 10^{-53}}{0,1} = 2 \cdot 10^{-52} \text{ M} \Rightarrow pS = 51,70$$

$$[\text{S}^{2-}]_{f, \text{Hg}^{2+}} = \frac{2 \cdot 10^{-53}}{1 \cdot 10^{-4}} = 2 \cdot 10^{-49} \text{ M} \Rightarrow pS = 48,70$$

$$[\text{S}^{2-}]_{i, \text{Cu}^{+}} = \frac{3 \cdot 10^{-49}}{(1 \cdot 10^{-2})^2} = 3 \cdot 10^{-45} \text{ M} \Rightarrow pS = 44,52$$

$$[\text{S}^{2-}]_{f, \text{Cu}^{+}} = \frac{3 \cdot 10^{-49}}{(1 \cdot 10^{-5})^2} = 3 \cdot 10^{-39} \text{ M} \Rightarrow pS = 38,52$$

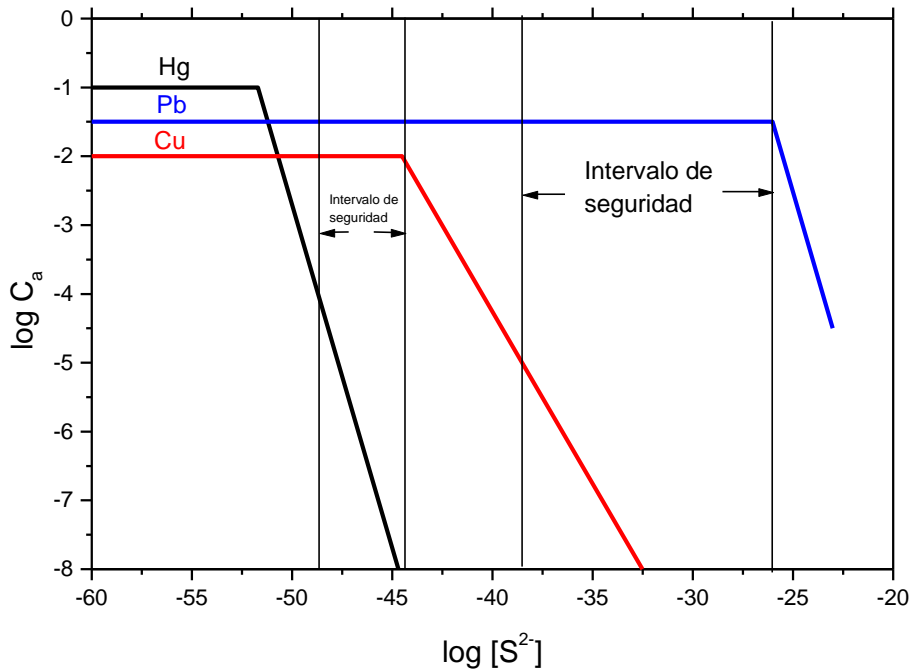
$$[\text{S}^{2-}]_{i, \text{Pb}^{2+}} = \frac{3 \cdot 10^{-28}}{3,16 \cdot 10^{-2}} = 9,49 \cdot 10^{-27} \text{ M} \Rightarrow pS = 26,02$$

$$[\text{S}^{2-}]_{f, \text{Pb}^{2+}} = \frac{3 \cdot 10^{-28}}{3,16 \cdot 10^{-5}} = 9,49 \cdot 10^{-24} \text{ M} \Rightarrow pS = 23,02$$

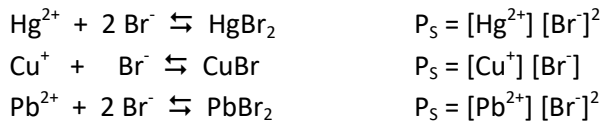
Vemos que las tres especies pueden ser precipitadas fraccionadamente en los intervalos de reactivo precipitante:

$$48,70 > pS > 44,52$$

$$38,52 > pS > 26,02$$



b)



$$[\text{Br}^-]_{i, \text{Hg}^{2+}} = \sqrt{\frac{1,3 \cdot 10^{-19}}{0,1}} = 1,14 \cdot 10^{-9} \text{ M} \Rightarrow \text{pBr} = 8,94$$

$$[\text{Br}^-]_{f, \text{Hg}^{2+}} = \sqrt{\frac{1,3 \cdot 10^{-19}}{1 \cdot 10^{-4}}} = 3,61 \cdot 10^{-8} \text{ M} \Rightarrow \text{pBr} = 7,44$$

$$[\text{Br}^-]_{i, \text{Cu}^+} = \frac{5 \cdot 10^{-9}}{0,01} = 5 \cdot 10^{-7} \text{ M} \Rightarrow \text{pBr} = 6,30$$

$$[\text{Br}^-]_{f, \text{Cu}^+} = \frac{5 \cdot 10^{-9}}{1 \cdot 10^{-5}} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ M} \Rightarrow \text{pBr} = 3,30$$

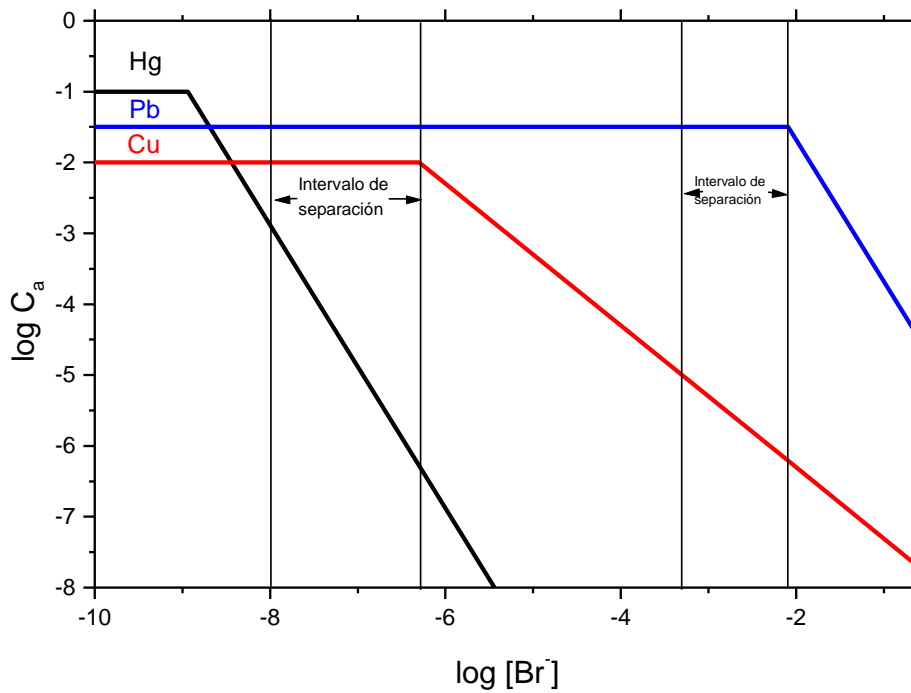
$$[\text{Br}^-]_{i, \text{Pb}^{2+}} = \sqrt{\frac{2,1 \cdot 10^{-6}}{3,16 \cdot 10^{-2}}} = 8,15 \cdot 10^{-3} \text{ M} \Rightarrow \text{pBr} = 2,09$$

$$[\text{Br}^-]_{f, \text{Pb}^{2+}} = \sqrt{\frac{2,1 \cdot 10^{-6}}{3,16 \cdot 10^{-5}}} = 0,26 \text{ M} \Rightarrow \text{pBr} = 0,59$$

Habrá precipitación fraccionada en los intervalos:

$$7,44 > \text{pBr} > 6,30$$

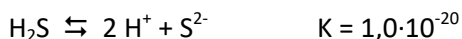
$$3,30 > \text{pBr} > 2,09$$



**273. Se tiene una disolución  $10^{-4}$  M en iones  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{Zn}^{2+}$ . Si se satura con  $\text{H}_2\text{S}$  ( $K=1,0 \cdot 10^{-20}$ ) 0,1 M, se desea conocer:**

- a) el pH al que comienza a precipitar el  $\text{ZnS}$  ( $P_s = 4,5 \cdot 10^{-24}$ );**  
**b) el pH al que se inicia la precipitación del  $\text{FeS}$  ( $P_s = 6,0 \cdot 10^{-18}$ ).**

Ambos iones precipitan con el sulfuro en una estequiometría 1:1 por lo que se puede adelantar que el Zn precipitará con una concentración menor de  $\text{S}^{2-}$ , o lo que es lo mismo a un pH inferior. En cambio el  $\text{Fe}^{2+}$  precisará un pH algo superior para garantizar que la concentración de  $\text{S}^{2-}$  libre sea superior y se alcance su producto de solubilidad.



Calculamos en ambos casos la concentración de  $\text{S}^{2-}$  precisa para que se inicie la precipitación de las especies metálicas, y a continuación podemos calcular la  $[\text{H}^+]$  en equilibrio que garantiza esas concentraciones de reactivo precipitante en disolución.

$$[\text{S}^{2-}]_{\text{ZnS}_i} = \frac{P_{\text{S}_{\text{ZnS}}}}{[\text{Zn}^{2+}]_i} = \frac{4,5 \cdot 10^{-24}}{10^{-4}} = 4,5 \cdot 10^{-20} \text{ M}$$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_{\text{H}_2\text{S}} [\text{H}_2\text{S}]}{[\text{S}^{2-}]}} = \sqrt{\frac{(1,0 \cdot 10^{-20})(0,1)}{(4,5 \cdot 10^{-20})}} = 0,149 \text{ M} \Rightarrow \text{pH} = 0,83$$

$$[\text{S}^{2-}]_{\text{FeS}_i} = \frac{P_{\text{S}_{\text{FeS}}}}{[\text{Fe}^{2+}]_i} = \frac{6,0 \cdot 10^{-18}}{10^{-4}} = 6,0 \cdot 10^{-14} \text{ M}$$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_{\text{H}_2\text{S}} [\text{H}_2\text{S}]}{[\text{S}^{2-}]}} = \sqrt{\frac{(1,0 \cdot 10^{-20})(0,1)}{(6,0 \cdot 10^{-14})}} = 1,29 \cdot 10^{-4} \text{ M} \Rightarrow \text{pH} = 3,89$$

Nos podrían haber preguntado si existe un intervalo óptimo de separación para estas dos especies. Para ello no tenemos más que calcular la concentración de  $\text{S}^{2-}$  necesaria para terminar la precipitación del  $\text{Zn}^{2+}$ :

$$[\text{S}^{2-}]_{\text{ZnS}_f} = \frac{P_{\text{S}_{\text{ZnS}}}}{[\text{Zn}^{2+}]_f} = \frac{4,5 \cdot 10^{-24}}{10^{-7}} = 4,5 \cdot 10^{-17} \text{ M}$$

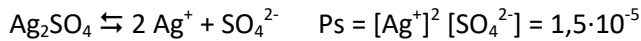
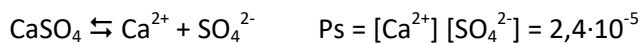
Esta concentración de reactivo está en equilibrio con un pH de:

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_{H_2S} [H_2S]}{[S^{2-}]}} = \sqrt{\frac{(1,0 \cdot 10^{-20})(0,1)}{(4,5 \cdot 10^{-17})}} = 4,71 \cdot 10^{-3} \text{ M} \Rightarrow \text{pH} = 2,33$$

En esa eventualidad podríamos haber contestado que sí existe una precipitación fraccionada y que el intervalo óptimo expresado tanto en función de la concentración de  $S^{2-}$  como del pH sería:

$$4,5 \cdot 10^{-17} \text{ M} \leq [S^{2-}] \leq 6,0 \cdot 10^{-14} \text{ M}; \quad 2,33 \leq \text{pH} \leq 3,89$$

**274. Una disolución contiene  $Ca^{2+}$  0,050 M y  $Ag^+$  0,030 M. ¿se pueden precipitar fraccionadamente por adicción de sulfato? En caso afirmativo, calcule el intervalo de seguridad. DATOS:  $P_s CaSO_4 = 2,4 \cdot 10^{-5}$ ;  $P_s Ag_2SO_4 = 1,5 \cdot 10^{-5}$**



$$[SO_4^{2-}]_{Ca^{2+}i} = \frac{2,4 \cdot 10^{-5}}{0,05} = 4,8 \cdot 10^{-4} \text{ M} \quad [SO_4^{2-}]_{Ag^+i} = \frac{1,5 \cdot 10^{-5}}{(0,030)^2} = 1,66 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

Comienza a precipitar antes el Ca.

Para completar la precipitación del Ca, necesitaremos:

$$[SO_4^{2-}]_{Ca^{2+}fi} = \frac{2,4 \cdot 10^{-5}}{0,05 \cdot 10^{-3}} = 0,48 \text{ M}$$

Este resultado indica que no hay separación fraccionada y que a partir de un cierto punto empiezan a co-precipitar ambas especies. No hay intervalo de seguridad alguno.

**275. Se tiene una disolución que es 0,01 M en  $Fe^{3+}$  y 0,1 M en  $Zn^{2+}$ .**

- ¿Es factible su separación cuantitativa mediante la precipitación de los hidróxidos respectivos? ¿Por qué?
- Caso de respuesta afirmativa, ¿entre qué valores habría que mantener el pH para separar uno de otro?
- Resuélvalo gráficamente y represente el intervalo de separación

**DATOS:**  $P_{S Fe(OH)_3} = 2 \cdot 10^{-39}$ ;  $P_{S Zn(OH)_2} = 3 \cdot 10^{-16}$ ;  $Fe : 55,8 \text{ g mol}^{-1}$ ;  $Zn : 65,4 \text{ g mol}^{-1}$



$$[OH^-]_{i Fe(OH)_3} = \sqrt[3]{\frac{2 \cdot 10^{-39}}{0,01}} = 5,85 \cdot 10^{-13} \text{ M}$$

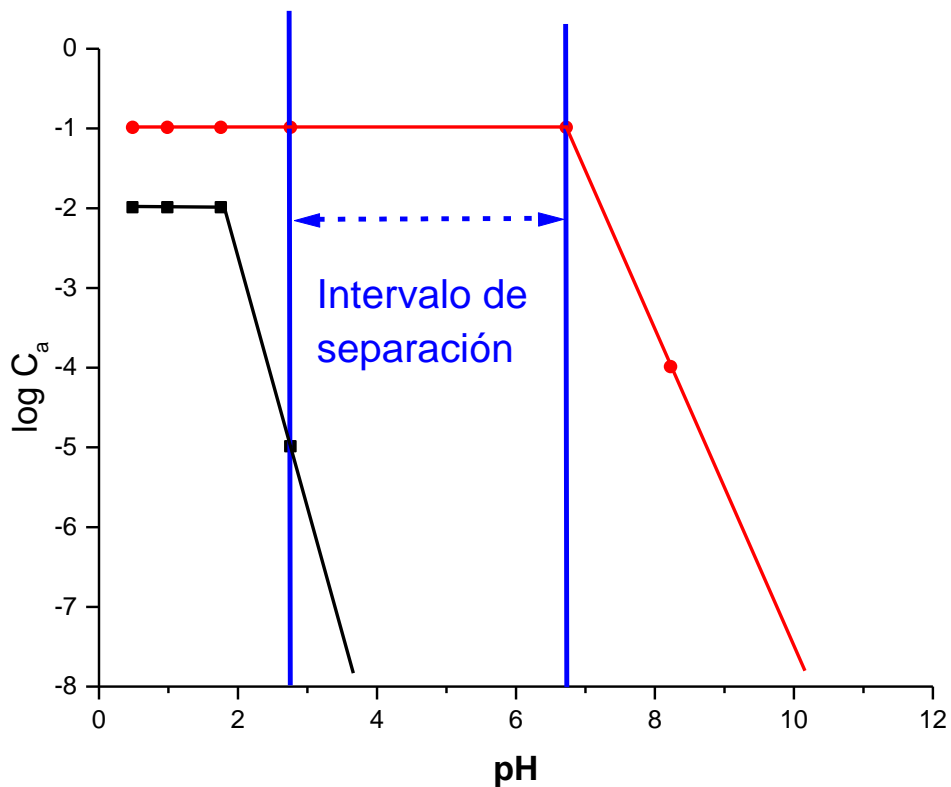
$$[\text{OH}^-]_{f \text{ Fe(OH)}_3} = \sqrt[3]{\frac{2 \cdot 10^{-39}}{10^{-5}}} = 5,85 \cdot 10^{-12} \text{ M} \Rightarrow \text{pOH} = 11,23 \Rightarrow \text{pH} = 2,77$$

$$[\text{OH}^-]_{i \text{ Zn(OH)}_2} = \sqrt{\frac{3 \cdot 10^{-16}}{0,1}} = 5,48 \cdot 10^{-8} \text{ M} \Rightarrow \text{pOH} = 7,26 \Rightarrow \text{pH} = 6,74$$

Se pueden separar perfectamente ya que el Fe acaba de precipitar para una concentración de reactivo 4 órdenes de magnitud inferior a la necesaria para iniciar la precipitación del Zn.

b)  $2,77 \leq \text{pH} \leq 6,74$

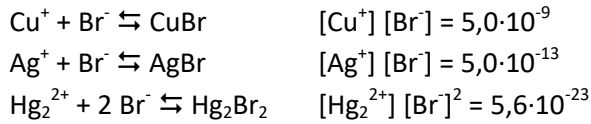
c) Representación gráfica:



276. Las especies  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cu}^+$  y  $\text{Hg}_2^{2+}$  pueden precipitar los bromuros respectivos. Estudie el orden de precipitación de esas especies y la posible separación fraccionada en las situaciones que se indican: a)  $[\text{Ag}^+] = [\text{Cu}^+] = 1 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ ;  $[\text{Hg}_2^{2+}] = 1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ; b)  $[\text{Ag}^+] = [\text{Cu}^+] = [\text{Hg}_2^{2+}] = 1 \cdot 10^{-1} \text{ M}$ ; Deduzca, si los hay, los intervalos de seguridad para lograr las separaciones de las especies entre sí.

**Resuelva el problema tanto aritmética como gráficamente. DATOS:  $P_s \text{ CuBr} = 5,0 \cdot 10^{-9}$ ;  $P_s \text{ AgBr} = 5,0 \cdot 10^{-13}$ ;  $P_s \text{ Hg}_2\text{Br}_2 = 5,6 \cdot 10^{-23}$ .**

a)  $[\text{Ag}^+] = [\text{Cu}^+] = 1 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ ;  $[\text{Hg}_2^{2+}] = 1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$



$$[\text{Br}^-]_{\text{CuBr}_i} = \frac{5,0 \cdot 10^{-9}}{1,0 \cdot 10^{-2}} = 5,0 \cdot 10^{-7} \text{ M}$$

$$[\text{Br}^-]_{\text{AgBr}_i} = \frac{5,0 \cdot 10^{-13}}{1,0 \cdot 10^{-2}} = 5,0 \cdot 10^{-11} \text{ M}$$

$$[\text{Br}^-]_{\text{Hg}_2\text{Br}_2_i} = \sqrt{\frac{5,6 \cdot 10^{-23}}{1,0 \cdot 10^{-3}}} = 2,37 \cdot 10^{-10} \text{ M}$$

Orden de precipitación:  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Hg}_2^{2+}$ ,  $\text{Cu}^+$

$$[\text{Br}^-]_{\text{AgBr}_f} = \frac{5,0 \cdot 10^{-13}}{1,0 \cdot 10^{-5}} = 5,0 \cdot 10^{-8} \text{ M}$$

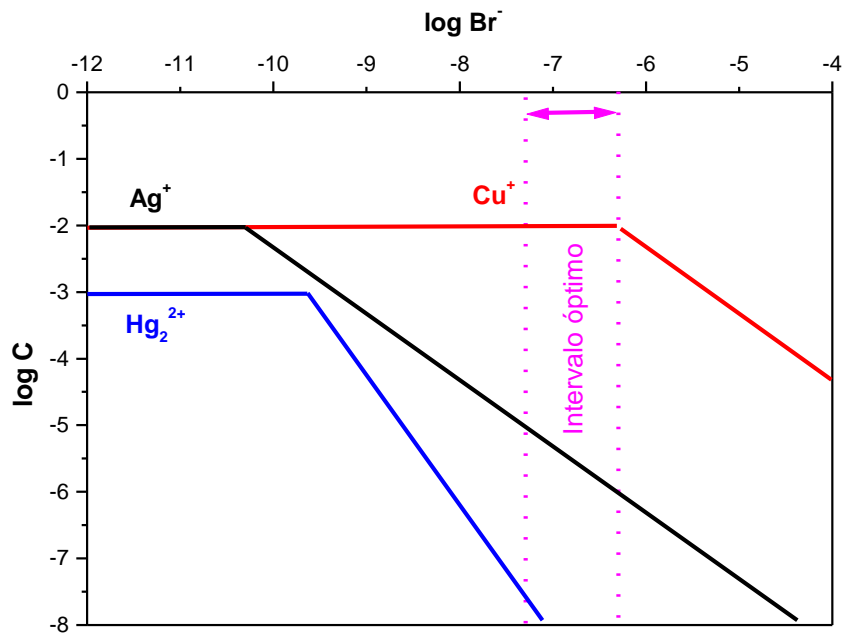
$$[\text{Br}^-]_{\text{Hg}_2\text{Br}_2_f} = \sqrt{\frac{5,6 \cdot 10^{-23}}{1,0 \cdot 10^{-6}}} = 7,48 \cdot 10^{-9} \text{ M}$$

$$[\text{Br}^-]_{\text{CuBr}_f} = \frac{5,0 \cdot 10^{-9}}{1,0 \cdot 10^{-5}} = 5,0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

$\text{Ag}^+$  y  $\text{Hg}_2^{2+}$  no pueden separarse, pues el segundo comienza a precipitar antes que finalice el primero. Sin embargo estos dos podrían separarse del  $\text{Cu}^+$ , puesto que hay un margen de concentraciones de reactivo precipitante que garantizan la precipitación de las dos primeras especies antes de que comience la precipitación del  $\text{Cu}^+$ .

El intervalo de seguridad es:  $5,0 \cdot 10^{-8} \text{ M} \leq [\text{Br}^-] \leq 5,0 \cdot 10^{-7} \text{ M}$ .





b)  $[\text{Ag}^+] = [\text{Cu}^+] = [\text{Hg}_2^{2+}] = 1 \cdot 10^{-1} \text{ M}$

$$[\text{Br}^-]_{\text{CuBr}} = \frac{5,0 \cdot 10^{-9}}{1,0 \cdot 10^{-1}} = 5,0 \cdot 10^{-8} \text{ M}$$

$$[\text{Br}^-]_{\text{AgBr}} = \frac{5,0 \cdot 10^{-13}}{1,0 \cdot 10^{-1}} = 5,0 \cdot 10^{-12} \text{ M}$$

$$[\text{Br}^-]_{\text{Hg}_2\text{Br}_2} = \sqrt{\frac{5,6 \cdot 10^{-23}}{1,0 \cdot 10^{-1}}} = 2,37 \cdot 10^{-11} \text{ M}$$

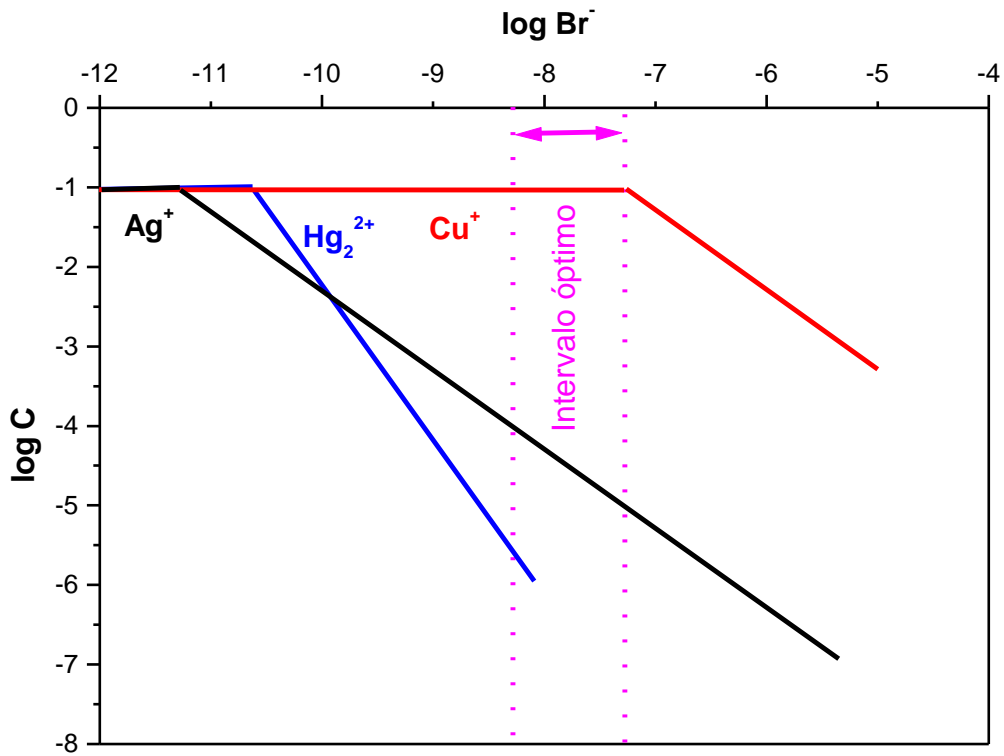
Orden de precipitación:  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Hg}_2^{2+}$ ,  $\text{Cu}^+$

$$[\text{Br}^-]_{\text{AgBrf}} = \frac{5,0 \cdot 10^{-13}}{1,0 \cdot 10^{-4}} = 5,0 \cdot 10^{-9} \text{ M}$$

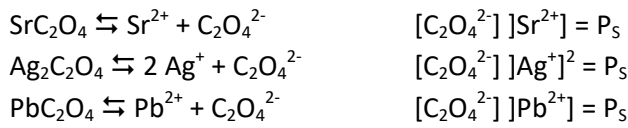
$$[\text{Br}^-]_{\text{Hg}_2\text{Br}_2\text{f}} = \sqrt{\frac{5,6 \cdot 10^{-23}}{1,0 \cdot 10^{-4}}} = 7,48 \cdot 10^{-10} \text{ M}$$

$$[\text{Br}^-]_{\text{CuBrf}} = \frac{5,0 \cdot 10^{-9}}{1,0 \cdot 10^{-4}} = 5,0 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

Se repite una situación similar, pero en esta ocasión el intervalo óptimo de separación de las dos fracciones es:  $5,0 \cdot 10^{-9} \text{ M} \leq [\text{Br}^-] \leq 5,0 \cdot 10^{-8} \text{ M}$



277. Estudie aritmética y gráficamente la posibilidad de separar fraccionadamente una mezcla de  $\text{Sr}^{2+}$  0,01 M,  $\text{Ag}^+$  0,1 M y  $\text{Pb}^{2+}$  0,1 M mediante la adición de ácido oxálico ( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ) como reactivo precipitante. Demuestre el orden de precipitación. Indique –si existen– los intervalos óptimos de separación. DATOS:  $P_s \text{ SrC}_2\text{O}_4 = 5 \cdot 10^{-8}$ ;  $P_s \text{ Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4 = 3,5 \cdot 10^{-11}$ ;  $P_s \text{ PbC}_2\text{O}_4 = 8,5 \cdot 10^{-9}$ .



$$[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]_{\text{Sr}_{\text{in}}} = \frac{5 \cdot 10^{-8}}{10^{-2}} = 5 \cdot 10^{-6} \text{ M}$$

$$[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]_{\text{Ag}_{\text{in}}} = \frac{3,5 \cdot 10^{-11}}{(10^{-1})^2} = 3,5 \cdot 10^{-9} \text{ M} \quad \text{el orden de precipitación es } \underline{\text{Ag, Pb, Sr}}$$

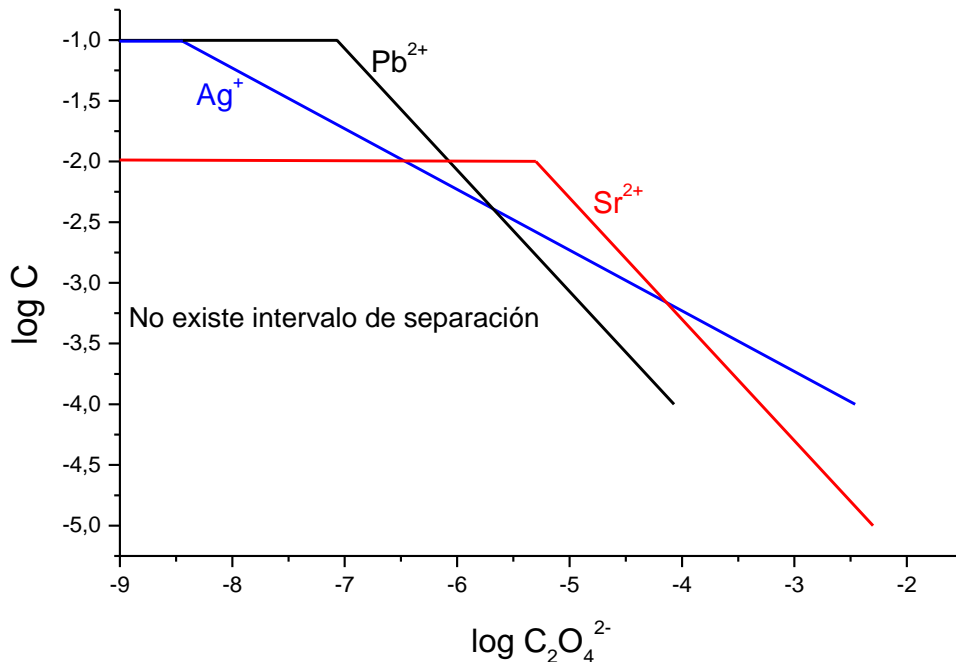
$$[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]_{\text{Pb}_{\text{in}}} = \frac{8,5 \cdot 10^{-9}}{10^{-1}} = 8,5 \cdot 10^{-8} \text{ M}$$

La Ag habrá acabado de precipitar cuando hayamos añadido:

$$[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]_{\text{Ag}_{\text{final}}} = \frac{3,5 \cdot 10^{-11}}{(10^{-4})^2} = 3,5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

Para cuando la concentración de reactivo precipitante alcance ese valor ya habrán empezado a co-precipitar las otras dos especies. No existe intervalo alguno de separación fraccionada.

Gráficamente:



278. Calcule el intervalo de separación de los iones  $\text{Fe}^{2+} 10^{-2} \text{ M}$  y  $\text{Zn}^{2+} 10^{-3} \text{ M}$  cuando se emplea la precipitación de los sulfuros correspondientes. DATOS:  $P_{\text{S ZnS}} = 4,5 \cdot 10^{-24}$   $P_{\text{S FeS}} = 6,0 \cdot 10^{-18}$ .



$$[\text{S}^{2-}]_{\text{Zn in}} = \frac{4,5 \cdot 10^{-24}}{10^{-3}} = 4,5 \cdot 10^{-21} \text{ M}$$

$$[\text{S}^{2-}]_{\text{Fe in}} = \frac{6,0 \cdot 10^{-18}}{10^{-2}} = 6,0 \cdot 10^{-16} \text{ M}$$

Orden de precipitación: Zn, Fe

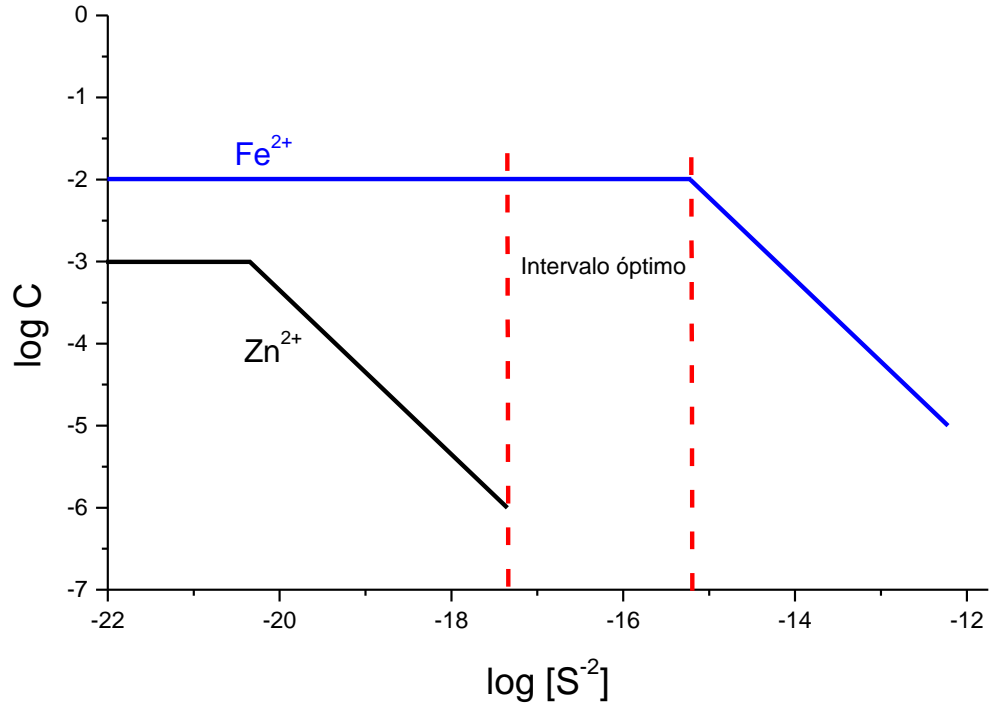
El  $\text{Zn}^{2+}$  precipita totalmente cuando:

$$[\text{S}^{2-}]_{\text{Zn final}} = \frac{4,5 \cdot 10^{-24}}{10^{-6}} = 4,5 \cdot 10^{-18} \text{ M}$$

En este caso hay precipitación fraccionada, y el intervalo óptimo de separación es:

$$4,5 \cdot 10^{-18} \text{ M} \leq [\text{S}^{2-}] \leq 6,0 \cdot 10^{-16} \text{ M}$$

También lo podemos comprobar gráficamente:

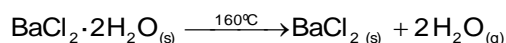


## 6.2. Determinaciones gravimétricas

### Bibliografía adicional:

“Los estados del agua en los sólidos”: <http://dadun.unav.edu/handle/10171/27821>

**279. Una muestra problema está formada por una mezcla de dos sólidos,  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{KCl}$ , en una proporción desconocida. Cuando se calienta a  $160^\circ\text{C}$  durante una hora, se elimina el agua de cristalización:**



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:  $137,3 \text{ g mol}^{-1}$ ; K:  $39,1 \text{ g mol}^{-1}$ ; Cl:  $35,5 \text{ g mol}^{-1}$

La pérdida de peso es debida al agua de cristalización que se pierde:

$$1,7839 \text{ g} - 1,5623 \text{ g} = 0,2216 \text{ g de H}_2\text{O}$$

$$\frac{0,2216 \text{ g H}_2\text{O}}{1,7839 \text{ g muestra}} \cdot \frac{\text{mol H}_2\text{O}}{18 \text{ g H}_2\text{O}} \cdot \frac{\text{mol BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}{2 \text{ mol H}_2\text{O}} \cdot \frac{\text{mol Ba}}{\text{mol BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} \cdot \frac{137,3 \text{ g Ba}}{\text{mol Ba}} \cdot \frac{100}{100} = 47,38 \% \text{ Ba}$$

$$\frac{0,2216 \text{ g H}_2\text{O}}{1,7839 \text{ g muestra}} \cdot \frac{\text{mol H}_2\text{O}}{18 \text{ g H}_2\text{O}} \cdot \frac{\text{mol BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}{2 \text{ mol H}_2\text{O}} \cdot \frac{2 \text{ mol Cl}}{\text{mol BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} \cdot \frac{35,45 \text{ g Cl}}{\text{mol Cl}} \cdot \frac{100}{100} = 24,50 \% \text{ Cl en el BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$$

$$0,2216 \text{ g H}_2\text{O} \cdot \frac{\text{mol H}_2\text{O}}{18 \text{ g H}_2\text{O}} \cdot \frac{\text{mol BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}{2 \text{ mol H}_2\text{O}} \cdot \frac{244,3 \text{ g BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}{\text{mol BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} = 1,5038 \text{ g BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$$

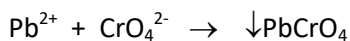
$$1,7839 \text{ g de muestra} - 1,5038 \text{ g BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = 0,2801 \text{ g KCl}$$

$$\frac{0,2801 \text{ g KCl}}{1,7839 \text{ g muestra}} \cdot \frac{\text{mol KCl}}{74,6 \text{ g KCl}} \cdot \frac{\text{mol K}}{\text{mol KCl}} \cdot \frac{39,1 \text{ g K}}{\text{mol K}} \cdot \frac{100}{100} = 8,23 \% \text{ K}$$

$$\frac{0,2801 \text{ g KCl}}{1,7839 \text{ g muestra}} \cdot \frac{\text{mol KCl}}{74,6 \text{ g KCl}} \cdot \frac{\text{mol Cl}}{\text{mol KCl}} \cdot \frac{35,45 \text{ g Cl}}{\text{mol Cl}} \cdot \frac{100}{100} = 7,47 \% \text{ Cl en el KCl}$$

El contenido total en Cl es :  $24,50 \% + 7,47 \% = 31,97 \%$

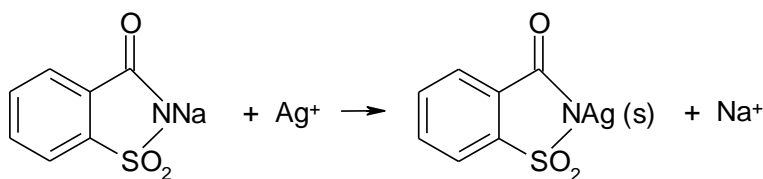
**280. El Pb puede ser determinado gracias a la formación del precipitado insoluble de  $\text{PbCrO}_4$ , usando un indicador de adsorción para poner de manifiesto el punto final. Una muestra de 1,1622 g de un mineral compuesto principalmente por Pb, fue disuelta por tratamiento ácido y posteriormente valorado con 34,47 mL de  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  0,04176 M. Calcule el porcentaje de  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  en la muestra.**



$$34,47 \text{ mL} \cdot \frac{0,04176 \text{ mmol}}{\text{mL}} = 1,44 \text{ mmol de } \text{CrO}_4^{2-} = 1,44 \text{ mmol de } \text{Pb}^{2+}$$

$$\frac{1,44 \text{ mmol } \text{Pb}^{2+}}{1,1622 \text{ g de muestra}} \cdot \frac{1 \text{ mol } \text{Pb}^{2+}}{10^3 \text{ mmol } \text{Pb}^{2+}} \cdot \frac{1 \text{ mol } \text{Pb}_3\text{O}_4}{3 \text{ mol } \text{Pb}^{2+}} \cdot \frac{685,6 \text{ g } \text{Pb}_3\text{O}_4}{1 \text{ mol } \text{Pb}_3\text{O}_4} \cdot 100 = 28,32\%$$

- 281. Una muestra compuesta por 20 tabletas de sacarina soluble fue tratada con 20,00 mL de  $\text{AgNO}_3$  0,08181 M. Después de retirar el sólido formado, el filtrado necesitó 2,81 mL de  $\text{KSCN}$  0,04124 M para su valoración. Calcule el contenido promedio de sacarina en cada tableta expresado en mg.**



milimoles de  $\text{Ag}^+$  puestos:  $20 \text{ mL} \cdot 0,08181 \text{ M} = 1,64 \text{ mmol}$

milimoles de  $\text{Ag}^+$  libres en exceso:  $2,81 \text{ mL} \cdot 0,04124 \text{ M} = 0,12 \text{ mmol}$

milimoles de sacarina:  $1,64 - 0,12 = 1,52 \text{ mmol}$

$$\frac{1,52 \text{ mmol de sacarina}}{20 \text{ tabletas}} \cdot \frac{205,17 \text{ mg de sacarina}}{1 \text{ mmol de sacarina}} = \frac{15,60 \text{ mg de sacarina}}{\text{tableta}}$$

- 282. 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  $\text{AgCl}$ . En otra alícuota de 50,0 mL se precipitó el magnesio como  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$ ; por calcinación se obtuvo un peso de 0,1796 g de  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ . Calcule el porcentaje en peso de  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  y de  $\text{NaCl}$  en la muestra.**

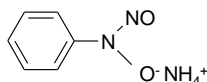
$$\frac{0,5923 \text{ g } \text{AgCl}}{6,881 \text{ g muestra}} \cdot \frac{\text{mol } \text{AgCl}}{143,32 \text{ g } \text{AgCl}} \cdot \frac{\text{mol } \text{NaCl}}{\text{mol } \text{AgCl}} \cdot \frac{58,44 \text{ g } \text{NaCl}}{\text{mol } \text{NaCl}} \cdot \frac{500,00 \text{ mL}}{50,00 \text{ mL}} \cdot \frac{100}{100} = 35,10 \%$$

$$\frac{0,1796 \text{ g } \text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7}{6,881 \text{ g muestra}} \cdot \frac{\text{mol } \text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7}{222,56 \text{ g } \text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7} \cdot \frac{2 \text{ mol } \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{\text{mol } \text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7}$$

$$\frac{203,21 \text{ g } \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{\text{mol } \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} \cdot \frac{500,00 \text{ mL}}{50,00 \text{ mL}} \cdot \frac{100}{100} = 47,66 \%$$

283. Una muestra problema sólida que pesa 0,5485 g contiene solamente sulfato ferroso amónico  $[\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ; 392,13 g mol<sup>-1</sup>] y cloruro ferroso  $[\text{FeCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ; 234,84 g mol<sup>-1</sup>].

La muestra fue disuelta en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 M, oxidada a Fe(III) con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, y precipitada con cupferrón. El complejo cupferrón férrico fue calcinado produciendo 0,1678 g de óxido férrico (159,69 g mol<sup>-1</sup>). Calcule el porcentaje en peso de Cl en la muestra problema. DATOS: Cl: 35,45 g mol<sup>-1</sup>.



cupferrón; 155,16 g mol<sup>-1</sup>

$$\left( x \text{ g FeSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \frac{\text{mol Fe}}{392,13 \text{ g FeSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} + y \text{ g FeCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \frac{\text{mol Fe}}{234,84 \text{ g FeCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} \right) \cdot \frac{\text{mol Fe}_2\text{O}_3}{2 \text{ mol Fe}} \frac{159,69 \text{ g Fe}_2\text{O}_3}{\text{mol Fe}_2\text{O}_3} = 0,1678 \text{ g Fe}_2\text{O}_3$$

Se puede plantear el sistema de dos ecuaciones con dos incógnitas:

$$\left. \begin{aligned} \left( \frac{x}{392,13} + \frac{y}{234,84} \right) \frac{159,69}{2} &= 0,1678 \\ x + y &= 0,5485 \end{aligned} \right\}$$

$$x = 0,1372 \text{ g FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \quad y = 0,4113 \text{ g FeCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$$

$$\frac{0,4113 \text{ g FeCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{0,5485 \text{ g muestra}} \frac{\text{mol FeCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{234,84 \text{ g FeCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} \frac{2 \text{ mol Cl}}{\text{mol FeCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} \frac{35,45 \text{ g Cl}}{\text{mol Cl}} \frac{100}{100} = 22,64 \%$$

284. 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<sub>4</sub>. Calcule el porcentaje de H<sub>2</sub>S en la muestra si se pesaron 0,1080 g de CdSO<sub>4</sub>. DATOS: Cd: 112,41 g mol<sup>-1</sup>; S: 32,07 g mol<sup>-1</sup>



$$\frac{0,1080 \text{ g CdSO}_4}{50,00 \text{ g muestra}} \frac{\text{mol CdSO}_4}{208,48 \text{ g CdSO}_4} \frac{\text{mol CdS}}{\text{mol CdSO}_4} \frac{\text{mol H}_2\text{S}}{\text{mol CdS}} \frac{34,07 \text{ g H}_2\text{S}}{\text{mol H}_2\text{S}} \frac{100}{100} = 0,035\%$$

285. Una muestra de 0,8378 g de oxalato cálcico se calienta a 1.000°C:



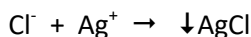
Calcule: a) el número de moles de CaO que quedan después de la calcinación; b) los mmoles de CO desprendidos; c) el peso de CO<sub>2</sub> producido.

$$a) 0,8378 \text{ g CaC}_2\text{O}_4 \cdot \frac{\text{mol CaC}_2\text{O}_4}{128,08 \text{ g CaC}_2\text{O}_4} \cdot \frac{\text{mol CaO}}{\text{mol CaC}_2\text{O}_4} = 6,54 \cdot 10^{-3} \text{ mol CaO}$$

$$b) 0,8378 \text{ g CaC}_2\text{O}_4 \cdot \frac{\text{mol CaC}_2\text{O}_4}{128,08 \text{ g CaC}_2\text{O}_4} \cdot \frac{10^3 \text{ mmol CO}}{\text{mol CaC}_2\text{O}_4} = 6,54 \text{ mmol CO}$$

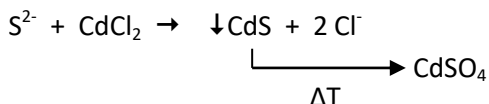
$$c) 0,8378 \text{ g CaC}_2\text{O}_4 \cdot \frac{\text{mol CaC}_2\text{O}_4}{128,08 \text{ g CaC}_2\text{O}_4} \cdot \frac{\text{mol CO}_2}{\text{mol CaC}_2\text{O}_4} \cdot \frac{44 \text{ g CO}_2}{\text{mol CO}_2} = 0,2878 \text{ g CO}_2$$

286. Calcule el porcentaje de KCl presente en una muestra sabiendo que al tratar 0,4000 g de la misma con un exceso de AgNO<sub>3</sub> se forman 0,7332 g de AgCl.



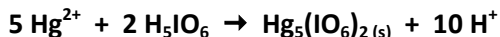
$$\frac{0,7332 \text{ g AgCl}}{0,4000 \text{ g KCl muestra}} \cdot \frac{\text{mol AgCl}}{143,32 \text{ g AgCl}} \cdot \frac{\text{mol KCl}}{\text{mol AgCl}} \cdot \frac{74,54 \text{ g KCl}}{\text{mol KCl}} \cdot \frac{100}{100} = 95,33\%$$

287. El sulfuro de hidrógeno de una muestra de 50,0 g de petróleo crudo se separó por destilación, recogiénose en una disolución de CdCl<sub>2</sub>. El precipitado de CdS se filtró, lavó y calcinó para dar CdSO<sub>4</sub>. Calcule el porcentaje de H<sub>2</sub>S en la muestra, si se recuperaron 0,108 g de CdSO<sub>4</sub>.



$$\frac{0,108 \text{ g CdSO}_4}{50 \text{ g crudo}} \cdot \frac{\text{mol CdSO}_4}{208,48 \text{ g CdSO}_4} \cdot \frac{\text{mol CdS}}{\text{mol CdSO}_4} \cdot \frac{\text{mol H}_2\text{S}}{\text{mol CdS}} \cdot \frac{34,07 \text{ g H}_2\text{S}}{\text{mol H}_2\text{S}} \cdot \frac{100}{100} = 0,035 \text{ H}_2\text{S}$$

288. El mercurio de una muestra de 0,7152 g se precipitó con un exceso de ácido paraperiódico, H<sub>5</sub>IO<sub>6</sub>:



El precipitado se filtró, se eliminó el exceso de reactivo precipitante, se secó, y pesó 0,3408 g. Calcule el porcentaje de Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> en la muestra.

$$\frac{0,3408 \text{ g Hg}_5(\text{IO}_6)_2}{0,7152 \text{ g muestra}} \cdot \frac{\text{mol Hg}_5(\text{IO}_6)_2}{1448,75 \text{ g Hg}_5(\text{IO}_6)_2} \cdot \frac{5 \text{ mol Hg}^{2+}}{\text{mol Hg}_5(\text{IO}_6)_2}$$

$$\frac{\text{mol Hg}_2\text{Cl}_2}{2 \text{ mol Hg}^{2+}} \cdot \frac{472,08 \text{ g Hg}_2\text{Cl}_2}{\text{mol Hg}_2\text{Cl}_2} \cdot \frac{100}{100} = 38,82\% \text{ Hg}_2\text{Cl}_2$$



289. 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:



El producto ( $493,2 \text{ g mol}^{-1}$ ) se seca a  $95^\circ\text{C}$  hasta peso constante. Una porción de  $25,00 \text{ mL}$  de disolución de fijador fotográfico dio  $0,4161 \text{ g}$  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.

$$\frac{0,416 \text{ g pdo.}}{25 \text{ mL}} \cdot \frac{\text{mol pdo.}}{493,2 \text{ g pdo.}} \cdot \frac{\text{mol Ag}}{\text{mol pdo.}} \cdot \frac{107,87 \text{ g Ag}}{\text{mol Ag}} \cdot \frac{1000\text{mL}}{1\text{L}} = 3,64 \text{ g Ag /L}$$

290. Se tienen que analizar una serie de muestras de sulfato por precipitación como  $\text{BaSO}_4$ . 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  $0,300 \text{ g}$ ? ¿Qué peso máximo de precipitado se debe esperar, si se toma esta cantidad de muestra?

$$0,300 \text{ g BaSO}_4 \cdot \frac{\text{mol BaSO}_4}{233,4 \text{ g BaSO}_4} \cdot \frac{\text{mol SO}_4^{2-}}{\text{mol BaSO}_4}$$

$$\frac{96,07 \text{ g SO}_4^{2-}}{\text{mol SO}_4^{2-}} \cdot \frac{100 \text{ g muestra}}{20 \text{ g SO}_4^{2-}} = 0,617 \text{ g muestra}$$

Por otro lado, el peso máximo de sulfato de bario que cabe esperar es:

$$0,617 \text{ g muestra} \cdot \frac{55 \text{ g SO}_4^{2-}}{100 \text{ g}} \cdot \frac{\text{mol SO}_4^{2-}}{96,07 \text{ g SO}_4^{2-}}$$

$$\frac{\text{mol BaSO}_4}{\text{mol SO}_4^{2-}} \cdot \frac{233,4 \text{ g BaSO}_4}{\text{mol BaSO}_4} = 0,824 \text{ g BaSO}_4$$

291. Un exceso de  $\text{AgNO}_3$  añadido a una muestra de  $0,512 \text{ g}$  originó una mezcla de  $\text{AgCl}$  y  $\text{AgI}$  que pesaba  $0,4715 \text{ g}$ . Se calentó el precipitado en corriente de cloro para convertir el  $\text{AgI}$  en  $\text{AgCl}$ :



Después de este tratamiento se vio que el precipitado pesaba  $0,3922 \text{ g}$ . Calcule el porcentaje de  $\text{KI}$  y  $\text{NH}_4\text{Cl}$  en la muestra.

$$0,4715 - 0,3922 = 0,0793 \text{ g de diferencia de peso de los precipitados}$$

Por cada mol de compuesto, existe una diferencia de peso de:

$$234,77 \text{ (Agl)} - 143,32 \text{ (AgCl)} = 91,45 \text{ g}$$

$$\frac{0,0793 \text{ g dif.} \cdot \text{mol AgI} \cdot \text{mol KI} \cdot 166 \text{ g KI}}{0,512 \text{ g muestra} \cdot 91,45 \text{ g dif.} \cdot \text{mol AgI} \cdot \text{mol KI}} \cdot \frac{100}{100} = 28,11\% \text{ KI}$$

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:

$$0,4715 - 0,2036 = 0,2679 \text{ g AgCl}$$

$$\frac{0,2679 \text{ g AgCl} \cdot \text{mol NH}_4\text{Cl} \cdot 53,45 \text{ g NH}_4\text{Cl}}{0,5120 \text{ g muestra} \cdot 143,32 \text{ g AgCl} \cdot \text{mol Cl}^-} \cdot \frac{100}{100} = 19,51\% \text{ NH}_4\text{Cl}$$

**292. Una muestra de 1,008 g que contenía  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  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  $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{BNH}_4$  ( $337 \text{ g mol}^{-1}$ ), cuando se trató con un exceso de tetrafenilborato sódico  $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{BNa}$ . Una segunda alícuota de 50,0 mL, una vez alcalinizada, se calentó con aleación Devarda (50% Cu, 45% Al, 5% Zn) para convertir el  $\text{NO}_3^-$  en amoníaco:**



El  $\text{NH}_3$  producido en esta reacción, así como el derivado del  $\text{NH}_4^+$ , propio de la muestra, se destiló y recogió en ácido diluido. Al tratar el destilado con  $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{BNa}$  se produjeron 0,5996 g de  $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{BNH}_4$ . Calcule los porcentajes de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  y de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  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.

$$0,3819 \text{ g } (\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{BNH}_4 \cdot \frac{\text{mol } (\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{BNH}_4}{337 \text{ g } (\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{BNH}_4} \cdot \frac{\text{mol NH}_4^+}{\text{mol } (\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{BNH}_4}$$

$$\frac{18 \text{ g NH}_4^+}{\text{mol NH}_4^+} \cdot \frac{500 \text{ mL}}{50 \text{ mL}} = 0,2040 \text{ g NH}_4^+$$

A partir de los datos de la 2ª alícuota:

$$0,5996 \text{ g } (\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{BNH}_4 \cdot \frac{\text{mol } (\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{BNH}_4}{337 \text{ g } (\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{BNH}_4} \cdot \frac{\text{mol NH}_4^+}{\text{mol } (\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{BNH}_4}$$

$$\frac{18 \text{ g NH}_4^+ \cdot 500 \text{ mL}}{\text{mol NH}_4^+ \cdot 50 \text{ mL}} = 0,3203 \text{ g NH}_4^+ \text{ total}$$

Restando, sabremos el peso debido al nitrato amónico:

$$0,3203 - 0,2040 = 0,1163 \text{ g NH}_4^+ \text{ procedente del NH}_4\text{NO}_3$$

$$\frac{0,1163 \text{ g NH}_4^+ \cdot \text{mol NH}_4^+ \cdot \text{mol NH}_4\text{NO}_3}{1,008 \text{ g muestra } 18 \text{ g NH}_4^+ \quad \text{mol NH}_4^+}$$

$$\frac{80 \text{ g NH}_4\text{NO}_3 \cdot 100}{\text{mol NH}_4\text{NO}_3 \cdot 100} = 51,27\% \text{ NH}_4\text{NO}_3$$

Finalmente, podemos obtener el contenido en sulfato:

$$0,2040 - 0,1163 = 0,087 \text{ g NH}_4^+ \text{ procedente del } (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$$

$$\frac{0,087 \text{ g NH}_4^+ \cdot \text{mol NH}_4^+ \cdot \text{mol } (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4}{1,008 \text{ g muestra } 18 \text{ g NH}_4^+ \quad 2 \text{ mol NH}_4^+}$$

$$\frac{132,07 \text{ g } (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 100}{\text{mol } (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 100} = 31,66\% (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$$

**293. 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<sub>3</sub> se encuentra que el precipitado resultante de AgCl pesa 0,3904 g. Calcule el porcentaje de Na<sub>2</sub>O y de K<sub>2</sub>O 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:

$$x \text{ g Na} \frac{\text{mol Na}}{23 \text{ g Na}} \frac{\text{mol NaCl}}{\text{mol Na}} \frac{58,45 \text{ g NaCl}}{\text{mol NaCl}} = 2,54 x \text{ g NaCl}$$

$$y \text{ g K} \frac{\text{mol K}}{39,10 \text{ g K}} \frac{\text{mol KCl}}{\text{mol K}} \frac{74,55 \text{ g KCl}}{\text{mol KCl}} = 1,91 y \text{ g KCl}$$

Ambos cloruros, contribuirán al precipitado total de AgCl:

$$2,54 \text{ x g NaCl} \frac{\text{mol NaCl}}{58,45 \text{ g NaCl}} \frac{\text{mol AgCl}}{\text{mol NaCl}} \frac{143,32 \text{ g AgCl}}{\text{mol AgCl}} = 6,23 \text{ x g AgCl}$$

$$1,91 \text{ y g KCl} \frac{\text{mol KCl}}{74,55 \text{ g KCl}} \frac{\text{mol AgCl}}{\text{mol KCl}} \frac{143,32 \text{ g AgCl}}{\text{mol AgCl}} = 3,67 \text{ y g AgCl}$$

Planteando un sistema de 2 ecuaciones con 2 incógnitas:

$$\left. \begin{aligned} 2,54 \text{ x g NaCl} + 1,91 \text{ y g KCl} &= 0,1803 \text{ g} \\ 6,23 \text{ x g AgCl} + 3,67 \text{ y g AgCl} &= 0,3904 \text{ g} \end{aligned} \right\}$$

$$x = 0,030 \text{ g}; y = 0,055 \text{ g}$$

$$\frac{0,030 \text{ g Na}}{0,6000 \text{ g silicato}} \frac{\text{mol Na}}{23 \text{ g Na}} \frac{\text{mol Na}_2\text{O}}{2 \text{ mol Na}} \frac{62 \text{ g Na}_2\text{O}}{\text{mol Na}_2\text{O}} \frac{100}{100} = 6,74\% \text{ Na}_2\text{O}$$

$$\frac{0,055 \text{ g K}}{0,6000 \text{ g silicato}} \frac{\text{mol K}}{39,10 \text{ g K}} \frac{\text{mol K}_2\text{O}}{2 \text{ mol K}} \frac{94,20 \text{ g K}_2\text{O}}{\text{mol K}_2\text{O}} \frac{100}{100} = 11,04\% \text{ K}_2\text{O}$$

**294. Una mezcla de BaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O y LiCl pesa 0,6000g, y con AgNO<sub>3</sub> produce 1,4400 g de AgCl. Calcule el porcentaje de Ba en la mezcla original.**

$$x \text{ g Ba} \frac{\text{mol Ba}}{137,33 \text{ g Ba}} \frac{\text{mol BaCl}_2 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}}{\text{mol Ba}} \frac{244,23 \text{ g BaCl}_2 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}}{\text{mol BaCl}_2 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}} = 1,78 \text{ x g BaCl}_2 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$$

$$y \text{ g Li} \frac{\text{mol Li}}{6,94 \text{ g Li}} \frac{\text{mol LiCl}}{\text{mol Li}} \frac{42,89 \text{ g LiCl}}{\text{mol LiCl}} = 6,18 \text{ y g LiCl}$$

$$1,78 \text{ x g BaCl}_2 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O} \frac{\text{mol BaCl}_2 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}}{244,43 \text{ g BaCl}_2 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}} \frac{2 \text{ mol Cl}}{\text{mol BaCl}_2 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}} \frac{\text{mol AgCl}}{\text{mol Cl}} \cdot \frac{143,32 \text{ g AgCl}}{\text{mol AgCl}} = 2,09 \text{ x g AgCl}$$

$$6,18 \text{ y g LiCl} \frac{\text{mol LiCl}}{42,89 \text{ g LiCl}} \frac{\text{mol Cl}}{\text{mol LiCl}} \frac{\text{mol AgCl}}{\text{mol Cl}} \frac{143,32 \text{ g AgCl}}{\text{mol AgCl}} = 20,65 \text{ y g AgCl}$$

Planteando y resolviendo el sistema de 2 ecuaciones con 2 incógnitas:

$$\left. \begin{aligned} 1,78 \text{ x} + 6,18 \text{ y} &= 0,6000 \\ 2,09 \text{ x} + 20,65 \text{ y} &= 1,4400 \end{aligned} \right\}$$

$$x = 0,15 \text{ g Ba}; 0,15 \text{ g Ba} / 0,60 \text{ g muestra} \cdot 100 = 25\% \text{ Ba}$$

295. Una muestra de 1,0045 g que contiene solamente  $\text{CaCO}_3$  y  $\text{MgCO}_3$  se calcina a  $\text{CaO}$  y  $\text{MgO}$  obteniéndose un precipitado de 0,5184 g. Calcule el porcentaje de  $\text{Ca}$  y  $\text{Mg}$  en la muestra y en el producto.

$$x \text{ g Ca} \frac{\text{mol Ca}}{40,08 \text{ g Ca}} \frac{\text{mol CaCO}_3}{\text{mol Ca}} \frac{100,08 \text{ g CaCO}_3}{\text{mol CaCO}_3} = 2,50 x \text{ g CaCO}_3$$

$$y \text{ g Mg} \frac{\text{mol Mg}}{24,31 \text{ g Mg}} \frac{\text{mol MgCO}_3}{\text{mol Mg}} \frac{84,31 \text{ g MgCO}_3}{\text{mol MgCO}_3} = 3,47 y \text{ g MgCO}_3$$

$$2,50 x \text{ g CaCO}_3 \frac{\text{mol CaCO}_3}{100,08 \text{ g CaCO}_3} \frac{\text{mol CaO}}{\text{mol CaCO}_3} \frac{56,08 \text{ g CaO}}{\text{mol CaO}} = 1,40 x \text{ g CaO}$$

$$3,47 y \text{ g MgCO}_3 \frac{\text{mol MgCO}_3}{84,31 \text{ g MgCO}_3} \frac{\text{mol MgO}}{\text{mol MgCO}_3} \frac{40,31 \text{ g MgO}}{\text{mol MgO}} = 1,66 y \text{ g MgO}$$

$$\left. \begin{array}{l} 2,50 x + 3,47 y = 1,0045 \\ 1,40 x + 1,66 y = 0,5184 \end{array} \right\}$$

$x = 0,19$  g de  $\text{Ca}$  en la muestra;  $y = 0,15$  g de  $\text{Mg}$  en la muestra

$0,19$  g  $\text{Ca}/1,0045$  g muestra  $\cdot 100 = 18,91\%$   $\text{Ca}$  en la muestra

$0,15$  g  $\text{Mg}/1,0045$  g muestra  $\cdot 100 = 14,93\%$   $\text{Mg}$  en la muestra

En el producto:

$$1,40 x \text{ g CaO} = 1,40 \cdot 0,19 = 0,27 \text{ g CaO}$$

$$\frac{0,27 \text{ g CaO}}{0,5184 \text{ g producto}} \frac{\text{mol CaO}}{56,08 \text{ g CaO}} \cdot \frac{\text{mol Ca}}{\text{mol CaO}} \frac{40,08 \text{ g Ca}}{\text{mol Ca}} \frac{100}{100} = 37,22 \% \text{ Ca en el producto}$$

$$1,66 y \text{ g MgO} = 1,66 \cdot 0,15 = 0,25 \text{ g MgO}$$

$$\frac{0,25 \text{ g MgO}}{0,5184 \text{ g producto}} \frac{\text{mol MgO}}{40,31 \text{ g MgO}} \cdot \frac{\text{mol Mg}}{\text{mol MgO}} \frac{24,31 \text{ g Mg}}{\text{mol Mg}} \frac{100}{100} = 29,08 \% \text{ Mg en el producto}$$

296. Una muestra de  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  que pesa 24,60 mg, se calienta desde temperatura ambiente hasta  $1000^\circ\text{C}$  a una velocidad de  $5^\circ\text{C min}^{-1}$ . En el proceso se observaron los siguientes cambios de masa en los intervalos de temperatura que se indican:

100 - 250  $^\circ\text{C}$       3,03 mg

400 - 500  $^\circ\text{C}$       4,72 mg

**700 - 850 °C      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

$$\frac{3,03 \text{ mg}}{24,60 \text{ mg}} \frac{100}{100} = 12,32\%$$

Referido al peso fórmula del  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ :

$$\frac{12,32}{100} \frac{146,08 \text{ g}}{\text{mol}} = 18,00 \text{ g/mol}$$

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:  $24,60 - 3,03 = 21,57 \text{ mg}$

$$\frac{4,72 \text{ mg}}{21,57 \text{ mg}} \frac{100}{100} = 21,88\%$$

Con respecto al peso fórmula del residuo ( $\text{CaC}_2\text{O}_4$ ,  $128,08 \text{ g mol}^{-1}$ ):

$$\frac{21,88}{100} \frac{128,08 \text{ g}}{\text{mol}} = 28,02 \text{ g/mol}$$

Esta pérdida es compatible con el peso fórmula del  $\text{CO}$ , que es volátil, dejando un residuo de  $\text{CaCO}_3$ .

### Tercera etapa

El peso del  $\text{CaCO}_3$  de que partimos ahora será:  $21,57 - 4,72 = 16,85 \text{ mg}$

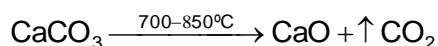
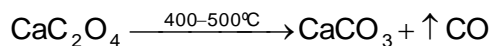
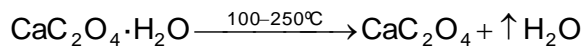
$$\frac{7,41 \text{ mg}}{16,85 \text{ mg}} \frac{100}{100} = 43,97\%$$

Con respecto al peso fórmula del residuo ( $\text{CaCO}_3$ ,  $100,08 \text{ g mol}^{-1}$ ):

$$\frac{43,97}{100} \frac{100,08 \text{ g}}{\text{mol}} = 44,00 \text{ g/mol}$$

Este resultado indica que lo que se pierde es  $\text{CO}_2$ , quedando un residuo final de  $\text{CaO}$ .

Por tanto, podemos concluir que la secuencia global del proceso es:



- 297. Una muestra de 101,3 mg de un compuesto orgánico, del que se sabe que contiene Cl, se quema en una corriente de  $\text{O}_2$  puro y los gases de combustión se recogen en tubos absorbentes. El incremento de la masa del tubo utilizado para atrapar el  $\text{CO}_2$  es de 167,7 mg, y el del tubo que atrapa  $\text{H}_2\text{O}$  es de 13,7 mg. Una segunda muestra de 121,8 mg se trata con  $\text{HNO}_3$  concentrado para producir  $\text{Cl}_2$ , que posteriormente reacciona con  $\text{Ag}^+$  formando 262,7 mg de  $\text{AgCl}$ . 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:

$$\frac{45,74 \text{ mg C}}{101,3 \text{ mg muestra}} \frac{100}{100} = 45,15\% \text{ C}$$

Procedemos de igual modo para el H y para el Cl:

$$13,7 \text{ mg H}_2\text{O} \frac{\text{mmol H}_2\text{O}}{18 \text{ mg H}_2\text{O}} \frac{2 \text{ mmol H}}{\text{mmol H}_2\text{O}} \frac{1 \text{ mg H}}{\text{mmol H}} = 1,52 \text{ mg H}$$

El porcentaje de H en la muestra es:

$$\frac{1,52 \text{ mg H}}{101,3 \text{ mg muestra}} \frac{100}{100} = 1,50\% \text{ H}$$

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:

$$\frac{64,97 \text{ mgCl}}{121,8 \text{ mgmuestra}} \frac{100}{100} = 53,35\% \text{Cl}$$

Referido a 1 g de muestra:

$$0,4515 \text{ g C} \equiv 0,0376 \text{ mol C}$$

$$0,0150 \text{ g H} \equiv 0,0150 \text{ mol H}$$

$$0,5335 \text{ g Cl} \equiv 0,0150 \text{ mol Cl}$$

Por tanto, las relaciones molares son:

$$\text{C:H:Cl} \quad 2,5:1:1 \quad \text{y la fórmula empírica sería: } \text{C}_5\text{H}_2\text{Cl}_2$$

- 298. En una muestra de escoria procedente de un alto horno se analiza el  $\text{SiO}_2$ , descomponiendo 1,5002 g de muestra con HCl, lo que deja un residuo de 0,1414 g de peso. Tras tratarlo con HF y  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y evaporar el  $\text{SiF}_4$  volátil, queda un residuo de 0,0183 g. Determine el porcentaje en peso de  $\text{SiO}_2$  en la muestra.**

La diferencia de peso del residuo antes y después de volatilizar el  $\text{SiF}_4$  se corresponde con la masa de  $\text{SiO}_2$  presente en la muestra.

$$0,1414 - 0,0183 = 0,1231 \text{ g SiO}_2$$

$$\frac{0,1231 \text{ gSiO}_2}{1,5002 \text{ gmuestra}} \frac{100}{100} = 8,21\%$$

- 299. Se calienta una muestra de 26,23 mg de  $\text{MgC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  y material inerte a  $1200^\circ\text{C}$  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  $\text{MgC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  de la misma forma y se obtiene un cambio de masa de 69,08%. Determine el porcentaje en peso de  $\text{MgC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  en la muestra.**

$$\text{La pérdida sufrida es de } 26,23 - 20,98 = 5,25 \text{ g}$$

Como en una muestra pura sabemos que se pierde el 69,08%, aplicamos este mismo criterio a nuestra muestra:

$$5,25 \text{ mgperdidos} \frac{100 \text{ mgMgC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}}{69,08 \text{ mgperdidos}} = 7,60 \text{ mgMgC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$$

$$\frac{7,60 \text{ mgMgC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}}{26,23 \text{ mgmuestra}} \frac{100}{100} = 28,97\%$$

- 300. Una mena que contenía magnetita,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , se analizó disolviendo una muestra de 1,5419 g en HCl concentrado, produciéndose así una mezcla de  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$ . Tras añadir  $\text{HNO}_3$  para oxidar el  $\text{Fe}^{2+}$  a  $\text{Fe}^{3+}$ , se precipitó en forma de  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . Después de filtrar y lavar el precipitado, se calcinó el residuo hasta obtener**



**0,8525 g de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Calcular el porcentaje en peso de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> presente en la muestra.**

$$\frac{0,8525 \text{ g Fe}_2\text{O}_3}{1,5419 \text{ g muestra}} \frac{\text{mol Fe}_2\text{O}_3}{159,69 \text{ g Fe}_2\text{O}_3} \frac{2 \text{ mol Fe}}{\text{mol Fe}_2\text{O}_3} \frac{\text{mol Fe}_3\text{O}_4}{3 \text{ mol Fe}} \frac{231,54 \text{ g Fe}_3\text{O}_4}{\text{mol Fe}_3\text{O}_4} \frac{100}{100} = 53,44\% \text{ Fe}_3\text{O}_4$$

**301. Un precipitado de AgCl y AgBr pesa 0,8132 g. Al calentarlo en una corriente de Cl<sub>2</sub>, 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.

$$0,1450 \text{ g perdidos} \frac{\text{mol Br}}{44,45 \text{ g de pérdida}} \frac{\text{mol AgBr}}{\text{mol Br}} \frac{187,77 \text{ g AgBr}}{\text{mol AgBr}} = 0,61 \text{ g AgBr}$$

$$0,8132 \text{ g de precipitado} - 0,61 \text{ g de AgBr} = 0,2032 \text{ g de AgCl}$$

$$\frac{0,2032 \text{ g AgCl}}{0,8132 \text{ g precipitado}} \frac{\text{mol AgCl}}{143,32 \text{ g AgCl}} \frac{\text{mol Cl}}{\text{mol AgCl}} \frac{35,45 \text{ g Cl}}{\text{mol Cl}} \frac{100}{100} = 6,18\% \text{ Cl}$$

**302. Una mezcla de NaCl, NaBr, NaI y materia inerte que pesa 1,5000 g se disuelve en H<sub>2</sub>O y la disolución resultante se divide en dos porciones iguales. Una porción da un precipitado de Pdl<sub>2</sub> 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<sub>2</sub>, 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:

$$\frac{(2) \cdot 0,1103 \text{ g Pdl}_2}{1,5000 \text{ g muestra}} \frac{\text{mol Pdl}_2}{360,22 \text{ g Pdl}_2} \frac{2 \text{ mol NaI}}{\text{mol Pdl}_2} \frac{149,90 \text{ g NaI}}{\text{mol NaI}} \frac{100}{100} = 12,24\% \text{ NaI}$$

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:

$$1,2312 \text{ g} - (0,28/2) \text{ g} = 1,09 \text{ g (AgCl + AgBr)}$$

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:

$$1,2312 \text{ g} - 1,0500 \text{ g} = 0,1812 \text{ g.}$$

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:

$$0,1812 \text{ g} - 0,05 \text{ g} = 0,13 \text{ g}$$

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:  $1,09 - 0,55 = 0,54 \text{ g de AgCl}$

Pasando los resultados a porcentajes, y recordando el factor multiplicativo 2:

$$\frac{(2) \cdot 0,55 \text{ g AgBr}}{1,5000 \text{ g muestra}} \frac{\text{mol AgBr}}{187,77 \text{ g AgBr}} \frac{\text{mol NaBr}}{\text{mol AgBr}} \frac{102,9 \text{ g NaBr}}{\text{mol NaBr}} \frac{100}{100} = 40,19\% \text{ NaBr}$$

$$\frac{(2) \cdot 0,54 \text{ g AgCl}}{1,5000 \text{ g muestra}} \frac{\text{mol AgCl}}{143,32 \text{ g AgCl}} \frac{\text{mol NaCl}}{\text{mol AgCl}} \frac{58,45 \text{ g NaCl}}{\text{mol NaCl}} \frac{100}{100} = 29,36\% \text{ NaCl}$$

**303. 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-hidroquinoleína. 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  $\text{Al}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_3$  en el precipitado primero. DATOS: Al:  $26,98 \text{ g mol}^{-1}$ ; Mg:  $24,31 \text{ g mol}^{-1}$ .



Denominando por x a los gramos de  $\text{Al}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_3$  e y a los de  $\text{Mg}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2$ , podemos calcular cuántos g deberíamos obtener de los óxidos correspondientes y plantear un sistema de 2 ecuaciones con 2 incógnitas.

$$x \text{ g AlQ}_3 \frac{\text{mol AlQ}_3}{458,98 \text{ g AlQ}_3} \frac{\text{mol Al}_2\text{O}_3}{2 \text{ mol AlQ}_3} \frac{101,96 \text{ g Al}_2\text{O}_3}{\text{mol Al}_2\text{O}_3} = 0,11 x \text{ g Al}_2\text{O}_3$$

$$y \text{ g MgQ}_2 \frac{\text{mol MgQ}_2}{312,31 \text{ g MgQ}_2} \frac{\text{mol MgO}}{\text{mol MgQ}_2} \frac{40,31 \text{ g MgO}}{\text{mol MgO}} = 0,13 y \text{ g MgO}$$

$$\left. \begin{array}{l} x + y = 1,0843 \\ 0,11x + 0,13y = 0,1344 \end{array} \right\} x = 0,33 \Rightarrow \frac{0,33 \text{ g AlQ}_3}{1,0843 \text{ g precipitado}} \frac{100}{100} = 30,4\% \text{ AlQ}_3$$

304. El tratamiento de 0,4000 g de una muestra impura de KCl con un exceso de  $\text{AgNO}_3$  da como resultado la formación de 0,7332 g de AgCl. Calcular el porcentaje de KCl en la muestra.

$$\frac{0,7332 \text{ g AgCl}}{0,40000 \text{ g muestra}} \frac{\text{mol AgCl}}{143,32 \text{ g AgCl}} \frac{\text{mol KCl}}{\text{mol AgCl}} \frac{74,55 \text{ g KCl}}{\text{mol KCl}} \frac{100}{100} = 95,35\% \text{ KCl}$$

305. Una muestra de roca caliza de 1,2500 g de peso origina un precipitado conjunto de óxidos de Fe [ $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $159,69 \text{ g mol}^{-1}$ ] y de Al [ $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $101,96 \text{ g mol}^{-1}$ ] tras la operación de calcinación de 0,1175g de peso. Aplicando un método volumétrico sobre otra muestra se demuestra que el contenido en hierro es del 3,22%. Calcular el porcentaje de aluminio en la roca.

Del porcentaje de Fe en la muestra, podemos calcular la masa de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  que se origina tras el calcinado:

$$\frac{3,22 \text{ g Fe}}{100 \text{ g muestra}} 1,250 \text{ g muestra} = 0,0403 \text{ g Fe en la muestra}$$

$$0,0403 \text{ g Fe} \frac{\text{mol Fe}}{55,85 \text{ g Fe}} \frac{\text{mol Fe}_2\text{O}_3}{2 \text{ mol Fe}} \frac{159,69 \text{ g Fe}_2\text{O}_3}{\text{mol Fe}_2\text{O}_3} = 0,0576 \text{ g Fe}_2\text{O}_3 \text{ en el calcinado}$$

Por diferencia sabremos la masa del precipitado de alúmina:

$$0,1175 \text{ g} - 0,0576 \text{ g} = 0,0599 \text{ g Al}_2\text{O}_3$$

A partir de aquí se calcula fácilmente el %Al en la muestra:

$$\frac{0,0599 \text{ g Al}_2\text{O}_3}{1,250 \text{ g muestra}} \cdot \frac{\text{mol Al}_2\text{O}_3}{101,96 \text{ g Al}_2\text{O}_3} \cdot \frac{2 \text{ mol Al}}{\text{mol Al}_2\text{O}_3} \cdot \frac{26,98 \text{ g Al}}{\text{mol Al}} \cdot \frac{100}{100} = 2,54\% \text{ Al}$$

- 306. Una muestra de 0,9876 g de peso que contiene  $\text{CaCO}_3$  ( $100,09 \text{ g mol}^{-1}$ ) y  $\text{MgCO}_3$  ( $84,32 \text{ g mol}^{-1}$ ) se calcina y produce una mezcla de  $\text{CaO}$  y  $\text{MgO}$  de 0,5123 g de peso. Calcular a) la masa de  $\text{CaCO}_3$  en la muestra; b) la masa del residuo si la muestra se calcinase hasta la etapa en que se obtienen  $\text{MgO}$  y  $\text{CaCO}_3$ .**

Si denominamos  $x$  a la masa de  $\text{CaCO}_3$  en la muestra e  $y$  a la de  $\text{MgCO}_3$ , podemos calcular la proporción de  $\text{CaO}$  y de  $\text{MgO}$  que se debe obtener en el precipitado.

$$x \text{ g CaCO}_3 \cdot \frac{\text{mol CaCO}_3}{100,09 \text{ g CaCO}_3} \cdot \frac{\text{mol CaO}}{\text{mol CaCO}_3} \cdot \frac{56,08 \text{ g CaO}}{\text{mol CaO}} = 0,560 x \text{ g CaO}$$

$$y \text{ g MgCO}_3 \cdot \frac{\text{mol MgCO}_3}{84,32 \text{ g MgCO}_3} \cdot \frac{\text{mol MgO}}{\text{mol MgCO}_3} \cdot \frac{40,31 \text{ g MgO}}{\text{mol MgO}} = 0,478 y \text{ g MgO}$$

Con esta información se puede plantear un sistema de 2 ecuaciones con 2 incógnitas:

$$\left. \begin{array}{l} 0,9876 = x + y \\ 0,51,23 = 0,560 x + 0,478 y \end{array} \right\}$$

$$x = 0,4906 \text{ g CaCO}_3 \qquad y = 0,4970 \text{ g MgCO}_3$$

Si sólo se transformase el carbonato de magnesio, en el precipitado final tendríamos todo el  $\text{CaCO}_3$  original (0,4906 g) más el peso correspondiente del  $\text{MgO}$ :

$$\text{MgO: } 0,478 \cdot y = 0,478 \cdot 0,4970 = 0,2376 \text{ g de MgO}$$

$$\text{Total: } 0,4906 + 0,2376 = 0,7282 \text{ g de residuo final.}$$

- 307. ¿Qué masa de  $\text{AgI}$  puede obtenerse a partir de 0,2400 g de una muestra que tiene 30,6% de  $\text{MgI}_2$ ? ¿Qué masa de  $\text{Cu}(\text{IO}_3)_2$  puede obtenerse a partir de 0,4000 g de  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ?**

$$0,2400 \text{ g muestra} \cdot \frac{30,6 \text{ g MgI}_2}{100 \text{ g muestra}} \cdot \frac{\text{mol MgI}_2}{278,11 \text{ g MgI}_2} \cdot \frac{2 \text{ mol AgI}}{\text{mol MgI}_2} \cdot \frac{234,77 \text{ g AgI}}{\text{mol AgI}} = 0,1240 \text{ g AgI}$$

$$0,4000 \text{ g CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \cdot \frac{\text{mol CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}}{249,61 \text{ g CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}} \cdot \frac{\text{mol Cu}(\text{IO}_3)_2}{\text{mol CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}} \cdot \frac{397,35 \text{ g Cu}(\text{IO}_3)_2}{\text{mol Cu}(\text{IO}_3)_2} = 0,6368 \text{ g Cu}(\text{IO}_3)_2$$

308. El fósforo presente en 0,2374 g de una muestra se precipitó como  $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3$ , que es ligeramente soluble. Este precipitado se filtró, se lavó y posteriormente se volvió a disolver en ácido. La disolución resultante se trató con un exceso de  $\text{Pb}^{2+}$ , formándose 0,2752 g de  $\text{PbMoO}_4$ . Expresar los resultados de este análisis en términos de porcentaje de  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,

$$\frac{0,2752\text{gPbMoO}_4}{0,2374\text{gmuestra}} \cdot \frac{\text{molPbMoO}_4}{367,14\text{gPbMoO}_4} \cdot \frac{\text{mol}(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3}{12\text{molPbMoO}_4} \cdot \frac{\text{molP}_2\text{O}_5}{2\text{mol}(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3} \cdot \frac{141,94\text{gP}_2\text{O}_5}{\text{molP}_2\text{O}_5} \cdot \frac{100}{100} = 1,87\%\text{P}_2\text{O}_5$$

### 6.3. Curvas de valoración y 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  $C_0$  y  $V_0$  la concentración y el volumen iniciales de analito.

Sea  $C_a$  la concentración del reactivo valorante y  $V_a$  el volumen añadido en un instante determinado.

En todo momento han de cumplirse los balances de masa aplicados a las 2 especies:

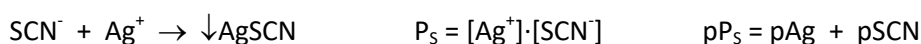
$$\left. \begin{aligned} [\text{SCN}^-] + [\text{AgSCN}] &= \frac{C_0 V_0}{V_0 + V_a} \\ [\text{Ag}^+] + [\text{AgSCN}] &= \frac{C_a V_a}{V_0 + V_a} \end{aligned} \right\} \begin{aligned} [\text{AgSCN}] &= \frac{C_a V_a}{V_0 + V_a} - [\text{Ag}^+]; \quad [\text{SCN}^-] + \frac{C_a V_a}{V_0 + V_a} - [\text{Ag}^+] = \frac{C_0 V_0}{V_0 + V_a} \end{aligned}$$

$$[\text{SCN}^-] = \frac{C_0 V_0 - C_a V_a}{V_0 + V_a} + [\text{Ag}^+] = \left\{ C_0 V_0 = C_a V_{\text{eq}}; C_a = \frac{C_0 V_0}{V_{\text{eq}}} \right\} = \frac{C_0 V_0 - \frac{C_0 V_0 V_a}{V_{\text{eq}}}}{V_0 + V_a} + \frac{P_s}{[\text{SCN}^-]}$$

Si llamamos  $f$  a la fracción valorada:  $f = \frac{V_a}{V_{\text{eq}}}$ , entonces:

$$[\text{SCN}^-] = \frac{C_0 V_0}{V_0 + V_a} (1 - f) + \frac{P_s}{[\text{SCN}^-]} \quad \text{ECUACIÓN GENERAL}$$

**309. Se desean valorar 30,00 mL de una disolución de  $\text{SCN}^-$  0,05 M con  $\text{AgNO}_3$  0,1 M. Calcule el  $\text{pSCN}$  y el  $\text{pAg}$  cuando se han añadido: a) 7,5 mL; b) 14,95 mL; c) 15,00 y d) 15,05 mL de la disolución de  $\text{AgNO}_3$ . DATO:  $\text{p}P_{\text{s SCN}} = 12$ .**



El volumen de valorante preciso para alcanzar la equivalencia es:

$$30,0 \text{ mL} \cdot 0,05 \text{ N} = x \text{ mL} \cdot 0,1 \text{ N} \Rightarrow x = 15,00 \text{ mL}$$

a) Pre-equivalencia

$$[\text{SCN}^-] = \frac{30,0 \text{ mL} \cdot \frac{0,05 \text{ mmol}}{\text{mL}} - 7,5 \text{ mL} \cdot \frac{0,1 \text{ mmol}}{\text{mL}}}{37,5 \text{ mL}} = 0,02 \text{ M}$$

$$\text{pSCN} = 1,70 \Rightarrow \text{pAg} = 12 - 1,70 = 10,30$$

b) Pre-equivalencia

$$[\text{SCN}^-] = \frac{30,0 \text{ mL} \cdot \frac{0,05 \text{ mmol}}{\text{mL}} - 14,95 \text{ mL} \cdot \frac{0,1 \text{ mmol}}{\text{mL}}}{44,95 \text{ mL}} = 1,11 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

$$\text{pSCN} = 3,95 \Rightarrow \text{pAg} = 12 - 3,95 = 8,05$$

c) Equivalencia

Todo el SCN ha precipitado, y la única fuente de iones es la procedente de la disociación del precipitado disuelto.

$$[\text{SCN}^-] = [\text{Ag}^+] = \sqrt{P_s} = 10^{-6} \text{ M}$$

$$\text{pSCN} = \text{pAg} = 6$$

d) Post-equivalencia

$$[\text{Ag}^+] = \frac{0,05 \text{ mL} \cdot \frac{0,1 \text{ mmol}}{\text{mL}}}{45,05 \text{ mL}} = 1,11 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

$$\text{pAg} = 3,95 \Rightarrow \text{pSCN} = 8,05$$

**310.** Se ha llevado a cabo una determinación volumétrica de  $\text{Cl}^-$  con  $\text{AgNO}_3$  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  $\text{Cl}^-$  en la muestra y el porcentaje de error que se cometería si no se tuviese en consideración el error debido al indicador.

$$\text{DATOS: } P_{s \text{ AgCl}} = 10^{-10}. \quad P_{s \text{ Ag}_2\text{CrO}_4} = 2 \cdot 10^{-12}.$$



A partir de los datos volumétricos podemos calcular la concentración de  $\text{Cl}^-$  en la muestra inicial:

$$[\text{Cl}^-] = \frac{23,50 \text{ mL} \cdot 0,010 \text{ N}}{20,00 \text{ mL}} = 0,01175 \text{ M}$$

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.

$$[\text{CrO}_4^{2-}]_{\text{p.f.}} = \frac{3,00\text{mL} \cdot \frac{0,5\text{ mmol}}{\text{mL}}}{(20 + 3 + 23,5)\text{mL}} = 3,23 \cdot 10^{-2} \text{ M}; \quad [\text{Ag}^+]_{\text{p.f.}} = \sqrt{\frac{P_{\text{S Ag}_2\text{CrO}_4}}{[\text{CrO}_4^{2-}]_{\text{p.f.}}}} = 7,87 \cdot 10^{-6} \text{ M}$$

$$[\text{Cl}^-]_{\text{p.f.}} = \frac{P_{\text{S AgCl}}}{[\text{Ag}^+]_{\text{p.f.}}} = \frac{10^{-10}}{7,87 \cdot 10^{-6}} = 1,27 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

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  $1,27 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ . 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:

$$[\text{Cl}^-]_{\text{p.e.}} = [\text{Ag}^+]_{\text{p.e.}} = \sqrt{P_{\text{S}}} = 10^{-5} \text{ M}$$

Como  $[\text{Cl}^-]_{\text{p.f.}} > [\text{Cl}^-]_{\text{p.e.}}$ , 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**.

$$[\text{Cl}^-]_{\text{p.f.}} = \frac{C_0 V_0}{V_0 + V_a + V_{\text{ind}}} (1 - f) + [\text{Ag}^+]_{\text{p.f.}} \Rightarrow f = 0,999045$$

$$0,999045 = \frac{V_a}{V_{\text{eq}}} \Rightarrow V_{\text{eq}} = 23,52_{246} \text{ mL} . \text{ Luego la concentración exacta de } \text{Cl}^- \text{ es:}$$

$$[\text{Cl}^-]_{\text{exacta}} = \frac{23,52_{246} \text{ mL} \cdot 0,010 \text{ N}}{20,00 \text{ mL}} = 0,01_{176} \text{ M, y el error cometido es:}$$

$$\frac{(V_{\text{p.f.}} - V_{\text{p.e.}})}{V_{\text{p.e.}}} \cdot 100 = -0,095\%$$

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.



- 311. ¿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<sub>3</sub> 0,1 M si en ese momento la concentración de cromato es 0,010 M?. ¿Qué porcentaje de error se ha cometido?**

$$\text{DATOS: } pP_{S_{\text{AgBr}}} = 12,40. \quad P_{S_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4}} = 2 \cdot 10^{-12}$$

La concentración de cromato fija la concentración de ión plata libre, que será:

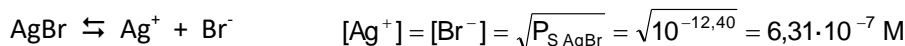
$$[\text{Ag}^+] = \sqrt{\frac{10^{-11,70}}{0,01}} = 1,41 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

En equilibrio con esta plata libre, habrá una concentración de bromuro de:

$$[\text{Br}^-] = \frac{10^{-12,40}}{1,41 \cdot 10^{-5}} = 2,82 \cdot 10^{-8} \text{ M, que equivale a:}$$

$$\frac{2,82 \cdot 10^{-8} \text{ mol}}{\text{L}} \cdot \frac{79,91 \cdot 10^3 \text{ mg Br}}{\text{mol}} = 2,3 \cdot 10^{-3} \text{ mg Br}^- \text{ sin valorar}$$

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:

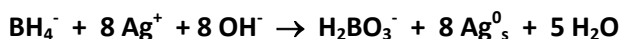


Por tanto, el punto final se está viendo cuando hemos sobrepasado la equivalencia teórica ( $2,82 \cdot 10^{-7} \text{ M}$  en  $\text{Br}^-$ ), y por eso la concentración de plata es superior (ya habremos añadido un cierto exceso de reactivo valorante).

Si suponemos que inicialmente teníamos 100 mL de muestra, la concentración de plata en la post-equivalencia será:

$$[\text{Ag}^+] = \frac{x \text{ mL} \cdot 0,1 \text{ M}}{(100 + 100 + x) \text{ mL}} = 1,41 \cdot 10^{-5} \text{ M} \Rightarrow x = 0,03 \text{ mL de más.}$$

- 312. Un método para la determinación de borohidruro se basa en la reacción con la plata:**



La pureza de una muestra de  $\text{KBH}_4$  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  $\text{AgNO}_3$  0,2221 M, y el exceso de ión  $\text{Ag}^+$  se valora con  $\text{KSCN}$  0,0397 M consumiendo 3,36 mL. Calcule el porcentaje de pureza del reactivo.

$$\text{milimoles de } \text{Ag}^+ \text{ puestos: } 50 \text{ mL} \cdot 0,2221 \text{ M} = 11,11 \text{ mmol}$$

milimoles de  $\text{Ag}^+$  libres en exceso:  $3,36 \text{ mL} \cdot 0,0397 \text{ M} = 0,13 \text{ mmol}$

milimoles de  $\text{Ag}^+$  consumidos:  $11,11 - 0,13 = 10,98 \text{ mmol}$

$$10,98 \text{ mmol Ag}^+ \cdot \frac{1 \text{ mmol KBH}_4}{8 \text{ mmol Ag}^+} \cdot \frac{53,95 \cdot 10^{-3} \text{ g KBH}_4}{1 \text{ mmol KBH}_4} \cdot \frac{500 \text{ mL}}{100 \text{ mL}} = 0,37 \text{ g KBH}_4$$

$$\frac{0,37 \text{ g KBH}_4}{3,213 \text{ g muestra}} \cdot 100 = 11,52\% \text{ pureza}$$

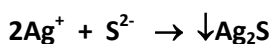
- 313. ¿Qué volumen de KSCN 0,0462 M serían necesarios si el análisis del ejercicio anterior hubiese incluido la filtración de la plata metálica, su disolución en ácido, la dilución a 250 mL y la ulterior valoración de una alícuota de 50,0 mL?.**

$$10,98 \text{ mmol Ag}^+ \equiv 10,98 \text{ mmol Ag}^0$$

$$\frac{10,98 \text{ mmol Ag}}{250 \text{ mL}} \cdot 50 \text{ mL} = 2,20 \text{ mmol}$$

$$2,20 \text{ mmol} = x \text{ mL} \cdot 0,04642 \text{ M} \Rightarrow x = 47,39 \text{ mL de KSCN}$$

- 314. 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  $\text{Ag}^+$ :**



en la que se han consumido 8,47 mL de una disolución 0,01310 M de  $\text{AgNO}_3$ . Calcule las partes por millón (p.p.m.) de  $\text{H}_2\text{S}$  en el agua.

$$8,47 \text{ mL} \cdot 0,01310 \text{ M} = 0,11 \text{ mmol Ag}^+$$

$$\frac{0,11 \text{ mmol Ag}^+}{100 \text{ mL}} \cdot \frac{\text{mmol S}^{2-}}{2 \text{ mmol Ag}^+} \cdot \frac{34,96 \text{ mg H}_2\text{S}}{\text{mmol S}^{2-}} \cdot \frac{10^3 \mu\text{g}}{\text{mg}} = \frac{18,7 \mu\text{g H}_2\text{S}}{\text{mL}} \cong 19 \text{ p.p.m.}$$

- 315. 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?**

$$0,5000 \text{ g muestra} \cdot \frac{90 \text{ g Ag}}{100 \text{ g muestra}} \cdot \frac{\text{mol Ag}}{107,87 \text{ g Ag}} = 4,17 \cdot 10^{-3} \text{ mol Ag}$$

$$4,17 \cdot 10^{-3} \text{ mol Ag}^+ = 50,00 \cdot 10^{-3} \text{ L} \cdot x \cdot \frac{\text{mol SCN}^-}{\text{L}} \Rightarrow x = 0,0834; \quad x \geq 0,09 \text{ M}$$

- 316. Una muestra de 2,0000 g de feldespato produce una mezcla de NaCl y KCl que pesa 0,2558 g. Una vez disueltas estas sales, se añaden 35,00 mL de  $\text{AgNO}_3$**

**0,100 M, y el exceso de  $\text{Ag}^+$  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:

$$x \text{ g Na} \frac{\text{mol Na}}{23 \text{ g Na}} \frac{\text{mol NaCl}}{\text{mol Na}} \frac{58,45 \text{ g NaCl}}{\text{mol NaCl}} = 2,54 x \text{ g NaCl}$$

$$y \text{ g K} \frac{\text{mol K}}{39,10 \text{ g K}} \frac{\text{mol KCl}}{\text{mol K}} \frac{74,55 \text{ g KCl}}{\text{mol KCl}} = 1,91 y \text{ g KCl}$$

Ambos cloruros, contribuirán al precipitado total de AgCl:

$$2,54 x \text{ g NaCl} \frac{\text{mol NaCl}}{58,45 \text{ g NaCl}} \frac{\text{mol AgCl}}{\text{mol NaCl}} \frac{10^3 \text{ mmol Ag}}{\text{mol AgCl}} = 43,46 x \text{ mmol Ag}$$

$$1,91 y \text{ g KCl} \frac{\text{mol KCl}}{74,55 \text{ g KCl}} \frac{\text{mol AgCl}}{\text{mol KCl}} \frac{10^3 \text{ mmol Ag}}{\text{mol AgCl}} = 25,62 y \text{ mmol Ag}$$

$(35,00 \text{ mL} \cdot 0,1 \text{ mmol/mL}) - (0,92 \text{ mL} \cdot 0,0200 \text{ mmol/mL}) = 3,4816 \text{ mmol Ag}^+$  consumidos para precipitar los  $\text{Cl}^-$ .

Planteando un sistema de 2 ecuaciones con 2 incógnitas:

$$\left. \begin{array}{l} 2,54 x \text{ g NaCl} + 1,91 y \text{ g KCl} = 0,2558 \text{ g} \\ 43,46 x \text{ mmol Ag} + 25,62 y \text{ mmol Ag} = 3,4816 \text{ mmol} \end{array} \right\}$$

$$y \cong 0,13 \text{ g K}; \quad \frac{0,13 \text{ g K}}{2,0000 \text{ g feldespato}} \frac{100}{100} = 6,5\% \text{ de K}$$

**317. ¿Cuál es el porcentaje de Br y de materia inerte en una muestra de 1,6000 g consistente en una mezcla de  $\text{CaBr}_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$  y materia inerte, si a una solución acuosa de la muestra se agregan 52,00 mL de  $\text{AgNO}_3$  0,2000 M y el exceso de  $\text{Ag}^+$  requiere 4,00 mL de KSCN 0,1000 M para la precipitación del AgSCN? DATOS: Br:  $79,91 \text{ g mol}^{-1}$ ; Ca:  $40,08 \text{ g mol}^{-1}$ .**

$$\text{mmol Br} = \text{mmol Ag}_{\text{consumidos}} =$$

$$= (52 \text{ mL} \cdot 0,2 \text{ mmol/mL}) - (4,0 \text{ mL} \cdot 0,1 \text{ mmol/mL}) = 10 \text{ mmol}$$

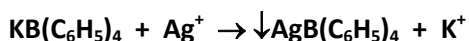
$$\frac{10 \text{ mmol Br}}{1,6000 \text{ g muestra}} \cdot \frac{79,91 \cdot 10^{-3} \text{ g Br}}{\text{mmol Br}} \cdot \frac{100}{100} = 49,94\% \text{ Br}$$

Para poder calcular el porcentaje de materia inerte, es preciso calcular antes el porcentaje de  $\text{CaBr}_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ :

$$\frac{10 \text{ mmol Br}}{1,600 \text{ g muestra}} \cdot \frac{\text{mol CaBr}_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}}{2 \text{ mol Br}} \cdot \frac{307,8 \text{ g CaBr}_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}}{\text{mol CaBr}_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}} \cdot \frac{100}{100} = 96,19\% \text{ CaBr}_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$$

$$\% \text{ M.I.} = 100 - 96,19 = 3,81\% \text{ M.I.}$$

- 318.** 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  $\text{NaB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ , con quien precipita cuantitativamente el  $\text{K}^+$ . El precipitado formado,  $\text{KB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ , se filtró y se procedió a su redisolución en acetona. Finalmente, se realizó una valoración con  $\text{AgNO}_3$  0,03981 M gastándose 37,90 mL para completar la reacción:

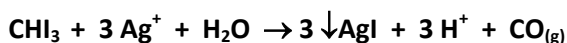


Calcule el contenido en  $\text{K}^+$  expresado en p.p.m.

$$37,90 \cdot 0,03981 \text{ M} = 1,51 \text{ mmol Ag}^+ = 1,51 \text{ mmol K}^+$$

$$\frac{1,51 \text{ mmol K}^+}{2 \text{ L}} \cdot \frac{39,10 \text{ mg K}^+}{1 \text{ mmol K}^+} = \frac{29,52 \text{ mg K}^+}{\text{L}} = 29,52 \text{ p.p.m. de K}^+$$

- 319.** El raticida warfarina,  $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{O}_4$ , reacciona con el  $\text{I}_2$  originando 1 mol de  $\text{CHI}_3$  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:



El  $\text{CHI}_3$  producido a partir de una muestra de 13,96 g fue tratado con 25,0 mL de  $\text{AgNO}_3$  0,02979 M, y el exceso de ión  $\text{Ag}^+$  consumió 2,85 mL de  $\text{KSCN}$  0,05411 M. Calcule el porcentaje de warfarina en la muestra.

$$2,85 \text{ mL} \cdot 0,05411 \text{ M} = 0,15 \text{ mmol Ag}^+ \text{ libres en exceso}$$

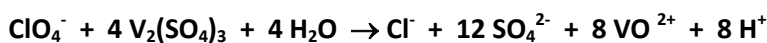
$$25,00 \text{ mL} \cdot 0,02979 \text{ M} = 0,74 \text{ mmol Ag}^+ \text{ puestos}$$

$$0,74 - 0,15 = 0,59 \text{ mmol Ag}^+ \text{ consumidos}$$

$$0,59 \text{ mmol Ag}^+ \cdot \frac{1 \text{ mmol CHI}_3}{3 \text{ mmol Ag}^+} \cdot \frac{1 \text{ mmol warf.}}{1 \text{ mmol CHI}_3} \cdot \frac{308,34 \cdot 10^{-3} \text{ g warf.}}{1 \text{ mmol warf.}} = 0,06 \text{ g warf.}$$

$$\frac{0,06 \text{ g warfarina}}{13,96 \text{ g de muestra}} \cdot 100 = 0,43 \%$$

- 320.** Una muestra de 1,998 g de peso conteniendo  $\text{Cl}^-$  y  $\text{ClO}_4^-$  fue disuelta y enrasada a 250,0 mL con agua. Una alícuota de 50,0 mL de esta disolución requirió 13,97 mL de  $\text{AgNO}_3$  0,08551 M para valorar los cloruros. Una segunda alícuota de 50,00 mL fue tratada con  $\text{V}_2(\text{SO}_4)_3$ , con el fin de reducir el  $\text{ClO}_4^-$  a  $\text{Cl}^-$ :



La valoración de la muestra reducida precisó 40,12 mL de la disolución valorante de  $\text{AgNO}_3$ . Calcule el porcentaje de  $\text{ClO}_4^-$  y  $\text{Cl}^-$  en la muestra.

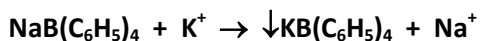
$$13,97 \text{ mL} \cdot 0,08551 \text{ M} = 1,19 \text{ mmol Ag}^+ = 1,19 \text{ mmol Cl}^-$$

$$\frac{1,19 \text{ mmol Cl}^-}{1,998 \text{ g muestra}} \cdot \frac{\text{mol Cl}^-}{10^3 \text{ mmol}} \cdot \frac{35,45 \text{ g Cl}^-}{\text{mol Cl}^-} \cdot \frac{250 \text{ mL}}{50 \text{ mL}} \cdot 100 = 10,56 \% \text{ de Cl}^-$$

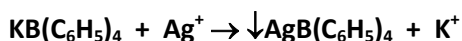
$$(40,12 \text{ mL} - 13,97 \text{ mL}) \cdot 0,08551 \text{ M} = 2,24 \text{ mmol ClO}_4^-$$

$$\frac{2,24 \text{ mmol ClO}_4^-}{1,998 \text{ g muestra}} \cdot \frac{\text{mol ClO}_4^-}{10^3 \text{ mmol}} \cdot \frac{99,45 \text{ g ClO}_4^-}{\text{mol ClO}_4^-} \cdot \frac{250 \text{ mL}}{50 \text{ mL}} \cdot 100 = 55,75 \% \text{ de ClO}_4^-$$

- 321.** Se pesaron 2,4414 g de una muestra que puede contener  $\text{KCl}$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$  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  $\text{AgNO}_3$  0,05818 M gastando 41,36 mL. Una segunda alícuota de 50,0 mL fue tratada con 40,0 mL de  $\text{NaB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ , que precipita con el  $\text{K}^+$ :



El sólido, una vez filtrado y redisolto en acetona, consumió 49,98 mL de la  $\text{AgNO}_3$ :



Calcule la composición porcentual de la muestra.

$$41,36 \text{ mL} \cdot 0,05818 \text{ M} = 2,41 \text{ mmol Cl}^-$$

$$\frac{2,41 \text{ mmol Cl}^-}{2,4414 \text{ g muestra}} \cdot \frac{1 \text{ mol Cl}^-}{10^3 \text{ mmol Cl}^-} \cdot \frac{74,55 \text{ g KCl}}{\text{mol Cl}^-} \cdot \frac{250 \text{ mL}}{50 \text{ mL}} \cdot 100 = 36,80\% \text{ de KCl}$$

En la alícuota en la que se determina el contenido total de  $\text{K}^+$ :

$$49,98 \text{ mL} \cdot 0,05818 \text{ M} = 2,91 \text{ mmol de K}^+ \text{ totales.}$$

Como las alícuotas valoradas son idénticas, los milimoles de  $\text{K}^+$  debidos al sulfato son:

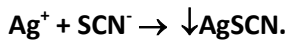
$$2,91 - 2,41 = 0,50 \text{ mmol de K}^+ \text{ procedentes del K}_2\text{SO}_4$$

$$\frac{0,50 \text{ mmol K}^+}{2,4414 \text{ g muestra}} \cdot \frac{10^{-3} \text{ mol K}_2\text{SO}_4}{2 \text{ mmol K}^+} \cdot \frac{174,2 \text{ g K}_2\text{SO}_4}{\text{mol K}_2\text{SO}_4} \cdot \frac{250 \text{ mL}}{50 \text{ mL}} \cdot 100 = 8,92\% \text{ de K}_2\text{SO}_4$$

Finalmente, el porcentaje de materia inerte será:

$$100 - (36,80 + 8,92) = 54,28 \% \text{ de Materia Inerte}$$

- 322.** El arsénico presente en una muestra de 1,223 g de pesticida se trató convenientemente y se oxidó a  $\text{H}_3\text{AsO}_4$ . Posteriormente, el ácido se neutralizó y se añadieron 40,00 mL de  $\text{AgNO}_3$  0,07891 M para precipitar cuantitativamente el arsénico como  $\text{Ag}_3\text{AsO}_4$ . El exceso de  $\text{Ag}^+$  presente en el filtrado y en las aguas de lavado del precipitado se valoró con  $\text{KSCN}$  0,1000 M, gastando 11,27 mL hasta el punto final:



Calcule el porcentaje de  $\text{As}_2\text{O}_3$  presente en la muestra.

$$(40,00 \text{ mL} \cdot 0,07891 \text{ mmol mL}^{-1}) - (11,27 \text{ mL} \cdot 0,1000 \text{ mmol mL}^{-1}) = 2,03 \text{ mmol Ag}^+$$

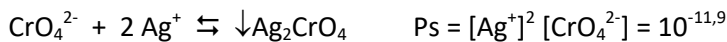
$$\frac{2,03 \text{ mmol Ag}^+}{1,223 \text{ g muestra}} \cdot \frac{1 \text{ mmol AsO}_4^{3-}}{3 \text{ mmol Ag}^+} \cdot \frac{1 \text{ mmol As}_2\text{O}_3}{2 \text{ mmol AsO}_4^{3-}} \cdot \frac{197,84 \cdot 10^{-3} \text{ g As}_2\text{O}_3}{\text{mmol As}_2\text{O}_3} \cdot \frac{100}{100} = 5,47\% \text{ As}_2\text{O}_3$$

- 323.** Una disolución 0,1 M de  $\text{IO}_3^-$  se valora con  $\text{Ag}^+$  0,1 M utilizando  $\text{CrO}_4^{2-}$  como indicador. La concentración de  $\text{CrO}_4^{2-}$  en el punto final es  $10^{-2,69}$  mol/L. Calcular la concentración de  $\text{IO}_3^-$  en el punto final. DATOS:  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4 : P_s = 10^{-11,9}$  ;  $\text{AgIO}_3 : P_s = 10^{-7,5}$ .

La reacción base de la determinación volumétrica es:



La indicación del punto final radica en la reacción:



La concentración de  $\text{Ag}^+$  viene regida por la concentración del indicador:

$$[\text{Ag}^+]_{\text{punto final}} = \sqrt{\frac{P_{s\text{Ag}_2\text{CrO}_4}}{[\text{CrO}_4^{2-}]}} = \sqrt{\frac{10^{-11,9}}{10^{-2,69}}} = 2,48 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

Para esta concentración de  $\text{Ag}^+$  le corresponderá una concentración de  $\text{IO}_3^-$  de:

$$[\text{IO}_3^-]_{\text{punto final}} = \frac{P_{s\text{AgIO}_3}}{[\text{Ag}^+]_{\text{punto final}}} = \frac{10^{-7,5}}{2,48 \cdot 10^{-5}} = 1,28 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

La concentración teórica de yodato en la equivalencia debería de ser:

$$[\text{IO}_3^-]_{\text{equivalencia}} = \sqrt{P_{\text{S AgIO}_3}} = \sqrt{10^{-7,5}} = 1,78 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

Como  $1,28 \cdot 10^{-3} \text{ M} > 1,78 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ , 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.

**324. Se valoran 25 mL de una disolución 0,1 M de NaCl con AgNO<sub>3</sub> 0,1 M, usando K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> como indicador. Si la concentración del ion CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> libre en el punto final es de 5·10<sup>-5</sup> M, explicar si se comete un error por exceso o bien por defecto en esta valoración. DATOS: Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> : P<sub>S</sub> = 10<sup>-11,9</sup> ; AgCl : P<sub>S</sub> = 10<sup>-9,8</sup>**

Reacción base de la determinación volumétrica:



La indicación del punto final viene dada por la reacción:



Para una concentración del indicador de 5·10<sup>-5</sup> M, tendremos una concentración de Ag<sup>+</sup>:

$$[\text{Ag}^+]_{\text{punto final}} = \sqrt{\frac{P_{\text{S Ag}_2\text{CrO}_4}}{[\text{CrO}_4^{2-}]}} = \sqrt{\frac{10^{-11,9}}{5 \cdot 10^{-5}}} = 1,59 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

En equilibrio con esta concentración de Ag<sup>+</sup> tendremos:

$$[\text{Cl}^-]_{\text{punto final}} = \frac{P_{\text{S AgCl}}}{[\text{Ag}^+]_{\text{punto final}}} = \frac{10^{-9,8}}{1,59 \cdot 10^{-4}} = 9,97 \cdot 10^{-7} \text{ M}$$

Comparando este valor experimental con el teóricamente predecible para la equivalencia:

$$[\text{Cl}^-]_{\text{equivalencia}} = \sqrt{P_{\text{S AgCl}}} = \sqrt{10^{-9,8}} = 1,26 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

Se concluye que se comete un error por exceso, puesto que la concentración de Cl<sup>-</sup> en el punto final es más baja que la del punto equivalente.

**325. Se utiliza el método de Mohr para valorar 50.00 mL de una muestra de NaCl 0.100M con  $\text{AgNO}_3$  0.100 M. Si la concentración analítica del cromato es 0.02 M y el pH es 4.0, ¿se comete algún error volumétrico? ¿Cuántos mL de la disolución de plata se habrán añadido por exceso o por defecto? DATOS:  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  :  $P_s = 10^{-11,9}$  ;  $\text{AgCl}$  :  $P_s = 10^{-9,8}$  ;  $\text{H}_2\text{CrO}_4$ :  $\text{pK}_{a1} = 1,0$ ;  $\text{pK}_{a2} = 6,3$**



Reacción indicadora:



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.



La reacción global de protonación es:



A partir de aquí podemos calcular el producto de solubilidad condicional:

$$P'_s = P_s \cdot \alpha_{\text{CrO}_4^{2-}} = P_s (1 + \beta_1[\text{H}^+] + \beta_2[\text{H}^+]^2) = 2,53 \cdot 10^{-10}$$

Calculamos y comparamos las concentraciones de cloruro en los puntos final y equivalente:

$$[\text{Ag}^+]_{\text{punto final}} = \sqrt{\frac{P_{s\text{Ag}_2\text{CrO}_4}}{[\text{CrO}_4^{2-}]}} = \sqrt{\frac{2,53 \cdot 10^{-10}}{0,02}} = 1,12 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

$$[\text{Cl}^-]_{\text{punto final}} = \frac{P_{s\text{AgCl}}}{[\text{Ag}^+]_{\text{punto final}}} = \frac{10^{-9,8}}{1,12 \cdot 10^{-4}} = 1,42 \cdot 10^{-6} \text{ M}$$

$$[\text{Cl}^-]_{\text{equivalente}} = \sqrt{P_{s\text{AgCl}}} = \sqrt{10^{-9,8}} = 1,26 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

De donde deducimos que se comete un error por exceso.



En la post-equivalencia, podemos escribir:

$$[\text{Ag}^+]_{\text{p.final}} = 1,12 \cdot 10^{-4} \text{ M} = \frac{x \text{ mL Ag}^+_{\text{exceso}} \cdot 0,1 \text{ M}}{(100+x) \text{ mL}} \Rightarrow x = 0,11 \text{ mL}$$

- 326. El contenido de ion  $\text{Cl}^-$  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  $\text{AgNO}_3$  0,0976 M. ¿Cuál es la concentración, en ppm, del ion  $\text{Cl}^-$ ? DATOS:  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4 : P_s = 10^{-11,9}$  ;  $\text{AgCl} : P_s = 10^{-9,8}$**

$$1,68 \text{ mL} \cdot 0,0976 \text{ mmol mL}^{-1} = 0,164 \text{ mmol Ag}^+ = 0,164 \text{ mmol Cl}^-$$

$$\frac{0,164 \text{ mmol Cl}^-}{100 \text{ mL}} \cdot \frac{35,45 \text{ mg Cl}^-}{\text{mmol Cl}^-} \cdot \frac{10^3 \text{ } \mu\text{g Cl}^-}{\text{mg Cl}^-} = 58,14 \text{ p.p.m. de Cl}^-$$

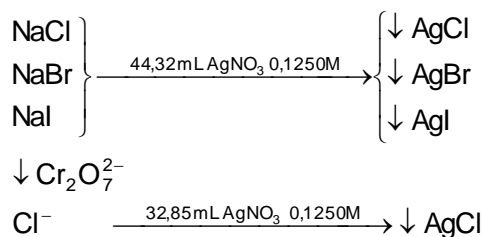
- 327. Un fragmento de una moneda de plata que pesa 0,1238 g, se disuelve en  $\text{HNO}_3$  y se valora con  $\text{KSCN}$  0,0214 M, consumiéndose 47,0 mL. Sabiendo que un porcentaje en peso de plata inferior al 90% implica que la moneda es falsa, ¿se trata de una moneda original o falsa? DATO:  $\text{Ag} = 107,87 \text{ g mol}^{-1}$ .**



$$47,0 \text{ mL} \cdot \frac{0,0214 \text{ mmol SCN}^-}{\text{mL}} = 1,0058 \text{ mmol SCN}^- = 1,0058 \text{ mmol Ag}^+$$

$$\frac{1,0058 \text{ mmol Ag}}{0,1238 \text{ g muestra}} \cdot \frac{107,87 \cdot 10^{-3} \text{ g Ag}}{\text{mmol Ag}} \cdot \frac{100}{100} = 87,63\% \text{ Ag} \Rightarrow \text{La moneda es falsa}$$

- 328. Una muestra de 0,4000 g que contiene únicamente  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaBr}$  y  $\text{NaI}$  gasta 44,32 mL de  $\text{AgNO}_3$  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  $\text{AgNO}_3$  para la precipitación del cloruro. Calcular los porcentajes de las tres sales en la muestra.**



$$32,85 \text{ mL} \frac{0,1250 \text{ mmol}}{\text{mL}} = 4,106 \text{ mmol Ag}^+ = 4,106 \text{ mmol Cl}^-$$

$$44,32 \text{ mL} \frac{0,1250 \text{ mmol}}{\text{mL}} = 5,540 \text{ mmol Ag}^+ = 5,540 \text{ mmol X}^-_{\text{total}}$$

$$5,540 \text{ mmol X}^-_{\text{total}} - 4,106 \text{ mmol Cl}^- = 1,434 \text{ mmol (Br}^- + \text{I}^-)$$

$$4,106 \text{ mmol Cl}^- \frac{\text{mmol NaCl}}{\text{mmol Cl}^-} \frac{58,44 \text{ mg NaCl}}{\text{mmol NaCl}} = 239,95 \text{ mg NaCl}$$

$$\frac{239,95 \text{ mg NaCl}}{400,0 \text{ mg muestra}} \frac{100}{100} = 59,99\% \text{ NaCl}$$

Podemos restar del peso total de la muestra el peso del NaCl, con lo que tendremos el peso conjunto de los otros 2 haluros:

$$400,0 \text{ mg muestra} - 239,95 \text{ mg NaCl} = 160,05 \text{ mg (NaBr + NaI)}$$

Llamando  $x$  a los mg de NaBr e  $y$  a los mg de NaI, podemos plantear un sistema de 2 ecuaciones con 2 incógnitas:

$$\left. \begin{aligned} x \text{ mg NaBr} + y \text{ mg NaI} &= 160,05 \text{ mg} \\ \left( x \text{ mg NaBr} \frac{\text{mmol NaBr}}{102,89 \text{ mg NaBr}} \frac{\text{mmol Br}^-}{\text{mmol NaBr}} \right) + \left( y \text{ mg NaI} \frac{\text{mmol NaI}}{149,89 \text{ mg NaI}} \frac{\text{mmol I}^-}{\text{mmol NaI}} \right) &= 1,434 \text{ mmol} \end{aligned} \right\}$$

$$x = 120,17 \text{ mg NaBr}; \quad y = 39,88 \text{ mg NaI}$$

Pasando a porcentajes:

$$\frac{120,17 \text{ mg NaBr}}{400,0 \text{ mg muestra}} \frac{100}{100} = 30,04\% \text{ NaBr}; \quad \frac{39,88 \text{ mg NaI}}{400,0 \text{ mg muestra}} \frac{100}{100} = 9,97\% \text{ NaI}$$

- 329. Una mezcla que sólo contiene KCl y NaBr se analiza con el método de Mohr. Para ello, se disuelve una muestra de 0,3172 g en 50 mL de H<sub>2</sub>O y se valora hasta el punto final de Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>, para lo que se necesitan 36,85 mL de AgNO<sub>3</sub> 0,1120 M. En una valoración del blanco se precisan 0,71 mL de agente valorante para llegar al mismo punto final. Indique el porcentaje en peso de KCl y de NaBr existente en la muestra.**

En primer lugar restamos del volumen total de agente valorante la porción que consume el "blanco", para asegurarnos del volumen exacto consumido en precipitar los haluros de la muestra.

$$36,85 \text{ mL} - 0,71 \text{ mL} = 36,14 \text{ mL consumidos por la muestra}$$

$$36,14 \text{ mL} \cdot 0,1120 \text{ mmol Ag}^+/\text{mL} = 4,05 \text{ mmol Ag}^+ = \text{mmol Br}^- + \text{mmol Cl}^-$$

Por otro lado, si denominamos  $x$  a los gramos de KCl en la muestra e  $y$  a los gramos de NaBr, podemos calcular cuántos mmol de cada uno de los compuestos habrá en la disolución que hemos valorado.

$$x \text{ g KCl} \cdot 10^3 \text{ mmol KCl} / 74,55 \text{ g KCl} = 13,41 x \text{ mmol KCl}$$

$$y \text{ g NaBr} \cdot 10^3 \text{ mmol NaBr} / 102,89 \text{ g NaBr} = 9,72 y \text{ mmol NaBr}$$

Con esta información ya podemos escribir un sistema de 2 ecuaciones con 2 incógnitas:

$$\left. \begin{array}{l} 4,05 = 13,41 x + 9,72 y \\ 0,3172 = x + y \end{array} \right\}$$

$$x = 0,2620 \text{ g KCl}; \quad y = 0,0552 \text{ g NaBr}$$

$$(0,2620 \text{ g KCl} / 0,3172 \text{ g muestra}) \cdot 100/100 = 82,60\% \text{ KCl}$$

$$(0,0552 \text{ g NaBr} / 0,3172 \text{ g muestra}) \cdot 100/100 = 17,40\% \text{ NaBr}$$

- 330. El porcentaje en peso de  $\text{I}^-$  en una muestra que pesaba 0,6712 g se determinó mediante una valoración de Volhard. Tras añadir 50,00 mL de  $\text{AgNO}_3$  0,0516 M y permitir la formación de un precipitado, la plata restante se valoró por retroceso con  $\text{KSCN}$  0,05322 M y se precisaron 35,14 mL para alcanzar el punto final. Indique el porcentaje en peso de  $\text{I}^-$  en la muestra.**

$$50,00 \text{ mL} \frac{0,0516 \text{ mmol Ag}^+}{\text{mL}} = 2,58 \text{ mmol Ag}^+_{\text{puestos}}$$

$$35,14 \text{ mL} \frac{0,05322 \text{ mmol SCN}^-}{\text{mL}} \frac{\text{mmol Ag}^+}{\text{mmol SCN}^-} = 1,87 \text{ mmol Ag}^+_{\text{libreenexceso}}$$

$$2,58 - 1,87 = 0,71 \text{ mmol Ag}^+_{\text{consumida}} = 0,71 \text{ mmol I}^-_{\text{precipitado}}$$

$$\frac{0,71 \text{ mmol I}^-}{0,6712 \text{ g muestra}} \frac{126,90 \cdot 10^{-3} \text{ g I}^-}{\text{mmol I}^-} \frac{100}{100} = 13,42\% \text{ I}^-$$

- 331. ¿Qué volumen de una disolución 0,1233 M de  $\text{AgNO}_3$  es necesario para precipitar el Cl de 0,2280 g de  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ?**

$$0,2280 \text{ g BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \frac{\text{mol BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}{244,23 \text{ g BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} \frac{2 \text{ mol Cl}}{\text{mol BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} \cdot \frac{\text{mol AgNO}_3}{\text{mol Cl}} \frac{10^3 \text{ mL}}{0,1233 \text{ mol/L}} = 15,14 \text{ mL}$$

- 332. Se prepara una disolución estándar tomando 5,7070 g de AgNO<sub>3</sub> (patrón tipo primario) disolviéndolos en H<sub>2</sub>O destilada y enrasando a un volumen de 250,0 mL. Calcule el % de BaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O que contiene cierta muestra sólida sabiendo que para precipitar todo el ión Cl<sup>-</sup> contenido en 0,7217 g de la misma se precisan 22,72 mL de la disolución patrón de AgNO<sub>3</sub>.**

Calculamos la molaridad de la disolución patrón de Ag<sub>3</sub>:

$$\frac{5,7070 \text{ g AgNO}_3}{0,250 \text{ L}} \frac{\text{mol AgNO}_3}{169,8 \text{ g AgNO}_3} = 0,134 \text{ M}$$

A partir del volumen consumido se puede calcular el contenido en la sal de bario, sabiendo las relaciones estequiométricas correspondientes:

$$\frac{22,72 \text{ mL AgNO}_3}{0,7217 \text{ g muestra}} \frac{0,134 \text{ mmol AgNO}_3}{\text{mL AgNO}_3} \frac{\text{mmol Ag}}{\text{mmol AgNO}_3} \frac{\text{mmol Cl}}{\text{mmol Ag}}$$

$$\frac{1 \text{ mmol BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}{2 \text{ mmol Cl}} \frac{244,23 \cdot 10^{-3} \text{ g BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}{\text{mmol BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} \frac{100}{100} = 51,51\% \text{ BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$$

- 333. Sabiendo que los P<sub>s</sub> respectivos de AgIO<sub>3</sub> y Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> son 3,1·10<sup>-8</sup> y 1,2·10<sup>-12</sup>, calcular que concentración de ión CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> se requiere (en el punto de equivalencia) para que la precipitación del Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> comience exactamente cuando se ha alcanzado la equivalencia en la valoración del ión IO<sub>3</sub><sup>-</sup> con disolución patrón de AgNO<sub>3</sub>.**



En la equivalencia la única fuente de iones Ag<sup>+</sup> y IO<sub>3</sub><sup>-</sup> es la solubilización y disociación del precipitado formado, luego [Ag<sup>+</sup>] = [IO<sub>3</sub><sup>-</sup>] = (3,1·10<sup>-8</sup>)<sup>1/2</sup> = 1,76·10<sup>-4</sup> M

Esa concentración de Ag<sup>+</sup> fijará la correspondiente de CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> a través del respectivo P<sub>s</sub>:

$$[\text{CrO}_4^{2-}] = \frac{P_s}{[\text{Ag}^+]^2} = \frac{1,2 \cdot 10^{-12}}{(1,76 \cdot 10^{-4})^2} = 3,87 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

- 334. Calcular el error absoluto y el relativo que se comete en la valoración de 50,00 mL de una disolución de  $\text{Cl}^-$  0,09000 M con  $\text{AgNO}_3$  0,1000 M, cuando la concentración del  $\text{CrO}_4^{2-}$  en la disolución inicial es  $2,5 \cdot 10^{-3}$  M. DATOS:**

$$P_{\text{S}_{\text{AgCl}}} = 1,8 \cdot 10^{-10}; \quad P_{\text{S}_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4}} = 1,2 \cdot 10^{-12}$$

Reacción base del análisis cuantitativo:  $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \downarrow \text{AgCl}$

Reacción indicadora:  $2 \text{Ag}^+ + \text{CrO}_4^{2-} \rightleftharpoons \downarrow \text{Ag}_2\text{CrO}_4$

La equivalencia se alcanzará para un volumen de  $\text{AgNO}_3$  igual a 45 mL:

$$50 \text{ mL} \cdot 0,090 \text{ M} = 0,10 \text{ M} \cdot x \text{ mL} \Rightarrow x = 45 \text{ mL}$$

La concentración teórica de  $\text{Ag}^+$  en la equivalencia viene dada por  $[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = P_s$

$$[\text{Ag}^+]^2 = P_s; \quad [\text{Ag}^+] = \sqrt{1,8 \cdot 10^{-10}} = 1,34 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

Por otro lado, podemos calcular la concentración de  $\text{CrO}_4^{2-}$  en la equivalencia y la correspondiente concentración de  $\text{Ag}^+$  en equilibrio con él:

$$[\text{CrO}_4^{2-}] = (50 \text{ mL} \cdot 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ M}) / (50+45) \text{ mL} = 1,32 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$[\text{Ag}^+] = \sqrt{\frac{P_{\text{S}_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4}}}{[\text{CrO}_4^{2-}]}} = \sqrt{\frac{1,2 \cdot 10^{-12}}{1,32 \cdot 10^{-3}}} = 3,02 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

Como esta concentración es superior a la correspondiente a la marcada por el equilibrio de la reacción principal, quiere decir que hemos añadido un exceso de reactivo precipitante ( $\text{Ag}^+$ ).

En la post-equivalencia:  $[\text{Ag}^+]_T = [\text{Ag}^+]_{\text{exceso de reactivo}} + [\text{Ag}^+]_{\text{disociación del AgCl}}$ . Si despreciamos el segundo sumando frente al primero:

$$[\text{Ag}^+]_{\text{exceso}} = 3,02 \cdot 10^{-5} \text{ M} = \frac{x \text{ mL Ag}^+ \cdot 0,1000 \text{ mmol Ag}^+}{(50 + 45 + x) \text{ mL}} \Rightarrow x = 0,029 \text{ mL}$$

Luego el  $E_{\text{absoluto}} = 0,029 \text{ mL}$  y el  $\%E_{\text{relativo}} = (0,029/45) (100/100) = 0,064\%$

Ahora bien, cuando el volumen difiere tan poco del volumen teórico, es arriesgado hacer la aproximación de despreciar la  $\text{Ag}^+$  procedente de la disociación del precipitado de  $\text{AgCl}$ . En estos casos puede resultar más juicioso recurrir al balance de materia general (cfr. inicio sección 6.3).

$$\left. \begin{aligned} [\text{Cl}^-] + [\text{AgCl}] &= \frac{C_0 V_0}{V_0 + V_a} \\ [\text{Ag}^+] + [\text{AgCl}] &= \frac{C_a V_a}{V_0 + V_a} \end{aligned} \right\} \begin{aligned} [\text{AgCl}] &= \frac{C_0 V_0}{V_0 + V_a} - [\text{Cl}^-]; \quad [\text{Ag}^+] + \frac{C_0 V_0}{V_0 + V_a} - [\text{Cl}^-] = \frac{C_a V_a}{V_0 + V_a} \end{aligned}$$

$$[\text{Ag}^+] = \frac{C_a V_a - C_0 V_0}{V_0 + V_a} + [\text{Cl}^-] = \frac{C_a V_a - C_0 V_0}{V_0 + V_a} + \frac{P_s}{[\text{Ag}^+]}$$

En nuestro caso, sustituyendo los datos:

$$[\text{Ag}^+] = \frac{C_a V_a - C_0 V_0}{V_0 + V_a} + \frac{P_s}{[\text{Ag}^+]} = \frac{(0,10 \cdot V_a) - (0,09 \cdot 50)}{(50 + V_a)} + \frac{1,8 \cdot 10^{-10}}{3,02 \cdot 10^{-5}} = 3,02 \cdot 10^{-5}$$

y despejando,  $V_a = 45,01 \text{ mL}$

Por consiguiente:  $E_a = 45,01 - 45,00 = \mathbf{0,01 \text{ mL}}$   
 $\%E_r = (0,01/45)(100/100) = \mathbf{0,022\%}$

Una tercera posibilidad consiste en hacer un balance de masa absoluto al catión  $\text{Ag}^+$ :

$$\text{mmol Ag}^+_{\text{exceso}} = (95 \text{ mL} \cdot 3,02 \cdot 10^{-5} \text{ M}) - (95 \text{ mL} \cdot 1,34 \cdot 10^{-5} \text{ M}) = 1,60 \cdot 10^{-3} \text{ mmol Ag}^+_{\text{exceso}}$$

$$1,60 \cdot 10^{-3} \text{ mmol Ag}^+ = x \text{ mL} \cdot 0,1 \text{ M} \Rightarrow x = \mathbf{0,01_6 \text{ mL}}$$

que se aproxima al resultado anterior.

**335. A 25,00 mL de una disolución que contiene NaBr y el indicador  $\text{Fe}^{3+}$ , se le adicionan 25,00 mL de  $\text{AgNO}_3$  0,1000 M. Calcular la cantidad de NaBr expresada en  $\text{g L}^{-1}$  presente en la muestra problema sabiendo que para valorar el exceso de  $\text{Ag}^+$  se precisan 20,72 mL de  $\text{KSCN}$  0,0540 M.**



$$\text{mmol Ag}^+ \text{ puestas} - \text{mmol Ag}^+ \text{ en exceso} = \text{mmol Ag}^+ \text{ consumidos}$$

$$\left( 25 \text{ mL} \frac{0,1 \text{ mmol Ag}^+}{\text{mL}} \right) - \left( 20,72 \text{ mL} \frac{0,0540 \text{ mmol SCN}^-}{\text{mL}} \frac{\text{mmol Ag}^+}{\text{mmol SCN}^-} \right) = 3,62 \text{ mmol Ag}^+_{\text{consumidos}}$$

$$\frac{3,62 \text{ mmol Ag}^+}{25,00 \text{ mL}} \frac{\text{mmol Br}^-}{\text{mmol Ag}^+} \frac{\text{mmol NaBr}}{\text{mmol Br}^-} \frac{102,9 \cdot 10^{-3} \text{ g NaBr}}{\text{mmol NaBr}} \frac{10^3 \text{ mL}}{\text{L}} = 14,90 \text{ g NaBr/L}$$

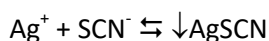
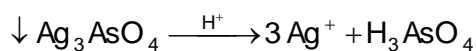
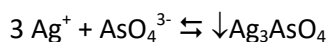
336. Se disuelve en agua destilada una muestra sólida de 0,8704 g y se determina el contenido de  $\text{Cl}^-$  mediante el método de Fajans, empleando diclorofluoresceína como indicador. Sabiendo que para observar el punto final de la valoración son necesarios 47,23 mL de una disolución 0,1150 M de  $\text{AgNO}_3$ , expresar el resultado del análisis como %Cl y como  $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $266,62 \text{ g mol}^{-1}$ ).

$$\frac{47,23 \text{ mL} \cdot 0,115 \text{ mmol Ag}^+}{0,8704 \text{ g}} \cdot \frac{\text{mmol Cl}^-}{\text{mmol Ag}^+} \cdot \frac{35,45 \cdot 10^{-3} \text{ g Cl}}{\text{mmol Cl}} \cdot \frac{100}{100} = 22,12\% \text{ Cl}$$

$$\frac{47,23 \text{ mL} \cdot 0,115 \text{ mmol Ag}^+}{0,8704 \text{ g}} \cdot \frac{\text{mmol Cl}^-}{\text{mmol Ag}^+} \cdot \frac{\text{mmol SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{2 \text{ mmol Cl}}$$

$$\frac{266,62 \cdot 10^{-3} \text{ g SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{\text{mmol SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} \cdot \frac{100}{100} = 83,0\% \text{ SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$$

337. Se toman 0,6582 g de una muestra impura de  $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  ( $312,02 \text{ g mol}^{-1}$ ) se disuelven en agua destilada y se neutraliza la disolución. Seguidamente, se adiciona un exceso de sal de plata para precipitar todo el ión arseniato como  $\text{Ag}_3\text{AsO}_4$ . Se filtra el precipitado y se lava cuidadosamente. A continuación, se disuelve el precipitado en  $\text{HNO}_3$  y se valora el ión  $\text{Ag}^+$ , siendo necesarios 45,82 mL de  $\text{KSCN}$  0,1322 M. Calcular el %  $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  en la muestra impura.



$$\frac{45,82 \text{ mL} \cdot 0,1322 \text{ mmol SCN}^-}{0,6582 \text{ g}} \cdot \frac{\text{mmol Ag}^+}{\text{mmol SCN}^-} \cdot \frac{\text{mmol Ag}_3\text{AsO}_4}{3 \text{ mmol Ag}} \cdot \frac{\text{mmol Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}}{\text{mmol Ag}_3\text{AsO}_4}$$

$$\frac{312,02 \cdot 10^{-3} \text{ g Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}}{\text{mmol Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}} \cdot \frac{100}{100} = 95,72\% \text{ Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$$

338. Se pesan 0,4021 g de una muestra impura de  $\text{KBr}$  y se disuelven en 100,00 mL de agua destilada. Al valorar la disolución anterior con  $\text{AgNO}_3$  0,03615 M, mediante el método de Mohr, se necesitaron 27,12 mL para alcanzar el punto final. Sabiendo que para alcanzar el mismo punto final en un ensayo en blanco, fueron necesarios 0,57 mL de la disolución de  $\text{AgNO}_3$ , calcular el % $\text{KBr}$  en la muestra original.

Un ensayo en blanco es el que se efectúa en iguales condiciones experimentales pero en ausencia de analito. El volumen de reactivo que se consume se debe a interferentes y hay que restarlo del resultado experimental.

27,12 mL – 0,57 mL = 26,55 mL de reactivo consumido por el analito

$$\frac{26,55 \text{ mL}}{0,4021 \text{ g}} \cdot \frac{0,03615 \text{ mmol Ag}^+}{\text{mL}} \cdot \frac{\text{mmol Br}^-}{\text{mmol Ag}^+} \cdot \frac{\text{mmol KBr}}{\text{mmol Br}^-} \cdot \frac{119 \cdot 10^{-3} \text{ gKBr}}{\text{mmol KBr}} \cdot \frac{100}{100} = 28,40\% \text{ KBr}$$

**339. Una muestra de 0,2735 g que sólo contiene BaCl<sub>2</sub> y KCl se disuelve en 100,00 mL de agua destilada. Para valorar los Cl<sup>-</sup> en la disolución por el método de Fajans, se requieren 38,66 mL de una disolución 0,08526 M de AgNO<sub>3</sub>. Calcular el %BaCl<sub>2</sub> y el %KCl en la muestra.**

Mediante la volumetría conocemos el número total de Cl<sup>-</sup> presentes en la muestra:

$$(38,66 \text{ mL}) \cdot (0,08526 \text{ mmol/mL}) = 3,29 \text{ mmol Ag}^+ = 3,29 \text{ mmol Cl}^-$$

Denominando **x** a los **g BaCl<sub>2</sub>** e **y** a los **g KCl**, podemos plantear un sencillo sistema de 2 ecuaciones con 2 incógnitas, una vez que –por estequiometría- sabemos los mmol de Cl que originan cada uno:

$$x \text{ g BaCl}_2 \cdot \frac{\text{mol BaCl}_2}{208,23 \text{ g BaCl}_2} \cdot \frac{2 \cdot 10^3 \text{ mmol Cl}^-}{\text{mol BaCl}_2} = 9,60 x \text{ mmol Cl}^-$$

$$y \text{ g KCl} \cdot \frac{\text{mol KCl}}{74,55 \text{ g KCl}} \cdot \frac{1 \cdot 10^3 \text{ mmol Cl}^-}{\text{mol KCl}} = 13,41 y \text{ mmol Cl}^-$$

$$\left. \begin{array}{l} x + y = 0,2735 \\ 9,60 x + 13,41 y = 3,29 \end{array} \right\} \begin{array}{l} x = 0,0991 \text{ g BaCl}_2 \\ y = 0,1744 \text{ g KCl} \end{array}$$

$$\frac{0,0991 \text{ g BaCl}_2}{0,2735 \text{ g muestra}} \cdot \frac{100}{100} = 36,23\% \text{ BaCl}_2$$

$$\frac{0,1744 \text{ g KCl}}{0,2735 \text{ g muestra}} \cdot \frac{100}{100} = 63,77\% \text{ KCl}$$



## Capítulo 7. Equilibrios redox

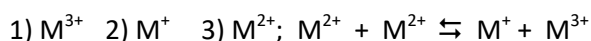
### 7.1. Celdas galvánicas y electrolíticas

340. ¿En qué tipo de celda electroquímica la reacción redox transcurre espontáneamente?  
 Celda electrolítica  
 Celda galvánica  
 Reacción química en disolución

341. Indicar si son verdaderas (V) o falsas (F) las siguientes afirmaciones:  
 En el ánodo de una celda galvánica se origina un proceso de oxidación  
 En el ánodo de una celda electrolítica se origina un proceso de reducción  
 El paso de  $\text{Fe}^{3+}$  a  $\text{Fe}^{2+}$  en una celda galvánica se origina en el ánodo  
 El paso de  $\text{MnO}_4^-$  a  $\text{Mn}^{2+}$  en una celda electrolítica se origina en el cátodo

342. ¿De qué depende la constante de equilibrio de una reacción redox?  
 Concentración de las especies implicadas  
 Potenciales estándar o condicionales de los pares involucrados en la reacción  
 Capacidad reguladora redox de la disolución resultante  
 Número de electrones intercambiados por ambos pares redox

343. Si se consideran tres especies de un mismo ion con diferentes estados de oxidación:  $\text{M}^+$ ,  $\text{M}^{2+}$  y  $\text{M}^{3+}$  cuál es la especie: 1) más oxidante; 2) más reductora; 3) el anfótero. Escribir la reacción de dismutación.



344. 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  
 En presencia de un ligando que forma complejos con la forma reducida  
 La forma oxidada participa en un equilibrio heterogéneo de precipitación  
 Se añade a la disolución un reactivo que precipita con la forma reducida

345. El poder oxidante de un par redox se incrementa cuando:  
 Precipita la forma reducida  
 Forma complejos la forma oxidada  
 Al subir el pH ( $\text{H}^+$  implicados en el par redox)  
 Al bajar el pH ( $\text{H}^+$  implicados en el par redox)

346. Indicar si 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"

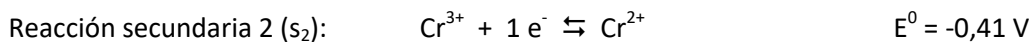
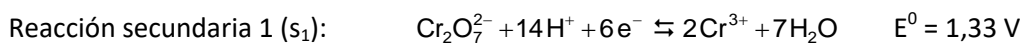
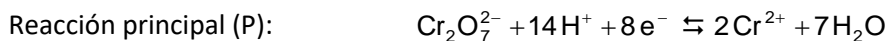
[V] El cátodo pasa a ser ánodo cuando se pasa de una celda galvánica a electrolítica

[F] En una celda electroquímica el sentido de la reacción redox siempre es diferente al que se obtiene en disolución

347. 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:

Especie añadida al par	Potencial	
	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	

348. Calcular el potencial estándar del par  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{2+}$  a pH = 0, si los potenciales estándar de los semisistemas  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}$  y  $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}$  son 1,33 y -0,41 V, respectivamente.



La reacción P puede escribirse como la combinación: s<sub>1</sub> + 2(s<sub>2</sub>)

Podemos escribir las expresiones de Nernst para ambas semirreacciones y combinarlas adecuadamente:

$$E = E^0_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}} + \frac{0,059}{6} \log \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}][\text{H}^+]^{14}}{[\text{Cr}^{3+}]^2} \quad E = E^0_{\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}} + \frac{0,059}{1} \log \frac{[\text{Cr}^{3+}]}{[\text{Cr}^{2+}]}$$

Multiplicando la primera por 6 y la segunda por 2:

$$6E = 6E^0_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}} + 0,059 \log \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}][\text{H}^+]^{14}}{[\text{Cr}^{3+}]^2} \quad 2E = 2E^0_{\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}} + 0,059 \log \frac{[\text{Cr}^{3+}]^2}{[\text{Cr}^{2+}]^2}$$

Sumando estas expresiones y reordenando términos se llega a:

$$8E = 6E^0_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}} + 2E^0_{\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}} + 0,059 \log \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}][\text{H}^+]^{14}}{[\text{Cr}^{3+}]^2} + 0,059 \log \frac{[\text{Cr}^{3+}]^2}{[\text{Cr}^{2+}]^2}$$

$$E = \frac{6E^0_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}} + 2E^0_{\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}}}{8} + \frac{0,059}{8} \log \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}][\text{H}^+]^{14}}{[\text{Cr}^{2+}]^2}$$

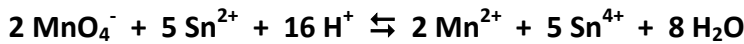
Comparando con la expresión de Nernst para la reacción principal, P:

$$E = E^0_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{2+}} + \frac{0,059}{8} \log \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}][\text{H}^+]^{14}}{[\text{Cr}^{2+}]^2}$$

Se deduce que:

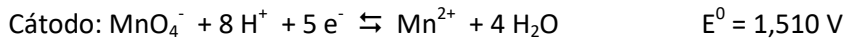
$$E^0_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{2+}} = \frac{6E^0_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}} + 2E^0_{\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}}}{8} = \frac{6(1,33) + 2(-0,41)}{8} = 0,895 \text{ V}$$

**349. Calcular la constante de equilibrio a pH = 0 de la reacción:**



**DATOS:**  $E^0_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}} = 0,154 \text{ V}$ ;  $E^0_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = 1,510 \text{ V}$

Las dos semirreacciones implicadas son:



Las respectivas expresiones de Nernst son:

$$E = E^0_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} + \frac{0,059}{5} \log \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]} = E^0_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} + \frac{0,059}{10} \log \frac{[\text{MnO}_4^-]^2[\text{H}^+]^{16}}{[\text{Mn}^{2+}]^2}$$

$$E = E^0_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}} + \frac{0,059}{2} \log \frac{[\text{Sn}^{4+}]}{[\text{Sn}^{2+}]} = E^0_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}} + \frac{0,059}{10} \log \frac{[\text{Sn}^{4+}]^5}{[\text{Sn}^{2+}]^5}$$

Como en situaciones de equilibrio el potencial del cátodo ha de ser igual al del ánodo:

$$E^0_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} + \frac{0,059}{10} \log \frac{[\text{MnO}_4^-]^2[\text{H}^+]^{16}}{[\text{Mn}^{2+}]^2} = E^0_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}} + \frac{0,059}{10} \log \frac{[\text{Sn}^{4+}]^5}{[\text{Sn}^{2+}]^5}$$

Reordenando términos:

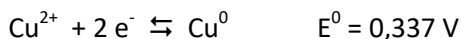
$$E^0_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} - E^0_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}} = \frac{0,059}{10} \log \frac{[\text{Mn}^{2+}]^2[\text{Sn}^{4+}]^5}{[\text{MnO}_4^-]^2[\text{H}^+]^{16}[\text{Sn}^{2+}]^5} = \frac{0,059}{10} \log K$$

$$K = 10^{\frac{10}{0,059}(E^0_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} - E^0_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}})} = 10^{229,83}$$

- 350.** Se añade un exceso de aluminio metal a una disolución de  $\text{Cu}^{2+}$  0,3 M; a) ¿cuál será la concentración de  $\text{Cu}^{2+}$  cuando se alcance el equilibrio?; b) ¿cuál será la constante del equilibrio de la reacción  $2 \text{Al}^0 + 3 \text{Cu}^{2+} \rightleftharpoons 2 \text{Al}^{3+} + 3 \text{Cu}^0$ ? DATOS:

$$E_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}^0}^0 = -1,660 \text{ V}; E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0}^0 = 0,337 \text{ V}$$

Los semisistemas implicados son:



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  $\text{Al}^0$ , éste reducirá a todo el  $\text{Cu}^{2+}$  a estado elemental. Quiere esto decir que la única fuente de  $\text{Cu}^{2+}$  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  $\text{Cu}^{2+}$  en disolución, que ya podemos prever que será muy pequeña.

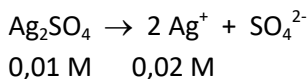
$$K = 10^{\frac{6}{0,059}[0,337 - (-1,660)]} = 10^{203,08}$$

$$2 \text{Al}^0 + 3 \text{Cu}^{2+} \rightleftharpoons 2 \text{Al}^{3+} + 3 \text{Cu}^0 \quad K = 10^{203,08} = \frac{[\text{Al}^{3+}]^2 [\text{Cu}^0]^3}{[\text{Al}^0]^2 [\text{Cu}^{2+}]^3} = \frac{[\text{Al}^{3+}]^2}{[\text{Cu}^{2+}]^3}$$

Si la concentración de  $\text{Cu}^{2+}$  inicial era 0,3 M, se habrá generado la concentración estequiométrica de  $\text{Al}^{3+}$ :  $(0,3) \cdot 2/3 = 0,2 \text{ M}$ . Despejando  $\text{Cu}^{2+}$ :

$$[\text{Cu}^{2+}] = \sqrt[3]{\frac{(0,2)^2}{10^{203,08}}} = 10^{-68,16}$$

- 351.** Calcular el potencial que adquiere una lámina de plata metálica introducida en una disolución de  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  0,01 M. DATO:  $E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}^0}^0 = 0,800 \text{ V}$



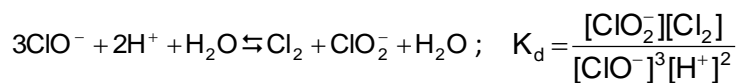
$$E = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}^0}^0 + \frac{0,059}{1} \log \frac{[\text{Ag}^+]}{[\text{Ag}^0]} = 0,800 + 0,059 \log(0,02) = 0,700 \text{ V}$$

352. 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:  $2\text{ClO}^- + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$   $E^0 = 2,04 \text{ V}$   
 $\text{ClO}_2^- + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O}$   $E^0 = 1,47 \text{ V}$

Las expresiones de los 2 semisistemas son:

$$E = E_{2\text{ClO}^-/\text{Cl}_2}^0 + \frac{0,059}{2} \log \frac{[\text{ClO}^-]^2 [\text{H}^+]^4}{[\text{Cl}_2]}; \quad E = E_{\text{ClO}_2^-/\text{ClO}^-}^0 + \frac{0,059}{2} \log \frac{[\text{ClO}_2^-] [\text{H}^+]^2}{[\text{ClO}^-]}$$

La reacción de dismutación es:



Igualando las expresiones de los potenciales de los semisistemas y ordenando términos, se alcanza fácilmente el valor de la  $K_d$ :

$$E_{2\text{ClO}^-/\text{Cl}_2}^0 + \frac{0,059}{2} \log \frac{[\text{ClO}^-]^2 [\text{H}^+]^4}{[\text{Cl}_2]} = E_{\text{ClO}_2^-/\text{ClO}^-}^0 + \frac{0,059}{2} \log \frac{[\text{ClO}_2^-] [\text{H}^+]^2}{[\text{ClO}^-]}$$

$$(2,04 - 1,47) \text{ V} = \frac{0,059}{2} \log \frac{[\text{ClO}_2^-] [\text{H}^+]^2 [\text{Cl}_2]}{[\text{ClO}^-] [\text{ClO}^-]^2 [\text{H}^+]^4} = \frac{0,059}{2} \log \frac{[\text{ClO}_2^-] [\text{Cl}_2]}{[\text{ClO}^-]^3 [\text{H}^+]^2} = \frac{0,059}{2} \log K_d$$

$$\frac{2(2,04 - 1,47)}{0,059} = \log K_d \Rightarrow K_d = 10^{19,3}$$

Para que la dismutación sea cuantitativa, la concentración final de hipoclorito ha de ser:

$$[\text{ClO}^-]_f = 10^{-3} \cdot [\text{ClO}^-]_i = 10^{-3} \cdot 10^{-2} = 10^{-5} \text{ M}$$

Esto quiere decir que habrá reaccionado:  $10^{-2} - 10^{-5} = 9,99 \cdot 10^{-3} \text{ M}$

$$\text{Según la estequiometría: } [\text{Cl}_2]_{\text{generado}} = [\text{ClO}_2^-]_{\text{generado}} = \frac{[\text{ClO}^-]_{\text{reaccionada}}}{3} = 3,33 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

Sustituyendo en la expresión de  $K_d$  y despejando  $[\text{H}^+]$ :

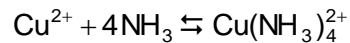
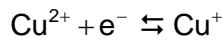
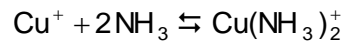
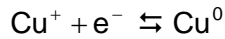
$$10^{19,3} = \frac{[\text{ClO}_2^-][\text{Cl}_2]}{[\text{ClO}^-]^3 [\text{H}^+]^2} = \frac{(3,33 \cdot 10^{-3})(3,33 \cdot 10^{-3})}{(1 \cdot 10^{-5})^3 [\text{H}^+]^2} \Rightarrow [\text{H}^+] = 2,3 \cdot 10^{-5} \text{ M} \Rightarrow \text{pH} = 4,6$$

A pH = 4,6 se dará la dismutación del hipoclorito.

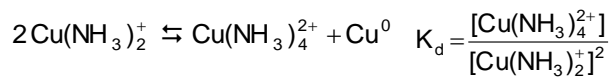
**353. Una disolución de NH<sub>3</sub> 1 M contiene la especie Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>+</sup> en una concentración 0,01 M. Considerando únicamente las reacciones de formación de complejos amoniacales de Cu(I) y Cu(II) ¿se dismutará espontáneamente dicha especie?**

**DATOS:**  $E_{\text{Cu}^+/\text{Cu}^0}^0 = 0,52 \text{ V}$  ;  $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}^0 = 0,15 \text{ V}$

$$\log \beta_2 \text{ Cu(NH}_3)_2^+ = 10,9 ; \log \beta_4 \text{ Cu(NH}_3)_4^{2+} = 13,3$$



La reacción de dismutación en presencia del ligando sería:



El valor de  $K_d$  se puede calcular en función de los potenciales de los dos semisistemas:

$$E_{\text{Cu}^+/\text{Cu}^0}^0 + 0,059 \log [\text{Cu}^+] = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}^0 + 0,059 \log \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}^+]}$$

$$0,52 - 0,15 = 0,059 \log \frac{\frac{[\text{Cu(NH}_3)_4^{2+}]}{\beta_4 [\text{NH}_3]^4}}{\left( \frac{[\text{Cu(NH}_3)_2^+]}{\beta_2 [\text{NH}_3]^2} \right)^2} = 0,059 \log K_d \frac{\beta_2^2}{\beta_4}$$

$$0,37 + 0,059 (\log \beta_4 - 2 \log \beta_2) = 0,059 \log K_d \Rightarrow K_d = 5,9 \cdot 10^{-3}$$

Por tanto la reacción de dismutación no será espontánea.

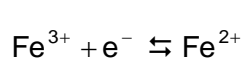
**354. Calcular el potencial normal condicional del semisistema Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup> en presencia de AEDT 0,1 M a pH=3. DATOS:**  $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 = 0,77 \text{ V}$  .

$$\log \beta \text{ FeY}^{2-} = 14,3 ; \log \beta \text{ FeY}^- = 25,1$$

$$\log \beta_1 \text{ FeOH}^+ = 5,6 ; \log \beta_2 \text{ Fe(OH)}_2 = 9,8 ; \log \beta_3 \text{ HFeO}_2^- = 9,7 ; \log \beta_4 \text{ FeO}_2^{2-} = 8,6$$

$$\log \beta_1 \text{ FeOH}^{2+} = 11,9 ; \log \beta_2 \text{ Fe(OH)}_2^+ = 21,2 ; \log \beta_3 \text{ Fe(OH)}_3 = 29,7$$

$$\log \beta_1 \text{ HY}^{3-} = 11 ; \log \beta_2 \text{ H}_2\text{Y}^{2-} = 17,3 ; \log \beta_3 \text{ H}_3\text{Y}^- = 19,8 ; \log \beta_4 \text{ H}_4\text{Y} = 21,7$$



$$E = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + 0,059 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

Según los datos del problema, las especies ferrosas y férricas pueden sufrir reacciones laterales de formación de complejos con Y<sup>4-</sup> y con los OH<sup>-</sup> del medio. A su vez, el propio ligando Y<sup>4-</sup> puede sufrir reacciones de protonación que hay que tener presentes.

$$E = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + 0,059 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + 0,059 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}] / \alpha_{\text{Fe}^{3+}}}{[\text{Fe}^{2+}] / \alpha_{\text{Fe}^{2+}}}$$

$$E = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + 0,059 \log \frac{\alpha_{\text{Fe}^{2+}}}{\alpha_{\text{Fe}^{3+}}} + 0,059 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]'}{[\text{Fe}^{2+}]'} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + 0,059 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]'}{[\text{Fe}^{2+}]'}$$

$\underbrace{\hspace{10em}}_{E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0}$

Calculamos en primer lugar el coeficiente de reacción parásita de protonación del AEDT, pues precisaremos conocer la concentración de  $Y^{4-}$  libre en disolución disponible para reaccionar con los iones férrico y ferroso:

$$\alpha_{Y^{4-}(H^+)} = \frac{[Y^{4-}] + [HY^{3-}] + [H_2Y^{2-}] + [H_3Y^-] + [H_4Y]}{[Y^{4-}]}$$

$$\alpha_{Y^{4-}(H^+)} = 1 + 10^{11}[H^+] + 10^{17,3}[H^+]^2 + 10^{19,8}[H^+]^3 + 10^{21,7}[H^+]^4 \cong 10^{11,4}$$

Por tanto, la concentración real de  $Y^{4-}$  es:

$$[Y^{4-}] = \frac{[Y^{4-}]}{\alpha_{Y^{4-}(H^+)}} = \frac{10^{-1}}{10^{11,4}} = 10^{-12,4} \text{ M}$$

Ahora podemos calcular los coeficientes del  $\text{Fe}^{2+}$  y del  $\text{Fe}^{3+}$ :

$$\alpha_{\text{Fe}^{2+}(Y^{4-}, \text{OH}^-)} = \frac{[\text{Fe}^{2+}] + [\text{Fe}Y^{2-}] + [\text{FeOH}^+] + [\text{Fe}(\text{OH})_2] + [\text{HFeO}_2^-] + [\text{FeO}_2^{2-}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

$$\alpha_{\text{Fe}^{2+}(Y^{4-}, \text{OH}^-)} = 1 + 10^{14,3}[Y^{4-}] + 10^{5,6}[\text{OH}^-] + 10^{9,8}[\text{OH}^-]^2 + 10^{9,7}[\text{OH}^-]^3 + 10^{8,6}[\text{OH}^-]^4 \cong 10^{1,9}$$

Análogamente, para el  $\text{Fe}^{3+}$ :

$$\alpha_{\text{Fe}^{3+}(Y^{4-}, \text{OH}^-)} = \frac{[\text{Fe}^{3+}] + [\text{Fe}Y^-] + [\text{FeOH}^{2+}] + [\text{Fe}(\text{OH})_2^+] + [\text{Fe}(\text{OH})_3]}{[\text{Fe}^{3+}]}$$

$$\alpha_{\text{Fe}^{3+}(Y^{4-}, \text{OH}^-)} = 1 + 10^{25,1}[Y^{4-}] + 10^{11,9}[\text{OH}^-] + 10^{21,2}[\text{OH}^-]^2 + 10^{29,7}[\text{OH}^-]^3 \cong 10^{12,7}$$

Sustituyendo en la expresión del potencial condicional:

$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + 0,059 \log \frac{\alpha_{\text{Fe}^{2+}}}{\alpha_{\text{Fe}^{3+}}} = 0,77 + 0,059 \log \frac{10^{1,9}}{10^{12,7}} = 0,13 \text{ V}$$

Comprobamos que en estas condiciones experimentales, el semisistema se ha hecho mucho menos oxidante o mucho más reductor.

355. Calcular el producto de solubilidad del yoduro cuproso para una concentración del sistema 1 M, sabiendo que el potencial normal condicional para la reacción:  $\text{Cu}^{2+} + \text{I}^- + \text{e}^- \rightleftharpoons \downarrow \text{CuI}$  es  $E^0 = 0,86 \text{ V}$ . DATOS:  $E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+} = 0,15 \text{ V}$ .

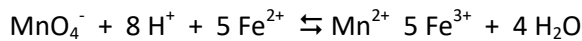
$$E = E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+} + 0,059 \log \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}^+]} = E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+} + 0,059 \log \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{P_{\text{SCuI}}/[\text{I}^-]} =$$

$$= \underbrace{E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+} - 0,059 \log P_{\text{SCuI}}}_{E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{CuI}}} + 0,059 \log [\text{Cu}^{2+}][\text{I}^-]$$

$$0,86 = 0,15 - 0,059 \log P_{\text{SCuI}} \Rightarrow P_{\text{SCuI}} = 9,25 \cdot 10^{-13}$$

356. Calcular el potencial medido por un electrodo de Pt (frente a un electrodo de calomelanos) en una celda de valoración que inicialmente contenía 20,0 mL de  $\text{Fe}^{2+}$ , tamponada a  $\text{pH}=2$ , después de adicionar 4,0 mL de una disolución isomolar de permanganato. DATOS:  $E^0_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = 1,51 \text{ V}$ ;  $E^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,771 \text{ V}$ .

La reacción ajustada es:

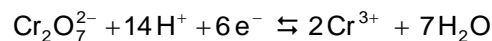


Tras la adición de 4,00 mL estamos justamente en la equivalencia, y el potencial viene dado por:

$$E = \frac{5 \cdot E^0_{\text{MnO}_4^-} + E^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}}{6} + \frac{0,059}{6} \cdot \log[\text{H}^+]^8 = \frac{(5 \cdot 1,51) + 0,771}{6} + \frac{0,059}{6} \cdot \log[10^{-2}]^8 = 1,226 \text{ V}$$

Frente al saturado de calomelanos:  $E = 1,226 \text{ V} - 0,244 \text{ V} = 0,983 \text{ V}$

357. Calcular el potencial (frente al ESC) de un electrodo de Pt sumergido en una disolución que contiene  $[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ M}$  y  $[\text{Cr}^{3+}] = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ M}$  a  $\text{pH}=4,0$  y  $25^\circ\text{C}$ . DATOS:  $E^0_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}} = 1,330 \text{ V}$ .



$$E = E^0_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}} + \frac{0,059}{6} \log \frac{(1,0 \cdot 10^{-3}) \cdot (1,0 \cdot 10^{-4})^{14}}{(2,0 \cdot 10^{-3})^2} = 1,33 + \frac{0,059}{6} \log 2,5 \cdot 10^{-54}$$

$$E = 1,33 + \frac{0,059}{6} (-53,60) = 0,803 \text{ V (vs. E.N.H.)}$$

$E \text{ (vs. E.S.C.)} = 0,803 \text{ V} - 0,244 \text{ V} = 0,559 \text{ V}$



**358. Calcular la concentración de  $\text{Cl}^-$  de la celda abajo descrita sabiendo que su potencial es de 0,200 V a 25 °C. DATOS:  $E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}^0}^0 = 0,800\text{V}$   $P_{\text{sAgCl}} = 1,99 \cdot 10^{-10}$ .**

**Pt / Hg /  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  (sat.), KCl(sat.) //  $\text{Cl}^-$ , AgCl(sat.) / Ag**

$$E_{\text{celda}} = E_{\text{cátodo}} - E_{\text{ánodo}}$$

$$0,200 = \left( E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}^0}^0 + 0,059 \log[\text{Ag}^+] \right) - 0,244 = \left( E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}^0}^0 + 0,059 \log \frac{P_{\text{sAgCl}}}{[\text{Cl}^-]} \right) - 0,244$$

$$10^{\frac{0,444 - 0,80}{0,059}} = \frac{1,0 \cdot 10^{-9,7}}{[\text{Cl}^-]}; \quad [\text{Cl}^-] = \frac{1,0 \cdot 10^{-9,7}}{9,25 \cdot 10^{-7}} = 2,16 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

**359. Calcular el potencial estándar de reducción de la plata cuando está precipitada como cloruro,  $E_{\text{AgCl}/\text{Ag}^0}^0$ , sabiendo que  $P_{\text{sAgCl}} = 1,99 \cdot 10^{-10}$  y que  $E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}^0}^0 = 0,800\text{V}$ .**

$$E = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}^0}^0 + 0,059 \log[\text{Ag}^+] = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}^0}^0 + 0,059 \log \frac{P_{\text{sAgCl}}}{[\text{Cl}^-]}$$

$$E = \underbrace{E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}^0}^0 + 0,059 \log P_{\text{sAgCl}}}_{E_{\text{AgCl}/\text{Ag}^0}^0} - 0,059 \log [\text{Cl}^-]$$

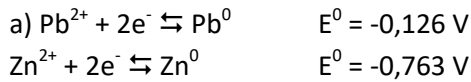
$$E_{\text{AgCl}/\text{Ag}^0}^0 = 0,800 + 0,059 \log (1,99 \cdot 10^{-10}) = 0,228 \text{ V}$$

Este resultado es lógico, pues indica que la afinidad de  $\text{Ag}^+$  por los electrones se ve muy disminuida al estar estabilizada formando un precipitado relativamente insoluble.

**360. Calcular el potencial de las siguientes celdas:**

- Una celda galvánica compuesta de un electrodo de plomo sumergido en una disolución de iones  $\text{Pb}^{2+}$  0,0848 M y un electrodo de zinc que está en contacto con  $\text{Zn}^{2+}$  0,1364 M.
- Una celda galvánica en la que los dos electrodos son de platino; uno está sumergido en una disolución con  $\text{Fe}^{3+}$  0,0301 M y  $\text{Fe}^{2+}$  0,0760 M, y el otro en una disolución de  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  0,00309 M y  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  0,1564 M.
- Una celda galvánica que consiste en un electrodo estándar de hidrógeno y un electrodo de platino sumergido en una disolución que contiene  $\text{TiO}^{2+}$   $1,46 \cdot 10^{-3}$  M y  $\text{Ti}^{3+}$  0,02723 M en un medio tamponado a pH 3.  $\text{TiO}^{2+} + 2\text{H}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ti}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$

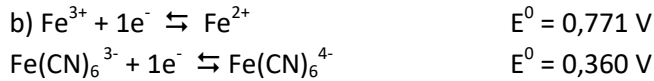
**Nota:** los electrodos de Pb y Zn son atacables – oxidables- mientras que el de Pt es inerte.



$$\Delta E_{\text{celda}} = E_{\text{cátodo}} - E_{\text{ánodo}}$$

$$E_{\text{cátodo}} = -0,126 + \frac{0,059}{2} \log \frac{[\text{Pb}^{2+}]}{[\text{Pb}^0]}; \quad E_{\text{ánodo}} = -0,763 + \frac{0,059}{2} \log \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Zn}^0]}$$

$$\Delta E_{\text{celda}} = -0,126 + 0,763 + \frac{0,059}{2} \log \frac{(0,0848)}{(0,1364)} = 0,631 \text{ V}$$



$$E_{\text{cátodo}} = 0,771 + \frac{0,059}{1} \log \frac{(0,0301)}{(0,0760)} = 0,747 \text{ V}$$

$$E_{\text{ánodo}} = 0,360 + \frac{0,059}{1} \log \frac{(0,1564)}{(0,00309)} = 0,461 \text{ V}$$

$$\Delta E_{\text{celda}} = E_{\text{cátodo}} - E_{\text{ánodo}} = 0,286 \text{ V}$$

$$\text{c) } E_{\text{TiO}^{2+}/\text{Ti}^{3+}} = 0,099 + \frac{0,059}{1} \log \frac{(1,46 \cdot 10^{-3})(10^{-3})^2}{(0,02723)} = -0,329 \text{ V}$$

Este compartimento actuará entonces de ánodo siendo el H<sub>2</sub> capaz de oxidar el Ti<sup>3+</sup> a TiO<sup>2+</sup>.

$$\Delta E_{\text{celda}} = E_{\text{cátodo}} - E_{\text{ánodo}} = 0,000 - (-0,329) = 0,329 \text{ V}$$

**361. En una celda electroquímica se emplean los semisistemas de Cu<sup>2+</sup>/Cu<sup>0</sup> (E<sup>0</sup> = 0,34 V) y Zn<sup>2+</sup>/Zn<sup>0</sup> (E<sup>0</sup> = - 0,76 V). La reacción Zn<sup>0</sup> + Cu<sup>2+</sup> ⇌ Zn<sup>2+</sup> + Cu<sup>0</sup> ¿será espontánea cuando: a) las concentraciones de Zn<sup>2+</sup> y de Cu<sup>2+</sup> sean 1 M? b) la concentración de Zn<sup>2+</sup> sea 10<sup>-1</sup> M y la de Cu<sup>2+</sup> sea 10<sup>-9</sup> M?**

a) Para actividades igual a la unidad, estaremos en condiciones estándar y por tanto los respectivos potenciales de cátodo y ánodo igualaran a sus respectivos potenciales estándar:

$$E_{\text{cát}} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0}^0 = 0,34 \text{ V} \quad E_{\text{án}} = E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}^0}^0 = -0,76 \text{ V}$$

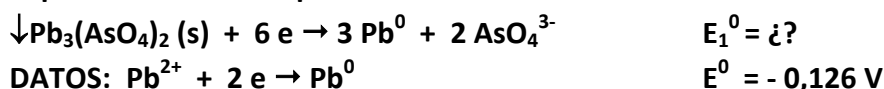
$$\Delta E_{\text{celda}} = E_{\text{cát}} - E_{\text{án}} = 0,34\text{V} - (-0,76\text{V}) = 1,1 \text{ V} \Rightarrow \text{Espontánea}$$

$$\text{b) } E_{\text{cát}} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0}^0 + \frac{0,059}{2} \log(10^{-9}) = 0,0745 \text{ V}$$

$$E_{\text{án}} = E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}^0}^0 + \frac{0,059}{2} \log(10^{-1}) = -0,7895 \text{ V}$$

$$\Delta E_{\text{celda}} = E_{\text{cát}} - E_{\text{án}} = 0,0745\text{V} - (-0,7895\text{V}) = 0,864 \text{ V} \Rightarrow \text{Espontánea}$$

**362. Sabiendo que el producto de solubilidad para el  $\text{Pb}_3(\text{AsO}_4)_2$  es  $4,1 \cdot 10^{-36}$ , calcule el potencial estándar para la semirreacción:**



La ecuación de Nernst para el equilibrio cuyo potencial estándar nos solicitan calcular es:

$$E_1 = E_1^0 + \frac{0,059}{6} \log \frac{1}{[\text{AsO}_4^{3-}]^2} = E_1^0 + \frac{0,059}{6} \log \frac{[\text{Pb}^{2+}]^3}{[\text{Pb}^{2+}]^3 [\text{AsO}_4^{3-}]^2}$$

$$E_1 = E_1^0 + \frac{0,059}{6} \log \frac{1}{P_s} + \frac{0,059}{6} \log [\text{Pb}^{2+}]^3 = E_1^0 + \frac{0,059}{6} \log \frac{1}{P_s} + \frac{0,059}{2} \log [\text{Pb}^{2+}]$$

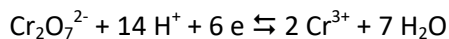
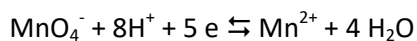
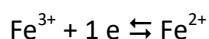
Si la comparamos con la del semisistema simple de reducción del  $\text{Pb}^{2+}$ :

$$E = E^0 + \frac{0,059}{2} \log [\text{Pb}^{2+}], \text{ concluimos inmediatamente que:}$$

$$E^0 = E_1^0 + \frac{0,059}{6} \log \frac{1}{P_s} \Rightarrow E_1^0 = E^0 - \frac{0,059}{6} \log \frac{1}{P_s} = -0,474 \text{ V}$$

**363. Dados los semisistemas oxidantes  $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$  ( $E^0 = 1,51 \text{ V}$ ) y  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}$  ( $E^0 = 1,33 \text{ V}$ ) deduzca numéricamente cuál de los dos proporcionará una mayor constante de equilibrio al enfrentarlos al semisistema  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  ( $E^0 = 0,77 \text{ V}$ )**

A partir de la expresión  $K = 10^{\frac{n}{0,059} \Delta E^0}$ , de los valores de los  $E^0$  aportados en el enunciado y de las semirreacciones de los semisistemas involucrados, podemos calcular fácilmente los valores de K.



Para el caso del permanganato:

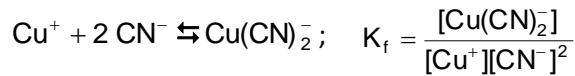
$$K = 10^{\frac{n}{0,059} \Delta E^0} = 10^{\frac{5}{0,059} (1,51 - 0,77)} = 5,15 \cdot 10^{62}$$

Para el caso del dicromato:

$$K = 10^{\frac{n}{0,059} \Delta E^0} = 10^{\frac{6}{0,059} (1,33 - 0,77)} = 8,89 \cdot 10^{56}$$

364. Calcule la constante de formación del complejo  $\text{Cu}(\text{CN})_2^-$ . DATOS:

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}(\text{CN})_2^-}^0 = +1,120 \text{ V} \quad E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}^0 = +0,158 \text{ V}$$



$$\left. \begin{aligned} \text{Cu}^{2+} + 2 \text{CN}^- + 1e^- &\rightleftharpoons \text{Cu}(\text{CN})_2^-; \quad E_1 = E_1^0 + 0,059 \log \frac{[\text{Cu}^{2+}][\text{CN}^-]^2}{[\text{Cu}(\text{CN})_2^-]} \\ \text{Cu}^{2+} + 1e^- &\rightleftharpoons \text{Cu}^+; \quad E_2 = E_2^0 + 0,059 \log \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}^+]} \end{aligned} \right\}$$

$$\Delta G = -RT \ln K$$

En el equilibrio:  $\Delta E = 0$  por lo tanto  $E_1 = E_2$

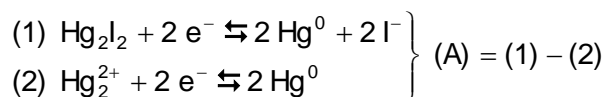
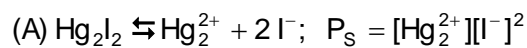
$$\Delta G = -nF \Delta E$$

$$E_1^0 + 0,059 \log \frac{[\text{Cu}^{2+}][\text{CN}^-]^2}{[\text{Cu}(\text{CN})_2^-]} = E_2^0 + 0,059 \log \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}^+]}$$

$$E_1^0 - E_2^0 = 0,059 \left( \log \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}^+]} - \log \frac{[\text{Cu}^{2+}][\text{CN}^-]^2}{[\text{Cu}(\text{CN})_2^-]} \right) = 0,059 \log \frac{[\text{Cu}(\text{CN})_2^-]}{[\text{Cu}^+][\text{CN}^-]^2} = 0,059 \log K_f$$

$$K_f = 10^{\frac{1,12-0,158}{0,059}} = 2,02 \cdot 10^{16}$$

365. Halle el producto de solubilidad del  $\text{Hg}_2\text{I}_2$  sabiendo que el potencial de un electrodo de mercurio sumergido en una disolución saturada de  $\text{Hg}_2\text{I}_2$  y que es 0,01 M en  $\text{NaI}$ , es 0,084 V. DATO:  $E_{\text{Hg(l)}/\text{Hg(0)}}^0 = 0,790 \text{ V}$ .



$$E_1 = E_1^0 + \frac{0,059}{2} \log \frac{1}{[\text{I}^-]^2} = 0,084 \text{ V} \Rightarrow$$

$$E_1^0 = 0,084 - \frac{0,059}{2} \log \frac{1}{(0,01)^2} = 0,084 - 0,118 = -0,034 \text{ V}$$

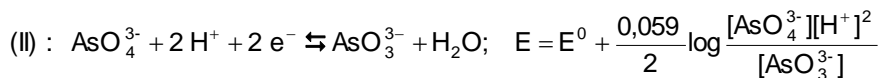
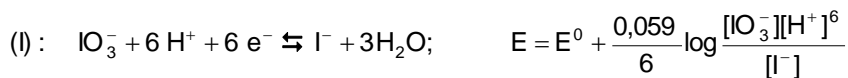
En el equilibrio:  $\Delta E = 0$ , por lo que  $E_1 = E_2$ :

$$E_1^0 + \frac{0,059}{2} \log \frac{1}{[\text{I}^-]^2} = E_2^0 + \frac{0,059}{2} \log [\text{Hg}_2^{2+}] \Rightarrow$$

$$E_1^0 - E_2^0 = \frac{0,059}{2} \log [\text{Hg}_2^{2+}][\text{I}^-]^2 = \frac{0,059}{2} \log P_s$$

$$P_s = 10^{2 \left( \frac{-0,034 - 0,79}{0,059} \right)} = 10^{-27,93} = 1,17 \cdot 10^{-28}$$

366. Una disolución (I) que contiene  $\text{IO}_3^-$  y  $\text{I}^-$  es 0,05 M en el primero. Una segunda disolución(II) contiene  $\text{AsO}_4^{3-}$  y  $\text{AsO}_3^{3-}$ , y es 0,2 M en  $\text{AsO}_4^{3-}$ . ¿Cuál de las dos disoluciones tiene mayor capacidad oxidante y cuál mayor poder oxidante a  $\text{pH}=4$ , sabiendo que a  $\text{pH}=0$  la primera presenta un potencial de 1,07 V y la segunda de 0,60 V? Calcule las concentraciones de  $\text{I}^-$  y de  $\text{AsO}_3^{3-}$  presentes en cada disolución. DATOS:  $E_{\text{IO}_3^-/\text{I}^-}^0 = 1,087 \text{ V}$ ;  $E_{\text{As(V)/As(III)}}^0 = 0,559 \text{ V}$ .



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.

$$\left. \begin{array}{l} \text{(I): } \frac{0,05 \text{ mol IO}_3^-}{\text{L dis}} \cdot \frac{6 \text{ eq IO}_3^-}{1 \text{ mol IO}_3^-} = 0,30 \text{ N en IO}_3^- \\ \text{(II): } \frac{0,2 \text{ mol AsO}_4^{3-}}{\text{L dis}} \cdot \frac{2 \text{ eq AsO}_4^{3-}}{1 \text{ mol AsO}_4^{3-}} = 0,40 \text{ N en AsO}_4^{3-} \end{array} \right\} \text{C.O.: (II) > (I)}$$

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.

$$\begin{aligned} E &= E^0 + \frac{0,059}{6} \log \frac{[\text{IO}_3^-][\text{H}^+]^6}{[\text{I}^-]} = E^0 + \frac{0,059}{6} \log \frac{[\text{IO}_3^-]}{[\text{I}^-]} + 0,059 \log [\text{H}^+] = \\ &= E^0 + \frac{0,059}{6} \log \frac{[\text{IO}_3^-]}{[\text{I}^-]} - 0,059 \text{ pH} \end{aligned}$$

**pH = 0:**

$$1,07 = 1,087 + \frac{0,059}{6} \log \frac{[\text{IO}_3^-]}{[\text{I}^-]} \quad (1)$$

**pH = 4:**

$$E = 1,07 - (0,059 \cdot 4) = 1,07 - 0,236 = 0,834 \text{ V}$$

La  $[\text{I}^-]$  la despejamos de (1):

$$\begin{aligned} \frac{6 \cdot (1,07 - 1,087)}{0,059} &= \log \frac{[\text{IO}_3^-]}{[\text{I}^-]} = -1,729 \\ \frac{[\text{IO}_3^-]}{[\text{I}^-]} &= 10^{-1,729}, \quad [\text{I}^-] = \frac{[\text{IO}_3^-]}{0,0187} = \frac{0,05}{0,0187} = 2,67 \text{ M} \end{aligned}$$

$$\text{(II): } E = E^0 + \frac{0,059}{2} \log \frac{[\text{AsO}_4^{3-}][\text{H}^+]^2}{[\text{AsO}_3^{3-}]} = E^0 + \frac{0,059}{2} \log \frac{[\text{AsO}_4^{3-}]}{[\text{AsO}_3^{3-}]} - 0,059 \text{ pH}$$

**A pH = 0:**

$$0,60 = 0,559 + \frac{0,059}{2} \log \frac{[\text{AsO}_4^{3-}]}{[\text{AsO}_3^{3-}]} \quad (2)$$

**A pH = 4:**

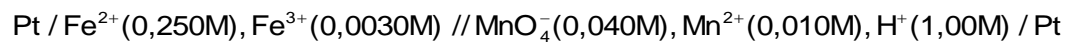
$$E = 0,60 - (0,059 \cdot 4) = 0,364 \text{ V} \Rightarrow \text{PODER OXIDANTE: (I) > (II)}$$

Despejando en (2):

$$\log \frac{[\text{AsO}_4^{3-}]}{[\text{AsO}_3^{3-}]} = \frac{2 \cdot (0,60 - 0,559)}{0,059} = 1,39$$

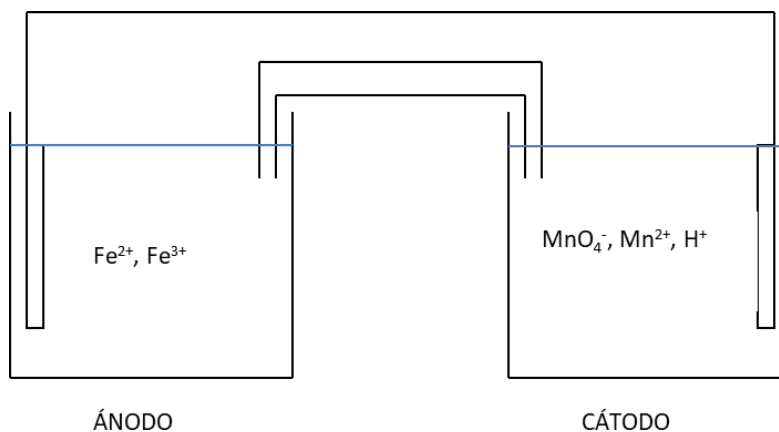
$$\frac{[\text{AsO}_4^{3-}]}{[\text{AsO}_3^{3-}]} = 10^{1,39}; \quad [\text{AsO}_3^{3-}] = \frac{[\text{AsO}_4^{3-}]}{10^{1,39}} = \frac{0,2}{24,54} = 8,15 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

**367. La siguiente celda galvánica contiene volúmenes iguales en ambas semiceldas:**



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:

$$E_{\text{Fe(III)/Fe(II)}}^0 = 0,771 \text{ V}; \quad E_{\text{Mn(VII)/Mn(II)}}^0 = 1,510 \text{ V} .$$

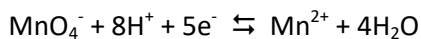


**a) Ánodo:** oxidación de  $\text{Fe}^{2+}$  a  $\text{Fe}^{3+}$



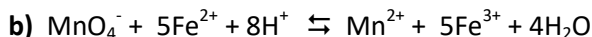
$$E_a = E_a^0 + 0,059 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = 0,771 + 0,059 \log \frac{0,0030}{0,250} = 0,658 \text{ V}$$

**Cátodo:** reducción de  $\text{MnO}_4^-$  a  $\text{Mn}^{2+}$



$$E_c = E_c^0 + \frac{0,059}{5} \log \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]} = 1,51 + \frac{0,059}{5} \log \frac{(0,040)(1)^8}{(0,010)} = 1,517 \text{ V}$$

$$E_{\text{celda}} = E_{\text{cátodo}} - E_{\text{ánodo}} = 1,517 - 0,658 = 0,859 \text{ V}$$



En el equilibrio:  $E_c = E_a$

$$[\text{Fe}^{2+}]_{\text{eq}} = [\text{Fe}^{2+}]_0 - x; \quad [\text{MnO}_4^-]_{\text{eq}} = [\text{MnO}_4^-]_0 - \frac{x}{5}$$

$$[\text{Fe}^{3+}]_{\text{eq}} = [\text{Fe}^{3+}]_0 + x; \quad [\text{Mn}^{2+}]_{\text{eq}} = [\text{Mn}^{2+}]_0 + \frac{x}{5}$$

$$[\text{H}^+]_{\text{eq}} = [\text{H}^+]_0 - \frac{8x}{5}$$

$$E_a^0 + \frac{0,059}{5} \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]^5}{[\text{Fe}^{2+}]^5} = E_c^0 + \frac{0,059}{5} \log \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

$$E_c^0 - E_a^0 = \frac{0,059}{5} \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]^5 [\text{Mn}^{2+}]}{[\text{Fe}^{2+}]^5 [\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8} = \frac{0,059}{5} \log K \Rightarrow K = 4,3 \cdot 10^{62}$$

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  $\text{Fe}^{2+}$ :  $x = 0,040 \text{ M} \cdot 5 = 0,200 \text{ M}$ .

$$[\text{MnO}_4^-]_{\text{eq}} = 0 \text{ M (o una concentración muy pequeña procedente del equilibrio)}$$

$$[\text{Fe}^{2+}]_{\text{eq}} = 0,250 - 0,200 = 0,050 \text{ M}$$

$$[\text{Fe}^{3+}]_{\text{eq}} = 0,003 + 0,200 = 0,203 \text{ M}$$

$$[\text{Mn}^{2+}]_{\text{eq}} = 0,01 + \frac{0,200}{5} = 0,050 \text{ M}$$

$$[\text{H}^+]_{\text{eq}} = 1 - 8 \cdot \frac{0,200}{5} = 0,68 \text{ M}$$

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:

$$E_{\text{ánodo}} = E_a^0 + 0,059 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = 0,771 + 0,059 \log \frac{0,203}{0,050} = 0,807 \text{ V} = E_{\text{cátodo}}$$

**NOTA:**

Una vez sabido el potencial de semicelda, podemos hallar el valor real de la concentración de permanganato en disolución:

$$E_{\text{cátodo}} = 0,807 \text{ V} = 1,51 + \frac{0,059}{5} \log \frac{[\text{MnO}_4^-][0,68]^8}{[0,05]} \Rightarrow [\text{MnO}_4^-] = 2,9 \cdot 10^{-60} \text{ M},$$

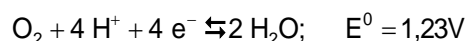
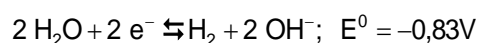
y comprobamos que, en efecto, es prácticamente nula al ser el reactivo por defecto.

**368. Discuta la estabilidad en medio acuoso de los siguientes iones:  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{Sn}^{2+}$ .**

**DATOS:**

$$\begin{array}{ll} E_{\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}}^0 = 1,81 \text{ V}; & E_{\text{Co}^{2+}/\text{Co}^0}^0 = -0,28 \text{ V} \\ E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}^0 = 0,15 \text{ V}; & E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0}^0 = 0,34 \text{ V} \\ E_{\text{Cu}^+/\text{Cu}^0}^0 = 0,52 \text{ V}; & E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 = 0,77 \text{ V} \\ E_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}}^0 = 0,15 \text{ V}; & E_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^0}^0 = -0,14 \text{ V} \\ E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^0 = 1,23 \text{ V}; & E_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2}^0 = -0,83 \text{ V} \end{array}$$

Las posibles reacciones del  $\text{H}_2\text{O}$  son:



La primera es la reducción del agua (inversa: oxidación del hidrógeno a protones).

La segunda indica la reducción del oxígeno disuelto (inversa: oxidación del agua).

Se trata de estudiar para cada caso si el  $\Delta E^0$  de la reacción del catión con cualquiera de las 2 reacciones arriba indicadas es positivo o negativo y, por consiguiente, si  $\Delta G^0$  es negativo (espontáneo) o positivo (no espontáneo).

Para cada especie iónica estudiaremos los posibles procesos de oxidación o reducción por acción del agua o del oxígeno disuelto.



Co<sup>2+</sup>

Oxidación por el H<sub>2</sub>O:

$$E_a = 1,81 \text{ V}; E_c = -0,83 \text{ V}$$

$$\Delta E_{\text{celda}} = E_c - E_a = -0,83 - 1,81 = -2,64 \text{ V} < 0 \Rightarrow \text{Proceso no espontáneo}$$

Oxidación por el O<sub>2</sub>:

$$E_a = 1,81 \text{ V}; E_c = 1,23 \text{ V}$$

$$\Delta E_{\text{celda}} = E_c - E_a = 1,23 - 1,81 = -0,58 \text{ V} < 0 \Rightarrow \text{Proceso no espontáneo}$$

Reducción por el H<sub>2</sub>O:

$$E_a = 1,23 \text{ V}; E_c = -0,28 \text{ V}$$

$$\Delta E_{\text{celda}} = E_c - E_a = -0,28 - 1,23 = -1,51 \text{ V} < 0 \Rightarrow \text{Proceso no espontáneo}$$

**El Co<sup>2+</sup> es estable en disolución acuosa**

Co<sup>3+</sup>

Reducción por el H<sub>2</sub>O:

$$E_a = 1,23 \text{ V}; E_c = 1,81 \text{ V}$$

$$\Delta E_{\text{celda}} = E_c - E_a = 1,81 - 1,23 = 0,58 \text{ V} > 0 \Rightarrow \text{Proceso espontáneo}$$

**El Co<sup>3+</sup> es inestable en disolución acuosa, pues es capaz de oxidar al O<sup>2-</sup> del H<sub>2</sub>O a O<sub>2</sub>, reduciéndose él a Co<sup>2+</sup>.**

Cu<sup>2+</sup>

Reducción por el H<sub>2</sub>O, a Cu<sup>+</sup>:

$$E_a = 1,23 \text{ V}; E_c = 0,15 \text{ V}$$

$$\Delta E_{\text{celda}} = E_c - E_a = 0,15 - 1,23 = -1,08 \text{ V} < 0 \Rightarrow \text{Proceso no espontáneo}$$

Reducción por el H<sub>2</sub>O, a Cu<sup>0</sup>:

$$E_a = 1,23 \text{ V}; E_c = 0,34 \text{ V}$$

$$\Delta E_{\text{celda}} = E_c - E_a = 0,34 - 1,23 = -0,89 \text{ V} < 0 \Rightarrow \text{Proceso no espontáneo}$$

**El Cu<sup>2+</sup> es estable en disolución acuosa**

Cu<sup>+</sup>

Oxidación por el H<sub>2</sub>O:

$$E_a = 0,15 \text{ V}; E_c = -0,83 \text{ V}$$

$$\Delta E_{\text{celda}} = E_c - E_a = -0,83 - 0,15 = -0,98 \text{ V} < 0 \Rightarrow \text{Proceso no espontáneo}$$

Oxidación por el O<sub>2</sub>:

$$E_a = 0,15 \text{ V}; E_c = 1,23 \text{ V}$$

$$\Delta E_{\text{celda}} = E_c - E_a = 1,23 - 0,15 = 1,08 \text{ V} > 0 \Rightarrow \text{Proceso espontáneo}$$

El  $\text{Cu}^+$  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):

$$\Delta E_{\text{celda}} = E_c - E_a = 0,52 - 0,15 = 0,37 \text{ V} > 0 \Rightarrow \text{Proceso espontáneo}$$

$\text{Fe}^{2+}$

Oxidación por el  $\text{H}_2\text{O}$ :

$$E_a = 0,77 \text{ V}; E_c = -0,83 \text{ V}$$

$$\Delta E_{\text{celda}} = E_c - E_a = -0,83 - 0,77 = -1,60 \text{ V} < 0 \Rightarrow \text{Proceso no espontáneo}$$

Oxidación por el  $\text{O}_2$ :

$$E_a = 0,77 \text{ V}; E_c = 1,23 \text{ V}$$

$$\Delta E_{\text{celda}} = E_c - E_a = 1,23 - 0,77 = 0,46 \text{ V} > 0 \Rightarrow \text{Proceso espontáneo}$$

**El  $\text{Fe}^{2+}$  es inestable en disolución acuosa, pues se oxida con el oxígeno disuelto.**

$\text{Sn}^{2+}$

Oxidación por el  $\text{H}_2\text{O}$ :

$$E_a = 0,15 \text{ V}; E_c = -0,83 \text{ V}$$

$$\Delta E_{\text{celda}} = E_c - E_a = -0,83 - 0,15 = -0,98 \text{ V} < 0 \Rightarrow \text{Proceso no espontáneo}$$

Oxidación por el  $\text{O}_2$ :

$$E_a = 0,15 \text{ V}; E_c = 1,23 \text{ V}$$

$$\Delta E_{\text{celda}} = E_c - E_a = 1,23 - 0,15 = 1,08 \text{ V} > 0 \Rightarrow \text{Proceso espontáneo}$$

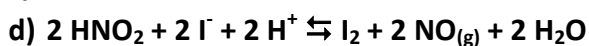
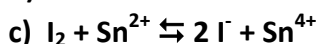
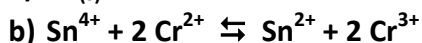
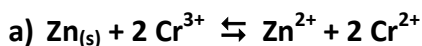
**El  $\text{Sn}^{2+}$  es inestable en disolución acuosa, pues se oxida con el oxígeno disuelto.**

Reducción por el  $\text{H}_2\text{O}$ :

$$E_a = 1,23 \text{ V}; E_c = -0,14 \text{ V}$$

$$\Delta E_{\text{celda}} = E_c - E_a = -0,14 - 1,23 = -1,37 \text{ V} < 0 \Rightarrow \text{Proceso no espontáneo}$$

**369. Las siguientes reacciones tienen lugar espontáneamente tal y como están escritas.**

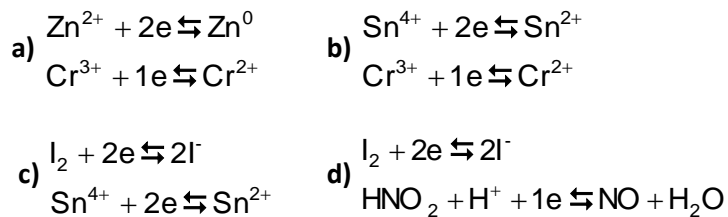


i) Escriba cada reacción global en términos de las dos semirreacciones a reducción ajustadas.

ii) Ordene las semirreacciones en orden decreciente de aceptor de electrones.

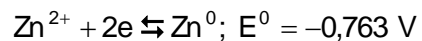
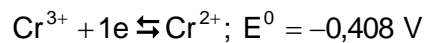
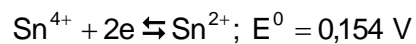
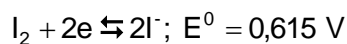
iii) Prediga si es de esperar que reaccionen:

iii.a)  $\text{Zn}^{2+}$  y  $\text{Sn}^{2+}$ ; iii.b)  $\text{Sn}^{4+}$  y  $\text{Zn}_{(s)}$ ; iii.c)  $\text{I}_2$  y  $\text{Cr}^{2+}$ ; iii.d)  $\text{I}^-$  y  $\text{Sn}^{4+}$



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 encontrados en la bibliografía y que aparecen escritos a la derecha de cada semirreacción.



iii.a) NO;

iii.b) Sí;

iii.c) Sí;

iii.d) NO

## 7.2. Curvas de valoración redox e indicadores

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  $C_0$  y  $V_0$  la concentración y el volumen iniciales de analito.

Sea  $C_a$  la concentración del reactivo valorante y  $V_a$  el volumen añadido en un instante determinado.

En todo momento han de cumplirse los balances de masa aplicados a las 2 especies:

$$\left. \begin{aligned} [\text{Fe}^{3+}] &= \frac{C_0 V_0}{V_0 + V_a} \cdot f \\ [\text{Fe}^{2+}] &= \frac{C_0 V_0}{V_0 + V_a} (1 - f) \end{aligned} \right\} E = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + 0,059 \cdot \log \frac{f}{1 - f}$$

**ECUACIÓN GENERAL** que siempre proporcionará un resultado exacto.

- 370.** El potencial en el punto de equivalencia de una valoración redox depende de:
- La concentración del analito a valorar (Dependiendo de la estequiometría de la reacción)
  - El pH del medio de reacción (Si es que intervienen los  $\text{H}^+$  en la reacción)
  - El indicador redox utilizado en la misma
  - El número de electrones intercambios entre ambos sistemas redox
- 371.** El salto de potencial en una valoración redox depende de:
- Valores relativos de los potenciales normales de los pares redox implicados
  - Concentración de las especies reaccionantes (Dependiendo de la estequiometría de la reacción)
  - Indicador redox empleado en la valoración
  - pH del medio de reacción (Si es que intervienen los  $\text{H}^+$  en la reacción)
- 372.** Un indicador redox tiene un potencial condicional de 0,15 V e intercambia dos electrones. ¿Cuál sería su zona de viraje?
- Zona de viraje:  $0,15 \pm 0,059/2 : 0,120 \text{ V} \text{ — } 0,180 \text{ V}$
- Indicar si es adecuado para:
- Valoraciones con un oxidante
  - Valoraciones con un reductor
  - Ambos tipos de valoraciones
- 373.** ¿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
- Interacción de O<sub>2</sub> con la disolución valorante
- Diferencia entre el punto final y el punto de equivalencia
- Eliminación incompleta del reactivo del tratamiento previo
- Indicador en mal estado

**374. ¿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.

**375. Los tratamientos previos en valoraciones redox se utilizan para:**

- Transformar al analito a un estado de oxidación adecuado
- Prepara la disolución estandarizada del valorante
- 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

**376. Indicar los factores que afectan a la estabilidad de una disolución de KMnO<sub>4</sub>**

Luz, calor, ácidos, bases, Mn(II)

**377. ¿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<sub>4</sub> ?**

Para asegurar que todo el Fe está como Fe(II).

**378. ¿Qué factores afectan la estabilidad de una disolución de tiosulfato?**

- Acidez
- CO<sub>2</sub> atmosférico
- O<sub>2</sub> atmosférico
- Humedad ambiental
- Presencia de microorganismos

379. Si se disuelve una muestra en HCl y se pretende valorar su contenido de hierro con un reactivo oxidante, el tratamiento previo deberá ser:

Una reducción

Una oxidación

El reactivo oxidante:

$\text{KMnO}_4$

$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

y el pH

Ácido

Básico

380. El par redox  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  tiene una gran utilidad en valoraciones redox, y así, por ejemplo, está implicado en la:

Determinación de sustancias muy reductoras con  $\text{KMnO}_4$

Determinación de pirolusita con  $\text{KMnO}_4$

Determinación de oxidantes con  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

381. Una disolución preparada por ataque y disolución con ácido de una muestra de 0,2464 g de alambre de hierro electrolítico se pasó a través de un “reductor” de Jones. El  $\text{Fe}^{2+}$  de la disolución resultante necesitó 39,31 mL de agente oxidante en la valoración posterior. Calcúlese la concentración molar del reactivo valorante si se empleó:

a)  $\text{Ce}^{4+}$  (producto:  $\text{Ce}^{3+}$ )

b)  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  (producto:  $\text{Cr}^{3+}$ )

c)  $\text{MnO}_4^-$  (producto:  $\text{Mn}^{2+}$ )

En todos los casos los mmol  $\text{Fe}^{2+}$  valorados son:

$$0,2464 \text{ g} / 55,85 \text{ g mol}^{-1} = 4,41 \text{ mmol Fe}^{2+}$$

a)  $\text{Ce}^{4+} + \text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Ce}^{3+} + \text{Fe}^{3+}$

$$39,31 \text{ mL} \frac{x \text{ mmol Ce}^{4+}}{\text{mL}} \frac{\text{mmol Fe}^{2+}}{\text{mmol Ce}^{4+}} = 4,41 \text{ mmol Fe}^{2+} \Rightarrow x = [\text{Ce}^{4+}] = 1,12 \cdot 10^{-1} \text{ M}$$

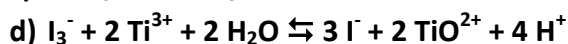
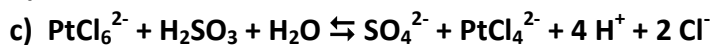
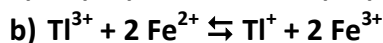
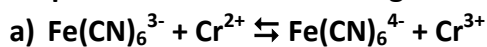
b)  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 6 \text{ Fe}^{2+} + 14 \text{ H}^+ \rightleftharpoons 2 \text{ Cr}^{3+} + 6 \text{ Fe}^{3+} + 7 \text{ H}_2\text{O}$

$$39,31 \text{ mL} \frac{x \text{ mmol Cr}_2\text{O}_7^{2-}}{\text{mL}} \frac{6 \text{ mmol Fe}^{2+}}{\text{mmol Cr}_2\text{O}_7^{2-}} = 4,41 \text{ mmol Fe}^{2+} \Rightarrow x = [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = 1,87 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

c)  $\text{MnO}_4^- + 5 \text{ Fe}^{2+} + 8 \text{ H}^+ \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 5 \text{ Fe}^{3+} + 4 \text{ H}_2\text{O}$

$$39,31 \text{ mL} \frac{x \text{ mmol MnO}_4^-}{\text{mL}} \frac{5 \text{ mmol Fe}^{2+}}{\text{mmol MnO}_4^-} = 4,41 \text{ mmol Fe}^{2+} \Rightarrow x = [\text{MnO}_4^-] = 2,24 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

382. 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.



Elija un indicador de los que figura en la tabla, para cada una de las valoraciones. Calcule las constantes de equilibrio de todas las reacciones.

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
Ácido 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
Índigo tetrasulfonato	Azul	Incoloro	+0,36
Fenosafranina	Rojo	Incoloro	+0,28

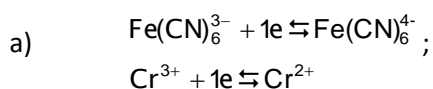
**DATOS:**

$$E_{\text{Fe}(\text{CN})_6^{2-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}}^0 = 0,36 \text{ V}; \quad E_{\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}}^0 = -0,408$$

$$E_{\text{Tl}^{3+}/\text{Tl}^+}^0 = 1,25 \text{ V}; \quad E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 = 0,771 \text{ V}$$

$$E_{\text{PtCl}_6^{2-}/\text{PtCl}_4^{2-}}^0 = 0,68 \text{ V}; \quad E_{\text{SO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{SO}_3}^0 = 0,172 \text{ V}$$

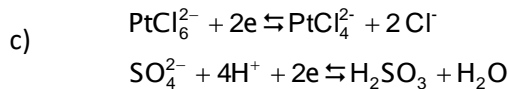
$$E_{\text{I}_3^-/3\text{I}^-}^0 = 0,536 \text{ V}; \quad E_{\text{TiO}^{2+}/\text{Ti}^{3+}}^0 = 0,099 \text{ V}$$



$$E_{\text{eq}} = \frac{E_{\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}}^0 + E_{\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}}^0}{2} = \frac{0,36 + (-0,408)}{2} = -0,024 \text{ V}$$



$$E_{\text{eq}} = \frac{2 \cdot E_{\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{2+}}^0 + E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0}{3} = \frac{2 \cdot (1,25) + 0,771}{3} = 1,090 \text{ V}$$



Escribimos las expresiones del potencial en la equivalencia para los dos semisistemas:

$$E_{\text{eq}} = 0,68 + \frac{0,059}{2} \log \frac{[\text{PtCl}_6^{2-}]}{[\text{PtCl}_4^{2-}][\text{Cl}^-]^2}$$

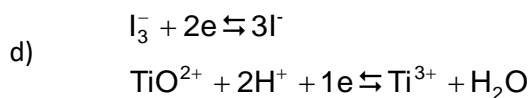
$$E_{\text{eq}} = 0,172 + \frac{0,059}{2} \log \frac{[\text{SO}_4^{2-}][\text{H}^+]^4}{[\text{H}_2\text{SO}_3]}$$

Multiplicando por 2 ambas expresiones y sumando:

$$4E_{\text{eq}} = 2(0,68) + 2(0,172) + 0,059 \log \frac{[\text{PtCl}_6^{2-}][\text{SO}_4^{2-}][\text{H}^+]^4}{[\text{PtCl}_4^{2-}][\text{Cl}^-]^2[\text{H}_2\text{SO}_3]}$$

En la equivalencia, se cumple que  $[\text{PtCl}_4^{2-}] = [\text{SO}_4^{2-}]$ ;  $[\text{PtCl}_6^{2-}] = [\text{H}_2\text{SO}_3]$ ; además , podemos calcular fácilmente que en la equivalencia  $[\text{Cl}^-] = 0,02 \text{ M}$ , por lo que finalmente el potencial en la equivalencia será:

$$E_{\text{eq}} = \frac{2(0,68) + 2(0,172) + 0,059 \log \frac{(0,1)^4}{(0,02)^2}}{4} = 0,417 \text{ V}$$



Al igual que en el caso anterior, procedemos a escribir los potenciales en la equivalencia de ambos semisistemas.

$$E_{\text{eq}} = E_{\text{I}_3^-/3\text{I}^-}^0 + \frac{0,059}{2} \log \frac{[\text{I}_3^-]}{[\text{I}^-]^3}$$

$$E_{\text{eq}} = E_{\text{TiO}^{2+}/\text{Ti}^{3+}}^0 + \frac{0,059}{1} \log \frac{[\text{TiO}^{2+}][\text{H}^+]^2}{[\text{Ti}^{3+}]}$$

$$3E_{\text{eq}} = 2E_{\text{I}_3^-/3\text{I}^-}^0 + E_{\text{TiO}^{2+}/\text{Ti}^{3+}}^0 + 0,059 \log \frac{[\text{I}_3^-][\text{TiO}^{2+}][\text{H}^+]^2}{[\text{I}^-]^3[\text{Ti}^{3+}]}$$



En la equivalencia se cumple:

$$[\text{Ti}^{3+}] = 2 \cdot [\text{I}_3^-]; \quad [\text{TiO}^{2+}] = \frac{2}{3} [\text{I}^-], \text{ y sustituyendo en la expresión anterior:}$$

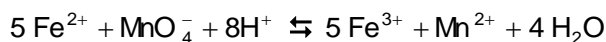
$$3E_{\text{eq}} = 2E_{\text{I}_3^-/\text{I}^-}^0 + E_{\text{TiO}^{2+}/\text{Ti}^{3+}}^0 + 0,059 \log \frac{[\text{H}^+]^2}{3[\text{I}^-]^2} =$$

$$= 2(0,536) + 0,099 + 0,059 \log \frac{(0,1)^2}{3 \left( \frac{1\text{L} \cdot 0,02 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot \frac{3\text{mol}}{\text{mol}}}{(1+2)\text{L}} \right)^2}$$

$$E_{\text{eq}} = 0,408 \text{ V}$$

- 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)  $K = 10^{\frac{n}{0,059}(E_c^0 - E_a^0)} = 10^{\frac{2}{0,059}(0,536 - 0,099)} = 6,51 \cdot 10^{14}$

**383.** Calcule los potenciales que se medirán en el transcurso de una valoración de 50,00 mL de Fe(II) 0,050 M con KMnO<sub>4</sub> 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:  $E_{\text{Fe(III)/Fe(II)}}^0 = 0,771 \text{ V}$ ;  $E_{\text{Mn(VII)/Mn(II)}}^0 = 1,510 \text{ V}$



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.

$$E = E_{\text{Fe(III)/Fe(II)}}^0 + 0,059 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

Estamos justo en la mitad de la equivalencia, luego las concentraciones de hierro di- y tri-valente son idénticas:

$$E = E_{\text{Fe(III)/Fe(II)}}^0 + 0,059 \log 1 = 0,771 \text{ V}$$

c) Seguimos en la pre-equivalencia:

$$[\text{Fe}^{2+}] = \frac{50,00 \text{ mL} \cdot \frac{0,050 \text{ mmol Fe}^{2+}}{\text{mL}} - 24,95 \text{ mL} \cdot \frac{0,02 \text{ mmol MnO}_4^-}{\text{mL}} \cdot \frac{5 \text{ mmol Fe}^{2+}}{1 \text{ mmol MnO}_4^-}}{(50 + 24,95) \text{ mL}} =$$

$$= \frac{5 \cdot 10^{-3} \text{ mmol}}{74,95 \text{ mL}}$$

$$[\text{Fe}^{3+}] = \frac{24,95 \text{ mL} \cdot \frac{0,02 \text{ mmol MnO}_4^-}{\text{mL}} \cdot \frac{5 \text{ mmol Fe}^{3+}}{\text{mmol MnO}_4^-}}{(50 + 24,95) \text{ mL}} = \frac{2,495 \text{ mmol}}{74,95 \text{ mL}}$$

$$E = 0,771 + 0,059 \log \frac{\frac{2,495}{74,95} \text{ M}}{\frac{5 \cdot 10^{-3}}{74,95} \text{ M}} = 0,930 \text{ V}$$

d) Estamos en la equivalencia, donde sabemos que se cumple que:

$$E_{\text{eq}} = \frac{E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + 5 \cdot E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0}{6} + \frac{0,059}{6} \log [\text{H}^+]^8 = \frac{0,771 + (5 \cdot 1,510)}{6} = 1,387 \text{ V}$$

e) En la post-equivalencia, pasamos a emplear el semisistema del agente valorante:

$$E = E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0 + \frac{0,059}{5} \log \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

$$[\text{MnO}_4^-] = \frac{0,05 \text{ mL} \cdot \frac{0,02 \text{ mL MnO}_4^-}{\text{mL}}}{(50 + 25,05) \text{ mL}} = \frac{1 \cdot 10^{-3}}{75,05} \text{ M}$$

$$[\text{Mn}^{2+}] = \frac{25,00 \text{ mL} \cdot \frac{0,02 \text{ mmol MnO}_4^-}{\text{mL}} \cdot \frac{\text{mmol Mn}^{2+}}{\text{mmol MnO}_4^-}}{(50 + 25,05) \text{ mL}} = \frac{0,5}{75,05} \text{ M}$$

$$E = 1,510 + \frac{0,059}{5} \cdot \log \frac{\frac{1 \cdot 10^{-3}}{75,05} \text{ M}}{\frac{0,5}{75,05} \text{ M}} = 1,478 \text{ V}$$

f) Cuando  $E = 0,910 \text{ V}$  estaremos en la pre-equivalencia. Podemos escribir:

$$E = E_{\text{Fe(III)/Fe(II)}}^0 + 0,059 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} =$$

$$= 0,771 + 0,059 \cdot \log \frac{x \text{ mL} \cdot \frac{0,02 \text{ mmol MnO}_4^-}{\text{mL}} \cdot \frac{5 \text{ mmol Fe}^{3+}}{\text{mmol MnO}_4^-}}{(50 + x) \text{ mL}} - \frac{50,00 \text{ mL} \cdot \frac{0,05 \text{ mmol Fe}^{2+}}{\text{mL}} - x \text{ mL} \cdot \frac{0,02 \text{ mmol MnO}_4^-}{\text{mL}} \cdot \frac{5 \text{ mmol Fe}^{2+}}{\text{mmol MnO}_4^-}}{(50 + x) \text{ mL}} = 0,910 \text{ V}$$

$$x = 24,97 \text{ mL} \Rightarrow E_r = [(24,97 - 25,00)/25,00] \cdot 100 = -0,12\%$$

Como estamos muy próximos a la equivalencia, sería más correcto utilizar la expresión general:

$$E = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + 0,059 \cdot \log \frac{f}{1-f}, \text{ que conducirá a un resultado más exacto.}$$

$$0,910 = 0,771 + 0,059 \cdot \log \frac{f}{1-f}$$

$$\Rightarrow f = 0,9956 \Rightarrow (1-f) \cdot 100 = 0,439 \cong 0,44 \% \text{ de error por defecto}$$

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.

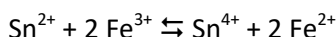
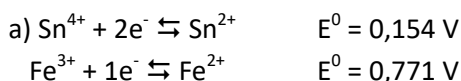
Los potenciales obtenidos son:

Volumen (mL)	Potencial (V)
0.00	0.000
12.50	0.771
24.95	0.930
25.00	1.387
25.05	1.478

384. Haga los cálculos numéricos en los distintos apartados significativos de las siguientes valoraciones y construya las curvas de valoración, indicando qué indicador de los propuestos escogería en cada caso.

- a) 25,00 mL de SnCl<sub>2</sub> 0,025 M con FeCl<sub>3</sub> 0,050 M  
 b) 20,00 mL de Fe<sup>2+</sup> 0,1034 M con K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 0,01500 M  
 c) 25,00 mL de Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,08467 con I<sub>2</sub> 0,10235 M.

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
Ácido 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
Índigo tetrasulfonato	Azul	Incoloro	+0,36
Fenosafranina	Rojo	Incoloro	+0,28



La equivalencia teórica se alcanzará cuando:

$$25 \text{ mL} \frac{0,025 \text{ mmol Sn}^{2+}}{\text{mL}} = x \text{ mL Fe}^{3+} \frac{0,05 \text{ mmol Fe}^{3+}}{\text{mL}} \Rightarrow x = 25 \text{ mL}$$

En la pre-equivalencia es más sencillo calcular el potencial en función del analito, mientras que en la post-equivalencia recurriremos al semisistema del agente valorante.

Pre-equivalencia

$$E = E_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}}^0 + \frac{0,059}{2} \log \frac{[\text{Sn}^{4+}]}{[\text{Sn}^{2+}]} =$$

$$= 0,154 + \frac{0,059}{2} \log \frac{x \text{ mL Fe}^{3+} \frac{0,05 \text{ mmol Fe}^{3+}}{\text{mL Fe}^{3+}} \frac{\text{mmol Sn}^{4+}}{2 \text{ mmol Fe}^{3+}}}{\left( 25 \text{ mL Sn}^{2+} \frac{0,025 \text{ mmol Sn}^{2+}}{\text{mL Sn}^{2+}} \right) - \left( x \text{ mL Fe}^{3+} \frac{0,05 \text{ mmol Fe}^{3+}}{\text{mL Fe}^{3+}} \frac{\text{mmol Sn}^{2+}}{2 \text{ mmol Fe}^{3+}} \right)}$$

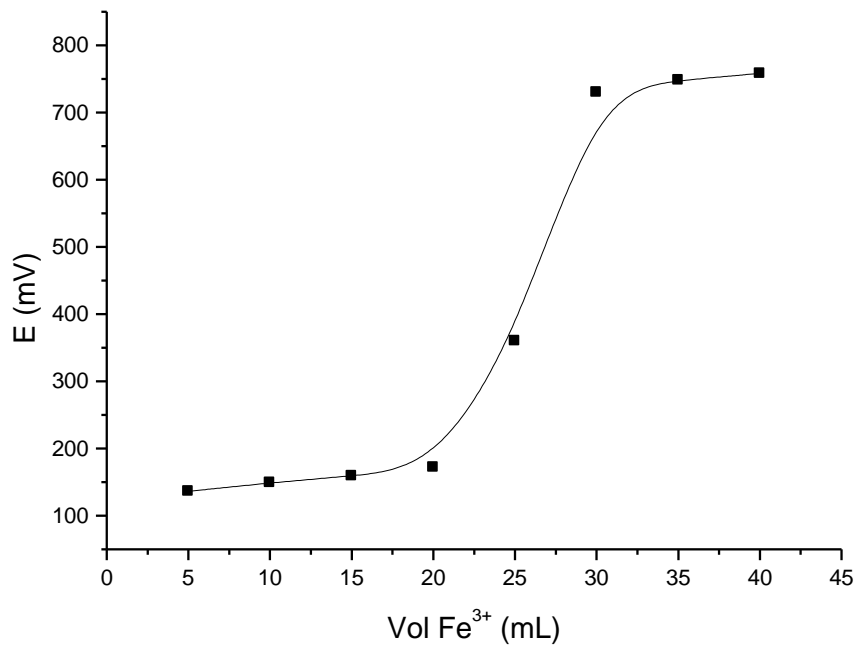
Equivalencia

$$E = \frac{2 E_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}}^0 + E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0}{3} = 0,360 \text{ V}$$

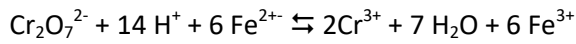
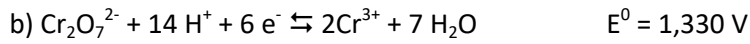
Post-equivalencia

$$E = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + \frac{0,059}{1} \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = 0,771 + \frac{0,059}{1} \log \frac{x \text{ mL Fe}^{3+} \frac{0,05 \text{ mmol Fe}^{3+}}{\text{mL Fe}^{3+}}}{25 \text{ mL Fe}^{3+} \frac{0,05 \text{ mmol Fe}^{3+}}{\text{mL Fe}^{3+}} \frac{\text{mmol Fe}^{2+}}{\text{mmol Fe}^{3+}}}$$

Volumen de Fe <sup>3+</sup> (mL)	E (V)
5	0,136
10	0,149
15	0,159
20	0,172
25	0,360
30	0,730
35	0,748
40	0,758



El indigo tetrasulfonato sería el indicador ideal.



Para alcanzar la equivalencia precisaremos:

$$20 \text{ mL Fe}^{2+} \frac{0,1034 \text{ mmol Fe}^{2+}}{\text{mL Fe}^{2+}} \frac{\text{mmol Cr}_2\text{O}_7^{2-}}{6 \text{ mmol Fe}^{2+}} = x \text{ mL Cr}_2\text{O}_7^{2-} \frac{0,0150 \text{ mmol Cr}_2\text{O}_7^{2-}}{\text{mL Cr}_2\text{O}_7^{2-}}$$

$$x = 22,98 \text{ mL}$$

### Pre-equivalencia

$$E = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + \frac{0,059}{1} \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} =$$

$$= 0,771 + \frac{0,059}{1} \log \left( \frac{x \text{ mL Cr}_2\text{O}_7^{2-} \frac{0,0150 \text{ mmol Cr}_2\text{O}_7^{2-}}{\text{mL Cr}_2\text{O}_7^{2-}} \frac{6 \text{ mmol Fe}^{3+}}{\text{mmol Cr}_2\text{O}_7^{2-}}}{\left( 20 \text{ mL Fe}^{2+} \frac{0,1034 \text{ mmol Fe}^{2+}}{\text{mL Fe}^{2+}} \right) - \left( x \text{ mL Cr}_2\text{O}_7^{2-} \frac{0,0150 \text{ mmol Cr}_2\text{O}_7^{2-}}{\text{mL Cr}_2\text{O}_7^{2-}} \frac{6 \text{ mmol Fe}^{2+}}{\text{mmol Cr}_2\text{O}_7^{2-}} \right)} \right)$$

### Equivalencia

$$E_{\text{p.e.}} = \frac{E_{\text{Fe}}^0 + 6E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}}^0}{7} + \frac{0,059}{7} \log \frac{[\text{H}^+]^{14}}{2[\text{Cr}^{3+}]} = \{\text{suponiendo pH } 0\} =$$

$$= \frac{0,771 + 6(1,330)}{7} + \frac{0,059}{7} \log \frac{1}{2 \left( \frac{22,98 \text{ mL Cr}_2\text{O}_7^{2-} \frac{0,0150 \text{ mmol Cr}_2\text{O}_7^{2-}}{\text{mL Cr}_2\text{O}_7^{2-}} \frac{2 \text{ mmol Cr}^{3+}}{\text{mmol Cr}_2\text{O}_7^{2-}}}{(20 + 22,98) \text{ mL}} \right)}$$

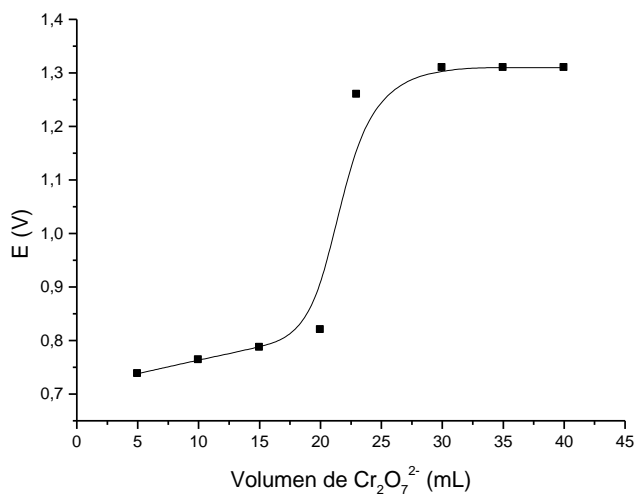
$$E_{\text{p.e.}} = 1,260 \text{ V}$$

### Post-equivalencia

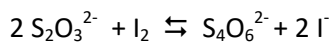
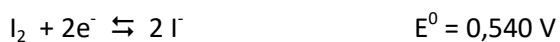
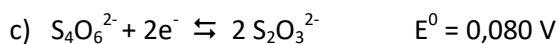
$$E = E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}}^0 + \frac{0,059}{6} \log \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}][\text{H}^+]^{14}}{[\text{Cr}^{3+}]^2} =$$

$$= 1,330 + \frac{0,059}{6} \log \frac{x \text{ mL Cr}_2\text{O}_7^{2-} \frac{0,0150 \text{ mmol Cr}_2\text{O}_7^{2-}}{\text{mL Cr}_2\text{O}_7^{2-}}}{\left( 20 \text{ mL Fe}^{2+} \frac{0,1034 \text{ mmol Fe}^{2+}}{\text{mL Fe}^{2+}} \frac{2 \text{ mmol Cr}^{3+}}{6 \text{ mmol Fe}^{2+}} \right)^2}$$

Volumen de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (mL)	E (V)
5	0,738
10	0,764
15	0,787
20	0,820
22,98	1,260
30	1,310
35	1,310
40	1,310



Es de resaltar la fuerte asimetría de la curva. El indicador adecuado podría ser el complejo hierro-fenantrolina.



Calculamos el volumen teórico para la equivalencia:

$$25\text{mL S}_2\text{O}_3^{2-} \frac{0,08467\text{mmol S}_2\text{O}_3^{2-}}{\text{mL S}_2\text{O}_3^{2-}} \frac{\text{mmol I}_2}{2\text{mmol S}_2\text{O}_3^{2-}} = x\text{mL I}_2 \frac{0,10235\text{mmol I}_2}{\text{mL I}_2}$$

$$x = 10,34 \text{ mL}$$

Pre-equivalencia

$$E = E_{\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}^0 + \frac{0,059}{2} \log \frac{[\text{S}_4\text{O}_6^{2-}]}{[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]^2} =$$

$$= 0,080 + \frac{0,059}{2} \log \frac{\left( x \text{ mL I}_2 \frac{0,10235 \text{ mmol I}_2}{\text{mL I}_2} \frac{\text{mmol S}_4\text{O}_6^{2-}}{\text{mmol I}_2} \right)}{\left[ \left( 25 \text{ mL S}_2\text{O}_3^{2-} \frac{0,08467 \text{ mmol S}_2\text{O}_3^{2-}}{\text{mL S}_2\text{O}_3^{2-}} \right) - \left( x \text{ mL I}_2 \frac{0,10235 \text{ mmol I}_2}{\text{mL I}_2} \frac{2 \text{ mmol S}_2\text{O}_3^{2-}}{\text{mmol I}_2} \right) \right]^2}$$

Equivalencia

Este es un ejemplo en que la situación real es un poco más compleja de lo que parece. Si bien el número de electrones intercambiados por a ambos semisistemas es idéntico,  $n=2$ , la relación estequiométrica de reactivos y productos no es idéntica en ambos miembros de la ecuación total ajustada y eso va a implicar que no se anulen las concentraciones de todas las especies intervinientes lo que forzará al cálculo de la constante de equilibrio.

Deduciremos en primer lugar la expresión del potencial en el punto equivalente,  $E_{p.e.}$  según la dinámica conocida.

$$E_{p.e.} = E_{\text{I}_2/2\text{I}^-}^0 + \frac{0,059}{2} \log \frac{[\text{I}_2]}{[\text{I}^-]^2} \qquad E_{p.e.} = E_{\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}^0 + \frac{0,059}{2} \log \frac{[\text{S}_4\text{O}_6^{2-}]}{[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]^2}$$

$$2E_{p.e.} = E_{\text{I}_2/2\text{I}^-}^0 + E_{\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}^0 + \frac{0,059}{2} \log \frac{[\text{I}_2][\text{S}_4\text{O}_6^{2-}]}{[\text{I}^-]^2[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]^2}$$

En la equivalencia:

$$[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] = 2 [\text{I}_2]; \quad [\text{S}_4\text{O}_6^{2-}] = \frac{1}{2} [\text{I}^-] \quad \text{Sustituyendo:}$$

$$2E_{p.e.} = E_{\text{I}_2/2\text{I}^-}^0 + E_{\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}^0 + \frac{0,059}{2} \log \frac{1}{8[\text{I}^-][\text{I}_2]}$$

No hay problema en calcular la concentración de yoduro en la equivalencia, pero en cambio no podemos saber, en función de los datos volumétricos, la concentración de yodo. Para hallarla deberemos recurrir a despejarla del valor de la constante de equilibrio. A su vez, el valor de  $K$  lo podemos deducir a partir de los potenciales estándar de ambos semisistemas como sigue.

$$\log K = \frac{n}{0,059} (E_1^0 - E_2^0) = \frac{2}{0,059} (0,540 - 0,080) \Rightarrow K = 3,92 \cdot 10^{15}$$



$$K = \frac{[S_4O_6^{2-}][I^-]^2}{[S_2O_3^{2-}]^2[I_2]} = \frac{[S_4O_6^{2-}][I^-]^2}{(2[I_2])^2[I_2]} = \frac{[S_4O_6^{2-}][I^-]^2}{4[I_2]^3}$$
 de donde podemos despejar la  $[I_2]$ :

$$[I_2] = \sqrt[3]{\frac{[S_4O_6^{2-}][I^-]^2}{4K}}$$

Las concentraciones de tetrationato y de yoduro las podemos hallar fácilmente en función de los datos volumétricos:

$$[S_4O_6^{2-}] = \frac{25 \text{ mL } S_2O_3^{2-} \cdot \frac{0,08467 \text{ mmol } S_2O_3^{2-}}{\text{mL } S_2O_3^{2-}} \cdot \frac{\text{mmol } S_4O_6^{2-}}{2 \text{ mmol } S_2O_3^{2-}}}{(25 + 10,34) \text{ mL}} = 0,0299 \text{ M}$$

$$[I^-] = \frac{25 \text{ mL } S_2O_3^{2-} \cdot \frac{0,08467 \text{ mmol } S_2O_3^{2-}}{\text{mL } S_2O_3^{2-}} \cdot \frac{2 \text{ mmol } I^-}{2 \text{ mmol } S_2O_3^{2-}}}{(25 + 10,34) \text{ mL}} = 0,0599 \text{ M}$$

$$[I_2] = \sqrt[3]{\frac{[S_4O_6^{2-}][I^-]^2}{4K}} = \sqrt[3]{\frac{(0,0299)(0,0599)^2}{4(3,92 \cdot 10^{15})}} = 1,90 \cdot 10^{-7} \text{ M}$$

Ahora que ya disponemos del valor de la concentración de yodo –pequeña pero finita- podemos sustituir finalmente en la expresión del  $E_{p.e.}$  :

$$2E_{p.e.} = E_{I_2/2I^-}^0 + E_{S_4O_6^{2-}/2S_2O_3^{2-}}^0 + \frac{0,059}{2} \log \frac{1}{8[I^-][I_2]}$$

$$E_{p.e.} = \frac{0,540 + 0,080 + \frac{0,059}{2} \log \frac{1}{8(0,0599)(1,90 \cdot 10^{-7})}}{2} = 0,414 \text{ V}$$

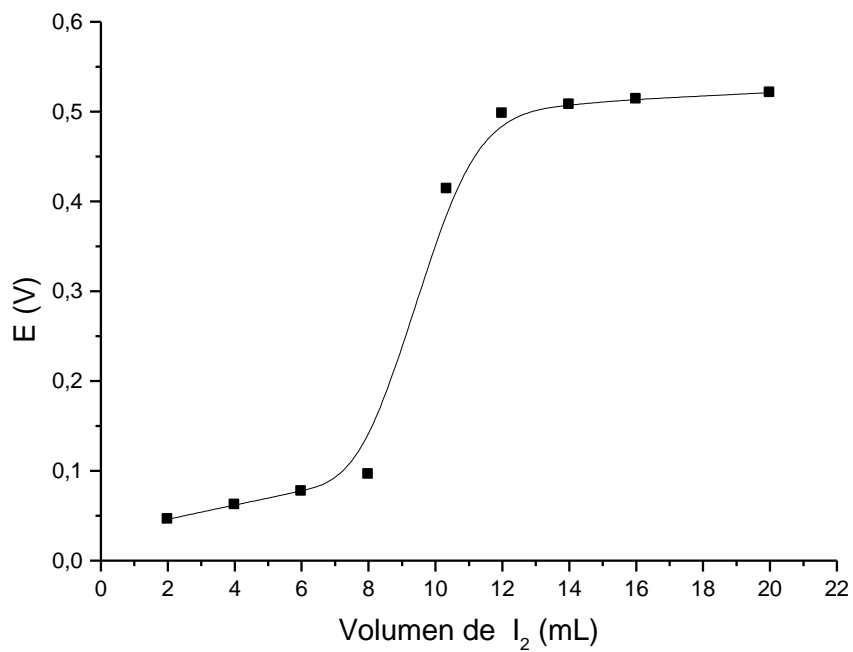
### Post-equivalencia

En la post-equivalencia pasaremos –como siempre- a utilizar el semisistema del agente valorante:

$$E = E_{I_2/2I^-}^0 + \frac{0,059}{2} \log \frac{[I_2]}{[I^-]^2} =$$

$$= 0,540 + \frac{0,059}{2} \log \frac{x \text{ mL } I_2 \cdot \frac{0,10235 \text{ mmol } I_2}{\text{mL } I_2}}{\left( 25 \text{ mL } S_2O_3^{2-} \cdot \frac{0,08467 \text{ mmol } S_2O_3^{2-}}{\text{mL } S_2O_3^{2-}} \cdot \frac{2 \text{ mmol } I^-}{2 \text{ mmol } S_2O_3^{2-}} \right)^2}$$

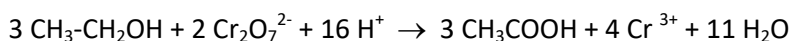
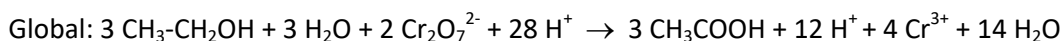
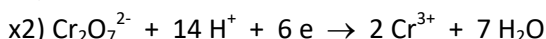
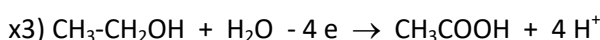
Volumen de I <sub>2</sub> (mL)	E (V)
2	0,046
4	0,062
6	0,077
8	0,096
10,34	0,414
12	0,498
14	0,508
16	0,514
20	0,521



El punto final se podría poner de manifiesto con indigo tetrasulfonato

### 7.3. Oxidimetrías y reductimetrías

385. 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  $1,67 \cdot 10^{-2}$  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.



El nº de milimoles iniciales de dicromato sobre el que se recoge el destilado es:

$$50,00 \text{ mL} \cdot \frac{1,67 \cdot 10^{-2} \text{ mmol Cr}_2\text{O}_7^{2-}}{\text{mL}} = 0,83 \text{ mmol Cr}_2\text{O}_7^{2-}$$

El nº de milimoles no consumidos que quedan en exceso, se corresponderán con los milimoles de Fe(II) consumidos:

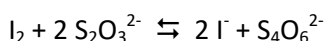
$$16,24 \text{ mL} \cdot \frac{0,1006 \text{ mmol Fe(II)}}{\text{mL}} \cdot \frac{1 \text{ mmol Cr}_2\text{O}_7^{2-}}{6 \text{ mmol Fe(II)}} = 0,27 \text{ mmol Cr}_2\text{O}_7^{2-}$$

Por lo tanto, el nº de milimoles de dicromato consumidos en la oxidación del alcohol es:

$$0,83 - 0,27 = 0,56 \text{ mmol consumidos}$$

$$0,56 \text{ mmol Cr}_2\text{O}_7^{2-} \cdot \frac{3 \text{ mmol EtOH}}{2 \text{ mmol Cr}_2\text{O}_7^{2-}} \cdot \frac{46 \cdot 10^{-3} \text{ g EtOH}}{1 \text{ mmol EtOH}} \cdot \frac{500 \text{ mL}}{10 \text{ mL}} \cdot \frac{1}{5 \text{ mL muestra}} \cdot \frac{100}{100} = 38,6\%$$

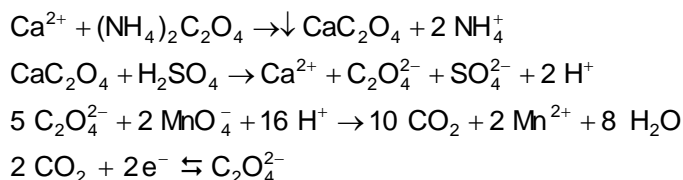
386. Calcule el porcentaje de  $\text{MnO}_2$  en un mineral si el  $\text{I}_2$  liberado por una muestra de 0,1344 g en la reacción  $\text{MnO}_{2(s)} + 4\text{H}^+ + 2\text{I}^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + \text{I}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  necesitó 32,20 mL de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  0,07220 M.



$$\frac{32,20 \text{ mL S}_2\text{O}_3^{2-}}{0,1344 \text{ g mineral}} \cdot \frac{0,07220 \text{ mmol S}_2\text{O}_3^{2-}}{\text{mL S}_2\text{O}_3^{2-}} \cdot \frac{1 \text{ mmol I}_2}{2 \text{ mmol S}_2\text{O}_3^{2-}} \cdot \frac{\text{mmol MnO}_2}{\text{mmol I}_2}$$

$$\cdot \frac{86,94 \cdot 10^{-3} \text{ g MnO}_2}{\text{mmol MnO}_2} \cdot \frac{100}{100} = 75,19\% \text{ MnO}_2$$

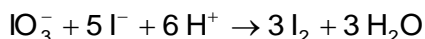
- 387.** Para determinar el contenido en calcio en una muestra de leche, se pesan 20,00 g de la misma y se llevan a 50,0 mL con ácido tricloroacético para precipitar las proteínas. Se filtra el precipitado, y 5,00 mL del filtrado se alcalinizan y se les añade un exceso de disolución saturada de oxalato amónico. Se separa el precipitado, que se lava con amoníaco diluido y -posteriormente- se disuelve en ácido sulfúrico diluido empleándose 5,35 mL de  $\text{KMnO}_4$   $4,0 \cdot 10^{-3}$  M para conseguir color violeta persistente. Calcule el tanto por ciento de calcio en la muestra.



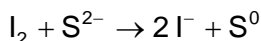
$$\begin{aligned} 5,35 \text{ mL} \cdot \frac{4,0 \cdot 10^{-3} \text{ mmol MnO}_4^-}{\text{mL}} \cdot \frac{5 \text{ mmol C}_2\text{O}_4^{2-}}{2 \text{ mmol MnO}_4^-} \cdot \frac{1 \text{ mmol Ca}^{2+}}{1 \text{ mmol C}_2\text{O}_4^{2-}} \cdot \\ \frac{40,08 \cdot 10^{-3} \text{ g Ca}^{2+}}{1 \text{ mmol Ca}^{2+}} \cdot \frac{50,00 \text{ mL}}{5,00 \text{ mL}} \cdot \frac{1}{20,00 \text{ g leche}} \cdot \frac{100}{100} = 0,11 \% \end{aligned}$$

- 388.** 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  $\text{KIO}_3$ , 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  $\text{KIO}_3$  estándar con exceso de KI:



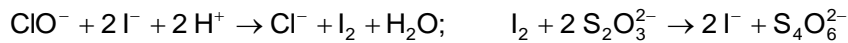
La reacción de valoración es:



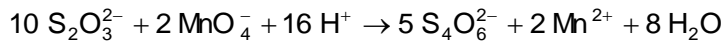
A partir de los datos proporcionados, podemos hacer directamente el cálculo:

$$3,00 \text{ mL} \cdot \frac{0,0100 \text{ mmol KIO}_3}{\text{mL}} \cdot \frac{3 \text{ mmol I}_2}{1 \text{ mmol IO}_3^-} \cdot \frac{1 \text{ mmol S}^{2-}}{1 \text{ mmol I}_2} \cdot \frac{32 \cdot 10^{-3} \text{ g S}}{1 \text{ mmol S}^{2-}} \cdot \frac{1}{5,00 \text{ g acero}} \cdot \frac{100}{100} = 0,058 \%$$

- 389.** 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  $\text{I}_2$  liberado se valora con una disolución de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  de la cual se necesitan 26,10 mL para valorar 25,00 mL de  $\text{KMnO}_4$  0,0210 M. ¿Cuál será el porcentaje de "cloro disponible" en la muestra si se han gastado 13,40 mL en la valoración?



Por su parte, la reacción de valoración del tiosulfato frente a permanganato es:



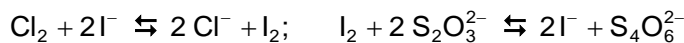
La molaridad del tiosulfato será:

$$25 \text{ mL} \cdot \frac{0,0210 \text{ mmol MnO}_4^-}{\text{mL}} \cdot \frac{10 \text{ mmol S}_2\text{O}_3^{2-}}{2 \text{ mmol MnO}_4^-} \cdot \frac{1}{26,10 \text{ mL}} = 0,1006 \text{ M}$$

$$13,40 \text{ mL} \cdot \frac{0,1006 \text{ mmol S}_2\text{O}_3^{2-}}{\text{mL}} \cdot \frac{1 \text{ mmol I}_2}{2 \text{ mmol S}_2\text{O}_3^{2-}} \cdot \frac{1 \text{ mmol ClO}^-}{1 \text{ mmol I}_2} \cdot \frac{1 \text{ mmol Cl}_2}{2 \text{ mmol ClO}^-}$$

$$\frac{70,90 \cdot 10^{-3} \text{ g Cl}_2}{\text{mmol Cl}_2} \cdot \frac{500,00 \text{ mL}}{25,00 \text{ mL}} \cdot \frac{1}{2,500 \text{ g muestra}} \cdot \frac{100}{100} = 19,12 \% \text{ de "Cl}_2\text{"}$$

- 390. El contenido de Cl<sub>2</sub> en H<sub>2</sub>O puede cuantificarse mediante tratamiento de la muestra con un exceso de KI y posterior valoración del I<sub>2</sub> generado:**

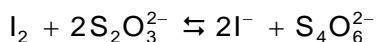


Una muestra de 100,00 mL de agua clorada fue tratada con exceso de KI y se dejó reaccionar en un matraz tapado. La disolución amarillo pálido resultante se valoró con Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1,14·10<sup>-2</sup> M gastándose un volumen de 7,14 mL. Calcule las ppm de Cl<sub>2</sub> en la muestra.

$$7,14 \text{ mL} \cdot 1,14 \cdot 10^{-2} \text{ M} = 0,08 \text{ mmol S}_2\text{O}_3^{2-}$$

$$\frac{7,14 \text{ mL}}{100 \text{ mL muestra}} \cdot \frac{1,14 \cdot 10^{-2} \text{ mmol S}_2\text{O}_3^{2-}}{\text{mL}} \cdot \frac{1 \text{ mmol I}_2}{2 \text{ mmol S}_2\text{O}_3^{2-}} \cdot \frac{1 \text{ mmol Cl}_2}{1 \text{ mmol I}_2} \cdot \frac{70,91 \cdot 10^3 \text{ } \mu\text{g Cl}_2}{1 \text{ mmol Cl}_2} \cong 29 \text{ p.p.m.}$$

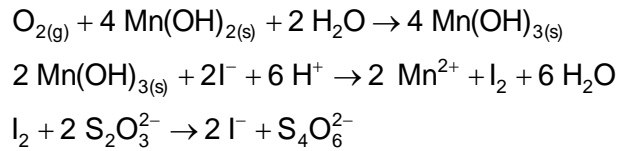
- 391. Una muestra de 25,00 mL de lejía se enrasó a un volumen final de 500,00 mL. A una alícuota de 20,00 mL de la muestra diluida se le añadió un exceso no medido de KI, y el I<sub>2</sub> liberado consumió 34,50 mL de Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,0409 M. Calcule el porcentaje en peso/volumen de NaOCl de la muestra.**



$$\frac{34,50 \text{ mL}}{25 \text{ mL muestra}} \cdot \frac{0,0409 \text{ mmol S}_2\text{O}_3^{2-}}{\text{mL}} \cdot \frac{1 \text{ mmol I}_2}{2 \text{ mmol S}_2\text{O}_3^{2-}} \cdot \frac{1 \text{ mmol ClO}^-}{1 \text{ mmol I}_2}$$

$$\frac{74,43 \cdot 10^{-3} \text{ g NaOCl}}{1 \text{ mmol ClO}^-} \cdot \frac{500 \text{ mL}}{20 \text{ mL}} \cdot 100 = 5,25 \%$$

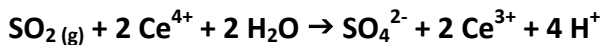
- 392.** Para que sobrevivan las truchas es preciso que el agua tenga una concentración de oxígeno superior a 5 ppm. Una muestra de 100,00 mL de agua de lago se analizó de acuerdo con el método de Winkler. El yodo liberado precisó 9,72 mL de tiosulfato 0,01235 M para su valoración. ¿Es suficiente la concentración de oxígeno para garantizar la vida de las truchas en este lago?



$$\begin{aligned} &\frac{9,72 \text{ mL}}{100 \text{ mL muestra}} \cdot \frac{0,01235 \text{ mmol S}_2\text{O}_3^{2-}}{\text{mL}} \cdot \frac{1 \text{ mmol I}_2}{2 \text{ mmol S}_2\text{O}_3^{2-}} \cdot \frac{2 \text{ mmol Mn}(\text{OH})_3}{1 \text{ mmol I}_2} \\ &\frac{1 \text{ mmol O}_2}{4 \text{ mmol Mn}(\text{OH})_3} \cdot \frac{32 \cdot 10^3 \mu\text{g O}_2}{1 \text{ mmol O}_2} = 9,6 \text{ p.p.m.} \end{aligned}$$

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.

- 393.** 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  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$  0,01081 M a un flujo de 3,20 L / min:



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  $\text{SO}_2$ ? DATOS:  $d_{\text{aire}} = 1,20 \cdot 10^{-3} \text{ g / mL}$ .

El peso de la muestra de aire es:  $3,20 \text{ L min}^{-1} \cdot 75 \text{ min} \cdot 1,20 \text{ g L}^{-1} = 288 \text{ g}$

Milimoles de Ce(IV) puestos:  $50,00 \text{ mL} \cdot 0,01081 \text{ mmol mL}^{-1} = 0,5405 \text{ mmol}$

Milimoles de Ce(IV) en exceso:  $13,95 \text{ mL} \cdot 0,03764 \text{ mmol L}^{-1} = 0,5251 \text{ mmol}$

El nº de milimoles de Ce(IV) consumidos en la oxidación del  $\text{SO}_2$  es 0,0154.

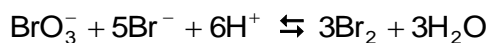
$$\frac{0,0154 \text{ mmol Ce}^{4+}}{288 \text{ g aire}} \cdot \frac{\text{mmol SO}_2}{2 \text{ mmol Ce}^{4+}} \cdot \frac{64,06 \cdot 10^3 \mu\text{g SO}_2}{\text{mmol SO}_2} = 1,71 \mu\text{g SO}_2/\text{g aire} = 1,71 \text{ ppm}$$

Por tanto el aire no supera el contenido permitido de dióxido de azufre ya que el contenido de azufre es de 1,71 ppm.

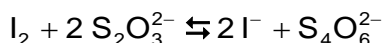
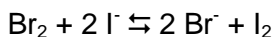
394. La *p*-hidroxiacetanilida es el ingrediente activo de un específico contra el dolor de cabeza. Se disolvió una muestra de 5 comprimidos y se enrasó a un volumen de 500,00 mL. Una alícuota de 50,00 mL de la disolución resultante, se trató con otros 50,00 mL de  $\text{KBrO}_3$  0,01750 M, un exceso de  $\text{KBr}$ , y se acidificó, lo que da lugar a una reacción de sustitución de dos hidrógenos por bromo:



Se añadió  $\text{KI}$ , y el  $\text{I}_2$  liberado necesitó un volumen de 14,77 mL de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  0,06521 M para su valoración. Calcule el peso, expresado en mg, de *p*-hidroxiacetanilida ( $151,6 \text{ g mol}^{-1}$ ) en cada comprimido.



estándar    exceso



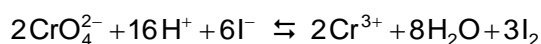
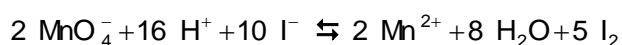
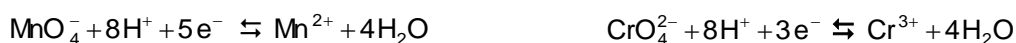
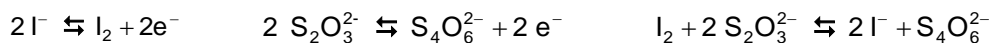
$$14,77 \text{ mL} \frac{0,06521 \text{ mmol S}_2\text{O}_3^{2-}}{\text{mL}} \frac{\text{mmol I}_2}{2 \text{ mmol S}_2\text{O}_3^{2-}} \frac{\text{mmol Br}_2}{\text{mmol I}_2} = 0,482 \text{ mmol Br}_2 \text{exceso}$$

$$50,00 \text{ mL} \frac{0,01750 \text{ mmol KBrO}_3}{\text{mL}} \frac{3 \text{ mmol Br}_2}{\text{mmol KBrO}_3} = 2,625 \text{ mmol Br}_2 \text{puestos}$$

$$2,625 \text{ mmol} - 0,482 \text{ mmol} = 2,143 \text{ mmol Br}_2 \text{consumidos}$$

$$\frac{2,143 \text{ mmol Br}_2}{50 \text{ mL}} \frac{\text{mmol C}_8\text{H}_9\text{NO}_2}{2 \text{ mmol Br}_2} \frac{151,6 \text{ mg C}_8\text{H}_9\text{NO}_2}{\text{mmol C}_8\text{H}_9\text{NO}_2} \frac{500,00 \text{ mL}}{5 \text{ pastillas}} \cong 325 \text{ mg/ pastilla}$$

395. Una muestra de 0,2400 g de una mezcla sólida que contiene sólo  $\text{KMnO}_4$  y  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  se trata en medio ácido con  $\text{KI}$  liberando suficiente  $\text{I}_2$  para reaccionar con 60,00 mL de tiosulfato 0,1000 M. Calcule los porcentajes de Cr y de Mn en la muestra.



$$60,00 \text{ mL} \frac{0,1 \text{ mmol S}_2\text{O}_3^{2-}}{\text{mL}} \frac{\text{mmol I}_2}{2 \text{ mmol S}_2\text{O}_3^{2-}} = 3 \text{ mmol I}_2$$

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:

$$x \text{ g Cr} \frac{\text{mol Cr}}{52 \text{ g Cr}} \frac{\text{mol K}_2\text{CrO}_4}{\text{mol Cr}} \frac{194,2 \text{ g K}_2\text{CrO}_4}{\text{mol K}_2\text{CrO}_4} = 3,73 x \text{ g K}_2\text{CrO}_4$$

$$y \text{ g Mn} \frac{\text{mol Mn}}{54,94 \text{ g Mn}} \frac{\text{mol KMnO}_4}{\text{mol Mn}} \frac{158,04 \text{ g KMnO}_4}{\text{mol KMnO}_4} = 2,88 y \text{ g KMnO}_4$$

En función de las cantidades iniciales de ambas sales, podemos expresar el número de mmol de  $\text{I}_2$  que se generan, que habrán de igualar a los que valoramos con  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$

$$3,73 x \text{ g K}_2\text{CrO}_4 \frac{\text{mol CrO}_4^{2-}}{194,2 \text{ g K}_2\text{CrO}_4} \frac{3 \cdot 10^3 \text{ mmol I}_2}{2 \text{ mol CrO}_4^{2-}} = 28,81 x \text{ mmol I}_2$$

$$2,88 y \text{ g KMnO}_4 \frac{\text{mol MnO}_4^-}{158,04 \text{ g KMnO}_4} \frac{5 \cdot 10^3 \text{ mmol I}_2}{2 \text{ mmol MnO}_4^-} = 45,56 y \text{ mmol I}_2$$

El sistema a resolver es:

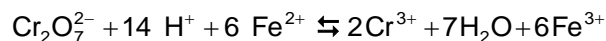
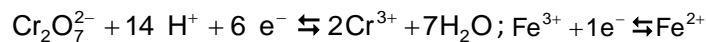
$$\left. \begin{array}{l} 3,73 x + 2,88 y = 0,2400 \\ 28,81 x + 45,56 y = 3 \end{array} \right\}$$

$$x \cong 0,026 \text{ g}; \quad y \cong 0,049 \text{ g}$$

$$\frac{0,026 \text{ g Cr}}{0,240 \text{ g muestra}} \frac{100}{100} \cong 10,83 \% \text{ Cr}$$

$$\frac{0,049 \text{ g Mn}}{0,240 \text{ g muestra}} \frac{100}{100} \cong 20,42 \% \text{ Mn}$$

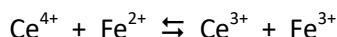
**396. Una muestra de alambre que pesa 0.2756 g se disuelve en ácido, y todo el hierro fue reducido a Fe(II). Si se precisan 40.8 mL de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  0,0200 M para alcanzar el punto final, calcule el porcentaje de pureza del alambre de hierro.**



$$\frac{40,8 \text{ mL}}{0,2756 \text{ g alambre}} \frac{0,0200 \text{ mmol Cr}_2\text{O}_7^{2-}}{\text{mL}} \frac{6 \text{ mmol Fe}}{\text{mmol Cr}_2\text{O}_7^{2-}} \frac{55,85 \cdot 10^{-3} \text{ g}}{\text{mol Fe}} \frac{100}{100} = 99,22 \% \text{ Fe}$$



397. 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).

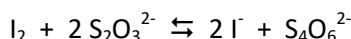


$$0,1809 \text{ gFe} \frac{\text{mol Fe}}{55,85 \text{ gFe}} \frac{\text{mol Ce}}{\text{mol Fe}} \frac{\text{L}}{x \text{ mol Ce}} = 31,33 \cdot 10^{-3} \text{ L} \Rightarrow x = 0,103 \text{ M}$$

398. El tetraetil plomo  $[\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]$  de una muestra de 25,00 mL de gasolina de aviación se agitó con 15,00 mL de  $\text{I}_2$  0,02095 M. La reacción es:



Después de completar la reacción, el  $\text{I}_2$  que no se consumió se valoró con 6,09 mL de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  0,03465 M. Calcule los g de  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$  ( $323,4 \text{ g mol}^{-1}$ ) por litro de combustible.



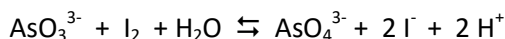
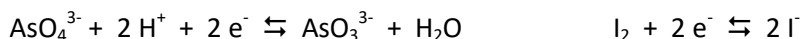
$$15,00 \text{ mL} \frac{0,02095 \text{ mmol I}_2}{\text{mL}} = 0,3143 \text{ mmol I}_2 \text{ puestos}$$

$$6,09 \text{ mL} \frac{0,03465 \text{ mmol S}_2\text{O}_3^{2-}}{\text{mL}} \frac{1 \text{ mmol I}_2}{2 \text{ mmol S}_2\text{O}_3^{2-}} = 0,1055 \text{ mmol I}_2 \text{ restantes}$$

$$0,3143 - 0,1055 = 0,2088 \text{ mmol I}_2 \text{ consumidos}$$

$$\frac{0,2088 \text{ mmol I}_2}{0,025 \text{ L gasolina}} \frac{\text{mmol Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4}{\text{mmol I}_2} \frac{323,4 \cdot 10^{-3} \text{ g Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4}{\text{mmol Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4} = 2,70 \text{ g/L}$$

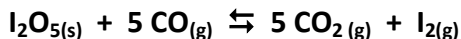
399. Una muestra de 8,13 g de un preparado para el control de hormigas, se descompuso por calcinación húmeda con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y  $\text{HNO}_3$ . El As contenido en el residuo se redujo con hidrazina hasta el estado trivalente. Después de eliminar el exceso de agente reductor, el As(III) necesitó 23,77 mL de  $\text{I}_2$  0,02425 M para su valoración en un medio ligeramente alcalino. Expresé los resultados de este análisis en términos de porcentaje de  $\text{As}_2\text{O}_3$  en la muestra original.



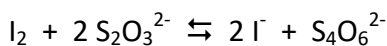
$$\frac{23,77 \text{ mL}}{8,13 \text{ g muestra}} \frac{0,2425 \text{ mmol I}_2}{\text{mL}} \frac{\text{mmol AsO}_3^{3-}}{\text{mmol I}_2} \frac{\text{mmol As}_2\text{O}_3}{2 \text{ mmol AsO}_3^{3-}}$$

$$\frac{197,84 \cdot 10^{-3} \text{ g As}_2\text{O}_3}{\text{mmol As}_2\text{O}_3} \frac{100}{100} = 0,70 \% \text{ As}_2\text{O}_3$$

400. 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 150°C, en donde el CO se convirtió en CO<sub>2</sub> y se produjo una cantidad equivalente de I<sub>2</sub>:

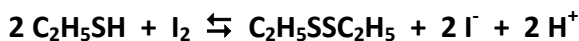


El I<sub>2</sub> se destiló a esta temperatura y se recogió en una solución de KI. El I<sub>3</sub><sup>-</sup> producido se valoró con 7,76 mL de Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,00221 M. ¿Cumple ese aire las especificaciones que permiten un contenido máximo de CO de 50 ppm?

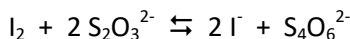


$$\frac{7,76 \text{ mL}}{24,7 \text{ L aire}} \cdot \frac{0,00221 \text{ mmol S}_2\text{O}_3^{2-}}{\text{mL}} \cdot \frac{\text{mmol I}_2}{2 \text{ mmol S}_2\text{O}_3^{2-}} \cdot \frac{5 \text{ mmol CO}}{\text{mmol I}_2} \cdot \frac{28 \cdot 10^{-3} \text{ g CO}}{\text{mmol CO}} \cdot \frac{10^6 \mu\text{g}}{\text{g}} \cdot \frac{\text{L aire}}{1,2 \text{ g aire}} = 40,50 \text{ ppm} \cong 40 \text{ ppm}$$

401. La concentración de etilmercaptano de una mezcla se determinó agitando 1,657 g de muestra con 50,00 mL de I<sub>2</sub> 0,01194 M en un matraz bien sellado:



El exceso de I<sub>2</sub> se valoró por retroceso con 16,77 mL de Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,013255 M. Calcule el porcentaje de C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>SH (62,13 g mol<sup>-1</sup>).



$$50,00 \text{ mL} \cdot \frac{0,01194 \text{ mmol I}_2}{\text{mL}} = 0,597 \text{ mmol I}_2 \text{ puestos}$$

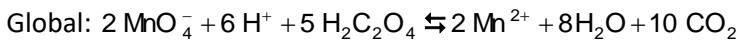
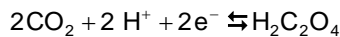
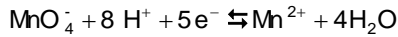
$$16,77 \text{ mL} \cdot \frac{0,01325 \text{ mmol S}_2\text{O}_3^{2-}}{\text{mL}} \cdot \frac{1 \text{ mmol I}_2}{2 \text{ mmol S}_2\text{O}_3^{2-}} = 0,111 \text{ mmol I}_2 \text{ restantes}$$

$$0,597 - 0,111 = 0,486 \text{ mmol I}_2 \text{ consumidos}$$

$$\frac{0,486 \text{ mmol I}_2}{1,657 \text{ g muestra}} \cdot \frac{2 \text{ mmol C}_2\text{H}_5\text{SH}}{\text{mmol I}_2} \cdot \frac{62,13 \cdot 10^{-3} \text{ g C}_2\text{H}_5\text{SH}}{\text{mmol C}_2\text{H}_5\text{SH}} \cdot \frac{100}{100} = 3,64\%$$

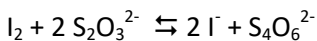
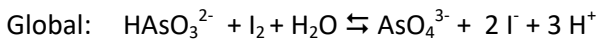
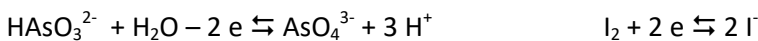
402. La materia orgánica contenida en una muestra de 0,9280 g de un ungüento para quemaduras se eliminó por calcinación y el residuo sólido de ZnO se disolvió en ácido. Gracias al tratamiento con (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> se obtuvo ZnC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> muy poco soluble. El precipitado, filtrado y lavado, se redisolvió en ácido diluido. En la posterior valoración del H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> liberado se consumieron 37,81 mL de KMnO<sub>4</sub> 0,01508 M. Calcule el porcentaje en peso de ZnO en el medicamento.

Escribimos las semirreacciones involucradas y la reacción final:

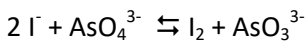


$$\frac{37,81 \text{ mL KMnO}_4}{0,9280 \text{ g muestra}} \cdot \frac{0,01508 \text{ mmol KMnO}_4}{\text{mL KMnO}_4} \cdot \frac{5 \text{ mmol H}_2\text{C}_2\text{O}_4}{2 \text{ mmol KMnO}_4} \cdot \frac{\text{mmol ZnC}_2\text{O}_4}{\text{mmol H}_2\text{C}_2\text{O}_4} \cdot \frac{\text{mmol ZnO}}{\text{mmol ZnC}_2\text{O}_4} \cdot \frac{81,39 \cdot 10^{-3} \text{ g ZnO}}{\text{mmol ZnO}} \cdot \frac{100}{100} = 12,50\%$$

403. Una muestra de 2,5000 g que contiene  $\text{As}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Na}_2\text{HAsO}_3$  y materia inerte se disuelve ajustando el pH a un valor neutro. El As(III) se valora con  $\text{I}_2$  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  $\text{I}_2$  liberado se valora con  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  0,120 M, consumiendo 41,2 mL. Calcule el porcentaje de  $\text{As}_2\text{O}_5$  y de  $\text{Na}_2\text{HAsO}_3$  en la muestra. DATOS: As:  $74,9 \text{ g mol}^{-1}$ ; Na:  $23,0 \text{ g mol}^{-1}$ .



$$11,3 \text{ mL} \cdot 0,150 \text{ mmol/mL} = 1,695 \text{ mmol I}_2 = 1,695 \text{ mmol HAsO}_3^{2-}$$



$$41,2 \text{ mL} \cdot \frac{0,120 \text{ mmol S}_2\text{O}_3^{2-}}{\text{mL}} \cdot \frac{\text{mmol I}_2}{2 \text{ mmol S}_2\text{O}_3^{2-}} \cdot \frac{\text{mmol AsO}_4^{3-}}{\text{mmol I}_2} = 2,472 \text{ mmol As total}$$

$$2,472 - 1,695 = 0,777 \text{ mmol As(V)}$$

$$\frac{1,695 \text{ mmol Na}_2\text{HAsO}_3}{2,5000 \text{ g muestra}} \cdot \frac{170,9 \cdot 10^{-3} \text{ g Na}_2\text{HAsO}_3}{\text{mmol Na}_2\text{HAsO}_3} \cdot \frac{100}{100} = 11,59\% \text{ Na}_2\text{HAsO}_3$$

$$\frac{0,777 \text{ mmol As(V)}}{2,5000 \text{ g muestra}} \cdot \frac{\text{mol As}_2\text{O}_5}{2 \text{ mol As}} \cdot \frac{229,8 \cdot 10^{-3} \text{ g As}_2\text{O}_5}{\text{mmol As}_2\text{O}_5} \cdot \frac{100}{100} = 3,57\% \text{ As}_2\text{O}_5$$

404. 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  $\text{Ce}^{4+}$  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  $\text{Ce}^{4+}$  para alcanzar el punto final. Calcule el porcentaje de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y de  $\text{V}_2\text{O}_5$  en la muestra. DATOS: Fe:  $55,85 \text{ g mol}^{-1}$ ; V:  $50,94 \text{ g mol}^{-1}$ .

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.

$$\left. \begin{aligned} 1,774 \text{ mmol Ce} &= \text{mmol Ce}_{\text{Fe}} + \text{mmol Ce}_{\text{V}} \\ 4,467 \text{ mmol Ce} &= \text{mmol Ce}_{\text{Fe}} + 3 \text{ mmol Ce}_{\text{V}} \end{aligned} \right\}$$

$$\text{mmol Fe} = 0,43; \quad \text{mmol V} = 1,35$$

$$\frac{0,43 \text{ mmol Fe}}{2,5590 \text{ gmuestra}} \frac{\text{mmol Fe}_2\text{O}_3}{2 \text{ mmol Fe}} \frac{159,7 \cdot 10^{-3} \text{ g Fe}_2\text{O}_3}{\text{mmol Fe}_2\text{O}_3} \frac{500 \text{ mL}}{50,0 \text{ mL}} \frac{100}{100} = 13,42 \%$$

$$\frac{1,35 \text{ mmol V}}{2,5590 \text{ gmuestra}} \frac{\text{mmol V}_2\text{O}_5}{2 \text{ mmol V}} \frac{191,88 \cdot 10^{-3} \text{ g V}_2\text{O}_5}{\text{mmol V}_2\text{O}_5} \frac{500 \text{ mL}}{50,0 \text{ mL}} \frac{100}{100} = 50,61 \%$$

- 405. Cierta mineral de cromito contiene 24,80% de Cr. Una muestra que pesa 0,2580 g se funde con Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, se lava con H<sub>2</sub>O y se acidifica. La disolución resultante de dicromato se trata con un peso de FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O 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<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> por mL. ¿Qué volumen se consumirá? DATOS: Fe: 55,85 g mol<sup>-1</sup>; Cr: 52,00 g mol<sup>-1</sup>.**

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:

$$0,2580 \text{ gmuestra} \frac{24,80 \text{ gCr}}{100 \text{ gmuestra}} \frac{\text{mol Cr}}{52,00 \text{ gCr}} \frac{\text{mol Cr}_2\text{O}_7^{2-}}{2 \text{ mol Cr}} \frac{6 \text{ mol Fe}}{\text{mol Cr}_2\text{O}_7^{2-}}$$

$$\frac{\text{mol FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}}{\text{mol Fe}} \frac{227,85 \text{ g FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}}{\text{mol FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}} = 1,03 \text{ g FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$$

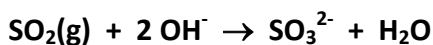
El 50 % puesto en exceso es:  $0,50 \cdot 1,03 \cong 0,52 \text{ g}$

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.

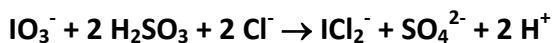
$$0,52 \text{ g FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} \frac{\text{mol FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}}{227,85 \text{ g FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}} \frac{\text{mol Fe}}{\text{mol FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}}$$

$$\frac{\text{mol K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}{6 \text{ mol Fe}} \frac{10^3 \text{ mL K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}{0,02 \text{ mol K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = 19,02 \text{ mL K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$$

406. Se hizo pasar una mezcla de gases a través de una disolución de NaOH a una velocidad de  $2,50 \text{ L min}^{-1}$  durante un tiempo de 64,00 min. El dióxido de azufre presente en la muestra se retuvo como ion sulfito:



Después de acidular con HCl, el ion sulfito se valoró con 4,98 mL de  $\text{KIO}_3$  0,003125 M:



Calcule las partes por millón de  $\text{SO}_2$  tomando una densidad de  $1,2 \text{ g L}^{-1}$  para la mezcla de gases.

El volumen total de muestra es:  $64 \text{ min} \cdot 2,50 \text{ L min}^{-1} = 160 \text{ L gas}$

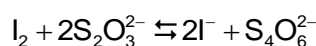
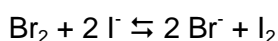
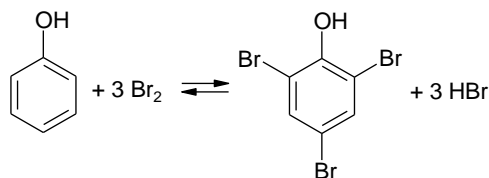
$$\frac{4,98 \text{ mL IO}_3^-}{160 \text{ L gas}} \cdot \frac{0,003125 \text{ mmol IO}_3^-}{\text{mL IO}_3^-} \cdot \frac{2 \text{ mmol SO}_3^{2-}}{\text{mmol IO}_3^-}$$

$$\frac{\text{mmol SO}_2}{\text{mmol SO}_3^{2-}} \cdot \frac{64,01 \cdot 10^3 \mu\text{g SO}_2}{\text{mmol SO}_2} \cdot \frac{1 \text{ L gas}}{1,2 \text{ g gas}} = 10,4 \text{ ppm SO}_2$$

407. El fenol reacciona con el bromato potásico para formar tribromofenol ( $\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_3\text{-OH}$ ). 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  $\text{KBrO}_3$  0,050 M en presencia de 2,0 g de KBr. Tras la bromación, el exceso de  $\text{Br}_2$  se reduce con KI y el yodo formado se valora con 36,0 mL de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  0,100 M. ¿Cuál es la concentración de fenol en la muestra expresada en  $\text{mg mL}^{-1}$ ? DATOS:  $\text{Br} = 79,90 \text{ g mol}^{-1}$ .



estándar    exceso



$$40,0 \text{ mL} \cdot 0,05 \frac{\text{mmol BrO}_3^-}{\text{mL}} = 2 \text{ mmol BrO}_3^- \equiv 6 \text{ mmol Br}_2 \text{ puestos}$$

$$36,0 \text{ mL} \cdot 0,1 \frac{\text{mmol S}_2\text{O}_3^{2-}}{\text{mL}} = 3,6 \text{ mmol S}_2\text{O}_3^{2-}$$

$$3,6 \text{ mmol S}_2\text{O}_3^{2-} \frac{1 \text{ mmol I}_2}{2 \text{ mmol S}_2\text{O}_3^{2-}} \frac{\text{mol Br}_{2\text{exceso}}}{\text{mmol I}_2} = 1,8 \text{ mmol Br}_2 \text{ en exceso}$$

6 - 1,8 = 4,2 mmol Br<sub>2</sub> consumidos

$$\frac{4,2 \text{ mmol Br}_2}{25,00 \text{ mL}} \frac{1 \text{ mmol C}_6\text{H}_5\text{OH}}{3 \text{ mmol Br}_2} \frac{94 \text{ mg C}_6\text{H}_5\text{OH}}{1 \text{ mmol C}_6\text{H}_5\text{OH}} = 5,26 \frac{\text{mg C}_6\text{H}_5\text{OH}}{\text{mL}}$$

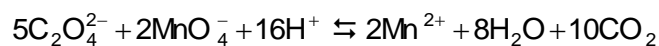
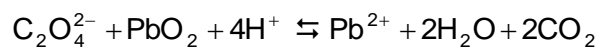
**408.** Una muestra de 1,234 g que contiene plomo como PbO y PbO<sub>2</sub> se trata con 20,0 mL de ácido oxálico 0,2500 M, que produce la reducción del PbO<sub>2</sub> a Pb<sup>2+</sup>. La disolución resultante se neutraliza para que precipite todo el plomo como oxalato de plomo. Se filtra, y el filtrado se acidifica y se valora con una disolución de MnO<sub>4</sub><sup>-</sup> 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<sub>2</sub> en la muestra. DATOS: PbO<sub>2</sub> + 4H<sup>+</sup> + 2 e<sup>-</sup> ⇌ Pb<sup>2+</sup> + 2 H<sub>2</sub>O; 2 CO<sub>2</sub> + 2 e<sup>-</sup> ⇌ C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>.

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<sub>4</sub><sup>-</sup>.

Cuando se disuelve el precipitado de PbC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, se valoran los milimoles de C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup> 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:



$$\left( 20 \text{ mL} \frac{0,2500 \text{ mmol C}_2\text{O}_4^{2-}}{\text{mL}} \right) - \left( 10,0 \text{ mL} \frac{0,0459 \text{ mmol MnO}_4^-}{\text{mL}} \frac{5 \text{ mmol C}_2\text{O}_4^{2-}}{2 \text{ mmol MnO}_4^{2-}} \right) =$$

= 3,852 mmol C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup> consumidos en reducir el Pb(IV) a Pb(II) y en precipitar todo el Pb(II)

Por otro lado:

$$30,0 \text{ mL} \frac{0,0459 \text{ mmol MnO}_4^-}{\text{mL}} \frac{5 \text{ mmol C}_2\text{O}_4^{2-}}{2 \text{ mmol MnO}_4^-} \frac{1 \text{ mmol Pb}^{2+}}{1 \text{ mmol C}_2\text{O}_4^{2-}} = 3,442 \text{ mmol Pb}_{\text{total}}$$

$$3,852 - 3,442 = 0,410 \text{ mmol C}_2\text{O}_4^{2-} \text{ gastados en la reducción} = 0,410 \text{ mmol PbO}_2$$

$$3,442 \text{ mmol Pb}_{\text{total}} - 0,410 \text{ mmol PbO}_2 = 3,032 \text{ mmol PbO}$$

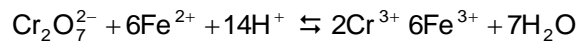
Pasando a porcentajes:

$$\frac{0,410 \text{ mmol PbO}_2}{1234 \text{ mg muestra}} \frac{239,2 \text{ mg PbO}_2}{\text{mmol PbO}_2} \frac{100}{100} = 7,95\% \text{ PbO}_2$$

$$\frac{3,032 \text{ mmol PbO}}{1234 \text{ mg muestra}} \frac{223,2 \text{ mg PbO}}{\text{mmol PbO}} \frac{100}{100} = 54,84\% \text{ PbO}$$

**409. Se mezclan 100,0 mL de una disolución que contiene 10,0 g K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/L, 5 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 6M y 75,0 mL de una disolución que contiene 80,0 g FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O/L. Si la disolución resultante se valora con KMnO<sub>4</sub> 0,0424 M, ¿qué volumen de permanganato potásico se consumirá?**

Es bien sabido que en el medio fuertemente ácido proporcionado por el H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, el Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> oxida el Fe<sup>2+</sup> a Fe<sup>3+</sup>:



Calculamos los milimoles iniciales de cada uno de ellos:

$$100 \text{ mL} \frac{10,0 \text{ g K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}{10^3 \text{ mL}} \frac{10^3 \text{ mmol Cr}_2\text{O}_7^{2-}}{294,2 \text{ g K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = 3,40 \text{ mmol Cr}_2\text{O}_7^{2-}$$

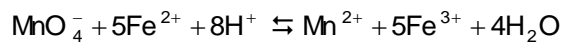
$$75,0 \text{ mL} \frac{80,0 \text{ g FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}}{10^3 \text{ mL}} \frac{10^3 \text{ mmol Fe}^{2+}}{278 \text{ g FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}} = 21,58 \text{ mmol Fe}^{2+}$$

De acuerdo con la estequiometría de la reacción, cada mmol de dicromato puede oxidar a 6 mmol de Fe<sup>2+</sup>:

$$3,40 \cdot 6 = 20,4 \text{ mmol de Fe}^{2+} \text{ que se oxidarán a Fe}^{3+}$$

$$\text{Por tanto quedan sin oxidar: } 21,58 - 20,4 = 1,18 \text{ mmol de Fe}^{2+}$$

Como la reacción de oxidación del Fe<sup>2+</sup> por parte del MnO<sub>4</sub><sup>-</sup> es:

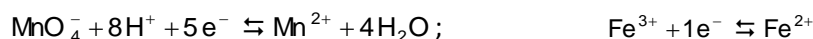


Los mL de  $\text{MnO}_4^-$  precisos serán:

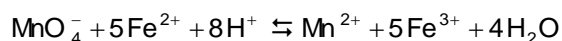
$$1,18 \text{ mmol Fe}^{2+} \frac{1 \text{ mmol MnO}_4^-}{5 \text{ mmol Fe}^{2+}} \frac{\text{mL MnO}_4^-}{0,0424 \text{ mmol MnO}_4^-} = 5,6 \text{ mL MnO}_4^-$$

- 410. Una muestra acidificada de 25,00 mL que contiene  $\text{Fe}^{2+}$  se valora frente a una disolución de  $\text{KMnO}_4$  0,050 M, precisando 20,00 mL de reactivo oxidante para alcanzar el punto final. Calcular la concentración de iones ferrosos en la muestra.**

Semi-reacciones involucradas:



Reacción de valoración:



$$20,00 \text{ mL MnO}_4^- \frac{0,050 \text{ mmol MnO}_4^-}{\text{mL}} \frac{5 \text{ mmol Fe}^{2+}}{\text{mmol MnO}_4^-} = 5 \text{ mmol Fe}^{2+}$$

$$\frac{5 \text{ mmol Fe}^{2+}}{25 \text{ mL dis}} = 0,2 \text{ M}$$

- 411. Una alícuota de 25,00 mL de una disolución que contiene  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$  fue acidificada y valorada con  $\text{KMnO}_4$  0,020 M gastando 15,00 mL hasta el punto final. Una segunda alícuota de 25,00 mL fue sometida a un tratamiento reductor con  $\text{Zn}^{2+}$  y posteriormente valorada con 19,00 mL del mismo permanganato. Calcular las concentraciones molares de  $\text{Fe}^{2+}$  y de  $\text{Fe}^{3+}$ .**

$$15,00 \text{ mL} \frac{0,020 \text{ mmol MnO}_4^-}{\text{ml}} \frac{5 \text{ mmol Fe}^{2+}}{\text{mmol MnO}_4^-} = 1,5 \text{ mmol Fe}^{2+}$$

$$\frac{1,5 \text{ mmol Fe}^{2+}}{25 \text{ mL dis}} = 0,06 \text{ M Fe}^{2+}$$

Cuando toda la muestra ha sido reducida al estado divalente:

$$19,00 \text{ mL} \frac{0,020 \text{ mmol MnO}_4^-}{\text{ml}} \frac{5 \text{ mmol Fe}^{2+}}{\text{mmol MnO}_4^-} = 1,9 \text{ mmol Fe}^{2+}$$

$1,9 - 1,5 = 0,4$  mmol de  $\text{Fe}^{2+}$ , que corresponden a los mmol de  $\text{Fe}^{3+}$  inicialmente contenidos en la muestra.

$$\frac{0,4 \text{ mmol Fe}^{3+}}{25 \text{ mL dis}} = 0,016 \text{ M Fe}^{3+}$$



**412.** *Kilzemaal* es un nuevo fertilizante que contiene sulfato amónico ferroso,  $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , como fuente de hierro. Una muestra de 6,50 g de fertilizante se diluyó con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  diluido hasta un volumen de 250,00 mL. Una alícuota de 25,00 mL de esta disolución consumió 23,50 mL de  $\text{KMnO}_4$  0,010 M. Calcular:

- La concentración de  $\text{Fe}^{2+}$  en la alícuota de 25 mL.
- El número de moles de  $\text{Fe}^{2+}$  en los 6,50 g de muestra original de *Kilzemaal*
- Sabiendo que un contenido superior al 10% en peso garantiza la efectividad del producto, ¿superará el control de calidad? © 2003 Nigel Saunders

$$\text{a) } 23,50\text{ mL} \frac{0,010\text{ mmol MnO}_4^-}{\text{ml}} \frac{5\text{ mmol Fe}^{2+}}{\text{mmol MnO}_4^-} = 1,175\text{ mmol Fe}^{2+}; \frac{1,175\text{ mmol Fe}^{2+}}{25\text{ mL dis}} = 0,047\text{ M Fe}^{2+}$$

b) Los 6,5 g de muestra original fueron disueltos en 250 mL, de donde se tomó la alícuota de 25 mL, luego en los 6,5 g de muestra habrá:

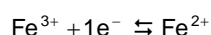
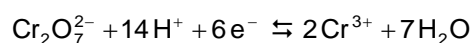
$$1,175\text{ mmol} \times 10 = 11,75\text{ mmol Fe}^{2+}$$

$$\text{c) } \frac{11,75\text{ mmol Fe}}{6,5\text{ g muestra}} \frac{55,85 \cdot 10^{-3}\text{ g Fe}}{1\text{ mmol Fe}} \frac{100}{100} = 10,10\%$$

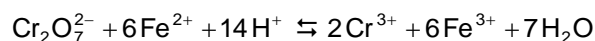
Cumple las especificaciones para su efectividad.

**413.** Se toman 1,0525 g de sal de Mohr,  $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $392,14\text{ g mol}^{-1}$ ), y se disuelven en 100,00 mL de  $\text{HCl}$  0,1 M. Esta disolución consume 31,04 mL de dicromato potásico para su valoración. Sabiendo que el  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  se reduce a  $\text{Cr}^{3+}$  y que el  $\text{Fe}^{2+}$  se oxida a  $\text{Fe}^{3+}$  ¿Cuál es la concentración del dicromato potásico?

Los semisistemas involucrados son:



La reacción de valoración es:

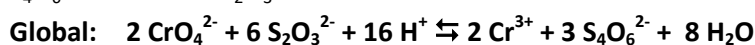
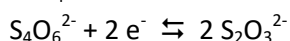
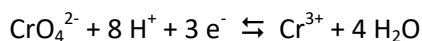
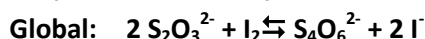
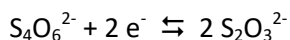
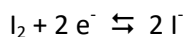
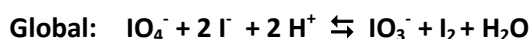
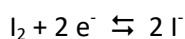
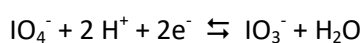
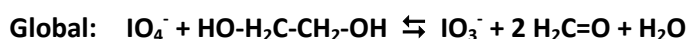
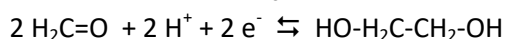
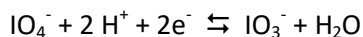


$$\frac{1,0525\text{ g sal M}}{31,0410^{-3}\text{ L}} \frac{1\text{ mol sal M}}{392,14\text{ g sal M}} \frac{1\text{ mol Fe}}{1\text{ mol sal M}} \frac{1\text{ mol Cr}_2\text{O}_7^{2-}}{6\text{ mol Fe}} = 1,44 \cdot 10^{-2}\text{ M}$$

**414.** Para determinar la concentración de etilenglicol ( $\text{HO}-\text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2\text{OH}$ ) en un anticongelante, se tratan 10,00 mL de muestra con 10,00 mL de  $\text{HIO}_4$  0,2548 M, originándose formaldehído,  $\text{H}_2\text{C}=\text{O}$ , y  $\text{IO}_3^-$ . A continuación se ajusta el pH a 7,0 y se añade un exceso de  $\text{KI}$  para convertir el  $\text{IO}_4^-$  restante a  $\text{IO}_3^-$ , generando una cantidad estequiométrica de  $\text{I}_2$ . Simultáneamente, se adicionan 50,00 mL de

tiosulfato sódico 0,09880 M para que reaccione con el yodo a medida que se genera, dando lugar a  $I^-$  y la cantidad equivalente de tetratiónato. Una vez que todo el ácido peryódico ha sido totalmente consumido, el tiosulfato restante es oxidado con cromato potásico en medio ácido originando más tetratiónato y  $Cr^{3+}$ . Sabiendo que se consumen 28,07 mL de  $CrO_4^{2-}$  0,03047 M, calcular la concentración de etilenglicol en el anticongelante.

Los distintos semisistemas y las respectivas reacciones serán:



En este procedimiento hemos puesto cantidades conocidas de  $IO_4^-$  y de  $S_2O_3^{2-}$ :

$$10,00 \text{ mL} \cdot 0,2548 \text{ mmol/mL} = 2,548 \text{ mmol } IO_4^- \text{ puestos}$$

$$50,00 \text{ mL} \cdot 0,09880 \text{ mmol/mL} = 4,94 \text{ mmol } S_2O_3^{2-} \text{ puestos}$$

La cantidad de tiosulfato que ha quedado en exceso se puede calcular a partir de los datos de su valoración con cromato:

$$28,07 \text{ mL} \cdot 0,03047 \frac{\text{mmol } CrO_4^{2-}}{\text{mL}} \cdot \frac{6 \text{ mmol } S_2O_3^{2-}}{2 \text{ mmol } CrO_4^{2-}} = 2,566 \text{ mmol } S_2O_3^{2-} \text{ en exceso}$$

$4,940 - 2,566 = 2,374 \text{ mmol } S_2O_3^{2-}$  consumidos en reducir el  $I_2$  generado *in situ* a partir de la reacción con el exceso de  $IO_4^-$ .

$$2,374 \text{ mmol } S_2O_3^{2-} \cdot \frac{1 \text{ mmol } I_2}{2 \text{ mmol } S_2O_3^{2-}} \cdot \frac{1 \text{ mmol } IO_4^-}{1 \text{ mmol } I_2} = 1,187 \text{ mmol } IO_4^- \text{ en exceso}$$

Restando de los inicialmente puestos sabremos los consumidos:

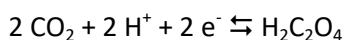
$2,548 - 1,187 = 1,361 \text{ mmol } IO_4^-$  consumidos en la oxidación estequiométrica del etilenglicol.

Como la reacción es 1:1, concluimos que en los 10 mL de muestra inicial había 1,361 mmol de etilenglicol, y por tanto su concentración molar es 0,1361 M.

415. Una muestra de 250,00 mL de leche de vaca se evapora a sequedad y se calcina para destruir toda la materia orgánica. El residuo, que contiene todo el calcio inicialmente presente en la muestra, se disuelve en una pequeña porción de HCl 3M y se trata con un exceso de ácido oxálico. A continuación se pone el medio básico, con lo que se garantiza la precipitación total del oxalato cálcico. El precipitado formado se filtra, se lava y se redisuelve en ácido sulfúrico 1 M; el oxalato se oxida a CO<sub>2</sub> con MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>, gastándose 28,94 mL de una disolución valorante de KMnO<sub>4</sub> 0,09563 M. Calcular los mg de Ca en la muestra de leche.

La reacción de precipitación es:  $\text{Ca}^{2+} + \text{C}_2\text{O}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{CaC}_2\text{O}_4$

Los semisistemas involucrados en la reacción de valoración son:



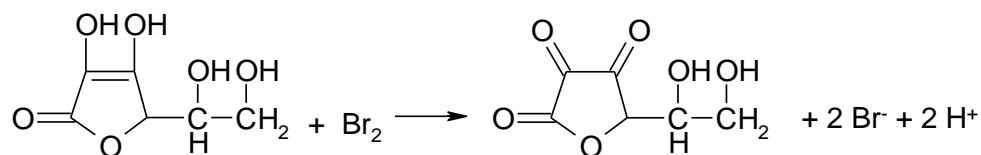
La reacción de valoración es:  $2 \text{MnO}_4^- + 5 \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 6 \text{H}^+ \rightleftharpoons 2 \text{Mn}^{2+} + 10 \text{CO}_2 + 8 \text{H}_2\text{O}$

Los mmol de MnO<sub>4</sub><sup>-</sup> consumidos se corresponden con el oxalato liberado del precipitado con el calcio, luego:

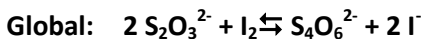
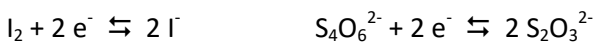
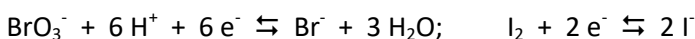
$$28,94 \text{ mL} \frac{0,09563 \text{ mmol MnO}_4^-}{\text{mL}} \frac{5 \text{ mmol H}_2\text{C}_2\text{O}_4}{2 \text{ mmol MnO}_4^-} \frac{\text{mmol Ca}}{\text{mmol H}_2\text{C}_2\text{O}_4} \frac{40,08 \text{ mg Ca}}{\text{mmol Ca}} = 277,31 \text{ mg Ca}$$

416. Se toman 25,00 mL de KBrO<sub>3</sub> 0,10 M y se tratan con KI en medio ácido, lo que fuerza la reducción del bromato a bromuro y la oxidación de yoduro a yodo. El yodo generado se valora entonces con una disolución de tiosulfato hasta la desaparición del color característico del complejo yodo-almidón, habiéndose consumido para ello 48,00 mL de la disolución de tiosulfato.

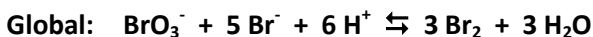
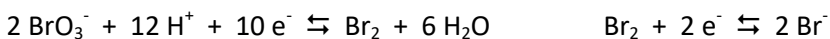
Un comprimido de vitamina C de 1,0140 g de peso se trató con 25,00 mL de KBrO<sub>3</sub> 0,10 M y un exceso de KBr en medio ácido. En estas condiciones el bromato y el bromuro reaccionan para formar homogéneamente bromo elemental en disolución que puede reaccionar entonces con materia orgánica. Dejado pasar un cierto tiempo para facilitar la reacción completa del bromo con la materia orgánica, se añade KI para reducir al Br<sub>2</sub> restante a Br<sup>-</sup> y generar la cantidad estequiométrica de I<sub>2</sub>. Este yodo ahora generado se valora siguiendo el procedimiento indicado en el primer párrafo, pero ahora únicamente consume 15,00 mL del valorante. Calcular el porcentaje en peso de ácido ascórbico en el comprimido.



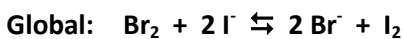
Escribimos todas las reacciones redox involucradas en los sucesivos pasos:



La generación de bromo:



Finalmente, la reacción del yoduro con el exceso de bromo:



Los datos del primer párrafo nos permiten hallar la concentración del tiosulfato:

$$25,00 \text{ mL BrO}_3^- \cdot \frac{0,10 \text{ mmol BrO}_3^-}{\text{mL}} \cdot \frac{3 \text{ mmol I}_2}{\text{mmol BrO}_3^-} \cdot \frac{2 \text{ mmol S}_2\text{O}_3^{2-}}{\text{mmol I}_2} = 15,00 \text{ mmol S}_2\text{O}_3^{2-}$$

$$15,00 \text{ mmol S}_2\text{O}_3^{2-} = 48,00 \text{ mL} \cdot \frac{x \text{ mmol S}_2\text{O}_3^{2-}}{\text{mL}} \Rightarrow [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] = 0,32 \text{ M}$$

En cuanto a la determinación cuantitativa del ácido ascórbico, podemos calcular en primer lugar la cantidad de  $\text{Br}_2$  generado *in situ*:

$$25,00 \text{ mL BrO}_3^- \cdot \frac{0,10 \text{ mmol BrO}_3^-}{\text{mL}} \cdot \frac{3 \text{ mmol Br}_2}{\text{mmol BrO}_3^-} = 7,50 \text{ mmol Br}_2 \text{ generados}$$

A partir del volumen de  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  consumido en valorar el  $\text{I}_2$  generado en la reducción del exceso de  $\text{Br}_2$ , podemos calcular fácilmente la cantidad de  $\text{Br}_2$  que ha quedado sin utilizar en la reacción con el ácido ascórbico:

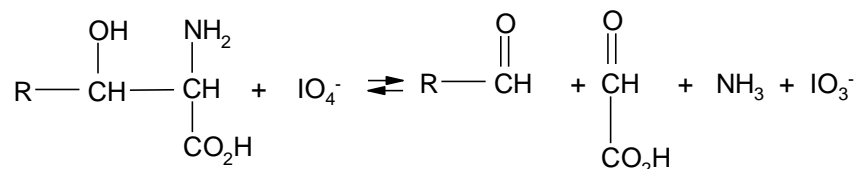
$$15,00 \text{ mL S}_2\text{O}_3^{2-} \cdot \frac{0,32 \text{ mmol S}_2\text{O}_3^{2-}}{\text{mL}} \cdot \frac{\text{mmol I}_2}{2 \text{ mmol S}_2\text{O}_3^{2-}} \cdot \frac{\text{mmol Br}_2}{\text{mmol I}_2} = 2,34 \text{ mmol Br}_2$$

$$7,50 \text{ mmol Br}_2 \text{ puestos} - 2,34 \text{ mmol Br}_2 \text{ exceso} = 5,16 \text{ mmol Br}_2 \text{ consumidos}$$

$$\frac{5,16 \text{ mmol Br}_2}{1,0140 \text{ g comprimido}} \cdot \frac{\text{mmol C}_6\text{H}_8\text{O}_6}{\text{mmol Br}_2} \cdot \frac{176 \cdot 10^{-3} \text{ g C}_6\text{H}_8\text{O}_6}{\text{mmol C}_6\text{H}_8\text{O}_6} \cdot \frac{100}{100} = 89,56\%$$

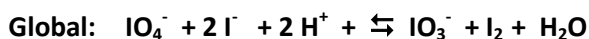
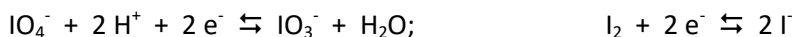
417. Una muestra de 128,6 mg de proteína ( $58.600 \text{ g mol}^{-1}$ ) se trata con 2,000 mL de  $\text{NaIO}_4$  0,0487 M, que reacciona con todos los restos de serina y treonina. La disolución se trata después con un exceso de yoduro para convertir todo el peryodato que no ha reaccionado. La valoración del  $\text{I}_2$  consume 823  $\mu\text{L}$  de  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  0,0988 M. Calcular el número conjunto de restos de serina y treonina por molécula de proteína.

La reacción de Malaprade para estas proteínas es:

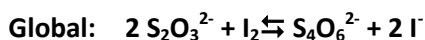


R = H : serina                      R =  $\text{CH}_3$  : treonina

La reacción entre el peryodato y el yoduro será:



La reacción entre el yodo y el tiosulfato es:



A partir del tiosulfato consumido, sabremos el exceso de peryodato:

$$823 \mu\text{L} \frac{0,0988 \mu\text{mol S}_2\text{O}_3^{2-}}{\mu\text{L}} \frac{\mu\text{mol I}_2}{2 \mu\text{mol S}_2\text{O}_3^{2-}} \frac{\mu\text{mol IO}_4^-}{\mu\text{mol I}_2} = 40,66 \mu\text{mol IO}_4^-$$

Como también sabemos el peryodato empleado:

$$2.000 \mu\text{L} \cdot 0,0487 \mu\text{mol}/\mu\text{L} = 97,40 \mu\text{mol IO}_4^-$$

Restando obtenemos el peryodato consumido:

$$97,40 - 40,66 = 56,74 \mu\text{mol IO}_4^- \text{ consumidos.}$$

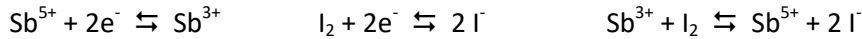
Como la reacción es 1:1, sabemos que han reaccionado 56,74  $\mu\text{mol}$  de serina+treonina.

Calculamos ahora los  $\mu\text{mol}$  de proteína presentes en la muestra:

$$128,6 \text{mg proteína} \frac{\text{mmol proteína}}{58.600 \text{mg proteína}} \frac{10^3 \mu\text{mol}}{\text{mmol}} = 2,19 \mu\text{mol proteína}$$

Con lo que finalmente:  $\frac{56,74 \mu\text{mol (ser + treo)}}{2,19 \mu\text{mol proteína}} = 25,91 \cong 26$

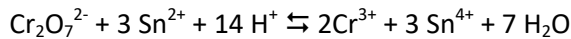
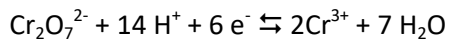
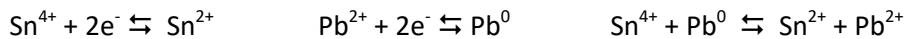
- 418.** El Sb(III) contenido en una muestra de 1,080 g de mineral necesitó 41,67 mL en la valoración con I<sub>2</sub> 0,03134 M (siendo el producto de la reacción Sb(V)). Expresar el resultado de este análisis como: a) porcentaje de Sb; b) porcentaje de estibnita (Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>).



$$\frac{41,67\text{mL I}_2}{1,080\text{gmuestra}} \cdot \frac{0,03134\text{mmol I}_2}{\text{mL I}_2} \cdot \frac{\text{mmol Sb}^{3+}}{\text{mmol I}_2} \cdot \frac{121,75 \cdot 10^{-3} \text{ g Sb}}{\text{mmol Sb}} \cdot \frac{100}{100} = 14,72\% \text{Sb}$$

$$\frac{41,67 \text{ mL I}_2}{1,080 \text{ g muestra}} \cdot \frac{0,03134 \text{ mmol I}_2}{\text{mL I}_2} \cdot \frac{\text{mmol Sb}^{3+}}{\text{mmol I}_2} \cdot \frac{1 \text{ mmol Sb}_2\text{S}_3}{2 \text{ mmol Sb}^{3+}} \cdot \frac{339,68 \cdot 10^{-3} \text{ g Sb}_2\text{S}_3}{\text{mmol Sb}_2\text{S}_3} \cdot \frac{100}{100} = 20,54 \% \text{Sb}_2\text{S}_3$$

- 419.** El Sn contenido en una muestra de 0,4352 g de un mineral se redujo hasta el estado divalente con Pb y se valoró con 29,77 mL de K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 0,01735 M. Calcule el porcentaje de Sn en la muestra. ¿Cuál sería el resultado si se expresase como porcentaje de SnO<sub>2</sub>?



$$\frac{29,77 \text{ mL Cr}_2\text{O}_7^{2-}}{0,4352 \text{ gmuestra}} \cdot \frac{0,01732 \text{ mmol Cr}_2\text{O}_7^{2-}}{\text{mL Cr}_2\text{O}_7^{2-}} \cdot \frac{3 \text{ mmol Sn}^{2+}}{1 \text{ mmol Cr}_2\text{O}_7^{2-}} \cdot \frac{118,69 \cdot 10^{-3} \text{ g Sn}}{\text{mmol Sn}^{2+}} \cdot \frac{100}{100} = 42,19 \% \text{Sn}$$

$$\frac{29,77 \text{ mL Cr}_2\text{O}_7^{2-}}{0,4352 \text{ gmuestra}} \cdot \frac{0,01732 \text{ mmol Cr}_2\text{O}_7^{2-}}{\text{mL Cr}_2\text{O}_7^{2-}} \cdot \frac{3 \text{ mmol Sn}^{2+}}{1 \text{ mmol Cr}_2\text{O}_7^{2-}} \cdot \frac{\text{mmol SnO}_2}{\text{mmol Sn}^{2+}} \cdot \frac{150,69 \cdot 10^{-3} \text{ g SnO}_2}{\text{mmol SnO}_2} \cdot \frac{100}{100} = 53,56 \% \text{SnO}_2$$

- 420.** Se disuelven 0,5000 g de un mineral de Fe que contiene 60% de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y se reduce con SO<sub>2</sub>. El exceso de reductor se elimina por ebullición. A causa de un fallo en la eliminación del SO<sub>2</sub> queda parte en la disolución y al valorar se consumen 38,60 mL de KMnO<sub>4</sub> 0,020 M.

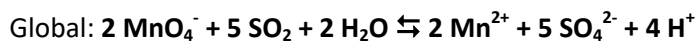
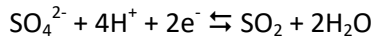
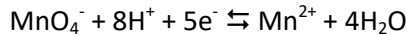
a) Calcular el peso de SO<sub>2</sub> que quedó en la disolución.

b) ¿Qué %Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se hubiera informado al no tener presente el SO<sub>2</sub> retenido?

**DATO:** En medio ácido el  $\text{SO}_2$  se oxida a  $\text{SO}_4^{2-}$  y el  $\text{MnO}_4^-$  como es bien sabido se reduce a  $\text{Mn}^{2+}$ .  $\text{SO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} - 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{SO}_4^{2-} + 4 \text{H}^+$ .

$$0,5000 \text{ gmuestra} \frac{60 \text{ gFe}_2\text{O}_3}{100 \text{ gmuestra}} \frac{\text{molFe}_2\text{O}_3}{159,7 \text{ gFe}_2\text{O}_3} \frac{2 \text{ molFe}}{\text{molFe}_2\text{O}_3} \frac{55,85 \text{ gFe}}{\text{molFe}} = 0,21 \text{ gFe}$$

$$0,5000 \text{ gmuestra} \frac{60 \text{ gFe}_2\text{O}_3}{100 \text{ gmuestra}} \frac{\text{molFe}_2\text{O}_3}{159,7 \text{ gFe}_2\text{O}_3} \frac{2 \text{ molFe}}{\text{molFe}_2\text{O}_3} \frac{10^3 \text{ mmolFe}}{\text{molFe}} = 3,76 \text{ mmol Fe}$$



Para el caso del Fe:



Si sólo reaccionase con el Fe, se consumirían:

$$3,76 \text{ mmolFe} \frac{\text{mmolMnO}_4^-}{5 \text{ mmolFe}} = 0,752 \text{ mmolMnO}_4^-$$

En realidad se han gastado:

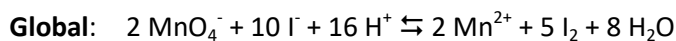
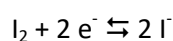
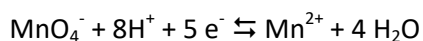
$$38,60 \text{ mL} \times 0,02 \text{ mmol/mL} = 0,772 \text{ mmol MnO}_4^-$$

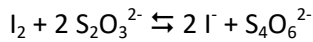
$$0,772 - 0,752 = 0,020 \text{ mmol MnO}_4^- \text{ consumidos por el SO}_2$$

$$0,02 \text{ mmolMnO}_4^- \frac{5 \text{ mmolSO}_2}{2 \text{ mmolMnO}_4^-} \frac{64 \text{ mgSO}_2}{\text{mmolSO}_2} = 3,2 \text{ mgSO}_2 \text{ presente retenido}$$

$$\text{b) } \frac{0,772 \text{ mmolMnO}_4^-}{0,5 \text{ gmuestra}} \frac{5 \text{ mmolFe}}{\text{mmolMnO}_4^-} \frac{1 \text{ mmolFe}_2\text{O}_3}{2 \text{ mmolFe}} \frac{159,7 \cdot 10^{-3} \text{ gFe}_2\text{O}_3}{\text{mmolFe}_2\text{O}_3} \frac{100}{100} = 61,64\% \text{ Fe reportado}$$

**421. Una muestra de acero de 3,0000 g convenientemente disuelto en  $\text{HNO}_3$  se trata por exceso de bismutato sódico. La disolución filtrada se trata con un exceso de KI y el  $\text{I}_2$  liberado se valora con disolución de tiosulfato sódico 0,05 M consumiendo 4,50 mL. Hallar el % de Mn en la muestra.**



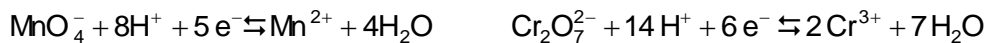
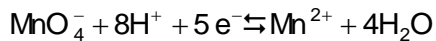
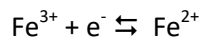
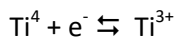


$$\frac{4,50 \text{ mL}}{3,0000 \text{ g}} \frac{\text{mmol S}_2\text{O}_3^{2-}}{\text{mL}} \frac{1 \text{ mmol I}_2}{2 \text{ mmol S}_2\text{O}_3^{2-}} \frac{2 \text{ mmol MnO}_4^-}{5 \text{ mmol I}_2} \frac{\text{mmol Mn}}{\text{mmol MnO}_4^-} \frac{54,94 \cdot 10^{-3} \text{ g Mn}}{\text{mmol Mn}} \frac{100}{100} = 0,082\%$$

**422. Un mineral de Fe contiene Ti como impureza. Una muestra de 1,0462 g del mismo se ponen en disolución con HCl. Se separa un ligero residuo de sílice y se afora a 200,00 mL. La mitad de la disolución se trata con Zn metálico y la disolución reducida consume 42,90 mL de otra de  $\text{KMnO}_4$  0,0243 M. La otra mitad, reducida con  $\text{SnCl}_2$  en medio ácido, consume 49,50 mL de una disolución de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  0,017 M. Se piden los porcentajes de Fe y Ti en la muestra y el porcentaje de error cometido en la determinación del Fe si se sigue el procedimiento erróneo.**

El  $\text{Zn}^0$  es un reductor más fuerte que el  $\text{Sn}^{2+}$ , y del enunciado del problema se desprende que va a ser capaz de reducir no sólo al  $\text{Fe}^{3+}$  sino también al  $\text{Ti}^{4+}$ , mientras que el  $\text{SnCl}_2$  reduce selectivamente al  $\text{Fe}^{3+}$ .

En ambas situaciones asumimos que el cambio de electrones es 1, y por tanto las estequiometrías de las reacciones base de las determinaciones oxidimétricas son idénticas para el Fe y para el Ti:



En el caso de usar el  $\text{Zn}^0$ :

$$42,90 \text{ mL} \frac{0,0243 \text{ mmol MnO}_4^-}{\text{mL}} \frac{5 \text{ mmol (Fe + Ti)}}{\text{mmol MnO}_4^-} = 5,212 \text{ mmol (Fe + Ti)}$$

Si usamos el  $\text{Sn}^{2+}$  como reductor, en la posterior oxidimetría con  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  obtendremos:

$$49,50 \text{ mL} \frac{0,017 \text{ mmol Cr}_2\text{O}_7^{2-}}{\text{mL}} \frac{6 \text{ mmol Fe}}{\text{mmol Cr}_2\text{O}_7^{2-}} = 5,049 \text{ mmol Fe}$$

Vemos que, efectivamente, en el segundo caso el número de milimoles cuantificados es inferior, en consonancia con el presupuesto inicial. Si hubiera sido al revés, deberíamos concluir que en el segundo caso es cuando se reducirían los 2 metales, mientras que en el primero solo lo haría el Fe.

A partir de esta información, y teniendo en cuenta las diluciones:

$$\frac{5,049 \text{ mmol Fe}}{1,0462 \text{ g muestra}} \frac{200 \text{ mL}}{100 \text{ mL}} \frac{55,65 \cdot 10^{-3} \text{ g Fe}}{\text{mmol Fe}} \frac{100}{100} = 53,71\% \text{ Fe}$$



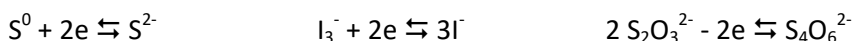
$$5,212 \text{ mmol(Fe+Ti)} - 5,049 \text{ mmol Fe} = 0,163 \text{ mmol Ti}$$

$$\frac{0,163 \text{ mmol Ti}}{1,0462 \text{ gmuestra}} \cdot \frac{200 \text{ mL}}{100 \text{ mL}} \cdot \frac{47,88 \cdot 10^{-3} \text{ g Ti}}{\text{mmol Ti}} \cdot \frac{100}{100} = 1,49\% \text{ Ti}$$

Finalmente, si todos los milimoles cuantificados con el  $\text{MnO}_4^-$  los hubiésemos adscrito al Fe, habríamos informado de un resultado erróneo de:

$$\frac{5,212 \text{ mmol Fe}}{1,0462 \text{ gmuestra}} \cdot \frac{200 \text{ mL}}{100 \text{ mL}} \cdot \frac{55,65 \cdot 10^{-3} \text{ g Fe}}{\text{mmol Fe}} \cdot \frac{100}{100} = 55,45\% \text{ Fe}$$

**423. El contenido en  $\text{H}_2\text{S}$  de una disolución se mide añadiendo poco a poco 25,00 mL de  $\text{H}_2\text{S}_{(\text{aq})}$  sobre 100,00 mL de una disolución estándar de  $\text{I}_3^-$  0,01044 M acidificada, para precipitar azufre elemental. El  $\text{I}_3^-$  restante se valora con 14,44 mL de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  0,009336 M. Hallar la molaridad de la disolución de  $\text{H}_2\text{S}$ .**



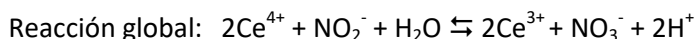
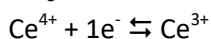
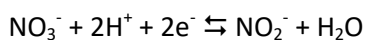
$$100,00 \text{ mL I}_3^- \cdot \frac{0,01044 \text{ mmol I}_3^-}{\text{mL I}_3^-} = 1,044 \text{ mmol I}_3^- \text{ puestos}$$

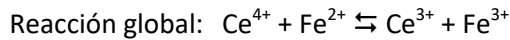
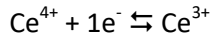
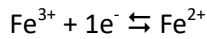
$$14,44 \text{ mL S}_2\text{O}_3^{2-} \cdot \frac{0,009336 \text{ mmol S}_2\text{O}_3^{2-}}{\text{mL S}_2\text{O}_3^{2-}} \cdot \frac{1 \text{ mmol I}_3^-}{2 \text{ mmol S}_2\text{O}_3^{2-}} = 0,0674 \text{ mmol I}_3^- \text{ en exceso}$$

$$1,044 - 0,0674 = 0,9766 \text{ mmol I}_3^- \text{ reaccionaron.}$$

$$\frac{0,9766 \text{ mmol I}_3^-}{25,00 \text{ mL}} \cdot \frac{\text{mmol S}^{2-}}{\text{mmol I}_3^-} = 3,90 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

**424. El nitrito se puede determinar por oxidación con exceso de  $\text{Ce}^{4+}$ , seguida de valoración por retroceso del  $\text{Ce}^{4+}$  que no ha reaccionado. Una muestra de 4,030 g de una muestra sólida que contiene sólo  $\text{NaNO}_2$  ( $68,999 \text{ g mol}^{-1}$ ) y  $\text{NaNO}_3$  se disuelven en 500,00 mL. Una muestra de 25,00 mL de esta disolución se trata con 50,00 mL de  $\text{Ce}^{4+}$  0,1186 M en ácido fuerte durante 5 minutos, y el exceso de  $\text{Ce}^{4+}$  se valora por retroceso, consumiendo 31,13 mL de sulfato ferroso 0,04289 M. Calcular el tanto por ciento en peso de  $\text{NaNO}_2$  en el sólido.**





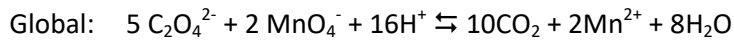
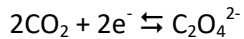
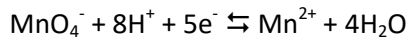
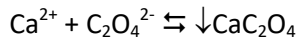
$$\text{Ce}^{4+} \text{ puesto: } 50,00 \text{ mL} \cdot 0,1186 \text{ mmol/mL} = 5,93 \text{ mmol}$$

$$\text{Ce}^{4+} \text{ libre en exceso: } 31,13 \text{ mL} \cdot 0,04289 \text{ mmol/mL} = 1,34 \text{ mmol}$$

$$\text{mmol Ce}^{4+} \text{ consumidos: } 4,59$$

$$\frac{4,59 \text{ mmol Ce}^{4+}}{4,030 \text{ gmuestra}} \cdot \frac{\text{mmol NO}_2^-}{2 \text{ mmol Ce}^{4+}} \cdot \frac{\text{mmol NaNO}_2}{\text{mmol NO}_2^-} \cdot \frac{500 \text{ mL}}{25 \text{ mL}} \cdot \frac{68,999 \cdot 10^{-3} \text{ gNaNO}_2}{\text{mmol NaNO}_2} \cdot \frac{100}{100} = 78,59\%$$

- 425. En la determinación del calcio en un mineral se pesaron 0,2000 g de éste y se precipitó con oxalato amónico. Una vez separado, lavado y redissuelto el precipitado formado de oxalato cálcico, el oxalato liberado consumió 32 mL de una disolución de  $\text{KMnO}_4$  0,02 M. Calcular el contenido en Ca expresado como %  $\text{CaCO}_3$ .**

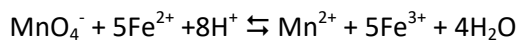


$$\frac{32 \text{ mL}}{0,2000 \text{ gmuestra}} \cdot \frac{0,02 \text{ mmol MnO}_4^-}{\text{mL}} \cdot \frac{5 \text{ mmol C}_2\text{O}_4^{2-}}{2 \text{ mmol MnO}_4^-} \cdot \frac{\text{mmol Ca}^{2+}}{\text{mmol C}_2\text{O}_4^{2-}}$$

$$\frac{\text{mmol CaCO}_3}{\text{mmol Ca}^{2+}} \cdot \frac{100,08 \cdot 10^{-3} \text{ gCaCO}_3}{\text{mmol CaCO}_3} \cdot \frac{100}{100} = 80,1\%$$

- 426. Una muestra de 8,0000 g de sulfato de hierro (II) heptahidratado fue disuelta en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y enrasada a un volumen de 250,00 mL. Estimar la pureza de la muestra sabiendo que una alícuota de 25,00 mL de la disolución sulfúrica consumió 24,95 mL de una disolución estándar de  $\text{KMnO}_4$  0,02 M.**

La reacción base de la determinación volumétrica es:

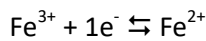
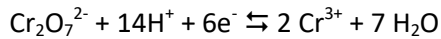


A partir de los resultados experimentales, calculamos la concentración real:

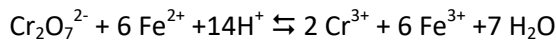
$$\frac{24,95 \text{ mL MnO}_4^-}{8 \text{ g muestra}} \cdot \frac{0,02 \text{ mmol MnO}_4^-}{\text{mL MnO}_4^-} \cdot \frac{5 \text{ mmol Fe}}{\text{mmol MnO}_4^-} \cdot \frac{\text{mmol FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}}{\text{mmol Fe}}$$

$$\frac{250 \text{ mL}}{25 \text{ mL}} \cdot \frac{277,85 \cdot 10^{-3} \text{ g FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}}{\text{mmol FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}} \cdot \frac{100}{100} = 86,65\%$$

- 427. Una pieza de alambre de hierro de 0,2756 g de peso fue disuelta en medio ácido, reducida a Fe(II) y valorada con 40,80 mL de K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 0,0200 M. Calcular el porcentaje de pureza del alambre.**



Reacción global:



$$\frac{40,80 \text{ mL Cr}_2\text{O}_7^{2-}}{0,2756 \text{ g muestra}} \cdot \frac{0,0200 \text{ mmol Cr}_2\text{O}_7^{2-}}{\text{mL Cr}_2\text{O}_7^{2-}} \cdot \frac{6 \text{ mmol Fe}}{\text{mmol Cr}_2\text{O}_7^{2-}} \cdot \frac{55,85 \cdot 10^{-3} \text{ g Fe}}{\text{mmol Fe}} \cdot \frac{100}{100} = 99,22\%$$

- 428. Se pretende comprobar algunas especificaciones de un carbón destinado a la calefacción. Para ello, los gases procedentes de la combustión del mismo se pasaron a través de pentóxido de yodo caliente a 105°C (I<sub>2</sub>O<sub>5</sub> + 5CO  $\rightleftharpoons$  5CO<sub>2</sub> + I<sub>2</sub>). Los vapores de yodo se recogieron sobre 25,50 mL de tiosulfato sódico 0,0040 M. Calcular los miligramos de CO contenidos en cada litro de muestra si se precisaron 1,37 mL de disolución de yodo 0,0148 M para valorar el tiosulfato en exceso después del paso de 34,3 L de los gases.**

Los milimoles de S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup> consumidos se calculan por diferencia entre los inicialmente puestos y los que quedan libres y que se cuantifican por la volumetría con yodo. Esos mmol de S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup> consumidos están directamente relacionados con el CO presente en el gas de acuerdo con la estequiometría de la reacción proporcionada.

$$\left[ \left( 25,50 \text{ mL S}_2\text{O}_3^{2-} \cdot \frac{0,0040 \text{ mmol S}_2\text{O}_3^{2-}}{\text{mL S}_2\text{O}_3^{2-}} \right) - \left( 1,37 \text{ mL I}_2 \cdot \frac{0,0148}{\text{mL I}_2} \cdot \frac{2 \text{ mmol S}_2\text{O}_3^{2-}}{\text{mmol I}_2} \right) \right] \cdot \frac{1 \text{ mmol I}_2}{2 \text{ mmol S}_2\text{O}_3^{2-}} \cdot \frac{5 \text{ mmol CO}}{1 \text{ mmol I}_2} \cdot \frac{28 \text{ mg CO}}{\text{mmol CO}} \cdot \frac{1}{34,3 \text{ L}} = \frac{0,125 \text{ mg CO}}{\text{L aire}}$$

## Capítulo 8. Equilibrios de reparto y de intercambio iónico

### 8.1. Equilibrio de reparto

429. Si se extrae una sustancia de agua a éter, ¿qué resulta más eficaz, extraer una vez con 300 mL de éter o tres veces con 100 mL?

Tres veces con éter.

430. Si se desea extraer ácido acético de agua a hexano, ¿qué es más eficaz, ajustar el pH de la fase acuosa a 3 ó 8?

Al tener el ácido acético un  $pK_a$  de 4,75, el pH más adecuado para la fase acuosa será aquél que garantice que el ácido permanece en su forma molecular neutra, o sea que conviene escoger un pH de 3.

431. ¿Por qué es difícil extraer con un disolvente orgánico el complejo de aluminio con AEDT, y en cambio es fácil extraer su complejo con 8-hidroxiquinoleína (oxina)?

El complejo con AEDT está cargado,  $AlY^-$ , en tanto que el que forma con la oxina es neutro. Además, la oxina es más hidrófoba al presentar aromaticidad en su estructura molecular, en tanto que el AEDT es más hidrófilo.

432. 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?

$$R=1-\left(\frac{1}{1+D\cdot r}\right)^1$$

$$a) R=1-\left(\frac{1}{1+15(0,1)}\right)^1=0,6 \quad \%R = 60\%$$

$$b) R=1-\left(\frac{1}{1+15(1)}\right)^1=0,94 \quad \%R = 94\%$$

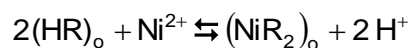
433. Calcule a) el rendimiento de un proceso de extracción, caracterizado por una relación de distribución en el equilibrio  $D=15$ , si la relación de volúmenes  $r = 0,1$ ; b) Cuál es el cambio en el rendimiento de la extracción anterior si se hacen iguales los volúmenes de fase acuosa y orgánica ?

$$\left. \begin{array}{l} \text{a) } \%R = \frac{D}{D + \frac{1}{r}} \cdot 100 = \frac{15}{15 + 10} \cdot 100 = 60\% \\ \text{b) } \%R = \frac{D}{D + \frac{1}{r}} \cdot 100 = \frac{15}{15 + 1} \cdot 100 = 93,75\% \end{array} \right\} \Delta R = 93,75 - 60 = 33,75\%$$

434. 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  $1,0 \cdot 10^{-5}$  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  $1,0 \cdot 10^{-3}$  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  $2,5 \cdot 10^{-3}$  M del reactivo en cloroformo?

b) ¿Y a pH = 4 extrayendo con 50 mL de la disolución orgánica del reactivo  $2,5 \cdot 10^{-3}$  M?



$$K_{\text{ext}}^H = \frac{[NiR_2]_o [H^+]^2}{[HR]_o^2 [Ni^{2+}]} = D_{NiR_2} \cdot \frac{[H^+]^2}{[HR]_o^2} = \frac{33}{20} \cdot \frac{10^{-10}}{10^{-6}} = 2,5 \cdot 10^{-4} \quad (\text{pH} = 5)$$

a) pH = 6:

$$D = K_{\text{ext}}^H \cdot \frac{[HR]_o^2}{[H^+]^2} = 2,5 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{(2,5 \cdot 10^{-3})^2}{(10^{-6})^2} = 1562,5$$

$$\%R = \frac{D}{D + \frac{V_a}{V_o}} \cdot 100 = \frac{1562,5}{1562,5 + \frac{100}{20}} \cdot 100 = 99,68\%$$

b) pH = 4:

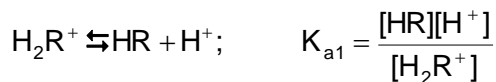
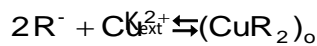
$$D = K_{\text{ext}}^H \frac{[\text{HR}]_o^2}{[\text{H}^+]^2} = 2,5 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{(2,5 \cdot 10^{-3})^2}{(10^{-4})^2} = 1,56 \cdot 10^{-1}$$

$$\%R = \frac{D}{D + \frac{V_a}{V_o}} \cdot 100 = \frac{1,56 \cdot 10^{-1}}{1,56 \cdot 10^{-1} + \frac{100}{50}} \cdot 100 = 7,24\%$$

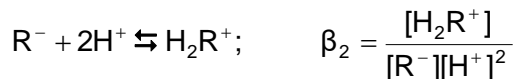
435. Calcule la relación de distribución del cobre, y el R % del metal cuando una disolución  $1,0 \cdot 10^{-7}$  M de  $\text{Cu}^{2+}$  se agita con un volumen igual de disolución  $1,0 \cdot 10^{-4}$  M de 2-(2-piridilazo)-1-naftol (PAN; HR) en  $\text{CCl}_4$ , si el pH de la fase acuosa ha sido fijado con una disolución Hac/Ac<sup>-</sup> 0,1 M en un valor de 3.

DATOS:

$$\log K_{\text{DCuR}_2} = 3,6; \log K_{\text{DHR}} = 4,2; \text{p}K_{\text{a}_1}^{\text{H}_2\text{R}} = 3; \text{p}K_{\text{a}_2}^{\text{H}_2\text{R}} = 9,5; \log \beta_{\text{CuR}} = 14; \log \beta_{\text{CuR}_2} = 24$$



Podemos escribir también las constantes globales de formación :



Al haber reacciones laterales de protonación, haremos el tratamiento generalizado.

$$K' = \frac{[\text{CuR}_2]_o}{[\text{R}^-]^2 \cdot [\text{Cu}^{2+}]} = \frac{K_{\text{ext}}}{(\alpha_{\text{R}})^2 \cdot \alpha_{\text{Cu}}} = \frac{K_{\text{DCuR}_2} \cdot \beta_{\text{CuR}_2}}{\alpha_{\text{R}}^2 \cdot \alpha_{\text{Cu}}}$$

Referido a la fase acuosa

$$\begin{aligned} \alpha_{\text{R}} = \frac{[\text{R}^-]_o}{[\text{R}^-]} &= \frac{[\text{R}^-] + [\text{HR}] + [\text{H}_2\text{R}^+] + [\text{HR}]_o \cdot \frac{V_o}{V_a}}{[\text{R}^-]} = 1 + \frac{\beta_{\text{H}_2\text{R}}[\text{R}^-][\text{H}^+] + \beta_{\text{H}_2\text{R}}[\text{R}^-][\text{H}^+]^2 + K_{\text{DHR}}[\text{HR}]_a \frac{V_o}{V_a}}{[\text{R}^-]} \\ &= 1 + \frac{\beta_{\text{H}_2\text{R}}[\text{R}^-][\text{H}^+] + \beta_{\text{H}_2\text{R}}[\text{R}^-][\text{H}^+]^2 + K_{\text{DHR}}\beta_{1\text{H}_2\text{R}}[\text{R}^-][\text{H}^+] \frac{V_o}{V_a}}{[\text{R}^-]} \\ &= 1 + \left( 1 + \frac{V_o}{V_a} K_{\text{DHR}} \right) \cdot \beta_{1\text{H}_2\text{R}} \cdot [\text{H}^+] + \beta_{2\text{H}_2\text{R}} \cdot [\text{H}^+]^2 \end{aligned}$$

$$\alpha_R = 1 + \underbrace{(1 + 10^{4,2}) \cdot 10^{9,5} \cdot 10^{-3} + 10^{12,5} \cdot 10^{-6}} = 10^{10,7}$$

La especie predominante es la neutra, [HR], pues es el sumando mayor.

$$\alpha_{Cu} = 1 + \beta_{CuR} \cdot [R] + \beta_{2CuR_2} \cdot [R]^2$$

[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  $\alpha_{Cu}$ :  $\alpha_{Cu} = 1,2$ . Consiguientemente, K' valdrá:

$$K' = \frac{K_{DCuR_2} \cdot \beta_{CuR_2}}{\alpha_R^2 \cdot \alpha_{Cu}} = \frac{10^{3,6} \cdot 10^{24}}{10^{21,4} \cdot 1,2} = 10^{6,2}$$

Ahora ya podemos calcular D:

$$D = K' \cdot [R']^2 = 10^{6,2} \cdot 10^{-8} = 10^{-1,8}$$

$$\%R = \frac{D}{D + \frac{V_a}{V_o}} \cdot 100 = \frac{D}{D + 1} \cdot 100 = 1,6\%$$

**436. Una disolución (100 mL) de ácido orgánico H<sub>2</sub>A 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.**

$$\text{DATOS: } K_{D_{H_2A}} = 10^3; \quad K_{a_1, H_2A} = 10^{-4}; \quad K_{a_2, H_2A} = 10^{-8}$$

$$\begin{aligned} D_{H_2A} &= \frac{\sum [H_2A]_o}{\sum [H_2A]_a} = \frac{[H_2A]_a \cdot K_D}{[H_2A]_a + [HA^-]_a + [A^{2-}]_a} = \\ &= \frac{[H_2A]_a \cdot K_D}{[H_2A]_a \cdot \left( 1 + \frac{K_{a_1}}{[H^+]} + \frac{K_{a_1} \cdot K_{a_2}}{[H^+]^2} \right)} = \frac{K_D}{1 + \frac{K_{a_1}}{[H^+]} + \frac{K_{a_1} \cdot K_{a_2}}{[H^+]^2}} \end{aligned}$$

**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 orgánica, 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  $D_{H_2A}$  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:  $0,3 M \cdot 100 mL / 10 mL = 3 M$ , como era de esperar, puesto que hemos reducido el volumen por un factor de 10.

**437. La constante de distribución para X entre n-hexano y agua es de 9,6. Calcular la concentración de X que permanece en la fase acuosa después del tratamiento por extracción de 50,00 mL de X 0,150 M con las siguientes cantidades de n-hexano:**

- una porción de 40,00 mL;
- dos porciones de 20,00 mL;
- cuatro porciones de 10,00 mL;
- ocho porciones de 5,00 mL.



$$K_{X_D} = \frac{[X]_o}{[X]_a} = 9,6 \quad C_n = C_o \left( \frac{1}{1 + K_D \frac{V_o}{V_a}} \right)^n$$

$$a) C_1 = C_o \frac{1}{1 + K_D \frac{V_o}{V_a}} = 0,150 \frac{1}{1 + 9,6 \left( \frac{40}{50} \right)} = 1,73 \cdot 10^{-2} M$$

$$b) C_2 = C_o \left( \frac{1}{1 + K_D \frac{V_o}{V_a}} \right)^2 = 0,150 \left( \frac{1}{1 + 9,6 \frac{20}{50}} \right)^2 = 6,40 \cdot 10^{-3} M$$

$$c) C_4 = C_o \left( \frac{1}{1 + K_D \frac{V_o}{V_a}} \right)^4 = 0,150 \left( \frac{1}{1 + 9,6 \frac{10}{50}} \right)^4 = 2,06 \cdot 10^{-3} M$$

$$d) C_8 = C_o \left( \frac{1}{1 + K_D \frac{V_o}{V_a}} \right)^8 = 0,150 \left( \frac{1}{1 + 9,6 \frac{5}{50}} \right)^8 = 6,89 \cdot 10^{-4} M$$

438. ¿Qué volumen de n-hexano se necesita para disminuir la concentración de X del problema anterior a  $1,00 \cdot 10^{-4} M$  si se extraen 25,00 mL de X 0,0500 M con:

- a) porciones de 25,00 mL;
- b) porciones de 10,00 mL;
- c) porciones de 2,00 mL

$$C_n = C_o \left( \frac{1}{1 + K_D \frac{V_o}{V_a}} \right)^n$$

$$1. 1,00 \cdot 10^{-4} = 0,05 \left( \frac{1}{1 + 9,6 \frac{25}{25}} \right)^n \Rightarrow n = 2,63 \cong 3 \Rightarrow \text{Volumen total : } 3 \cdot 25 \text{ mL} = 75 \text{ mL}$$

$$2. 1,00 \cdot 10^{-4} = 0,05 \left( \frac{1}{1 + 9,6 \frac{10}{25}} \right)^n \Rightarrow n = 3,94 \cong 4 \Rightarrow \text{Volumen total : } 4 \cdot 10 \text{ mL} = 40 \text{ mL}$$

$$3. 1,00 \cdot 10^{-4} = 0,05 \left( \frac{1}{1 + 9,6 \frac{2}{25}} \right)^n \Rightarrow n = 10,91 \cong 11 \Rightarrow \text{Volumen total : } 11 \cdot 2 \text{ mL} = 22 \text{ mL}$$

4.

**439. ¿Cuál es la constante de distribución mínima que permite eliminar 99% de un soluto de 50,00 mL de agua con:**

**a) dos extracciones con 25,00 mL de tolueno?**

**b) cinco extracciones con 10,00 mL de tolueno?**

$$C_n = C_o \left( \frac{1}{1 + K_D \frac{V_o}{V_a}} \right)^n$$

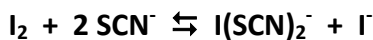
$$a) \quad C_2 = 0,01 \cdot C_o = C_o \left( \frac{1}{1 + K_D \frac{25}{50}} \right)^2; \quad \frac{0,01 C_o}{C_o} = 0,01 = \left( \frac{1}{1 + K_D 0,5} \right)^2$$

$$\log 0,01 = -2 = 2 \log \left( \frac{1}{1 + K_D 0,5} \right) = 2 \log 1 - 2 \log (1 + 0,5 K_D) = -2 \log (1 + 0,5 K_D) \Rightarrow K_D = 18$$

$$b) \quad C_5 = 0,01 \cdot C_o = C_o \left( \frac{1}{1 + K_D \frac{10}{50}} \right)^5; \quad \frac{0,01 C_o}{C_o} = 0,01 = \left( \frac{1}{1 + K_D 0,2} \right)^5$$

$$\log 0,01 = -2 = 5 \log \left( \frac{1}{1 + K_D 0,2} \right) = 5 \log 1 - 5 \log (1 + 0,2 K_D) = -5 \log (1 + 0,2 K_D) \Rightarrow K_D = 7,56$$

**440. Para determinar la constante de equilibrio de la reacción:**



se extrajeron 25,00 mL de una disolución acuosa 0,0100 M de  $I_2$  con 10,00 mL de  $CHCl_3$ . Después de la extracción, las medidas espectrofotométricas revelaron que la concentración de  $I_2$  en la capa acuosa era de  $1,12 \cdot 10^{-4}$  M. Entonces se preparó una disolución acuosa 0,0100 M en  $I_2$  y 0,100 M en KSCN. Después de la extracción de 25,00 mL de esta disolución con 10,00 mL de  $CHCl_3$ , por mediciones espectrofotométricas se encontró que la concentración de  $I_2$  en la capa orgánica de cloroformo era  $1,02 \cdot 10^{-3}$  M.

**a) ¿Cuál es la constante de distribución para el  $I_2$  entre  $CHCl_3$  y  $H_2O$ ?**

**b) ¿Cuál es la constante de formación del complejo  $I(SCN)_2^-$ ?**

$$a) C_1 = C_o \frac{1}{1 + K_D \frac{V_o}{V_a}} \quad ; \quad 1,12 \cdot 10^{-4} = 1,0 \cdot 10^{-2} \frac{1}{1 + K_D \frac{10}{25}} \Rightarrow K_D = 220,71 \cong 221$$

$$b) K_D = \frac{[I_2]_o}{[I_2]_a} = 221 \Rightarrow [I_2]_a = \frac{1,02 \cdot 10^{-3}}{221} = 4,62 \cdot 10^{-6} \text{ M}$$

Como la equilibración se ha hecho en presencia del exceso de ligando, la cantidad de  $I_2$  calculada que queda en equilibrio en la fase acuosa después de la extracción, se entiende que es de  $I_2$  libre, por lo que podemos calcular la concentración final de cada uno de los componentes de la reacción cuya constante deseamos calcular.

$$0,01 \text{ mmol } I_{2a} / \text{ mL} \cdot 25,00 \text{ mL} = 0,25 \text{ mmol } I_{2a \text{ inicio}}$$

$$0,1 \text{ mmol } SCN^-_a / \text{ mL} \cdot 25,00 \text{ mL} = 2,5 \text{ mmol } SCN^-_{a \text{ inicio}}$$

$$4,62 \cdot 10^{-6} \text{ mmol } I_{2a \text{ fin}} / \text{ mL} \cdot 25,00 \text{ mL} = 1,155 \cdot 10^{-4} \text{ mmol } I_{2a \text{ final}}$$

$$1,02 \cdot 10^{-3} \text{ mmol } I_{2o \text{ fin}} / \text{ mL} \cdot 10,00 \text{ mL} = 1,02 \cdot 10^{-2} \text{ mmol } I_{2o \text{ final}}$$

$$0,25 \text{ mmol } I_{2a \text{ in}} - 1,02 \cdot 10^{-2} \text{ mmol } I_{2o \text{ fin}} - 1,155 \cdot 10^{-4} \text{ mmol } I_{2a \text{ fin}} = 0,2498 \text{ mmol } I_{2 \text{ reaccionado}}$$

$$\text{mmol } I(SCN)_2^- \text{ formados: } 0,2498 \Rightarrow 9,992 \cdot 10^{-3} \text{ M } I(SCN)_2^-$$

$$\text{mmol } I^- \text{ formados: } 0,2498 \Rightarrow 9,992 \cdot 10^{-3} \text{ M } I^-$$

$$\text{mmol } SCN^- \text{ restantes: } 2,50 - 2(0,2498) = 2,00 \text{ mmol} \Rightarrow 0,08 \text{ M } SCN^-$$

$$K = \frac{[I(SCN)_2^-][I^-]}{[I_2][SCN^-]^2} = \frac{(9,992 \cdot 10^{-3})^2}{(4,62 \cdot 10^{-6})(0,08)^2} = 3,38 \cdot 10^3$$

**441. Una muestra que contiene 1 g de una sustancia orgánica A, se disuelve en 100 mL de agua. La solución acuosa se mezcla con 100 mL de éter y el análisis de la capa etérea indica que se han extraído 0,7 g de A.**

**Calcular el valor de D para este sistema**

**¿Cuántas extracciones adicionales, con porciones de 100 mL de éter, se requieren para extraer el 95% de la sustancia?**

**¿Qué fracción de A podría haber sido extraída con 4 porciones de 25 mL de éter?**

a) Si han pasado 0,7 g a la fase etérea, significa que la cantidad remanente en la fase acuosa inicial es 0,3 g, por tanto:  $D = 0,7/0,3 = 2,33$

b) Una extracción del 95% implica que la cantidad que permanece en fase acuosa tras  $n$  extracciones,  $c_n$ , es de 0,05 g. Si aplicamos la expresión

$$C_n = C_0 \left( \frac{1}{1 + D \cdot r} \right)^n$$

Podemos deducir inmediatamente el número de etapas totales necesarias para lograr ese rendimiento:

$$0,05 = 1 \cdot \left( \frac{1}{1 + 2,33 \cdot 1} \right)^n; \log 0,05 = \log 1 + n \log \left( \frac{1}{1 + 2,33 \cdot 1} \right)$$

$$-1,30 = 0 - 0,5224 \cdot n \Rightarrow n = 2,48.$$

Como el número de etapas ha de ser entero, concluimos que el número total de etapas es 3.

Como la pregunta hace referencia al número de etapas adicionales a la primera, la respuesta correcta es 2.

c) Por curiosidad, y a efectos de comparación, podemos calcular el rendimiento que se habría alcanzado tras una única etapa con los 100 mL de éter:

$$R = \frac{1 - 0,3}{1} 100 = 70\%$$

Ahora tras 4 etapas con 25 mL cada una:

$$C_4 = 1 \cdot \left( \frac{1}{1 + (2,33 \cdot 0,25)} \right)^4 = 0,159$$

$$R = \frac{1 - 0,159}{1} 100 = 84\%$$

Comprobamos que, tal y como se ha demostrado en la teoría, el %R es superior, aun cuando el volumen total de fase orgánica empleado es el mismo.

**442. El coeficiente de distribución para la especie Z entre el n-hexano y el agua es de 6,25. Calcule el porcentaje de Z que queda en 25,00 mL de disolución acuosa que originalmente contenía una concentración 0,0600 M de Z, después de la**

extracción con los siguientes volúmenes de n-hexano: a) una porción de 25,00 mL; b) dos porciones de 12,5 mL; c) cinco porciones de 5,00 mL.

$$C_n = C_0 \left( \frac{1}{1 + K_D \frac{V_o}{V_a}} \right)^n$$

$$\text{a) } C_1 = 0,06 \left( \frac{1}{1 + 6,25 \frac{25}{25}} \right)^1 = 8,28 \cdot 10^{-3} \text{ M; } \frac{8,28 \cdot 10^{-3}}{0,06} \frac{100}{100} = 13,8\%$$

$$\text{b) } C_2 = 0,06 \left( \frac{1}{1 + 6,25 \frac{12,5}{25}} \right)^2 = 3,53 \cdot 10^{-3} \text{ M; } \frac{3,53 \cdot 10^{-3}}{0,06} \frac{100}{100} = 5,87\%$$

$$\text{c) } C_5 = 0,06 \left( \frac{1}{1 + 6,25 \frac{5}{25}} \right)^5 = 1,04 \cdot 10^{-3} \text{ M; } \frac{1,04 \cdot 10^{-3}}{0,06} \frac{100}{100} = 1,73\%$$

443. Se conoce que el coeficiente de reparto de una amina B es 3 entre agua y cloroformo, y que la  $K_a$  de la amina protonada ( $BH^+$ ) es  $1,0 \cdot 10^{-9}$ . Si se tratan 50,00 mL de una disolución acuosa con una concentración analítica de B igual a 0,010 M, con 100,00 mL de cloroformo, ¿cuál será la concentración que queda en fase acuosa a) a pH 10; b) a pH 8?

$$D = \frac{\sum [B]_o}{\sum [B]_a} = \frac{[B]_a \cdot K_{DB}}{[B]_a + [HB^+]_a} = \frac{K_{DB}}{1 + \frac{[H^+]}{K_{aHB^+}}}$$

a) pH = 10. Este pH es superior al  $pK_a$  luego una buena parte de la amina estará desprotonada.

$$D_{\text{pH}=10} = \frac{3}{1 + \frac{10^{-10}}{10^{-9}}} = 2,73$$

$$C_1 = C_0 \left( \frac{1}{1 + D \frac{V_o}{V_a}} \right)^1 = 0,01 \left( \frac{1}{1 + 2,73 \frac{100}{50}} \right) = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

Así pues, queda un 15% de la amina en la fase acuosa.

b)  $\text{pH} = 8$ , está por debajo del  $\text{pK}_a$ , por lo que habrá una mayor porción de amina protonada que no podrá lógicamente extraerse a la fase orgánica.

$$D_{\text{pH}=8} = \frac{3}{1 + \frac{10^{-8}}{10^{-9}}} = 0,27$$

$$C_1 = C_0 \left( \frac{1}{1 + D \frac{V_o}{V_a}} \right)^1 = 0,01 \left( \frac{1}{1 + 0,27 \frac{100}{50}} \right) = 6,5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

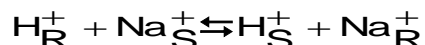
Es decir que ahora queda un 65% de la amina en la fase acuosa, tal y como cabe esperar pues existe una mayor fracción protonada al estar a un pH por debajo del  $\text{pK}_a$ .

## 8.2. Equilibrio de intercambio iónico

444. Calcule la fracción de iones  $\text{Na}^+$  fijada por 1 g de cambiador de cationes en forma  $\text{H}^+$  con una capacidad máxima equivalente  $C_E = 5 \text{ meq/g}$ , cuando se deja equilibrar con 100 mL de una disolución 0,01 M de NaCl.

DATO:  $K_H^{\text{Na}} = 1,56$

$$\alpha_A = \frac{Q_c}{Q_c + Q_s} = \frac{\text{cantidad intercambiada}}{\text{cantidad total}} = \frac{[\text{Na}]_R \cdot m}{[\text{Na}]_i \cdot V}$$



La constante de este equilibrio de intercambio será:

$$K_H^{\text{Na}} = \frac{[\text{H}^+]_S [\text{Na}^+]_R}{[\text{H}^+]_R [\text{Na}^+]_S}$$

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  $\text{Na}^+$  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

$$[\text{Na}^+]_S = 0,01 - \frac{x}{100}$$

$[\text{H}^+]_S = \frac{x}{100}$ ;  $[\text{H}^+]_R = 5 - x$ ; y, finalmente, sustituir en la expresión de la constante:

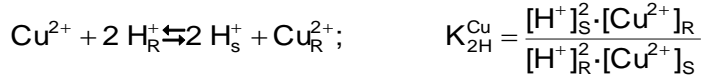
$$K_H^{\text{Na}} = \frac{\left(\frac{x}{100}\right) \cdot (x)}{(5 - x) \cdot \left(0,01 - \frac{x}{100}\right)} = 1,56 \Rightarrow x = 0,88$$

Por tanto  $\alpha$  será:

$$\alpha_A = \frac{0,88 \frac{\text{meq}}{\text{g}} \cdot 1\text{g}}{0,01 \frac{\text{mmol}}{\text{mL}} \cdot 100\text{mL}} = 0,88$$

445. Calcule la fracción de iones  $\text{Cu}^{2+}$  fijada por 1 g de cambiador de cationes en forma de  $\text{H}^+$  puesto en equilibrio con 100 mL de una disolución  $10^{-3}$  M de  $\text{CuSO}_4$ .

DATOS:  $K_H^{1/2\text{Cu}} = 1,35$ ;  $C_E = 5$  meq/g



Llamando, de nuevo,  $x$  a la cantidad de catión fijada en la resina, podemos escribir:

$$K_{2\text{H}}^{\text{Cu}} = \left( K_H^{1/2\text{Cu}} \right)^2 = \frac{\left( \frac{x}{100} \right) \cdot (x)}{(5-x)^2 \cdot \left( 2 \cdot 10^{-3} - \frac{x}{100} \right)} = (1,35)^2$$

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:

$$[\text{H}^+]_R \geq C_E - 2 \frac{C_0 \cdot V}{m}; \quad [\text{H}^+]_S \leq 2 C_0, \text{ y entonces se puede escribir:}$$

$$P_{\text{Cu}} = \left( K_H^{1/2\text{Cu}} \right)^2 \cdot \frac{[\text{H}^+]_R^2}{[\text{H}^+]_S^2} = (1,35)^2 \cdot \frac{\left( C_E - 2 \frac{C_0 V}{m} \right)^2}{(2C_0)^2} = 9,64 \cdot 10^6$$

$$\tau = P \cdot \frac{m}{V} = 9,64 \cdot 10^6 \cdot \frac{1}{100} = 9,64 \cdot 10^4;$$

$$\alpha(\%) = \frac{\tau}{\tau + 1} \cdot 100 = \frac{9,64 \cdot 10^4}{9,64 \cdot 10^4 + 1} \cdot 100 = 100\%;$$



## Capítulo 9. Electroanálisis

### 9.1. Electroodos selectivos de iones

**POTENCIALES DE LOS ELECTRODOS DE REFERENCIA** comunes frente al ENH (Electrodo Normal de Hidrógeno)

Hg/Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (Calomelanos):	E (V)
saturado	0,244
4,0 M	0,246
3,5 M	0,250
1,0 M	0,280
0,1 M	0,336
Ag/AgCl:	E (V)
saturado	0,199
3,5 M	0,205
1,0 M	0,222

446. Un electrodo de membrana de vidrio selectiva para iones K<sup>+</sup>, dio una lectura de 0,528V en presencia de [K<sup>+</sup>] = 1,05·10<sup>-4</sup> M. El mismo electrodo, dio una lectura de 0,602 V al ser introducido en una celda que contenía [K<sup>+</sup>] = 2,50·10<sup>-4</sup> M y [Li<sup>+</sup>] = 1,70·10<sup>-4</sup> M. Calcule el coeficiente de selectividad K<sub>K,Li</sub> para este electrodo.

$$E = \text{cte.} + 0,059 \log a_{K^+}; \quad 0,528 \text{ V} = \text{cte.} + 0,059 \log (1,05 \cdot 10^{-4} \text{ M})$$

$$\text{cte.} = 0,528 - 0,059 \log (1,05 \cdot 10^{-4}) = 0,762 \text{ V}$$

Una vez conocido el valor de la cte., podemos despejar el valor del coeficiente de selectividad:

$$0,602 = 0,762 + 0,059 \log (2,5 \cdot 10^{-4} + K_{K^+,Li^+} \cdot 1,70 \cdot 10^{-4}) \Rightarrow K_{K^+,Li^+} = 10$$

447. El potencial debido a los iones fluoruro en aguas subterráneas no fluoradas de Fitero, Navarra, medido con un electrodo selectivo de F<sup>-</sup> de respuesta nernstiana a 25°C, 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<sup>-</sup> por litro, ¿cuál es la concentración de F<sup>-</sup> en las aguas de los manantiales de Fitero?

Podemos escribir las expresiones correspondientes a las dos muestras:

$$E_B = \text{cte} - 0,059 \log [F^-]_B ; E_F = \text{cte} - 0,059 \log [F^-]_F$$

Pasando la concentración de fluoruro a M:

$$\frac{1 \text{ mg F}^-}{\text{L}} \cdot \frac{1 \text{ mol F}^-}{19 \cdot 10^3 \text{ mg F}^-} = 5,26 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

Sustituyendo, quedan las ecuaciones siguientes:

$$E_B = \text{cte} - 0,059 \log (5,26 \cdot 10^{-5})$$

$$E_B + 0,039 = \text{cte} - 0,059 \log [F^-]_F$$

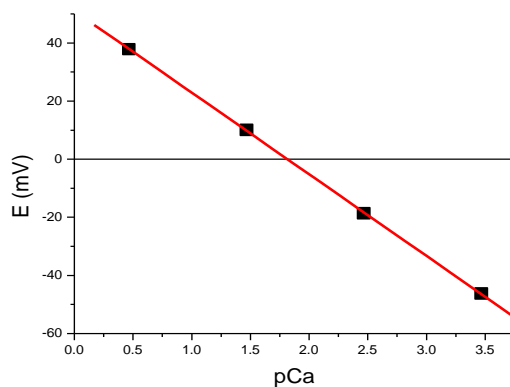
Restando la primera de la segunda:

$$0,039 = - 0,059 \log [F^-]_F + 0,059 \log (5,26 \cdot 10^{-5}). \text{ Despejando, se obtiene:}$$

**448. La concentración en las aguas de los manantiales es de  $[F^-]_F = 1,17 \cdot 10^{-5} \text{ M} \cong 0,22 \text{ mg L}^{-1}$**

Un electrodo de membrana líquida selectivo para los iones  $\text{Ca}^{2+}$  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  $-22,5 \text{ mV}$ .

$\text{Ca}^{2+} / \text{M}$	$3,38 \cdot 10^{-5}$	$3,38 \cdot 10^{-4}$	$3,38 \cdot 10^{-3}$	$3,38 \cdot 10^{-2}$	$3,38 \cdot 10^{-1}$
$E / \text{mV}$	-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:

$$E (\text{mV}) = 51 - 28,1 \text{ pCa}$$

28,1 es una buena aproximación al valor teórico de  $59/2 \text{ mV}$ .

$$\text{Para la muestra desconocida: } -22,5 = 51 - 28,1 \text{ pCa} \Rightarrow [\text{Ca}^{2+}] = 2,42 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

- 449.** El coeficiente de selectividad,  $K_{Li^+, H^+}$ , de un electrodo selectivo para el catión  $Li^+$  es  $4 \cdot 10^{-4}$ . Cuando este electrodo se sumerge en una disolución de  $Li^+$   $3,44 \cdot 10^{-4}$  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:

$$-0,333 = cte + 0,059 \log [(3,44 \cdot 10^{-4}) + (4 \cdot 10^{-4})(10^{-7,2})] \Rightarrow cte = -0,129 \text{ V}$$

Ahora, no hay más que sustituir en la expresión del potencial para el caso en que la concentración de los iones interferentes ha aumentado:

$$E = -0,129 + 0,059 \log [(3,44 \cdot 10^{-4}) + (4 \cdot 10^{-4})(10^{-1,1})] = -0,331 \text{ V}$$

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.

- 450.** ¿Cuántos voltios variará el potencial de un electrodo selectivo de  $Mg^{2+}$  si se le saca de una disolución  $MgCl_2$   $1,00 \cdot 10^{-4}$  M y se le introduce en otra disolución de  $MgCl_2$  que es  $1,00 \cdot 10^{-3}$  M?

$$E = cte + \frac{0,059}{2} \log(1 \cdot 10^{-4}) = cte - 0,118$$

$$E = cte + \frac{0,059}{2} \log(1 \cdot 10^{-3}) = cte - 0,089$$

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.

- 451.** 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  $NaCl$   $2,00 \cdot 10^{-2}$  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,  $-\log [\text{Na}^+]$  (pNa) :

$$E = \text{cte} - 0,059 \text{ pNa}$$

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:

$0,2331 \text{ V} - 0,1846 \text{ V} = 0,0485 \text{ V}$ . 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:  $0,2331 \text{ V} + 0,0485 \text{ V} = 0,2816 \text{ V}$ .

Así pues, podemos escribir las ecuaciones para las dos situaciones:

$$E_1 = \text{cte} + \frac{0,059}{1} \log[\text{Na}^+] = 0,2331 \text{ V}$$

$$E_2 = \text{cte} + \frac{0,059}{1} \log \frac{10 \text{ mL} \cdot [\text{Na}^+] + 1 \text{ mL} \cdot 2 \cdot 10^{-2} \text{ M}}{(10+1) \text{ mL}} = 0,2846 \text{ V}$$

Restando miembro a miembro a ambas expresiones y despejando, se obtiene:

$$[\text{Na}^+] = 3,17 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

- 452. Un electrodo selectivo de  $\text{F}^-$  sumergido en 25,00 mL de una disolución problema desarrolló un potencial de  $-0,4965 \text{ V}$ ; a continuación se hizo una adición de 2,00 mL de NaF  $5,45 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ , obteniéndose una lectura de  $-0,4117 \text{ V}$ . ¿Cuál es el pF de la muestra problema?**

El electrodo ha de seguir la ecuación:  $E = \text{cte} - 0,059 \log \text{F}^-$

El potencial del electrodo debería de ser menor a medida que aumenta la concentración de  $\text{F}^-$ ; 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:

$$E_1 = \text{cte} - 0,059 \log [F^-] = -0,4965$$

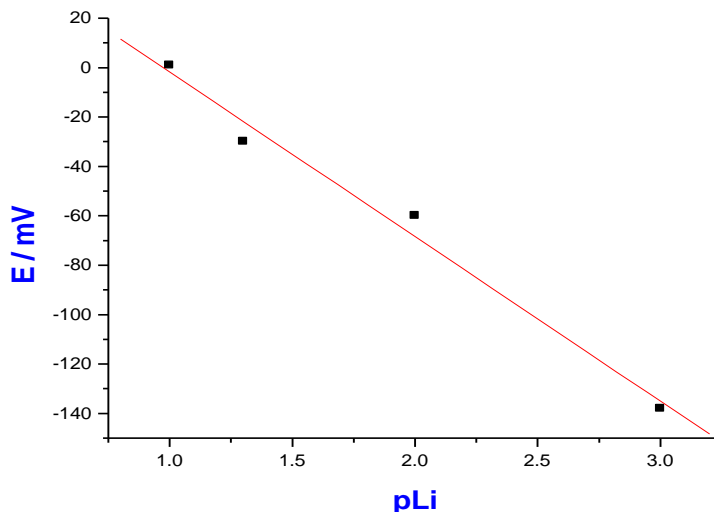
$$E_2 = \text{cte} - 0,059 \log \frac{(25 [F^-] + 2 \cdot 5,45 \cdot 10^{-2} \text{ M})}{(25+2)\text{ mL}} = -0,5813 \text{ V}$$

Restando la segunda expresión de la primera, y despejando, se llega a:  $[F^-] = 1,53 \cdot 10^{-4}$   
 $\Rightarrow \text{pF} = 3,82$

**453. Mediante la utilización de un electrodo selectivo de  $\text{Li}^+$  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.**

$[\text{Li}^+] / \text{M}$	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		

$$E = \text{cte} + 0,059 \log [\text{Li}^+] = \text{cte} - 0,059 \text{ pLi}$$



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:

$$E = 64,83 - 66,62 \text{ pLi} \Rightarrow \text{Muestra 1: pLi} = 1,70; \text{ Muestra 2: pLi} = 2,10$$

454. 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  $1,00 \cdot 10^{-2}$  M de fluoruros, el potencial medido fue de -112,7 mV. Calcule la concentración de  $F^-$  en la muestra.

Una sola adición estándar de  $\frac{5\text{mL} \cdot 1,0 \cdot 10^{-2} \frac{\text{mmol}}{\text{mL}}}{(50+5) \text{mL}} = 9,09 \cdot 10^{-4} \text{M}$

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:  $[F^-] = 9,13 \cdot 10^{-3}$  M

455. 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  $1,0 \cdot 10^{-3}$  M de  $Na^+$  si no se desea sobrepasar un error en la determinación del 2,0%?

$$E = \text{cte.} + 0,059 \log (a_{Na^+} + 0,8 \cdot a_{K^+})$$

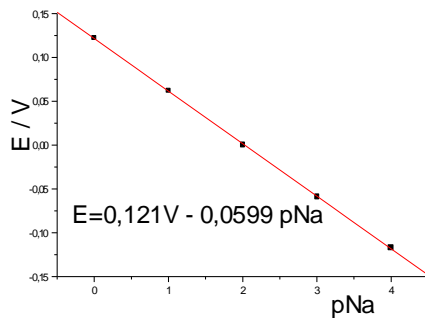
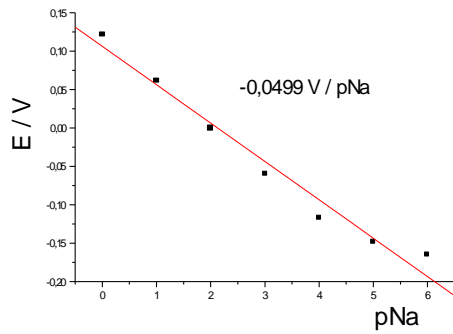
2% de  $1,0 \cdot 10^{-3}$  M es  $0,02 \cdot 10^{-3}$  M, luego si se comete ese error se tendrá:

$$1,0 \cdot 10^{-3} + 0,8 \cdot a_K = 1,02 \cdot 10^{-3} \Rightarrow a_K = 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

456. Los siguientes datos fueron obtenidos a pH 7 y 25 °C 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  $1,58 \cdot 10^{-3} \text{ M}$

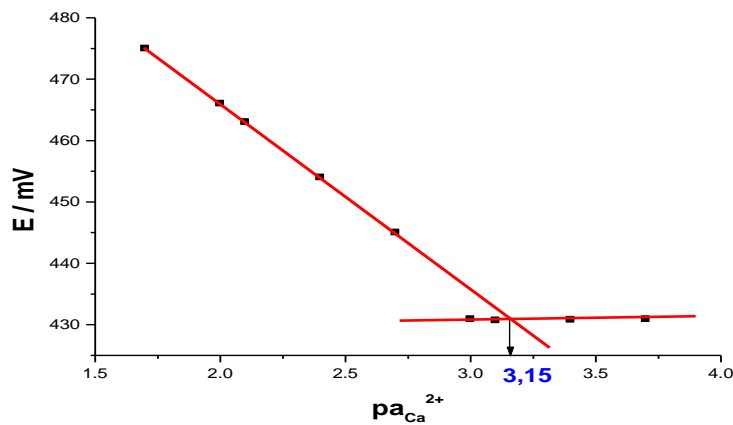
**457.** Se prepararon una serie de disoluciones con una concentración fija de  $\text{Sr}^{2+}$  igual a  $2,3 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ , y concentraciones variables de iones  $\text{Ca}^{2+}$ . En función de los datos experimentales obtenidos, calcule la constante de selectividad  $K_{\text{Ca}, \text{Sr}}$  del electrodo utilizado para efectuar las medidas potenciométricas.

$a_{\text{Ca}^{2+}} / \text{M}$	E/ mV
$2,0 \cdot 10^{-4}$	430,9
$4,0 \cdot 10^{-4}$	430,8
$8,0 \cdot 10^{-4}$	430,7
$1,0 \cdot 10^{-3}$	430,9
$2,0 \cdot 10^{-3}$	445
$4,0 \cdot 10^{-3}$	454
$8,0 \cdot 10^{-3}$	463
$1,0 \cdot 10^{-2}$	466
$2,0 \cdot 10^{-2}$	475

Los potenciales obtenidos son:

$a_{Ca^{2+}} / M$	$p_{Ca}$	$E / mV$
$2,0 \cdot 10^{-4}$	3,7	430,9
$4,0 \cdot 10^{-4}$	3,4	430,8
$8,0 \cdot 10^{-4}$	3,1	430,7
$1,0 \cdot 10^{-3}$	3,0	430,9
$2,0 \cdot 10^{-3}$	2,7	445
$4,0 \cdot 10^{-3}$	2,4	454
$8,0 \cdot 10^{-3}$	2,1	463
$1,0 \cdot 10^{-2}$	2,0	466
$2,0 \cdot 10^{-2}$	1,7	475

Si representamos estos datos podemos ver que:



En el punto de intersección se cumple que:

$$K_{Ca,Sr} = \frac{a_{Ca}}{a_{Sr}^{2/2}} = \frac{10^{-3,15}}{2,3 \cdot 10^{-3}} \cong 0,31$$

458. La medida del potencial de un electrodo de membrana de vidrio selectiva para iones  $K^+$  en una disolución  $1,75 \cdot 10^{-4} M$  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  $[K^+] = 2,00 \cdot 10^{-4} M$  y  $[Na^+] = 1,5 \cdot 10^{-4} M$ . Calcule el coeficiente de selectividad  $K_{K,Na}$  del electrodo.

$$E = cte + \frac{0,059}{z} \log a_{K^+} \quad 0,645 V = cte + 0,059 \log a_{K^+}$$

$$cte = 0,645 V - 0,059 \log (1,75 \cdot 10^{-4} M) = 0,645 + 0,222 = 0,867 V$$

En la disolución mezcla:



$$0,783 \text{ V} = 0,867 \text{ V} + 0,059 \log (2,00 \cdot 10^{-4} \text{ M} + K_{K^+,Na^+} \cdot 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ M})$$

$$\frac{0,783 - 0,867}{0,059} = \log (2,00 \cdot 10^{-4} \text{ M} + K_{K^+,Na^+} \cdot 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ M})$$

$$10^{\frac{0,783-0,867}{0,059}} = 10^{-4} (2,00 + K_{K^+,Na^+} \cdot 1,5)$$

$$K_{K^+,Na^+} = \frac{10^{\frac{0,783-0,867}{0,059}} - 2}{1,5} = 2,5 \cdot 10^2$$

459. El coeficiente de selectividad de un electrodo de cristal de  $\text{LaF}_3$  para el ión  $\text{Br}^-$  es de 1,5. El potencial medido con el electrodo para una disolución  $1,40 \cdot 10^{-4} \text{ M}$  de  $\text{F}^-$  fue de  $-168,3 \text{ mV}$  con respecto a un electrodo saturado de calomelanos (E.S.C.). Determine el potencial que adoptará el electrodo en una disolución compuesta por  $[\text{F}^-] = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$  y  $[\text{Br}^-] = 3,2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ .

$$E = \text{cte} + \frac{0,059}{z} \log (a_i + K_{i/j} a_j^{z/a} + K_{i/k} a_k^{z/b})$$

$$-168,3 \text{ mV} = \text{cte} + \frac{59}{(-1)} \log (1,4 \cdot 10^{-4} \text{ M}) \Rightarrow \text{cte} = -168,3 + 59 \log (1,4 \cdot 10^{-4}) = -395,68 \text{ mV}$$

$$E = -395,68 - 59 \log (2,5 \cdot 10^{-4} \text{ M} + 1,5 \cdot 3,2 \cdot 10^{-4} \text{ M}) = -395,68 + 185,06 = -210,62 \text{ mV}$$

460. Se introdujo un electrodo selectivo de iones  $\text{NO}_3^-$  junto con un electrodo de referencia en una disolución con una  $[\text{NO}_3^-] = 1,00 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ , obteniéndose una lectura de  $-122,4 \text{ mV}$ . A continuación se usaron ese mismo par de electrodos en una disolución que contenía una concentración  $1,00 \cdot 10^{-3} \text{ M}$  en  $\text{NO}_3^-$  y en  $\text{Cl}^-$ , dando un potencial de  $-124,8 \text{ mV}$ . Calcule el coeficiente de selectividad del electrodo selectivo de nitratos con respecto a los cloruros.

$$E = \text{cte} + \frac{0,059}{z} \log a_i ; \quad E = \text{cte} + \frac{0,059}{(-1)} \log a_{\text{NO}_3^-}$$

$$-122,4 \text{ mV} = \text{cte} - 59 \log (1,0 \cdot 10^{-3}); \quad \text{cte} = -122,4 - 59 \cdot 3 = -299,4 \text{ mV}$$

En la disolución mezcla:

$$-124,8 \text{ mV} = -299,4 \text{ mV} - 59 \log [1,0 \cdot 10^{-3} + K_{\text{NO}_3^-, \text{Cl}^-} (1,0 \cdot 10^{-3})^{-1/-1}]$$

$$174,6 \text{ mV} = -59 \log [1,0 \cdot 10^{-3} (1+K)]$$

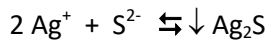
$$\frac{174,6}{-59} = \log[10^{-3}(1+K)] ; 10^{\frac{-174,6}{59}} = 10^{-3}(1+K)$$

$$K_{\text{NO}_3, \text{Cl}^-} = \frac{10^{\frac{-174,6}{59}}}{10^{-3}} - 1 = 0,09819 ; K = 9,82 \cdot 10^{-2}$$

- 461. En una disolución de 100 mL que contiene iones  $\text{S}^{2-}$  se introduce un electrodo selectivo que adopta un potencial de -845 mV frente al ENH. Tras la adición de 1,00 mL de  $\text{AgNO}_3$  0,1 M el electrodo adquiere un potencial de -839 mV. ¿Cuál es la concentración de iones sulfuro?**

$$-845 \text{ mV} = \text{cte} + \frac{59}{(-2)} \log[\text{S}^{2-}] \quad -845 \text{ mV} = \text{cte} - \frac{59}{2} \log \frac{x \text{ mmol}}{100 \text{ mL}};$$

La adición de 1,0 mL de  $\text{Ag}^+$  0,1 M supondrá la precipitación de:



$$1 \text{ mL Ag}^+ \cdot \frac{0,1 \text{ mmol Ag}^+}{\text{mL Ag}^+} \cdot \frac{\text{mmol S}^{2-}}{2 \cdot \text{mmol Ag}^+} = 0,05 \text{ mmol S}^{2-}$$

Para la nueva concentración de  $\text{S}^{2-}$  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  $x = 0,135 \text{ mmol}$ . Si calculamos ahora la concentración se obtiene:

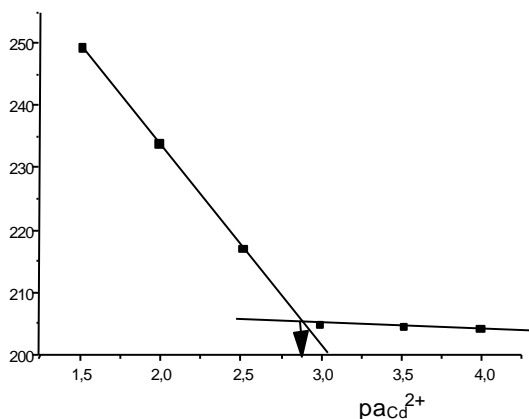
$$[\text{S}^{2-}] = \frac{0,135 \text{ mmol}}{100 \text{ mL}} = 1,35 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

462. Se procedió a medir los potenciales de una serie de disoluciones que contenían actividades decrecientes del ión  $\text{Cd}^{2+}$  y una actividad de iones  $\text{Al}^{3+}$  constante de  $1,00 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ , obteniéndose los resultados adjuntos. Calcule el valor del coeficiente de selectividad para el aluminio del electrodo selectivo de cadmio.

$a_{\text{Cd}^{2+}} (\text{M})$	$3,0 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$3,0 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$3,0 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$
E (mV)	249,1	233,7	216,8	204,7	204,3	204,0

$$E = \text{cte} + \frac{0,059}{2} \log a_{\text{Cd}^{2+}}$$

$a_{\text{Cd}^{2+}} (\text{M})$	$\text{p} a_{\text{Cd}^{2+}}$	E (mV)	E / mV
$3,0 \cdot 10^{-2}$	1,52	249,1	
$1,0 \cdot 10^{-2}$	2,00	233,7	
$3,0 \cdot 10^{-3}$	2,52	216,8	
$1,0 \cdot 10^{-3}$	3,00	204,7	
$3,0 \cdot 10^{-4}$	3,52	204,3	
$1,0 \cdot 10^{-4}$	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 :

$$-\log a_{\text{Cd}^{2+}} = 2,88 \rightarrow a_{\text{Cd}^{2+}} = 1,32 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$K_{\text{Cd}^{2+}, \text{Al}^{3+}} = \frac{a_{\text{Cd}^{2+}}}{a_{\text{Al}^{3+}}^{2/3}} ; K_{\text{Cd}^{2+}, \text{Al}^{3+}} = \frac{1,32 \cdot 10^{-3}}{(1,0 \cdot 10^{-3})^{2/3}} = 1,32 \cdot 10^{-1} = 0,13$$

463. Calcule el potencial de una celda formada por un electrodo saturado de calomelanos y un electrodo indicador de  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  introducido en una celda de valoración que inicialmente contenía 50,0 mL de  $\text{NaCl}$  0,0150 M, tras la adición de 5,00 mL de  $\text{AgNO}_3$  0,100 M.  $E^{\circ}_{\text{Ag}^+/\text{Ag}^{\circ}} = 0,779 \text{ V}$ ;  $E^{\circ}_{\text{AgCl}/\text{Ag}^{\circ}} = 0,222 \text{ V}$

La adición de iones plata fuerzan la precipitación de parte de los iones cloruro, por lo que la concentración libre de éstos es:

$$[\text{Cl}^-] = \frac{50 \text{ mL} \cdot \frac{0,0150 \text{ mmol}}{\text{mL}} - 5 \text{ mL} \cdot \frac{0,1 \text{ mmol}}{\text{mL}}}{(50 + 5) \text{ mL}} = 4,54 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

y el potencial del electrodo será:

$$E_{\text{ind}} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + \frac{0,059}{1} \cdot \log \frac{P_{\text{AgCl}}}{[\text{Cl}^-]} = \underbrace{E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + 0,059 \log P_{\text{AgCl}}}_{E_{\text{AgCl}/\text{Ag}}^0 = 0,222} + 0,059 \log \frac{1}{[\text{Cl}^-]} =$$

$$= 0,222 + 0,059 \log \frac{1}{4,54 \cdot 10^{-3}} = 0,222 + 0,1382 = 0,360\text{V}$$

Si medimos frente al E.S.C.:  $E = 0,360\text{ V} - 0,244\text{ V} = 0,116\text{ V}$

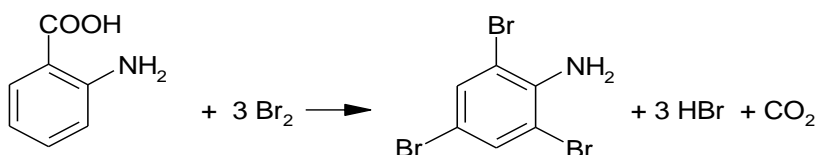
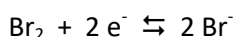
## 9.2. Culombimetrías y electrogravimetrías

464. El ácido antranílico (ácido o-aminobenzoico) puede sufrir una reacción de bromación con  $\text{Br}_2$  generado electrolíticamente a  $\text{pH}=4$  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  $[\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2\text{CO}_2)_2]$ , 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 redisoluto. 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:  $\text{Cu} : 63,55 \text{ g mol}^{-1}$



$$\frac{6,43 \cdot 10^{-3} \text{ A} \cdot 22,40 \cdot 60 \text{ s}}{1,0000 \text{ g}} \cdot \frac{1/2 \text{ mol Br}_2}{96500 \text{ coul}} \cdot \frac{\text{mol C}_6\text{H}_4\text{NH}_2\text{CO}_2}{3 \text{ mol Br}_2} \cdot \frac{\text{mol Cu}}{2 \text{ mol C}_6\text{H}_4\text{NH}_2\text{CO}_2} \cdot \frac{63,55 \cdot 10^6 \mu\text{g Cu}}{\text{mol Cu}} \cong 474 \text{ ppm}$$

465. A la hora de determinar el contenido en cobre de una aleación se recurre a una coulombimetría a potencial constante, acoplado en serie un coulombímetro químico<sup>1</sup> que permite calcular la carga transferida. Una muestra de 0,5000 g de aleación fue electrolizada a  $-0,300 \text{ V}$  sobre un cátodo de *charco (pool)* de mercurio. Al final de la electrólisis se precisaron 40,0 mL de  $\text{HCl}$  0,0500 M para restablecer el valor original del pH de la disolución. Determine el porcentaje de cobre en la aleación.

$$40,0 \text{ mL} \cdot \frac{0,05 \text{ mmol}}{\text{mL}} = 2 \text{ mmol HCl}; \quad 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol HCl} \cdot \frac{\text{mol e}^-}{\text{mol HCl}} \cdot \frac{96485 \text{ C}}{\text{mol e}^-} = 192,97 \text{ C}$$

$$192,97 \text{ C} \cdot \frac{\text{mol e}^-}{96485 \text{ coul}} \cdot \frac{\text{mol Cu}^{2+}}{2 \text{ mol e}^-} \cdot \frac{63,54 \text{ g}}{\text{mol Cu}^{2+}} = 0,0635 \text{ g Cu}^{2+}; \quad \frac{0,0635 \text{ g Cu}^{2+}}{0,5000 \text{ g aleación}} \cdot \frac{100}{100} \cong 12,7\%$$

<sup>1</sup> Se trata de una celda que se coloca en serie con la celda principal de medida.

La más usual es:  $\text{Ag/KBr}$  (0,03 M),  $\text{K}_2\text{SO}_4$  (0,2 M) / Pt, y el paso de la corriente fuerza las siguientes reacciones:

ÁNODO:  $\text{Ag} + \text{Br}^- - \text{e}^- \rightarrow \text{AgBr}$ ; CÁTODO:  $\text{H}_2\text{O} + \text{e}^- \rightarrow \frac{1}{2} \text{H}_2 + \text{OH}^-$ . Son estos  $\text{OH}^-$  los que se retrovaloran con ácido fuerte.

466. Se emplea una coulombimetría a intensidad constante para valorar talio(I) con Br<sub>2</sub> electrogenerado. Sabiendo que la corriente generadora de Br<sub>2</sub> es de 10,00 mA y que se tarda 102,0 s en alcanzar el punto final de la valoración, calcule los gramos de TI presentes en la disolución problema.

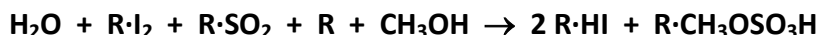
DATOS:



$$10,00 \cdot 10^{-3} \text{ A} \cdot 102,0 \text{ s} = 1,02 \text{ C}$$

$$1,02 \text{ coul} \frac{\text{mol } e^-}{96485 \text{ coul}} \frac{\text{mol } Br_2}{2 \text{ mol } e^-} \frac{\text{mol } Tl^+}{\text{mol } Br_2} \frac{204,37 \cdot 10^3 \text{ mg}}{\text{mol } Tl^+} = 1,080 \text{ mg TI}$$

467. El contenido de H<sub>2</sub>O 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<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> y piridina (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N; R) disuelto en metanol. La reacción global es:

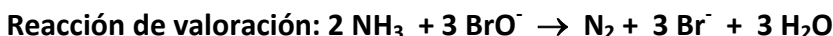


El I<sub>2</sub> se puede generar coulombimétricamente sobre un electrodo de platino, a partir de KI. ¿Qué corriente debe aplicarse si se desea hacer coincidir el número de segundos empleados en la valoración con el número de microgramos de agua valorados.

Suponemos que el tiempo es de 1 s y que el peso es de 1 µg:

$$i \cdot 1 \text{ s} \frac{\text{mol } e^-}{96485 \text{ C}} \frac{\text{mol } I_2}{2 \text{ mol } e^-} \frac{\text{mol } H_2O}{\text{mol } I_2} \frac{18 \cdot 10^6 \text{ µg } H_2O}{\text{mol } H_2O} = 1 \text{ µg } H_2O \Rightarrow i = 0,0107 \text{ A} = 10,7 \text{ mA}$$

468. 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*:

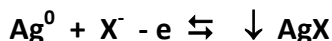


Si la valoración se realiza usando una corriente constante de 19,30 mA y el punto final se alcanza a los 120,0 s, ¿cuántos mg de proteína había en la muestra?

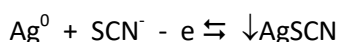
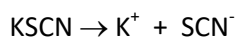
DATO: El contenido promedio de N en las proteínas es de 1 g N / 6,25 g proteína.

$$19,30 \cdot 10^{-3} \text{ A} \cdot 120 \text{ s} \frac{\text{mol } e^-}{96485 \text{ C}} \frac{\text{mol } BrO^-}{2 \text{ mol } e^-} \frac{2 \text{ mol } NH_3}{3 \text{ mol } BrO^-} \frac{14 \cdot 10^3 \text{ mg N}}{\text{mol } NH_3} \frac{6,25 \text{ mg proteína}}{1 \text{ mg N}} = 0,70 \text{ mg}$$

469. Los iones que reaccionan con la  $\text{Ag}^+$  se pueden determinar electrogravimétricamente mediante su deposición sobre un ánodo de plata:



¿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<sup>-1</sup>; K: 39,1 g mol<sup>-1</sup>; S: 32 g mol<sup>-1</sup>.

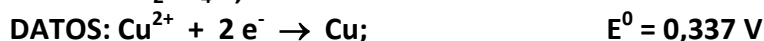


Calculamos los gramos de tiocianato que se depositarán, y los sumaremos al peso del electrodo. No pondremos AgSCN, puesto que la  $\text{Ag}^+$  procederá, lógicamente, del propio material eléctrico.

$$75 \text{ mL} \cdot \frac{0,0238 \text{ mmol KSCN}}{\text{mL}} \frac{\text{mmol SCN}^-}{\text{mmol KSCN}} \frac{58 \cdot 10^{-3} \text{ g SCN}^-}{\text{mmol SCN}^-} = 0,1035 \text{ g SCN}^-$$

$$\text{Peso total: } 12,4630 \text{ g} + 0,1035 \text{ g} = 12,5665 \text{ g}$$

470. Se desea analizar una disolución de Cu(II)  $1,00 \cdot 10^{-3}$  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  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,050 M?



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.

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0}^0 + \frac{0,06}{2} \log[\text{Cu}^{2+}] = 0,337 + 0,03 \log(1 \cdot 10^{-3}) = 0,247 \text{ V}$$

Como el medio es 0,05 M en  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , la concentración de  $\text{H}^+$  es 0,1 M:

$$E_{\text{H}^+/1/2\text{H}_2} = E_{\text{H}^+/1/2\text{H}_2}^0 + 0,06 \log[\text{H}^+] = 0,000 + 0,06 \log(1 \cdot 10^{-1}) = -0,06 \text{ V}$$

$$E_{1/2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = E_{1/2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^0 + \frac{0,06}{2} \log[\text{H}^+]^2 = 1,229 - 0,06 = 1,169 \text{ V}$$

Estos valores, nos indican que de las dos posibles reducciones, la que sucede con mayor facilidad es la de los iones  $\text{Cu}^{2+}$  que se depositarán sobre el cátodo antes que los  $\text{H}^+$ , mientras que en el ánodo tendrá lugar la oxidación de los  $\text{OH}^-$  del  $\text{H}_2\text{O}$  a  $\text{O}_2$ .

a) Cuando el  $\text{Cu}^{2+}$  se haya reducido en un 99,9%, quedará en disolución un 0,1% de la concentración inicial, es decir  $1,0 \cdot 10^{-6}$  M, y podremos calcular inmediatamente el potencial que adoptará el cátodo:

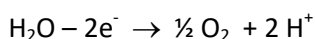
$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0}^0 + \frac{0,06}{2} \log[\text{Cu}^{2+}] = 0,337 + 0,03 \log(1 \cdot 10^{-6}) = 0,157 \text{ V}$$

Observamos que al verse muy disminuida la onda de reducción del  $\text{Cu}^{2+}$ , el potencial se desplaza ligeramente hacia la izquierda, en consonancia con lo esperado.

b) El potencial de la celda al final de la electrodeposición será la diferencia entre el potencial del electrodo positivo (ánodo) menos el del electrodo negativo (cátodo; nótese que estamos trabajando con celdas electrolíticas):  $\Delta E = E_a - E_c$

$$\Delta E = 1,169 - 0,157 = 1,012 \text{ V}$$

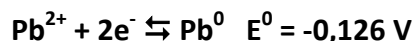
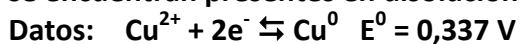
Hay que tener presente que durante la electroreducción del  $\text{Cu}^{2+}$ , en el ánodo tiene que estar produciéndose una oxidación que proporcione la misma corriente, de signo contrario. En este caso, se estarán generando protones:



Esto quiere decir que si tenemos en cuenta que por cada mol de  $\text{Cu}^{2+}$  reducido se consumen  $2 e^-$ , se estarán generando a su vez en el ánodo  $2 \text{H}^+$ , por lo que se habrán generado  $2 \cdot 10^{-3}$  M de  $\text{H}^+$ , que habrá que sumar a los  $10^{-1}$  M iniciales:

$[\text{H}^+] = 0,1 + 0,002 = 0,102$  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.

**471. ¿Se pueden separar cuantitativamente los iones  $\text{Pb}^{2+}$  de los iones  $\text{Cu}^{2+}$  si ambos se encuentran presentes en disolución en una misma concentración 0,1 M?**



Dados los potenciales estándar de ambos semisistemas, parece obvio que el cobre empezará a depositarse en primer lugar, aunque siempre conviene comprobarlo numéricamente, en función de las concentraciones de cada especie. En este caso particular, puesto que ambas intercambian dos electrones y que las concentraciones iniciales son idénticas, sí que podemos afirmar que el primero en reducirse sobre el cátodo será el cobre.



En efecto:

$$E_{\text{cátodo, inicio Cu}} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0}^0 - \frac{0.059}{n} \log Q = 0,337 \text{ V} - \frac{0.059}{2} \log \frac{1}{0,1} = 0,308 \text{ V}$$

$$E_{\text{cátodo, inicio Pb}} = E_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}^0}^0 - \frac{0.059}{n} \log Q = -0,126 \text{ V} - \frac{0.059}{2} \log \frac{1}{0,1} = -0,156 \text{ V}$$

Vemos que el Cu empezará a depositarse cuando el potencial baje a 0,308 V en tanto que el Pb no empezará a depositarse hasta que el potencial baje hasta -0,156 V.

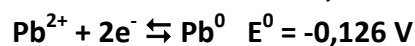
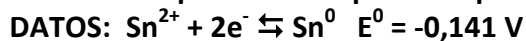
Ahora cumple comprobar si al potencial necesario para dar por finalizada la electrodeposición del cobre habrá comenzado a depositarse el plomo o no.

$$E_{\text{cátodo, fin Cu}} = 0,337 \text{ V} - \frac{0.059}{2} \log \frac{1}{(0,1) \cdot 10^{-4}} = 0,189 \text{ V}$$

Vemos que el cobre se habrá depositado totalmente a un potencial aún lejano al necesario para la deposición del plomo. Por tanto existe un intervalo de potenciales para los que cabe separar de un modo selectivo por vía electroquímica ambas especies metálicas:

$$0,189 \text{ V} \geq E_{\text{cátodo}} \geq -0,156 \text{ V}$$

**472. Se tiene una disolución acuosa con concentraciones molares 0,01 y 0,1, respectivamente, de  $\text{Pb}^{2+}$  y  $\text{Sn}^{2+}$ . Demostrar el orden de electrodeposición sobre un cátodo de malla de Pt y discutir la posibilidad de separación selectiva de ambos iones por electrodeposición. En caso de que la hubiera, indicar el intervalo de potenciales aplicables para ese fin.**



Calculamos el potencial de electrodo (cátodo) necesario para el comienzo de las reducciones de ambos iones:

$$E_{\text{cátodo, inicio Sn}} = -0,141 \text{ V} - \frac{0,059}{2} \log \frac{1}{0,1} = -0,171 \text{ V}$$

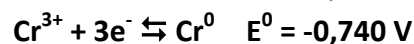
$$E_{\text{cátodo, inicio Pb}} = E_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}^0}^0 - \frac{0.059}{n} \log Q = -0,126 \text{ V} - \frac{0.059}{2} \log \frac{1}{0,01} = -0,185 \text{ V}$$

Vemos que el Sn será el primero en comenzar a depositarse. Veamos si al potencial necesario para dar por finalizada la electrodeposición del estaño habrá comenzado a depositarse el plomo.

$$E_{\text{cátodo, fin Sn}} = -0,141 \text{ V} - \frac{0,059}{2} \log \frac{1}{(0,1) \cdot 10^{-4}} = -0,289 \text{ V}$$

Es evidente que para cuando hayamos logrado la total deposición del estaño, el plomo habrá comenzado también a depositarse. En concreto, habrá co-deposición a partir de un potencial de  $-0,185 \text{ V}$  y, consiguientemente, no existe intervalo alguno de potenciales a los que lograr la electrodeposición selectiva de ninguno de ellos.

**473. Se tiene una mezcla  $10^{-3} \text{ M}$  de  $\text{Cu}^+$ ,  $10^{-2} \text{ M}$  de  $\text{Ni}^{2+}$  y  $10^{-1} \text{ M}$  de  $\text{Cr}^{3+}$ . ¿Se podrá llevar a cabo una separación secuencial de los tres iones mediante aplicación juiciosa de potenciales a un cátodo de una celda electrolítica? Encontrar los intervalos de potenciales que garantizarían esas separaciones.**



El orden de electrodeposición vendrá dado por los respectivos valores de potencial que adoptará el cátodo para las respectivas concentraciones de los iones presentes.

$$E_{\text{cátodo, inicio Cu}} = E_{\text{Cu}^+/\text{Cu}^0}^0 - \frac{0,059}{n} \log Q = 0,521 \text{ V} - \frac{0,059}{1} \log \frac{1}{10^{-3}} = 0,344 \text{ V}$$

$$E_{\text{cátodo, inicio Ni}} = E_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^0}^0 - \frac{0,059}{n} \log Q = -0,250 \text{ V} - \frac{0,059}{2} \log \frac{1}{10^{-2}} = -0,309 \text{ V}$$

$$E_{\text{cátodo, inicio Cr}} = E_{\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^0}^0 - \frac{0,059}{n} \log Q = -0,740 \text{ V} - \frac{0,059}{3} \log \frac{1}{10^{-1}} = -0,760 \text{ V}$$

Así pues, se irán reduciendo en el mismo orden descendente en que están escritos.

Calculamos ahora los potenciales necesarios para rebajar en un 99,99% sus concentraciones respectivas en disolución:

$$E_{\text{cátodo, fin Cu}} = E_{\text{Cu}^+/\text{Cu}^0}^0 - \frac{0,059}{n} \log Q = 0,521 \text{ V} - \frac{0,059}{1} \log \frac{1}{10^{-7}} = 0,108 \text{ V}$$

$$E_{\text{cátodo, fin Ni}} = E_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^0}^0 - \frac{0,059}{n} \log Q = -0,250 \text{ V} - \frac{0,059}{2} \log \frac{1}{10^{-6}} = -0,427 \text{ V}$$

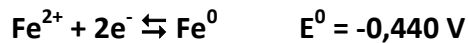
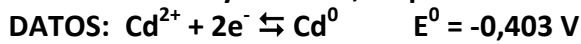
$$E_{\text{cátodo, fin Cr}} = E_{\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^0}^0 - \frac{0,059}{n} \log Q = -0,740 \text{ V} - \frac{0,059}{3} \log \frac{1}{10^{-5}} = -0,838 \text{ V}$$

Estudiados los valores hallados, concluimos que existe la posibilidad de ir separando una especie de otra sin más que seleccionar adecuadamente los potenciales del cátodo. Los intervalos de potenciales a aplicar son:

$0,108 \text{ V} \geq E_{\text{cátodo}} \geq -0,309 \text{ V}$ : Para la separación del cobre de las otros dos metales.

$-0,427 \text{ V} \geq E_{\text{cátodo}} \geq -0,760 \text{ V}$ : Para la separación del níquel del cromo.

474. Una mezcla binaria en disolución acuosa está compuesta por  $[Cd^{2+}] = 5 \cdot 10^{-1} M$  y  $[Fe^{2+}] = 1 \cdot 10^{-4} M$ . (a) Razonar si se podrán separar ambos iones por electrodeposición selectiva sobre un cátodo de gran superficie en una celda electrolítica. (b) ¿Qué sucederá si las concentraciones iniciales de  $Cd^{2+}$  y  $Fe^{2+}$  fueran  $1 \cdot 10^{-3} M$  y  $8 \cdot 10^{-1} M$ , respectivamente?



a) De acuerdo con los datos del problema, las especies comenzarán a reducirse a los potenciales siguientes:

$$E_{\text{cátodo, inicio Cd}} = E_{Cd^{2+}/Cd^0}^0 - \frac{0.059}{n} \log Q = -0,403 V - \frac{0.059}{2} \log \frac{1}{5 \cdot 10^{-1}} = -0,412 V$$

$$E_{\text{cátodo, inicio Fe}} = E_{Fe^{2+}/Fe^0}^0 - \frac{0.059}{n} \log Q = -0,440 V - \frac{0.059}{2} \log \frac{1}{1 \cdot 10^{-4}} = -0,558 V$$

Esto indica que el cadmio se depositará antes que el hierro. Comprobemos ahora si podremos depositar completamente el cadmio antes de que comience a depositarse el hierro:

$$E_{\text{cátodo, fin Cd}} = E_{Cd^{2+}/Cd^0}^0 - \frac{0.059}{n} \log Q = -0,403 V - \frac{0.059}{2} \log \frac{1}{5 \cdot 10^{-5}} = -0,530 V$$

Por tanto, el cadmio se puede retirar por completo de la disolución antes de que se deposite el hierro entre los valores de potencial:  $-0,530 V \geq E_{\text{cátodo}} \geq -0,558 V$ .

b) Para los nuevos valores de concentraciones iniciales:

$$E_{\text{cátodo, inicio Cd}} = E_{Cd^{2+}/Cd^0}^0 - \frac{0.059}{n} \log Q = -0,403 V - \frac{0.059}{2} \log \frac{1}{1 \cdot 10^{-3}} = -0,492 V$$

$$E_{\text{cátodo, inicio Fe}} = E_{Fe^{2+}/Fe^0}^0 - \frac{0.059}{n} \log Q = -0,440 V - \frac{0.059}{2} \log \frac{1}{8 \cdot 10^{-1}} = -0,443 V$$

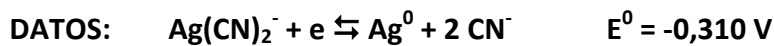
Luego, en este caso, vemos que al usar otras concentraciones el orden de electrodeposición se altera, pasando el hierro a depositarse antes que el cadmio. Calculamos ahora cuándo habrá terminado de depositarse el hierro:

$$E_{\text{cátodo, fin Fe}} = E_{Fe^{2+}/Fe^0}^0 - \frac{0.059}{n} \log Q = -0,440 V - \frac{0.059}{2} \log \frac{1}{8 \cdot 10^{-5}} = -0,561 V$$

En esta circunstancia **NO** sería posible la separación selectiva.

475. Se deposita plata de una disolución que es 0,150 M en  $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$  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  $\Omega$  y la temperatura es de 25°C. Calcule:

- el potencial teórico que se necesita para iniciar la deposición de  $\text{Ag}^0$  a partir de esta disolución.
- la caída ohmica de potencial, IR, asociada con una corriente de 0,12 A en esta celda.
- el potencial inicial aplicado, si el sobrepotencial,  $\Pi$ , del  $\text{O}_2$  es de 0,80 V.
- el potencial aplicado cuando  $[\text{Ag}(\text{CN})_2^-] = 1,00 \cdot 10^{-5}$ , suponiendo que no cambian ni la caída de potencial IR ni el sobrepotencial del  $\text{O}_2$ .



- a) Cátodo:  $\text{Ag}(\text{CN})_2^- + e \rightleftharpoons \text{Ag}^0 + 2 \text{CN}^-$ ; Ánodo:  $2 \text{H}_2\text{O} - 4 e \rightleftharpoons \text{O}_2 + 4 \text{H}^+$

$$E_{\text{cat}} = E^0_{\text{Ag}(\text{CN})_2^-/\text{Ag}^0} + \frac{0,059}{1} \log \frac{[\text{Ag}(\text{CN})_2^-]}{[\text{CN}^-]^2} = -0,310 + 0,059 \log \frac{0,150}{(0,32)^2} = -0,300 \text{ V}$$

$$E_{\text{an}} = 1,229 + \frac{0,059}{4} \log(1)(10^{-10})^4 = 0,639 \text{ V}$$

$$E_{\text{celda}} = -0,300 - 0,639 = -0,939 \text{ V}$$

b)  $IR = 1,12 \text{ A} \cdot 2,90 \Omega = 0,348 \text{ V}$

c)  $E_{\text{aplicado}} = E_{\text{celda}} - IR - \Pi = -0,939 - 0,348 - 0,80 = -2,09 \text{ V}$

$$d) E_{\text{cat}} = -0,310 + 0,059 \log \frac{(1 \cdot 10^{-5})}{(0,32)^2} = -0,547 \text{ V}$$

$$E_{\text{celda}} = -0,547 - 0,639 = -1,186 \text{ V}$$

$$E_{\text{aplicado}} = E_{\text{celda}} - IR - \Pi = -1,186 - 0,348 - 0,80 = -2,33 \text{ V}$$

476. Calcule el potencial teórico necesario para iniciar la deposición de:
- cobre, a partir de una disolución que es 0,150 M en  $\text{Cu}^{2+}$  y está amortiguada a un pH de 3,00. En el ánodo se desprende  $\text{O}_2$  a 1 atm. de presión.
  - estaño, a partir de una disolución que es 0,120 M en  $\text{Sn}^{2+}$  y está amortiguada a un pH de 4,00. En el ánodo se desprende  $\text{O}_2$  a 770 torr.
  - bromuro de plata en un ánodo de plata, a partir de una disolución que es 0,0864 M en  $\text{Br}^-$  y está amortiguada a un pH de 3,40. En el cátodo se desprende  $\text{H}_2$ , a 765 torr.
  - $\text{Tl}_2\text{O}_3$  a partir de una disolución  $4,00 \cdot 10^{-3}$  M en  $\text{Tl}^+$  amortiguada a pH 8,00. La disolución es también 0,010 M en  $\text{Cu}^{2+}$  que actúa como despolarizador del cátodo.

DATOS: $\text{O}_2 + 4 \text{H}^+ + 4 \text{e} \rightleftharpoons 2 \text{H}_2\text{O}$	$E^0 = 1,229 \text{ V}$
$\text{Cu}^{2+} + 2 \text{e} \rightleftharpoons \text{Cu}^0$	$E^0 = 0,337 \text{ V}$
$\text{Sn}^{2+} + 2 \text{e} \rightleftharpoons \text{Sn}^0$	$E^0 = -0,136 \text{ V}$
$\text{Ag}^+ + \text{e} \rightleftharpoons \text{Ag}^0$	$E^0 = 0,799 \text{ V}$
$\text{AgBr} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{Br}^-$	$P_s = 5 \cdot 10^{-13}$
$\text{Tl}_2\text{O}_3 + 3 \text{H}_2\text{O} + 4 \text{e} \rightleftharpoons 2 \text{Tl}^+ + 6 \text{OH}^-$	$E^0 = 0,020 \text{ V}$

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)



$$E_{\text{cat}} = 0,337 + \frac{0,059}{2} \log(0,050) = 0,312 \text{ V}$$

$$E_{\text{an}} = 1,229 + \frac{0,059}{4} \log(1)(10^{-3})^4 = 1,052 \text{ V}$$

$$E_{\text{celda}} = E_{\text{cat}} - E_{\text{an}} = 0,312 - 1,052 = \mathbf{-0,740 \text{ V}}$$

b)



$$E_{\text{cat}} = -0,136 + \frac{0,059}{2} \log(0,120) = -0,163 \text{ V}$$

$$E_{\text{an}} = 1,229 + \frac{0,059}{4} \log(770/760)(10^{-4})^4 = 0,993 \text{ V}$$

$$E_{\text{celda}} = E_{\text{cat}} - E_{\text{an}} = -0,163 - 0,993 = \mathbf{-1,156 \text{ V}}$$

c)

Cátodo:  $2 \text{H}^+ + 2 \text{e} \rightleftharpoons \text{H}_2$ ; Ánodo:  $\text{Ag}^0 + \text{Br}^- - 1 \text{e} \rightleftharpoons \downarrow \text{AgBr}$

$$E_{\text{cat}} = 0,000 + \frac{0,059}{2} \log \frac{(10^{-3,4})^2}{(765/760)} = -0,201 \text{ V}$$

$$E_{\text{an}} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}^0}^0 + \frac{0,059}{1} \log \frac{[\text{Ag}^+]}{[\text{Ag}^0]} = 0,799 + 0,059 \log \frac{P_{\text{S AgBr}}}{[\text{Br}^-]} =$$

$$= \underbrace{0,799 + 0,059 \log 5 \cdot 10^{-13}}_{E_{\text{AgBr}/\text{Ag}^0}^0 = 0,073} + 0,059 \log \frac{1}{(0,0864)} = 0,136 \text{ V}$$

$$E_{\text{celda}} = E_{\text{cat}} - E_{\text{an}} = -0,201 - 0,136 = \mathbf{-0,337 \text{ V}}$$

d)

Cátodo:  $\text{Cu}^{2+} + 2 \text{e} \rightleftharpoons \text{Cu}^0$ ; Ánodo:  $2 \text{Ti}^+ + 6 \text{OH}^- - 4 \text{e} \rightleftharpoons \text{Ti}_2\text{O}_3 + 3 \text{H}_2\text{O}$

En este caso, el  $\text{Cu}^{2+}$  juega el papel de despolarizador, es decir que se utiliza para evitar la descarga de gas  $\text{H}_2$  sobre el cátodo.

$$E_{\text{cat}} = 0,337 + \frac{0,059}{2} \log(0,010) = 0,278 \text{ V}$$

$$E_{\text{an}} = 0,020 + \frac{0,059}{4} \log \frac{1}{(4 \cdot 10^{-3})^2 (10^{-6})^6} = 0,622 \text{ V}$$

$$E_{\text{celda}} = 0,278 - 0,622 = \mathbf{-0,344 \text{ V}}$$

**477. Una disolución es 0,150 M en  $\text{Co}^{2+}$  y 0,0750 M en  $\text{Cd}^{2+}$ . Calcule:**

**a) la concentración de  $\text{Co}^{2+}$  en la disolución cuando comienza a depositarse el Cd.**

**b) el potencial catódico necesario para disminuir la concentración de  $\text{Co}^{2+}$  hasta  $1,00 \cdot 10^{-5}$  M.**

$$\text{DATOS: } \text{Co}^{2+} + 2 \text{e} \rightleftharpoons \text{Co}^0 \quad E^0 = -0,277 \text{ V}$$

$$\text{Cd}^{2+} + 2 \text{e} \rightleftharpoons \text{Cd}^0 \quad E^0 = -0,403 \text{ V}$$

a) Para conocer el orden de deposición, precisamos calcular los potenciales de ambos semisistemas. Aquél con mayor potencial, se empezará a depositar antes.

$$E_{\text{Co}} = E_{\text{Co}^{2+}/\text{Co}^0}^0 + \frac{0,059}{2} \log[\text{Co}^{2+}] = -0,277 + \frac{0,059}{2} \log(0,150) = -0,301 \text{ V}$$

$$E_{\text{Cd}} = E_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}^0}^0 + \frac{0,059}{2} \log[\text{Cd}^{2+}] = -0,403 + \frac{0,059}{2} \log(0,0750) = -0,436 \text{ V}$$

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  $\text{Co}^{2+}$  quedaría en disolución:

$$E_{\text{Co}} = -0,277 + \frac{0,059}{2} \log [\text{Co}^{2+}] = -0,436 \text{ V} \Rightarrow [\text{Co}^{2+}] = 10^{\frac{2(-0,436+0,277)}{0,059}} = 4,1 \cdot 10^{-6} \text{ M}$$

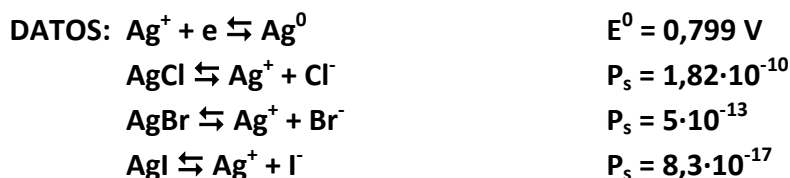
$$\text{b) } E_{\text{Co}} = E_{\text{Co}^{2+}/\text{Co}^0}^0 + \frac{0,059}{2} \log [\text{Co}^{2+}] = -0,277 + \frac{0,059}{2} \log (10^{-5}) = -0,425 \text{ V}$$

478. Los iones halogenuro pueden depositarse en un ánodo de plata, según la siguiente reacción:  $\text{Ag}^0 + \text{X}^- - e \rightleftharpoons \downarrow \text{AgX}$ . Utilizando como criterio de separación cuantitativa cuando la concentración baja hasta  $1,0 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ ,

a) ¿es teóricamente factible separar  $\text{Br}^-$  de  $\text{I}^-$  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  $\text{Cl}^-$  e  $\text{I}^-$  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?



a) Puesto que las estequiometrías y las concentraciones son idénticas, es fácil predecir *a priori* que la Ag se oxidará más fácilmente a  $\text{Ag}^+$  en presencia de yoduro, puesto que es el más insoluble.

$$E_{\text{an Br}^-} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}^0}^0 + \frac{0,059}{1} \log \frac{[\text{Ag}^+]}{[\text{Ag}^0]} = 0,799 + 0,059 \log \frac{P_{\text{s AgBr}}}{[\text{Br}^-]}$$

$$= \underbrace{0,799 + 0,059 \log 5 \cdot 10^{-13}}_{E_{\text{AgBr}/\text{Ag}^0}^0 = 0,073} + 0,059 \log \frac{1}{(0,250)} = 0,109 \text{ V}$$

$$E_{\text{an I}^-} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}^0}^0 + \frac{0,059}{1} \log \frac{[\text{Ag}^+]}{[\text{Ag}^0]} = 0,799 + 0,059 \log \frac{P_{\text{s AgI}}}{[\text{I}^-]}$$

$$= \underbrace{0,799 + 0,059 \log 8,3 \cdot 10^{-17}}_{E_{\text{AgI}/\text{Ag}^0}^0 = -0,150} + 0,059 \log \frac{1}{(0,250)} = -0,114 \text{ V}$$

Vemos que, efectivamente el AgI comienza a oxidarse a  $-0,114 \text{ V}$ , mientras que el AgBr no empieza a formarse hasta  $+0,109 \text{ V}$ . Cuando la concentración de  $\text{I}^-$  haya bajado a  $1 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ , el potencial será:

$$E_{\text{an I}^-} = -0,150 + 0,059 \log \frac{1}{(1 \cdot 10^{-5})} = +0,145 \text{ V}$$

Para entonces, ya habrá empezado a depositarse el AgBr (+ 0,109 V) por lo que **NO HAY SEPARACIÓN FRACCIONADA**.

b)

$$E_{\text{an Cl}^-} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}^0}^0 + \frac{0,059}{1} \log \frac{[\text{Ag}^+]}{[\text{Ag}^0]} = 0,799 + 0,059 \log \frac{P_{\text{S AgCl}}}{[\text{Cl}^-]} =$$

$$= 0,799 + 0,059 \log 1,82 \cdot 10^{-10} + 0,059 \log \frac{1}{(0,250)} = 0,260 \text{ V}$$

$E_{\text{AgCl}/\text{Ag}^0}^0 = 0,224$

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.

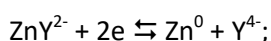


### 9.3. Amperometrías y Potenciometrías

479. 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)  $i = 2 \mu A$ ; c)  $i = -2 \mu A$

DATOS:  $K_{f ZnY^{2-}} = 3,2 \cdot 10^{16}$ ;  $Zn^{2+} + 2e \rightleftharpoons Zn^0$ ;  $E^0 = 0,9 V$

$E = E^0 + 0,03 \log [Zn^{2+}]$ ; En presencia de AEDT, el semisistema pasa a ser:

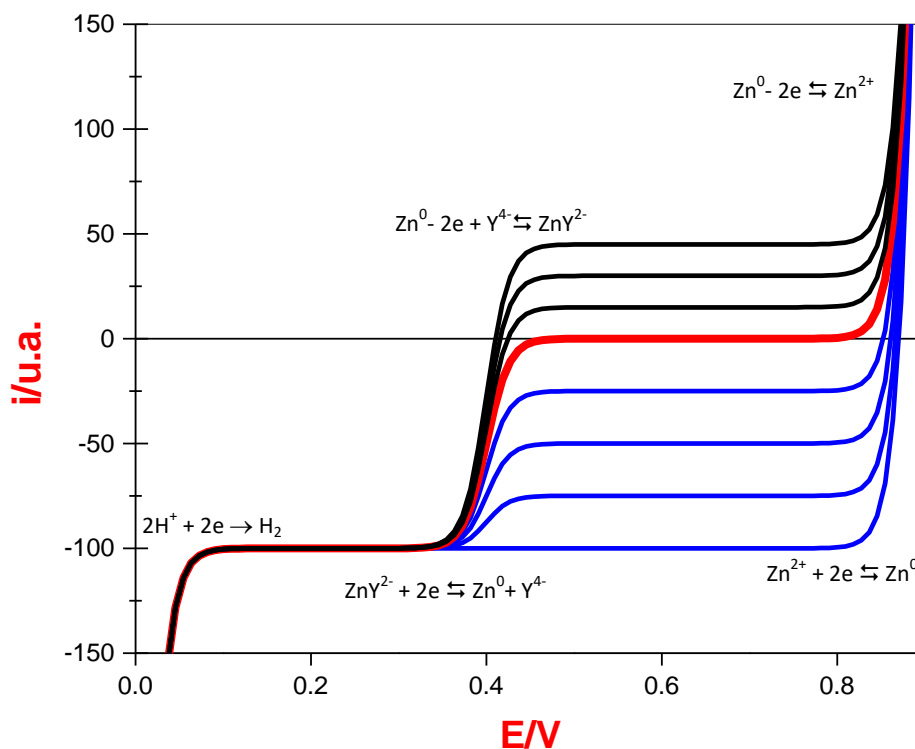


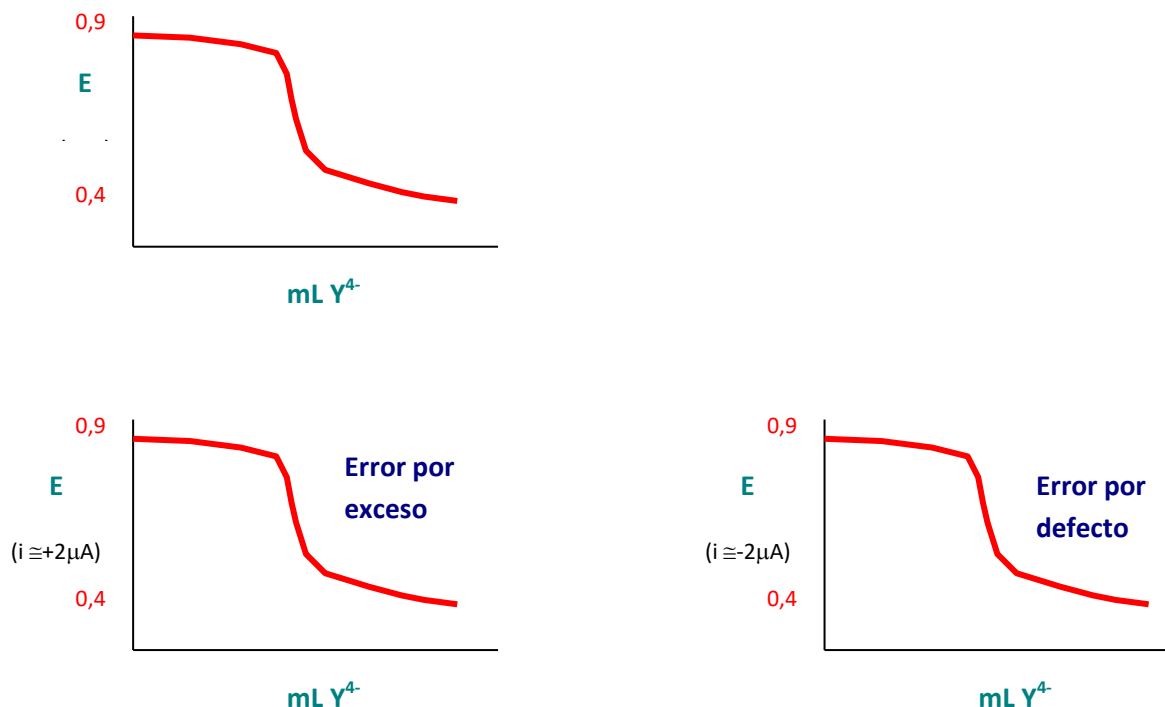
$$E = E_1^0 + 0,03 \log \frac{[ZnY^{2-}][Zn^{2+}]}{[Y^{4-}][Zn^{2+}]} = E_1^0 + 0,03 \log K_{f ZnY^{2-}} + 0,03 \log [Zn^{2+}]$$

$\underbrace{\hspace{10em}}_{E^0}$

Por tanto el potencial estándar es:

$$E_1^0 = E^0 - 0,03 \log K_{f ZnY^{2-}} = 0,9 - 0,03 \cdot \log(3,2 \cdot 10^{16}) \cong 0,40 V$$





480. A un potencial de  $-1,0$  V, el  $\text{CCl}_4$  en metanol se reduce hasta  $\text{CHCl}_3$  sobre un cátodo de mercurio:



A su vez el  $\text{CHCl}_3$  reacciona a  $-1,8$  V para formar metano:



Una muestra de  $0,750$  g que contiene  $\text{CCl}_4$  y  $\text{CHCl}_3$  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  $\text{CCl}_4$  y de  $\text{CHCl}_3$  en la mezcla.

$$11,63 \text{ C} \frac{\text{mole}}{95485 \text{ C}} \frac{2 \text{ mol CCl}_4}{2 \text{ mole}} = 1,21 \cdot 10^{-4} \text{ mol CCl}_4$$

$$68,6 \text{ C} \frac{\text{mole}}{95485 \text{ C}} \frac{2 \text{ mol CHCl}_3}{6 \text{ mole}} = 2,37 \cdot 10^{-4} \text{ mol CHCl}_3$$

A los mol totales de  $\text{CHCl}_3$  hay que restar los que proceden de la primera electrólisis. Como la estequiometría es 2:2, basta con restar directamente:

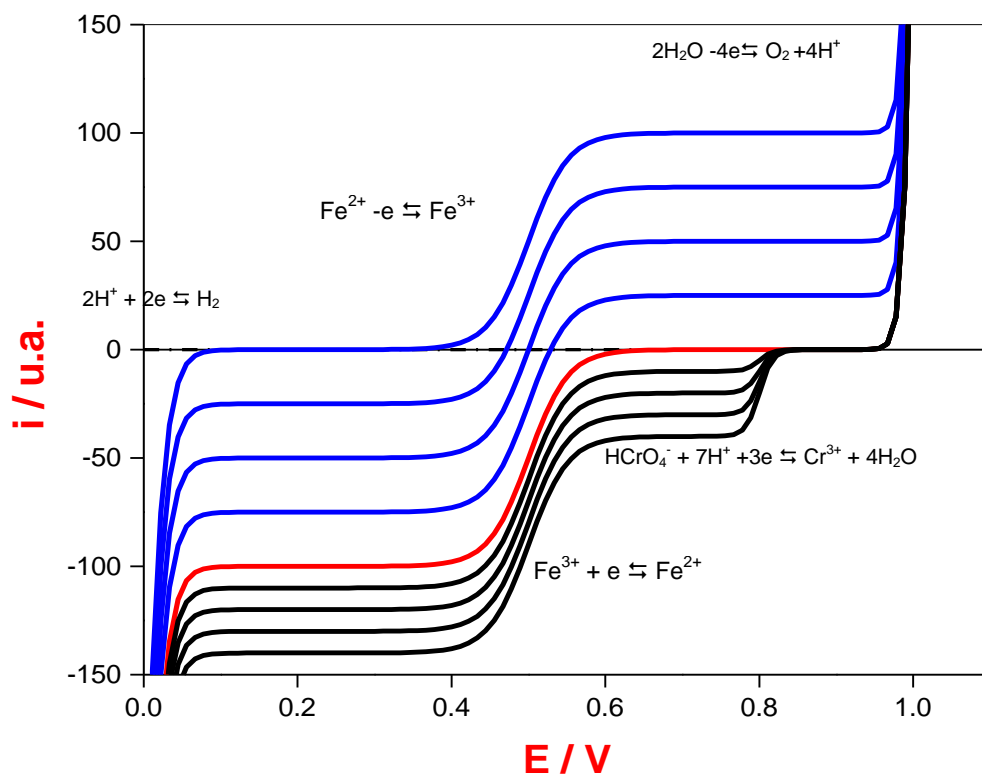
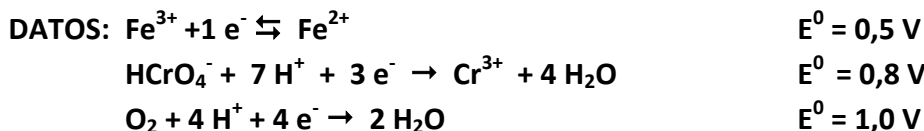
$$2,37 \cdot 10^{-4} - 1,21 \cdot 10^{-4} = 1,16 \cdot 10^{-4} \text{ mol de CHCl}_3 \text{ que estaban originalmente en la muestra.}$$

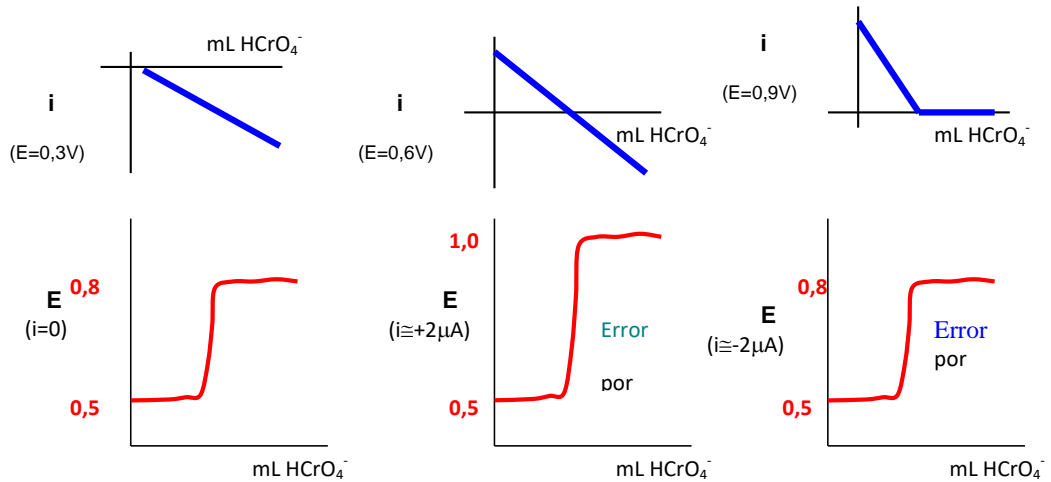
Pasando los resultados a porcentajes:

$$\frac{1,21 \cdot 10^{-4} \text{ mol CCl}_4}{0,750 \text{ gmuestra}} \frac{153,8 \text{ g CCl}_4}{\text{mol CCl}_4} \frac{100}{100} = 2,48\% \text{ CCl}_4$$

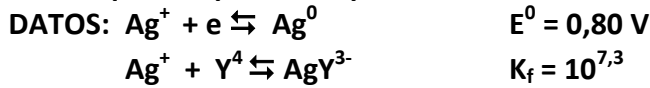
$$\frac{1,16 \cdot 10^{-4} \text{ mol CHCl}_3}{0,750 \text{ gmuestra}} \frac{119,35 \text{ g CHCl}_3}{\text{mol CHCl}_3} \frac{100}{100} = 1,85\% \text{ CHCl}_3$$

481. Se desea valorar una disolución  $1.0 \cdot 10^{-2} \text{ M}$  de  $\text{Fe}^{2+}$  con  $\text{Cr(VI)}$  en medio ácido fuerte. Suponiendo que el sistema  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  es reversible sobre el electrodo indicador de platino y que el  $\text{HCrO}_4^-$  se reduce irreversiblemente sobre este material electrodo, dibuje las curvas  $i$ - $E$  en el transcurso de la valoración y discuta las posibles indicaciones electroquímicas del punto final.

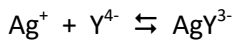




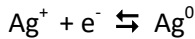
482. Deduzca las curvas  $i$ - $E$  en el transcurso de la valoración de  $\text{Ag}^+$   $1,0 \cdot 10^{-3}$  M con AEDT, utilizando un electrodo indicador de plata. ¿Qué indicación electroquímica podría emplearse?



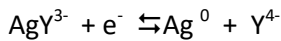
La reacción química base de la determinación cuantitativa es la formación del quelato  $\text{AgY}^{3-}$ :



La reacción indicadora será la proporcionada por los componentes electroactivos. En este caso el único componente electroactivo es la plata, cuyo semisistema es reversible:



Ahora bien, la plata puede reducirse tanto cuando está libre, como cuando está complejada:



Cualitativamente, se entiende que la reducción de los iones  $\text{Ag}^+$  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.

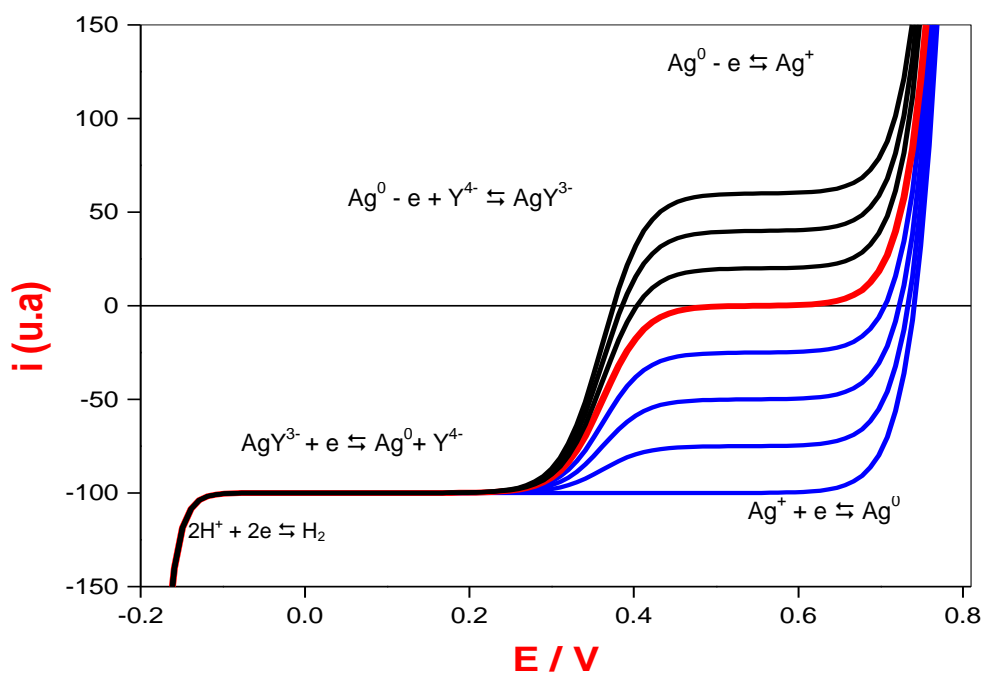
$$\text{Ag}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Ag}^0 \quad E = E^0 + \frac{0,06}{1} \log[\text{Ag}^+]$$

$$\begin{aligned} \text{AgY}^{3-} + e^- \rightleftharpoons \text{Ag}^0 + \text{Y}^{4-} \quad E &= E_1^0 + 0,06 \log \frac{[\text{AgY}^{3-}]}{[\text{Y}^{4-}]} = E_1^0 + 0,06 \log \frac{[\text{AgY}^{3-}][\text{Ag}^+]}{[\text{Y}^{4-}][\text{Ag}^+]} = \\ &= E_1^0 + 0,06 \log K_{f_{\text{AgY}^{3-}}} + 0,06 \log[\text{Ag}^+] = \underbrace{E_1^0 + 0,06 \log K_{f_{\text{AgY}^{3-}}}}_{E^0} + 0,06 \log[\text{Ag}^+] \end{aligned}$$

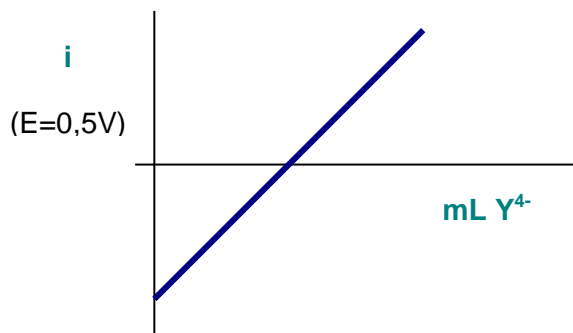
$$E_1^0 = E^0 - 0,06 \log K_{f \text{AgY}^{3-}} = 0,8 - 0,06(7,3) = 0,362 \text{ V}$$

Así pues, a este potencial de 0,362 V se dará la oxidación-reducción reversible de la plata en presencia de ligando  $Y^{4-}$ .

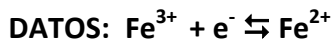
Con estos datos ya podemos construir las curvas intensidad-potencial.



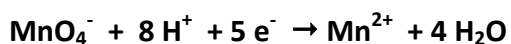
Una amperometría a un potencial constante de 0,5 V, por ejemplo, sería un buen modo de hacer el seguimiento de esta valoración complexométrica.



483. Se valora una disolución de  $\text{Fe}^{2+}$   $1,0 \cdot 10^{-3}$  M en medio ácido fuerte con  $\text{MnO}_4^-$ . ¿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.

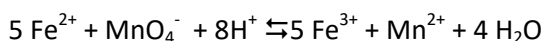


$E^0 = 0,78$  V

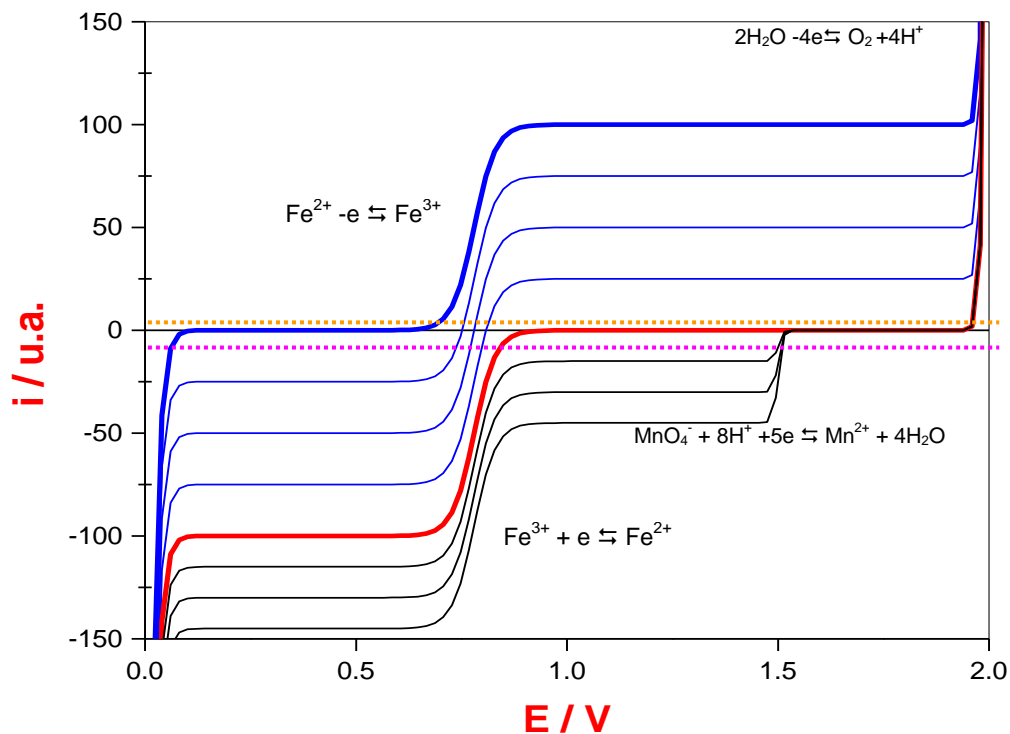


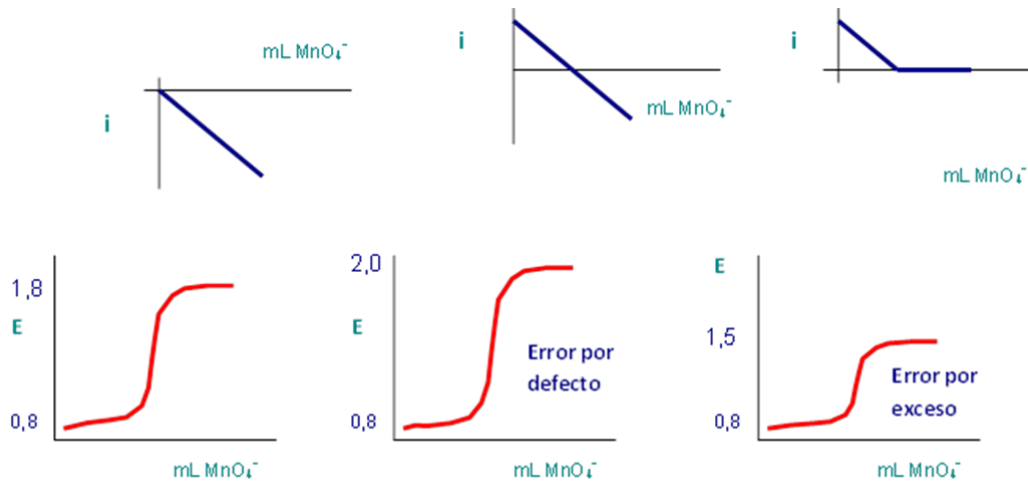
$E^0 = 1,50$  V

La reacción química base de la determinación cuantitativa es la oxidación del  $\text{Fe}^{2+}$  por acción del agente oxidante valorante  $\text{MnO}_4^-$ :



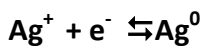
La reacción indicadora será la proporcionada por los componentes electroactivos: el par reversible  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  y el irreversible  $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$ .





484. 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 potenciométrica y amperométricas.

DATOS:

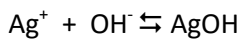


$$E^0 = 0,80 \text{ V}$$



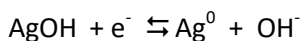
$$P_s = 10^{-8}$$

La reacción química utilizada para la valoración es la reacción de precipitación:



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.

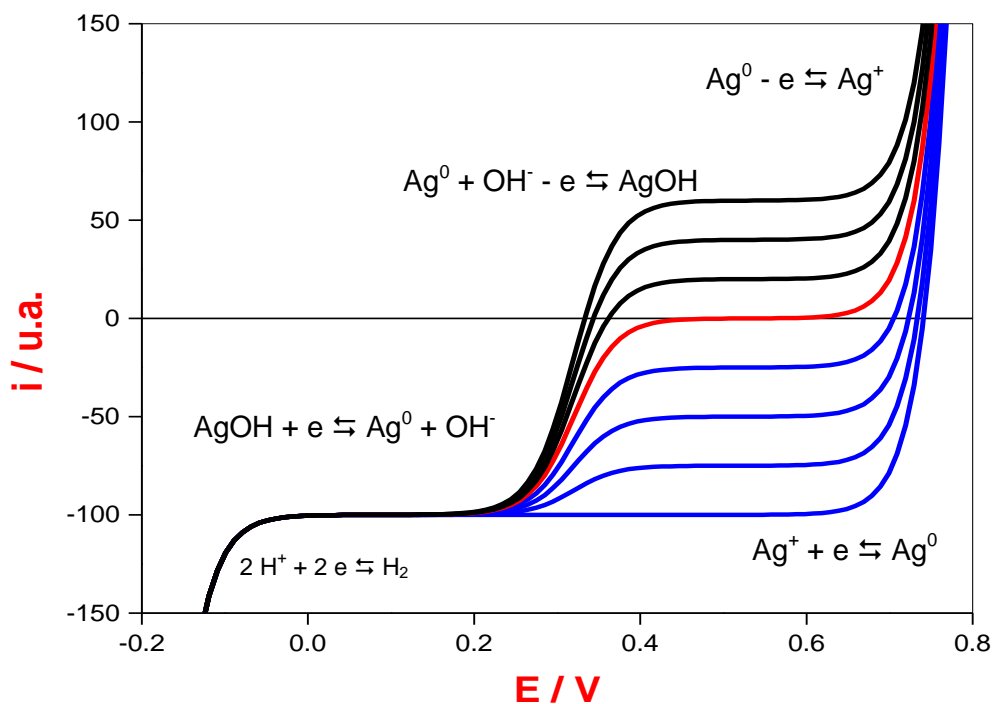
$$\text{Ag}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Ag}^0 \quad E = E^0 + \frac{0,06}{1} \log[\text{Ag}^+]$$



$$\begin{aligned} E &= E_1^0 + 0,06 \log \frac{1}{[\text{OH}^-]} = E_1^0 + 0,06 \log \frac{[\text{Ag}^+]}{[\text{OH}^-][\text{Ag}^+]} = \\ &= \underbrace{E_1^0 - 0,06 \log P_{\text{S}_{\text{AgOH}}}}_{E^0} + 0,06 \log[\text{Ag}^+] = E^0 + 0,06 \log[\text{Ag}^+] \end{aligned}$$

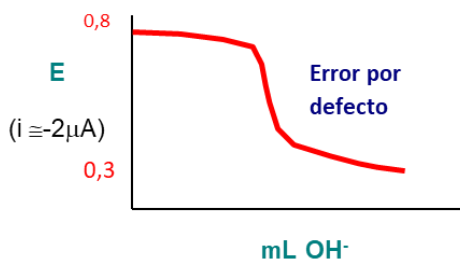
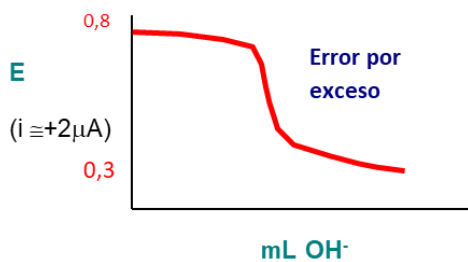
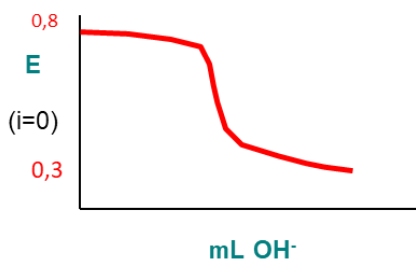
$$E_1^0 = E^0 + 0,06 \log P_{\text{S}_{\text{AgOH}}} = 0,8 + 0,06(-8) = 0,32 \text{ V}$$

El proceso de oxidación-reducción de la plata se desplazará a este potencial estándar cuando esté en presencia de ligando  $\text{OH}^-$ .



Potenciometría

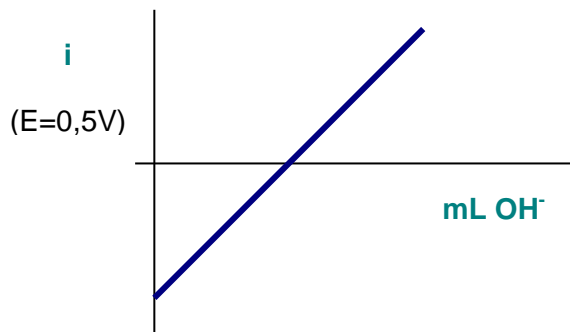
Se podrá seguir la valoración tanto a  $i=0$  como a pequeñas intensidades impuestas, tanto anódicas como catódicas.



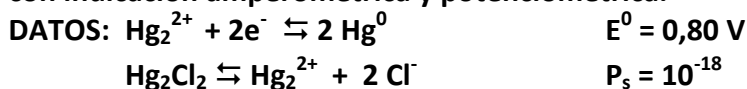


Amperometría

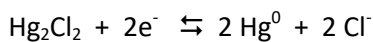
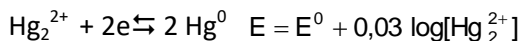
Sólo hay una meseta de difusión utilizable.



485. A una disolución de cloruros  $1,0 \cdot 10^{-2}$  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.



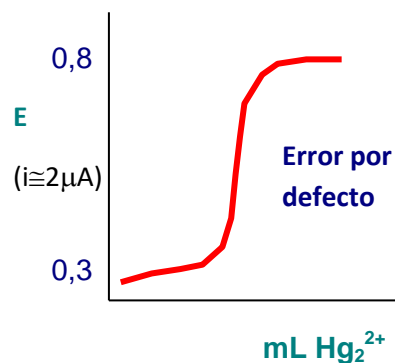
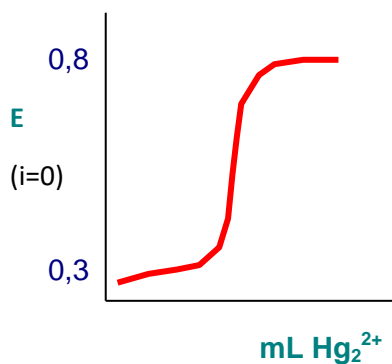
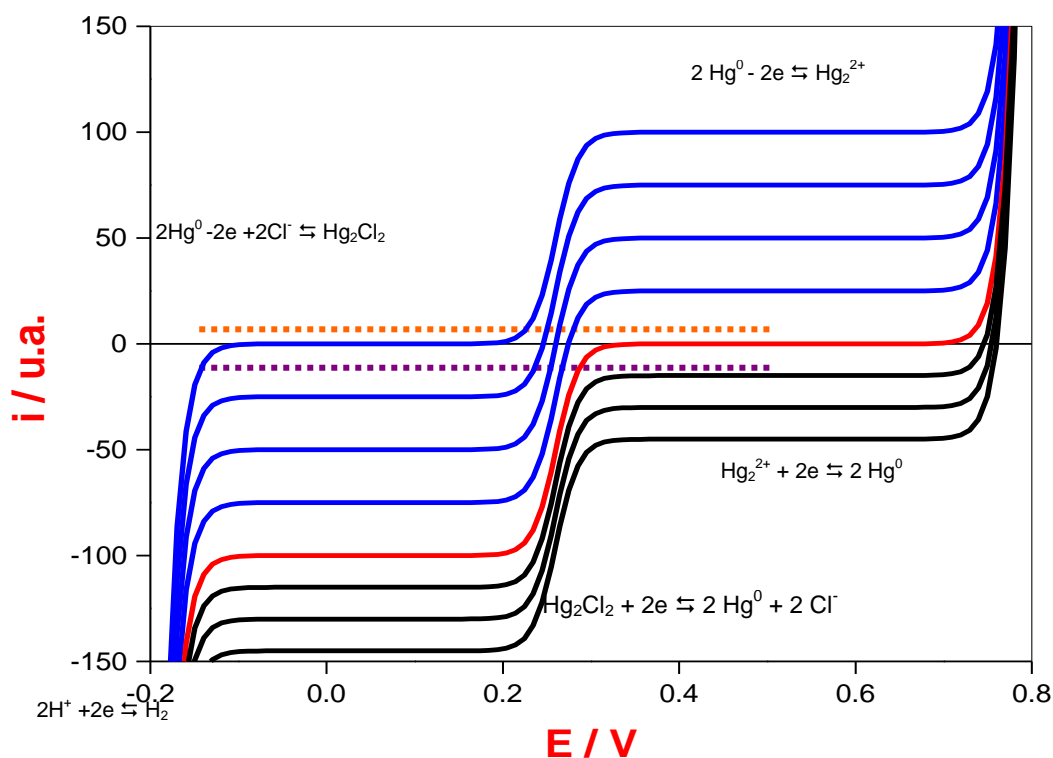
Calculamos en primer lugar el potencial redox del semisistema mercurioso/mercurio cuando estamos en presencia de cloruros:



$$E = E_1^0 + 0,03 \log \frac{1}{[\text{Cl}^-]^2} = E_1^0 + 0,03 \log \frac{[\text{Hg}_2^{2+}]}{[\text{Cl}^-]^2 [\text{Hg}_2^{2+}]} =$$

$$\underbrace{E_1^0 - 0,03 \log P_{\text{SHg}_2\text{Cl}_2}}_{E^0} + 0,03 \log [\text{Hg}_2^{2+}] = E^0 + 0,03 \log [\text{Hg}_2^{2+}]$$

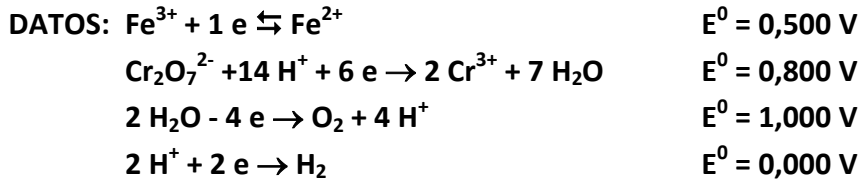
$$E_1^0 = E^0 + 0,03 \log P_{\text{SHg}_2\text{Cl}_2} = 0,8 + 0,03(-18) = 0,26 \text{ V}$$



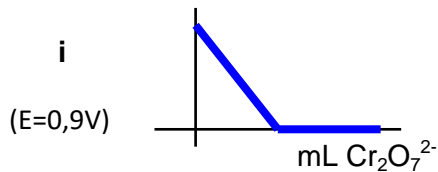
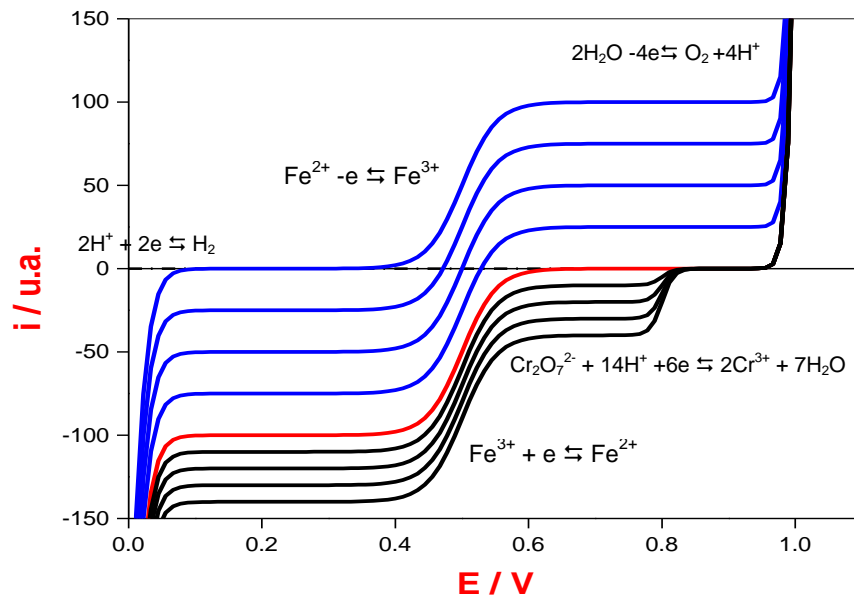
486. En la bibliografía [*Anal. Chem.*, 35 (1963) 558] se ha encontrado un método para determinar el vanadio basado en una valoración amperométrica utilizando un electrodo de Pt. Se disuelve una muestra de 1,0000 g, se oxida a V(V) y se divide en cuatro porciones idénticas de 200 mL. A cada una de ellas se le agregan 50,00 mL de sulfato amónico ferroso,  $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $1,00 \cdot 10^{-1}$  M [el Fe(II) reduce el V(V) a V(IV)], valorándose el exceso de Fe(II) con  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$   $3,33 \cdot 10^{-3}$  M. El potencial del electrodo de Pt se ajusta a un valor de 0,9 V vs ESC.

a) Prediga la curva de valoración

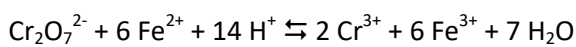
b) ¿Cuál es el porcentaje de V en el metal si se requiere un promedio de 11,00 mL de dicromato para valorar cada una de las cuatro muestras?



a) Teniendo en cuenta las curvas intensidad-potencial, la valoración amperométrica a 0,9 V supone la monitorización de la corriente de oxidación del  $\text{Fe}^{2+}$  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):



$$50 \text{ mL} \frac{1 \cdot 10^{-1} \text{ mmol}}{\text{mL}} = 5 \text{ mmol Fe}^{2+} \text{ puestos}$$

$$11,00 \text{ mL} \frac{3,33 \text{ mmol Cr}_2\text{O}_7^{2-}}{\text{mL}} \frac{6 \text{ mmol Fe}^{2+}}{\text{mmol Cr}_2\text{O}_7^{2-}} = 0,22 \text{ mmol Fe}^{2+} \text{ en exceso}$$

$$5 - 0,22 = 4,78 \text{ mmol Fe}^{2+} \text{ consumidos} = 4,78 \text{ mmol V}^{5+}$$

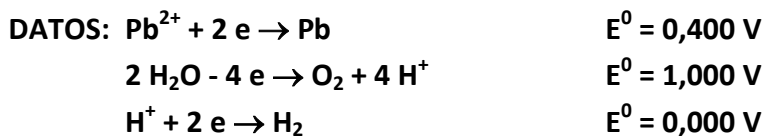
Estos mmol de V están en la cuarta parte de la muestra inicial, 0,2500 g:

$$\frac{4,78 \text{ mmol V}}{0,25 \text{ g}} \frac{50,94 \cdot 10^{-3} \text{ g}}{\text{mmol V}} \frac{100}{100} = 97,4\% \text{ de V en la muestra}$$

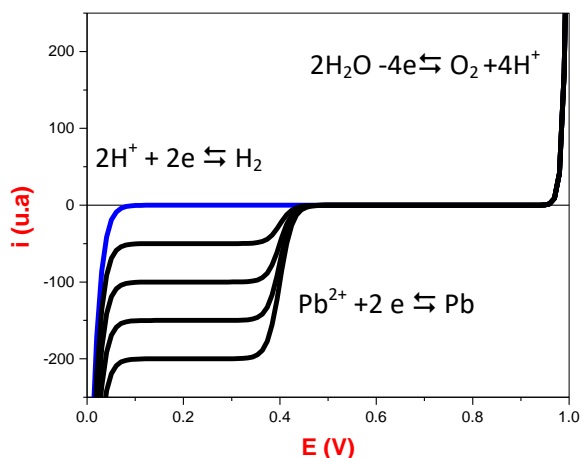
**487. Una muestra de volumen desconocido que contiene  $\text{K}_2\text{SO}_4$  0,010 M se valora con  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  0,100 M, utilizando una detección amperométrica. A partir de los resultados experimentales que se indican (donde ya se han tenido en cuenta los efectos de dilución),**

- Trace las curvas  $i$ - $E$  que se obtendrán en el transcurso de la valoración.
- Dibuje la curva de valoración con detección a  $E = 0,2 \text{ V}$ .
- Deduzca el volumen de agente valorante consumido para alcanzar la equivalencia.
- Calcule el número de gramos de  $\text{K}_2\text{SO}_4$  presente en la muestra problema.

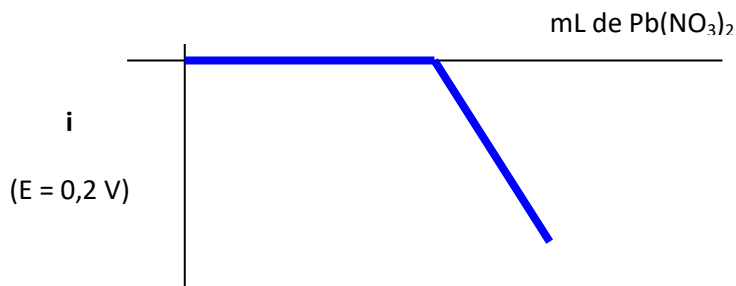
mL $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	0,0	1,0	2,0	3,0	4,0	4,5	5,0	5,5	6,0	6,5	7,0
$i$ ( $\mu\text{A}$ )	-0,8	-0,8	-0,8	-0,8	-0,9	-1,3	-4,2	-11,3	-20,0	-28,9	-37,5



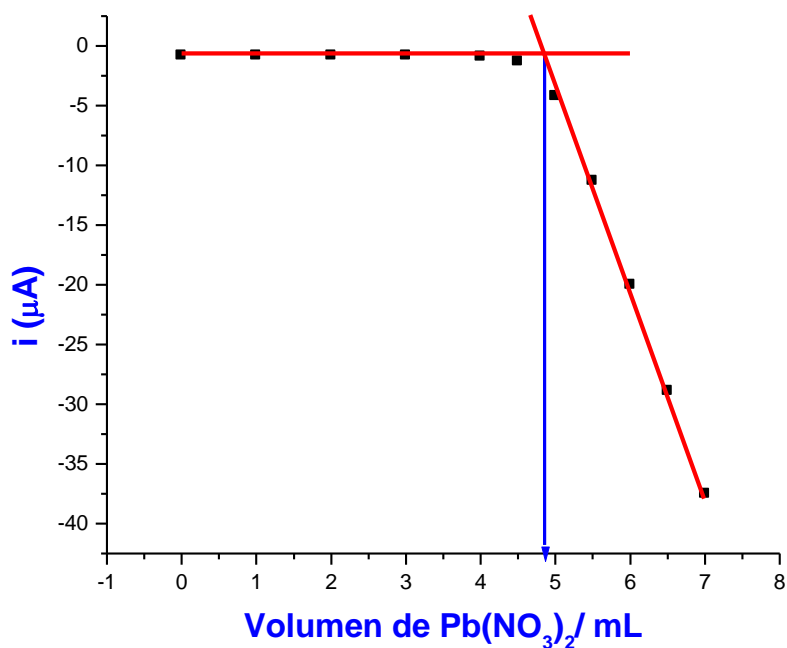
a) La única especie electroactiva es el  $\text{Pb}^{2+}$ . A lo largo de toda la valoración, al potencial que se indica –que corresponde a la meseta de la onda de reducción del  $\text{Pb}^{2+}$ - se observará una corriente nula, que sólo comenzará a aumentar (a hacerse negativa) a partir de la equivalencia. En ese momento queda  $\text{Pb}^{2+}$  libre que se reducirá a Pb.



b) La curva mostrará una corriente cero hasta la equivalencia en que crecerá hacia valores negativos como corresponde al proceso catódico de reducción del  $\text{Pb}^{2+}$ .



c) Representando los valores experimentales, y a partir de la intersección de las dos porciones rectas, deducimos que el volumen de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  correspondiente a la equivalencia tiene un valor aproximado de **4,8 mL**.



d) A partir del volumen gastado, es fácil calcular la cantidad de  $\text{K}_2\text{SO}_4$  inicial:

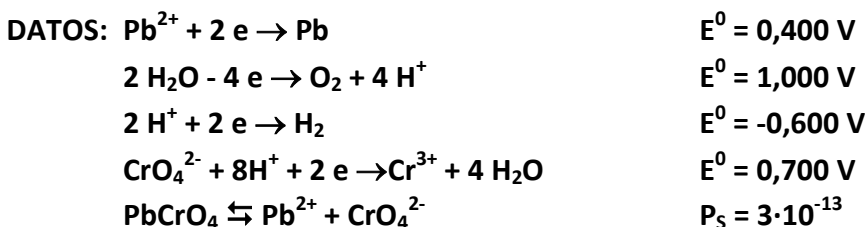
$$4,8 \text{ mL Pb}(\text{NO}_3)_2 \frac{0,1 \text{ mmol Pb}(\text{NO}_3)_2}{\text{mL}} \frac{\text{mmol Pb}}{\text{mmol Pb}(\text{NO}_3)_2} \frac{\text{mmol SO}_4^{2-}}{\text{mmol Pb}}$$

$$\frac{\text{mmol K}_2\text{SO}_4}{\text{mmol SO}_4^{2-}} \frac{174,27 \cdot 10^{-3} \text{ g K}_2\text{SO}_4}{\text{mmol K}_2\text{SO}_4} = 0,084 \text{ g K}_2\text{SO}_4$$

488. Una muestra de 50,00 mL de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  se valora con  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  0,050 M, precipitando  $\text{PbCrO}_4$  obteniéndose los datos (no corregidos) que se indican a continuación, sobre un determinado material electrodico:

mL $\text{K}_2\text{CrO}_4$	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 ( $\mu\text{A}$ )	-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 ( $\mu\text{A}$ ) 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  $\text{Pb}^{2+}$  estaban inicialmente en la muestra?



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:



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  $\text{Pb}^{2+}$  libre:

$$E = E_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}^0}^0 + \frac{0,059}{2} \log[\text{Pb}^{2+}]$$

Para la reducción del  $\text{Pb}^{2+}$  cuando está formando la sal insoluble:

$$E = E_{\text{PbCrO}_4/\text{Pb}^0}^0 + \frac{0,059}{2} \log \frac{1}{[\text{CrO}_4^{2-}]} = \left\{ \text{multiplicando por } \frac{[\text{Pb}^{2+}]}{[\text{Pb}^{2+}]} \right\} =$$

$$= E_{\text{PbCrO}_4/\text{Pb}^0}^0 + \frac{0,059}{2} \log \frac{[\text{Pb}^{2+}]}{P_S \text{PbCrO}_4} = E_{\text{PbCrO}_4/\text{Pb}^0}^0 + \frac{0,059}{2} \log \frac{1}{P_S \text{PbCrO}_4} + \frac{0,059}{2} \log [\text{Pb}^{2+}]$$

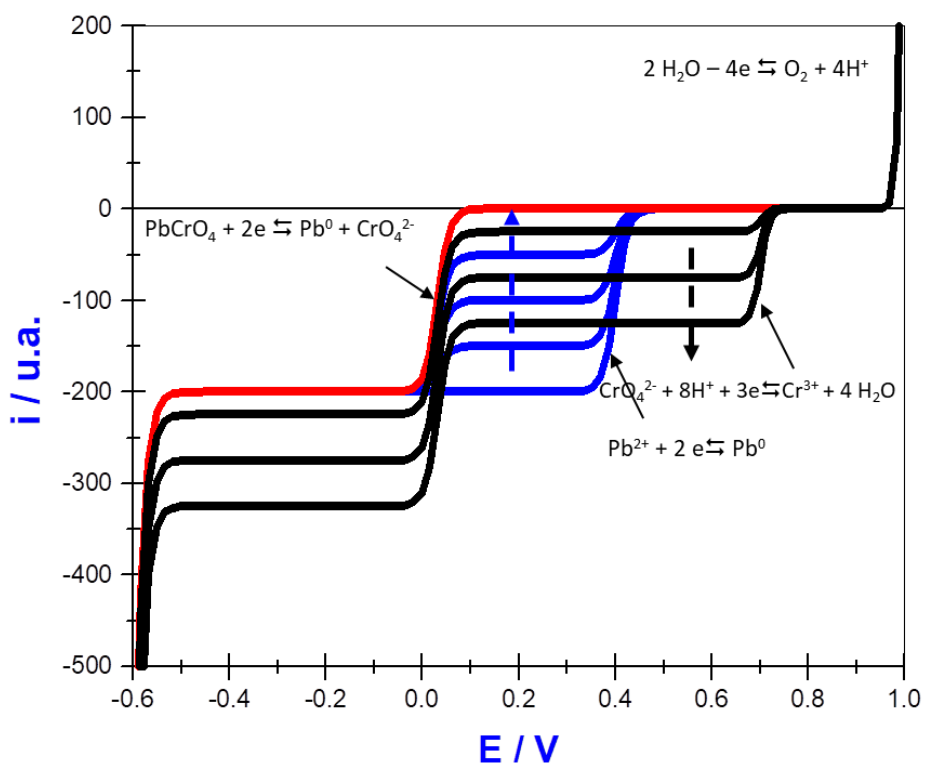
De la comparación de ambas expresiones se deduce que:

$$E_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}^0}^0 = E_{\text{PbCrO}_4/\text{Pb}^0}^0 + \frac{0,059}{2} \log \frac{1}{P_{\text{S PbCrO}_4}} \Rightarrow$$

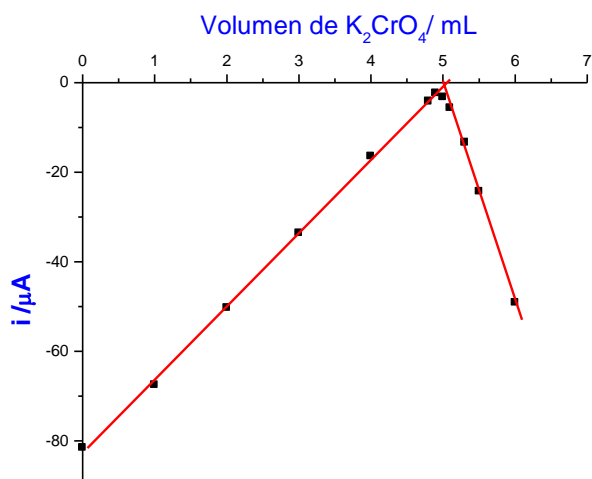
$$E_{\text{PbCrO}_4/\text{Pb}^0}^0 = E_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}^0}^0 - \frac{0,059}{2} \log \frac{1}{P_{\text{S PbCrO}_4}} = 0,031 \text{ V}$$

Tal y como era de esperar, el  $\text{Pb}^{2+}$  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 ( $E = 0,2 \text{ V}$ ), a lo largo de la pre-equivalencia estaremos midiendo la corriente debida a la reducción del  $\text{Pb}^{2+}$ , que va disminuyendo hasta que, en la equivalencia, alcanza el valor cero. Después, durante la post-equivalencia, estaremos midiendo la corriente de reducción del  $\text{CrO}_4^{2-}$ , que va aumentando a medida que añadimos un exceso mayor de reactivo.



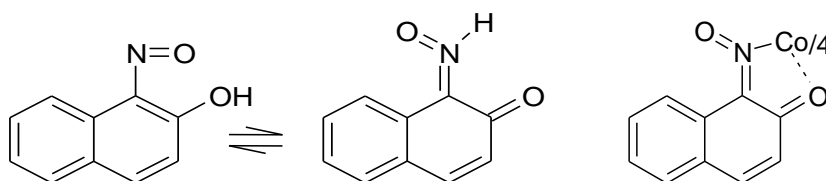
c) De la gráfica es sencillo interpolar el volumen necesario para alcanzar la equivalencia que es de 5,0 mL.

$$d) 5\text{mL} \frac{0,05\text{mmolCrO}_4^{2-}}{\text{mL}} \frac{\text{mmolPb}^{2+}}{\text{mmolCrO}_4^{2-}} \frac{207,19 \cdot 10^{-3} \text{gPb}^{2+}}{\text{mmolPb}^{2+}} = 0,052\text{gPbenlamuestra}$$

489. Kolthoff y Langer [*J. Am. Chem. Soc.*, 62 (1940) 3172] obtuvieron la valoración amperométrica de 50 mL de  $\text{CoSO}_4$  aproximadamente 0,002 M con  $\alpha$ -nitroso- $\beta$ -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:

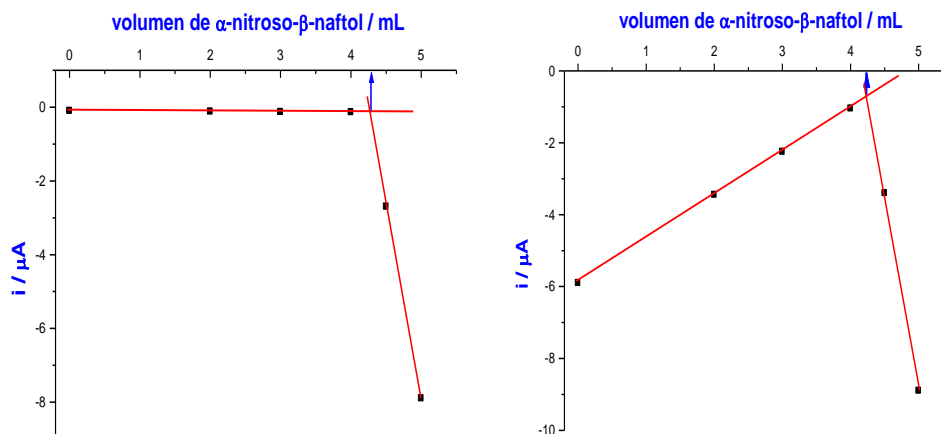
mL valorante	0,0	2,0	3,0	4,0	4,5	5,0
$i$ ( $\mu\text{A}$ ) ( $E=-1,54 \text{ V}$ )	5,90	3,45	2,25	1,05	3,40	8,90
$i$ ( $\mu\text{A}$ ) ( $E=-0,06 \text{ V}$ )	0,10	0,12	0,13	0,14	2,70	7,90

- Represente estas lecturas en una gráfica y calcule el volumen de valorante para la equivalencia en cada caso.
- Justifique el diferente aspecto de las curvas a los dos potenciales.
- ¿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 electroreducibles 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  $\text{Co}^{2+}$ . 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  $\text{Co}^{2+}$  no se reduce a ese potencial, en tanto que el  $\alpha$ -nitroso- $\beta$ -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)  $50 \text{ mL} \cdot 0,002 \text{ mmol/ml} = 0,1 \text{ mmol de Co}$

$4,2 \text{ mL} \cdot 0,1 \text{ mmol/mL} = 0,42 \text{ mmol de reactivo.}$

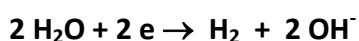
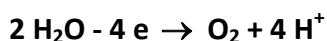
La relación aproximada es de 4 ligandos por cada átomo central de Co.

**490. El  $\text{Sn}^{2+}$  puede determinarse mediante una volumetría redox con  $\text{KMnO}_4$ . Trace las curvas  $i$ - $E$  en el transcurso de la valoración, y en función de ellas, deduzca las curvas de valoración de  $\text{Sn}^{2+}$  con  $\text{KMnO}_4$  cuando se utilizan las siguientes indicaciones:**

**Potenciometría a  $i = + 5 \mu\text{A}$**

**Amperometría a  $E = + 0,6 \text{ V}$**

**DATOS:  $\text{Sn}^{4+} + 2 e \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+}$**

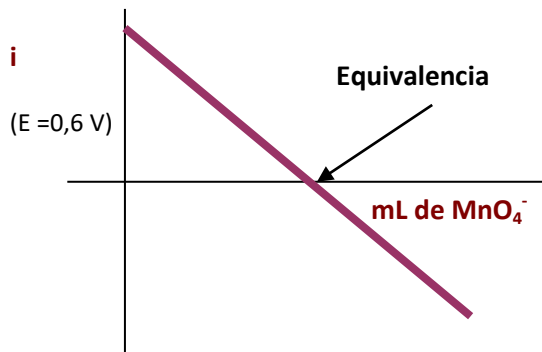
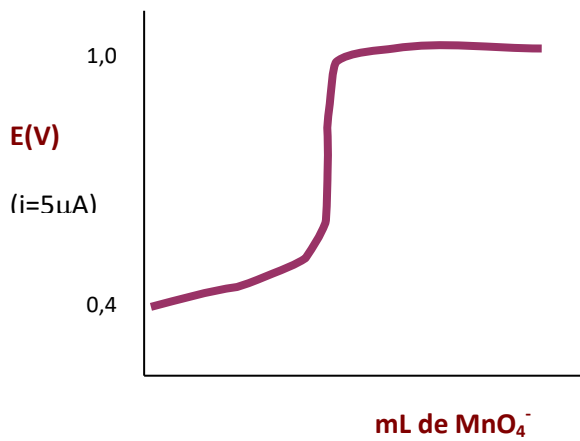
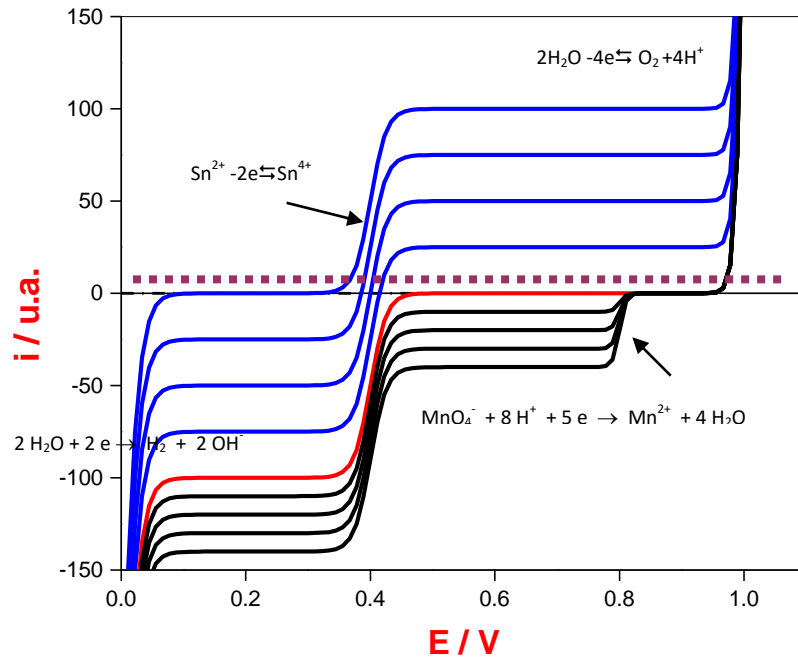


$$E^0 = 0,4 \text{ V}$$

$$E^0 = 0,8 \text{ V}$$

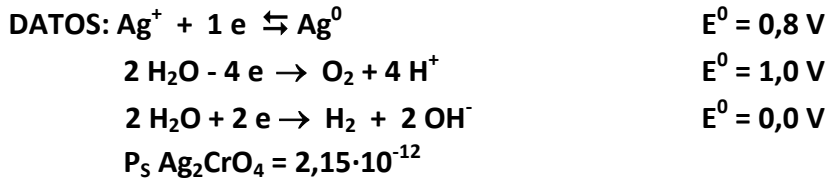
$$E^0 = 1,0 \text{ V}$$

$$E^0 = 0,0 \text{ V}$$

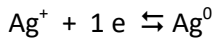


491. El contenido de plata de una muestra desconocida se puede determinar gracias a una volumetría de precipitación con cromato. Se desea conocer la posibilidad de poner de manifiesto el punto final mediante una indicación amperométrica a 0,6 V sobre un electrodo indicador atacable de plata. En función de los datos indicados:

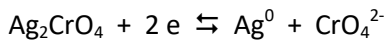
- a) razone el trazado de las curvas i-E,
- b) construya la curva de valoración con detección amperométrica, y
- c) concluya si es o no un buen indicador del punto equivalente.



Calculamos en primer lugar el potencial al que se reduce la plata precipitada.

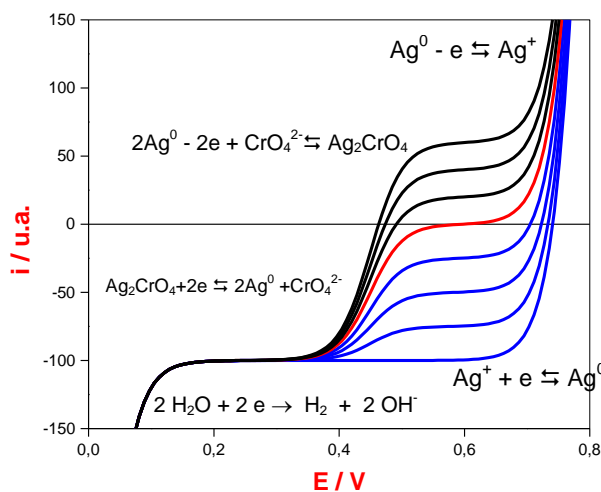


$$E = E^0 + \frac{0,06}{1} \log[\text{Ag}^+] = E^0 + \frac{0,06}{2} \log[\text{Ag}^+]^2$$

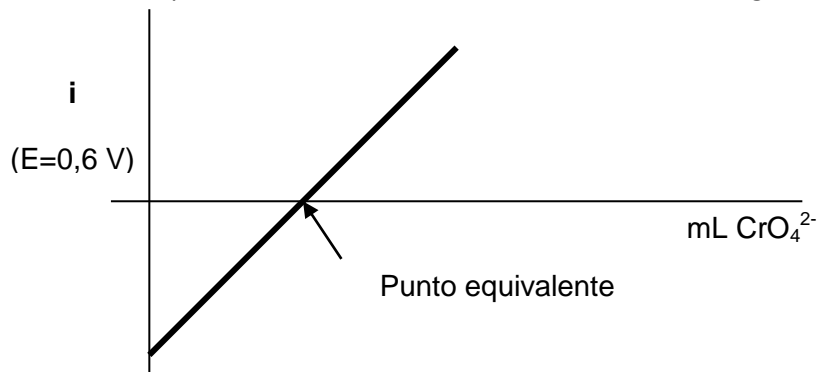


$$E = E_1^0 + \frac{0,06}{2} \log \frac{1}{[\text{CrO}_4^{2-}]} = E_1^0 + \frac{0,06}{2} \log \frac{[\text{Ag}^+]^2}{[\text{CrO}_4^{2-}][\text{Ag}^+]^2} = E_1^0 + 0,03 \log \frac{[\text{Ag}^+]^2}{P_s}$$

$$E_1^0 = E^0 + 0,03 \log P_s = 0,8\text{V} + 0,03 \log (2,15 \cdot 10^{-12}) = 0,45 \text{ V}$$

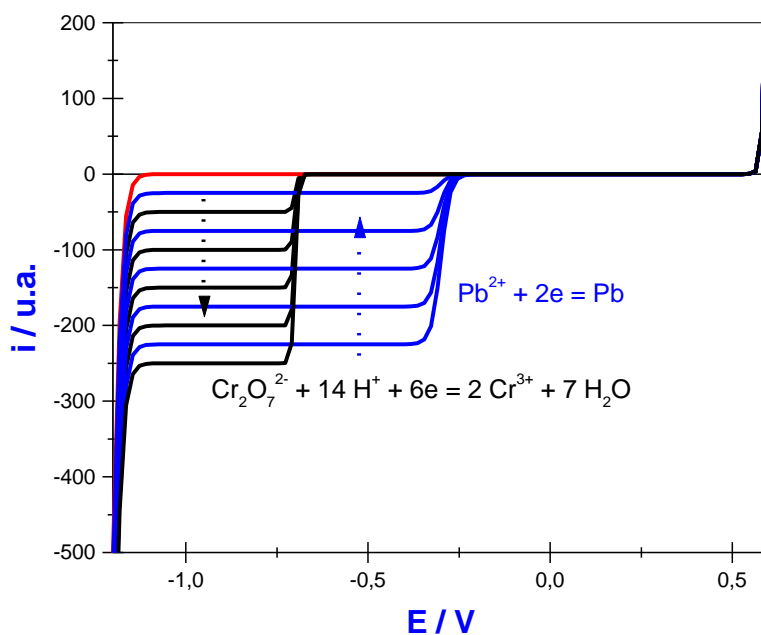


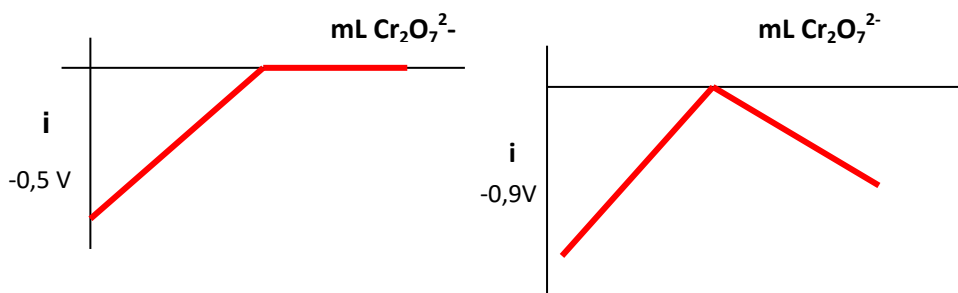
La detección amperométrica a 0,6V dará la curva de valoración siguiente:



Queda demostrado que la detección amperométrica a ese potencial constituye una buena indicación del punto final de esta volumetría de precipitación.

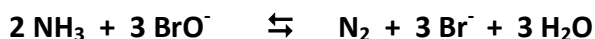
492. El  $Pb^{2+}$  precipita una sal insoluble con el dicromato, de modo que puede determinarse por adición de dicromato potásico. Asumiendo que ambas especies (cuando se encuentran libres) se pueden reducir irreversiblemente sobre electrodos de mercurio con potenciales de semionda de -0,3 V y -0,7 V, respectivamente, trace las curvas  $i$ - $E$  y discuta la posibilidad de indicar el punto final mediante una amperometría con un único electrodo indicador a potencial constante de: a) -0,5 V; b) -0,9 V. Desde el punto de vista de claridad de indicación del punto final, ¿qué valor de potencial escogería para llevar a cabo la valoración? ¿Por qué?





En función de las curvas de valoración obtenidas, y a igualdad de otras condiciones, la indicación más nítida del punto final la lograríamos con el electrodo indicador a -0,9 V.

**493. El amoniaco puede valorarse con hipobromito:**

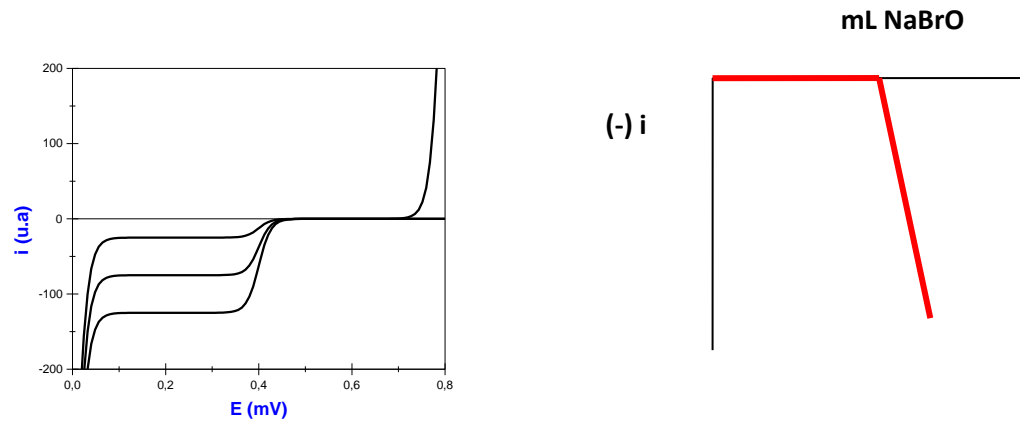


La valoración puede seguirse mediante una amperometría con un electrodo indicador de Pt sometido a un potencial de +0,20 V (vs. ESC), lo que permite la medida de la corriente del proceso irreversible de reducción del hipobromito, que es la única especie electroactiva:

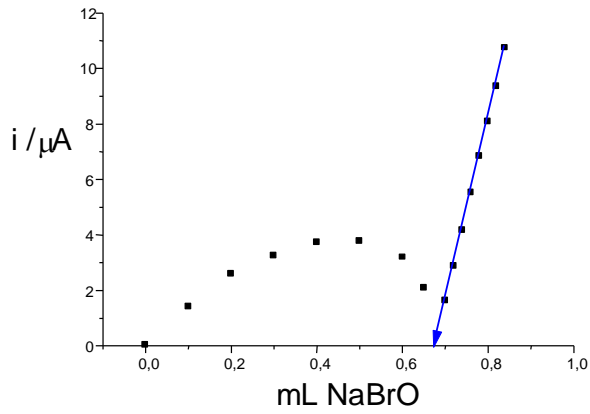


- a) Justificar, y dibujar, el perfil teórico de la curva de valoración de amoniaco con hipobromito.
- b) Al ser la reacción de valoración algo lenta, el amoniaco no consume todo el  $\text{BrO}^-$  después de cada adición. Sin embargo, puede detectarse el punto final por extrapolación del tramo lineal de la curva de valoración hasta cortar el eje de abscisas. A partir de los datos obtenidos al valorar 30,0 mL de una disolución  $4,43 \cdot 10^{-5}$  M en  $\text{NH}_4\text{Cl}$  con  $\text{NaBrO}$  en  $\text{NaHCO}_3$  0,2 M, representar la corriente frente al volumen de  $\text{NaBrO}$  y halle la molaridad del  $\text{NaBrO}$ .

NaBrO (mL)	I (μA)	NaBrO (mL)	I (μA)
0	0,03	0,7	1,63
0,1	1,42	0,72	2,89
0,2	2,61	0,74	4,17
0,3	3,26	0,76	5,53
0,4	3,74	0,78	6,84
0,5	3,79	0,8	8,08
0,6	3,2	0,82	9,36
0,65	2,09	0,84	10,75



La intersección tiene lugar para un valor de  $0,68 \text{ mL}$ :



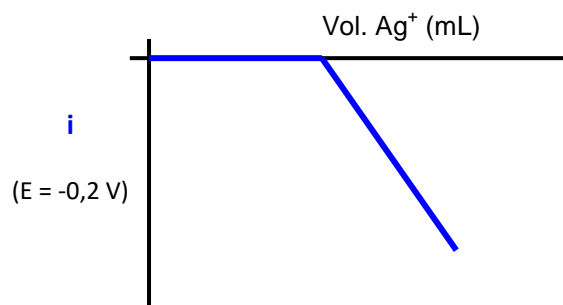
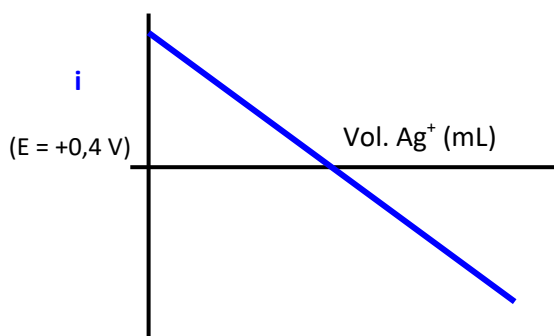
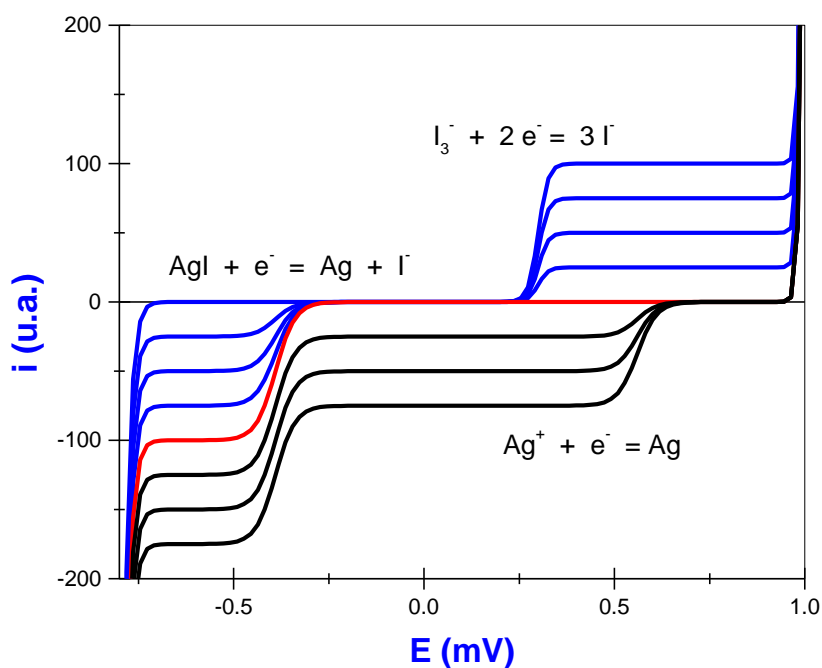
$$[\text{NaBrO}] = \frac{30,0 \text{ mL}}{0,68 \text{ mL}} \cdot \frac{3}{2} \cdot 4,43 \cdot 10^{-5} \text{ M} = 2,93 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

494. A partir de los potenciales estándar para las reacciones que se mencionan a continuación:

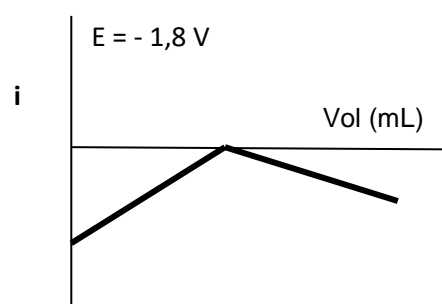
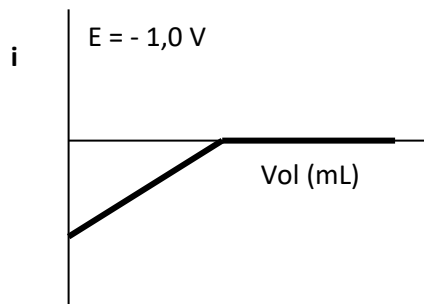
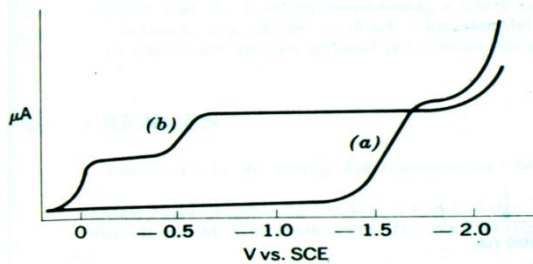
Reacción	$E^\circ$ (V vs. E.S.C.)
$\text{Ag}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Ag}$	+0,56
$\text{I}_3^- + 2 e^- \rightleftharpoons 3 \text{I}^-$	+0,30
$\text{AgI} + e^- \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{I}^-$	-0,39

Represente las curvas i-E que se obtendrían a lo largo de la valoración de  $\text{I}^-$  con  $\text{Ag}^+$ . Dibuje las curvas de valoración obtenidas al utilizar:

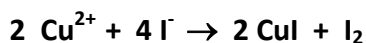
- Un electrodo polarizado a +0,4V vs. E.S.C.
- Un electrodo polarizado a -0,2 V vs. E.S.C.



495. El *Cuprón* ( $\alpha$ -benzoinoxima) es un buen agente precipitante del Cu(II). El *Cuprón* se reduce sobre el electrodo de gotas de mercurio a pH = 9 en un medio de NH<sub>4</sub>Cl 0,1 M y NH<sub>3</sub> 0,05M, dando lugar a una onda polarográfica con un E<sub>1/2</sub> = -1,63 V (vs. ESC) (curva a de la figura). En esa figura también se muestra la curva con los 2 procesos de reducción del Cu(II) en ese mismo soporte electrolítico (curva b). Trazar y justificar las curvas que se obtendrían en la valoración amperométrica del Cu(II) con el *Cuprón* a potenciales de -1,0 V y -1,8 V.



496. Se tomó una muestra de 1,000 g de latón y se atacó con HNO<sub>3</sub> hirviente y se llevó hasta casi sequedad. Después se diluyó en agua y se neutralizó con amoníaco. La disolución neutra se trató con exceso de KI, según la reacción:



El yodo liberado precisó de 24,30 mL de S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup> 0,10000 M para alcanzar el punto final de su valoración potenciométrica. Calcular el tanto por ciento en peso de cobre en la muestra. Cu: 63,55 g mol<sup>-1</sup>

La reacción de valoración del yodo es:  $\text{I}_2 + 2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightarrow \text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2 \text{I}^-$

Los milimoles de Cu valorados son:

$$24,30 \text{ mL} \cdot \frac{0,1 \text{ mol}}{\text{mL}} = 2,43 \text{ mmol S}_2\text{O}_3^{2-} \equiv 2,43 \text{ mmol Cu}^{2+}$$

$$\frac{2,43 \text{ mmol Cu}^{2+}}{\text{g muestra}} \cdot \frac{63,55 \cdot 10^{-3} \text{ g}}{\text{mmol Cu}^{2+}} \cdot \frac{100}{100} = 15,44\% \text{ en peso}$$



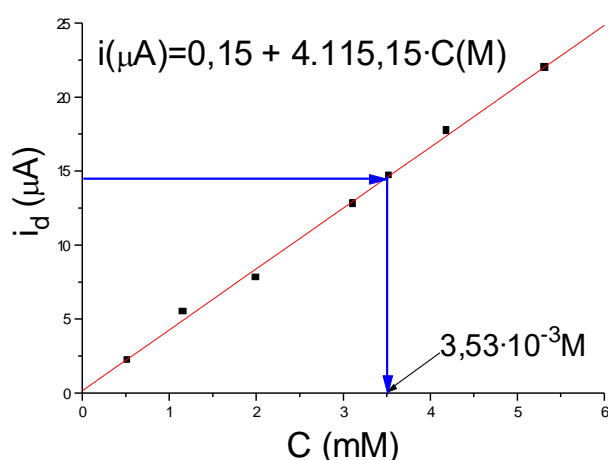
## 9.4. Polarografía

497. Las corrientes de difusión de una serie de disoluciones estándar de plomo(II), así como la de una muestra de contenido en plomo desconocido, se encuentran recogidas en la tabla adjunta. ¿Cuál es la concentración de Pb(II) en la muestra?

C (mM)	0,52	1,16	2,00	3,11	4,19	5,32	Muestra
$i_d$ ( $\mu\text{A}$ )	2,2	5,5	7,8	12,8	17,7	22,0	14,7

Se trata de un calibrado, a partir del cual podemos interpolar el valor de la muestra:

←



498. Sabiendo que el peso de 20 gotas de mercurio es de 0,1320 g, y que el tiempo de vida de la gota es de 4,94 s, calcular la velocidad de flujo del mercurio a través del capilar en  $\text{mg s}^{-1}$ .

$$\frac{0,1320 \text{ g}}{20 \text{ gotas}} = 6,6 \cdot 10^{-3} \text{ g/gota} = 6,6 \text{ mg/gota}$$

$$m = \frac{6,6 \text{ mg}}{4,94 \text{ s}} = 1,34 \text{ mg s}^{-1}$$

499. El ion  $\text{NO}_3^-$  se reduce a  $\text{NO}_2^-$  en N,N-dimetilformamida (DMF) en una etapa de 2 electrones. Se registró el polarograma de una disolución  $8,4 \cdot 10^{-3} \text{ M}$  en  $\text{KNO}_3$  utilizando un electrodo de gotas de mercurio con  $m^{2/3} t^{1/6}$  igual a  $1,86 \text{ mg}^{2/3} \text{ s}^{-1/2}$ . La corriente de difusión instantánea fue de  $24 \mu\text{A}$ . Estimar el coeficiente de difusión del ion  $\text{NO}_3^-$  en este medio.

La ecuación de Ilkovic para la corriente instantánea es:

$$i_d = 708 \cdot n \cdot D^{1/2} \cdot m^{2/3} \cdot t^{1/6} \cdot C$$

En donde las unidades son:

$$i_d [=] \text{A}; \quad D [=] \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}; \quad C [=] \text{mol} \cdot \text{mL}^{-1}; \quad m [=] \text{mg} \cdot \text{s}^{-1}; \quad t [=] \text{s};$$

Alternativamente, se puede expresar  $i_d [=] \mu\text{A}$  y  $C [=] \text{mM}$

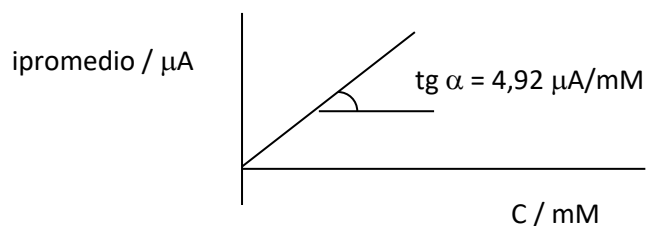
$$D^{1/2} = \frac{i_{d_{\text{inst}}}}{708 \cdot n \cdot m^{2/3} \cdot t^{1/6} \cdot C} = \frac{24 \mu\text{A}}{708 \cdot 2 \cdot 1,86 \text{ mg}^{2/3} \cdot \text{s}^{-1/2} \cdot 8,4 \text{ mol L}^{-1}} = 1,08 \cdot 10^{-3} \Rightarrow D = 1,2 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

500. Los valores de  $m$  y de  $t$  a un potencial situado en la meseta de difusión de una onda polarográfica correspondiente a la reducción de un ion  $M^{2+}$  a su metal  $M$  son  $1,46 \text{ mg/s}$  y  $4,29 \text{ s}$ , respectivamente. Se midieron las corrientes promedio de difusión de los polarogramas registrados para varias disoluciones estándar de  $M^{2+}$  y se representaron frente a la concentración. La pendiente de la gráfica es de  $4,92 \mu\text{A}/\text{mM}$ . Calcular el coeficiente de difusión de  $M^{2+}$ .

$$i_{\text{promedio}} = 607 \cdot n \cdot D^{1/2} \cdot m^{2/3} \cdot t^{1/6} \cdot C$$

$$4,92 \frac{\mu\text{A}}{\text{mM}} = 607 \cdot n \cdot D^{1/2} \cdot m^{2/3} \cdot t^{1/6}$$

$$D^{1/2} = \frac{4,92}{607 \cdot 2 \cdot 1,46^{2/3} \cdot 4,29^{1/6}} = 2,47 \cdot 10^{-3} \Rightarrow D = 6,1 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$



**501. En polarografía clásica o de corriente continua (D.C.), el producto del flujo másico,  $m$ , por el tiempo de vida de la gota,  $t$ , es una constante que se denomina constante del capilar,  $m \cdot t$ , que toma un valor determinado para cada capilar.**

**a) Calcular el flujo másico de un capilar para el que 30 gotas pesaron 0,203 g y el  $t$  es de 3,86 s, cuando la altura del depósito de Hg es de 30 cm.**

**b) ¿Cuál será el nuevo  $t$  cuando el depósito de Hg se eleve a 90 cm?**

a) Cada gota pesa:

$$\frac{0,203\text{g}}{30\text{gotas}} \cdot \frac{10^3\text{ mg}}{\text{g}} = 6,77\text{ mg/gota}$$

El flujo másico será:

$$m = \frac{6,77\text{ mg}}{3,86\text{ s}} = 1,75\text{ mg s}^{-1}$$

b) El flujo másico es proporcional a la altura del depósito; consecuentemente, su valor se verá triplicado al triplicar la altura del mismo:

$$m = 1,75 \frac{\text{mg}}{\text{s}} \cdot \frac{90\text{ cm}}{30\text{ cm}} = 5,25\text{ mg} \cdot \text{s}^{-1}$$

Como  $m \cdot t = \text{cte}$ , se cumplirá que  $m_1 \cdot t_1 = m_2 \cdot t_2$ , por lo que:

$$t_2 = \frac{1,75\text{ mg} \cdot \text{s}^{-1} \cdot 3,86\text{ s}}{5,25\text{ mg} \cdot \text{s}^{-1}} = 1,29\text{ s}$$

**502. Se realiza un polarograma en una celda que contiene 20 mL de una disolución  $1 \cdot 10^{-3}$  M de  $\text{CuSO}_4$ . Si la electrolisis se prolonga durante 1 minuto con un flujo promedio de corriente de 10  $\mu\text{A}$ ,**

**a) ¿cuál es la concentración final de  $\text{CuSO}_4$ ?**

**b) ¿Cuál sería la situación final si la corriente fuese de 2 mA durante 30 minutos?**

El nº de moles iniciales de  $\text{Cu}^{2+}$  presentes en la celda son:

$$20\text{ mL} \cdot \frac{1 \cdot 10^{-3}\text{ mmol}}{\text{mL}} = 0,02\text{ mmol}$$

a) Calculando la carga transferida:

$$10 \cdot 10^{-6} \text{ A} \cdot 60 \text{ s} = 6 \cdot 10^{-4} \text{ C}$$

El número de milimoles de cobre consumidos serán:

$$6 \cdot 10^{-4} \text{ C} \cdot \frac{\text{eq Cu}^{2+}}{96.500 \text{ C}} \cdot \frac{\text{mol Cu}^{2+}}{2 \text{ eq Cu}^{2+}} \cdot \frac{10^3 \text{ mmol Cu}^{2+}}{\text{mol Cu}^{2+}} = 3,1 \cdot 10^{-6} \text{ mmol Cu}^{2+}$$

Por tanto, al cabo del minuto quedarán en disolución:

0,02 mmol iniciales -  $3,1 \cdot 10^{-6}$  mmol consumidos =  $0,0199969 \cong 0,02$  mmoles de  $\text{Cu}^{2+}$ , es decir que **se han consumido** aproximadamente un **0,01% de los mmol iniciales**, por lo que la técnica no consume analito, pudiendo emplearse la misma disolución para efectuar distintos experimentos de esta misma naturaleza.

b) En este caso, vemos que la corriente transferida es mucho mayor (lo que sucede, típicamente, cuando se emplea un macroelectrodo) y la carga es de:

$$2 \cdot 10^{-3} \text{ A} \cdot 30 \cdot 60 \text{ s} = 3,6 \text{ C}$$

El número de moles de cobre depositados ahora serán:

$$3,6 \text{ C} \cdot \frac{\text{eq Cu}^{2+}}{96.500 \text{ C}} \cdot \frac{\text{mol Cu}^{2+}}{2 \text{ eq Cu}^{2+}} \cdot \frac{10^3 \text{ mmol Cu}^{2+}}{\text{mol Cu}^{2+}} = 1,86 \cdot 10^{-2} \text{ mmol Cu}^{2+}$$

Quedarán en disolución:

$$(2 - 1,86) \cdot 10^{-2} = 0,14 \text{ mmol de Cu}^{2+}$$

Esto equivale a la **desaparición de un 93%** del analito inicial, que es el ejemplo típico de una macroelectrolisis.

**503. Un polarograma de una disolución de  $\text{CdCl}_2$   $5 \cdot 10^{-3}$  M, en KCl 0,1 M, muestra una corriente de difusión promedio de  $50,0 \mu\text{A}$  a  $-0,8$  V (vs. E.S.C.), cuando el mercurio está fluyendo a una velocidad de 18 gotas/ minuto. Se recogieron 10 gotas y pesaron  $3,82 \cdot 10^{-2}$  g.**

a) **Calcular el coeficiente de difusión D.**

b) **¿Cuál será el valor del coeficiente de difusión si se reemplaza el capilar por otro con un tiempo de vida de la gota de 3,0 s, y en el que 10 gotas pesan  $4,20 \cdot 10^{-2}$  g?**

a) El peso de cada gota es:

$$\frac{3,82 \cdot 10^{-2} \text{ g}}{10 \text{ gotas}} \cdot \frac{10^3 \text{ mg}}{\text{g}} = 3,82 \text{ mg / gota}$$

El tiempo de vida de la gota es:

$$\frac{60 \text{ s}}{18 \text{ gotas}} = 3,33 \text{ s / gota}$$

Luego el flujo másico,  $m$ , es de:

$$m = \frac{3,82 \text{ mg}}{3,33 \text{ s}} = 1,15 \text{ mg s}^{-1}$$

La ecuación de Ilkovic para la corriente promedio es:

$$i_d = 607 \cdot n \cdot D^{1/2} \cdot m^{2/3} \cdot t^{1/6} \cdot C$$

Donde las unidades son:

$$i_d [=] \text{ A}; \quad D [=] \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}; \quad C [=] \text{ mol} \cdot \text{ mL}^{-1}; \quad m [=] \text{ mg} \cdot \text{ s}^{-1}; \quad t [=] \text{ s}$$

Despejando  $D^{1/2}$ :

$$D^{1/2} = \frac{50 \cdot 10^{-6} \text{ A}}{607 \cdot 2 \cdot (1,15)^{2/3} \cdot (3,33)^{1/6} \cdot 5 \cdot 10^{-6}} = 5,15 \cdot 10^{-3} \Rightarrow D = 2,65 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$$

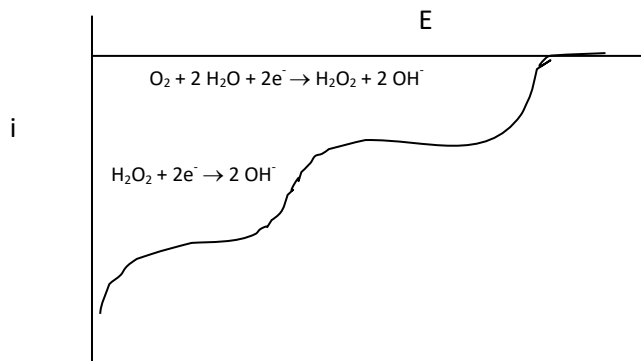
b)

$$m = \frac{4,20 \text{ mg}}{3 \text{ s}} = 1,4 \text{ mg s}^{-1}$$

y  $D$  toma el valor:

$$D^{1/2} = \frac{50 \cdot 10^{-6} \text{ A}}{607 \cdot 2 \cdot (1,4)^{2/3} \cdot (3)^{1/6} \cdot 5 \cdot 10^{-6}} = 5,49 \cdot 10^{-3} \Rightarrow D = 3,01 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$$

**504.** El coeficiente de difusión del  $\text{O}_2$  en disoluciones acuosas a  $25^\circ\text{C}$  es de  $2,65 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ . A la hora de analizar una muestra de agua natural se empleó un electrodo de gotas de mercurio cuya constante de capilaridad,  $m^{2/3}t^{1/6}$ , es de  $1,86 \text{ mg}^{2/3}\text{s}^{-1/2}$ . Si la corriente de difusión instantánea de la primera onda de difusión del oxígeno es de  $2,3 \mu\text{A}$ , calcular la concentración de oxígeno disuelto en el agua.



$$C = \frac{i_{d_{inst}}}{708 \cdot n \cdot D^{1/2} \cdot m^{2/3} \cdot t^{1/6}} = \frac{2,3}{708 \cdot 2 \cdot (2,65 \cdot 10^{-5})^{1/2} \cdot 1,86} = 0,17 \text{ mM} = 1,7 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

505. La ecuación de Cottrell permite estimar el valor del coeficiente de difusión, D. Calcular D para un analito determinado cuando se obtiene una corriente de difusión de 0,520  $\mu\text{A}$  bajo las condiciones siguientes:

$n=2$ ; concentración =  $2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ ;  $t_{gota} = 2 \text{ s}$ ; volumen de la gota =  $0,5 \text{ mm}^3$ .

$$i = n \cdot F \cdot S \cdot C \cdot \sqrt{\frac{D}{\pi \cdot t}}$$

$$i = 0,52 \cdot 10^{-6} \text{ A}; \quad C = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L} = 2 \cdot 10^{-7} \text{ mol/mL}$$

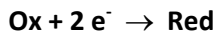
$$0,5 \text{ mm}^3 = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3 \Rightarrow r = 0,49 \text{ mm};$$

$$S = 4 \cdot \pi \cdot r^2 = 3,04 \text{ mm}^2$$

$$\sqrt{D} = \frac{0,52 \cdot 10^{-6} \text{ A} \cdot \sqrt{\pi} \cdot \sqrt{2} \cdot \text{s}^{1/2}}{2 \cdot 96.500 \frac{\text{A} \cdot \text{s}}{\text{mol}} \cdot 3,04 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot 2 \cdot 10^{-7} \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3}} = 1,11 \cdot 10^{-3} \frac{\text{cm}}{\text{s}^{1/2}}$$

$$D = 1,23 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$$

506. La onda polarográfica de reducción correspondiente a la reacción



arrojó -en su zona de máxima pendiente- los siguientes resultados, alcanzándose un valor máximo de la corriente de reducción de  $i_{d_{ox}} = 3,24 \mu\text{A}$ . Demostrar que se trata de un proceso reversible y calcular el valor del potencial de semionda.

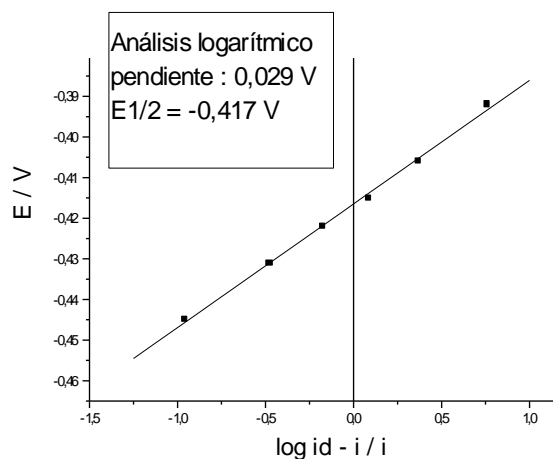
E / V	i / $\mu\text{A}$
-0,395	-0,48
-0,406	-0,97
-0,415	-1,46
-0,422	-1,94
-0,431	-2,43
-0,445	-2,92

Sabemos que la expresión de la onda catódica correspondiente a la reducción de una especie oxidada es:

$$E = E^0 + \frac{0,06}{n} \log \frac{i_{d_{ox}} - i}{i}$$

Si representamos los valores de potencial frente al logaritmo del cociente de intensidades, obtendremos una recta de pendiente  $0,06/n$ , y el punto para el que dicho logaritmo se anule nos dará el valor del potencial de semionda. Calculando los valores, y representando:

E/V	i/ $\mu\text{A}$	$i_d$	$i_d-i$	$i_d-i/i$	Log $i_d-i/i$
-0,392	-0,48	-3,24	-2,76	5,75	0,75966784
-0,406	-0,97	-3,24	-2,27	2,34020619	0,36925412
-0,415	-1,46	-3,24	-1,78	1,21917808	0,08606715
-0,422	-1,94	-3,24	-1,3	0,67010309	-0,17385838
-0,431	-2,43	-3,24	-0,81	0,33333333	-0,47712125
-0,445	-2,92	-3,24	-0,32	0,10958904	-0,96023287



Por tanto vemos que el proceso es **reversible** pues para  $n = 2$ , el valor de la pendiente habría de ser  $0,059/2 = 0,0295$  V, que coincide con el valor experimental.

Una alternativa a la realización del análisis logarítmico de la curva polarográfica, consiste en aplicar el método de **Meites**, basado en calcular la diferencia entre  $E_{3/4}$  y  $E_{1/4}$ .

$$E = E^0 + \frac{0,06}{n} \cdot \log \frac{i_{d_{ox}} - i}{i}$$

Los valores de  $E_{1/4}$  y  $E_{3/4}$  vienen dados por:

$$E_{1/4} = E^0 + \frac{0,06}{n} \cdot \log \frac{i_{d_{ox}} - \frac{i_{d_{ox}}}{4}}{\frac{i_{d_{ox}}}{4}} = E^0 + \frac{0,06}{n} \cdot \log 3$$

$$E_{3/4} = E^0 + \frac{0,06}{n} \cdot \log \frac{i_{d_{ox}} - \frac{3 \cdot i_{d_{ox}}}{4}}{\frac{3 \cdot i_{d_{ox}}}{4}} = E^0 + \frac{0,06}{n} \cdot \log 1/3$$

Y su diferencia vale:

$$E_{3/4} - E_{1/4} = \frac{0,06}{n} \left( \log \frac{1}{3} - \log 3 \right) = -\frac{0,057}{n} V$$

**507. Discuta la reversibilidad de la siguiente reacción:  $Ox + 2 e^- \rightarrow Red$ , tanto mediante un análisis logarítmico de la curva como mediante la aplicación del método de Meites, sabiendo que  $i_{d_{ox}} = -3,10 \mu A$ .**

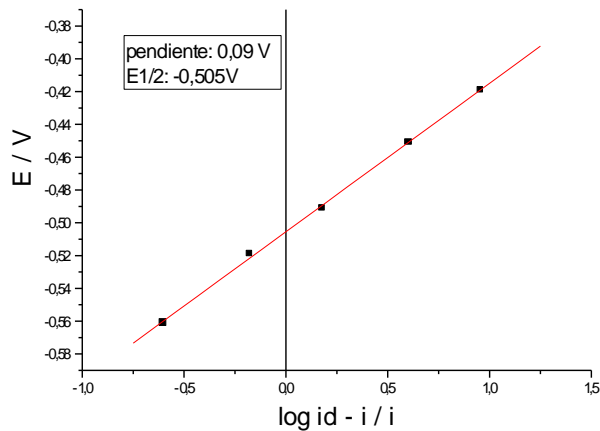
E / V	i / $\mu A$
-0,419	-0,31
-0,451	-0,62
-0,491	-1,24
-0,519	-1,86
-0,561	-2,48

El análisis logarítmico da:

E/V	i/ $\mu A$	log $i_d - i/i$
-0,419	-0,31	0,95424251
-0,451	-0,62	0,60205999
-0,491	-1,24	0,17609126
-0,519	-1,86	-0,17609126
-0,561	-2,48	-0,60205999



La representación muestra una pendiente mucho más pequeña de la esperada (0,029 V) con lo que el proceso es irreversible y el  $E_{1/2}$  carece de sentido termodinámico.



Podemos calcular  $E_{1/4}$  y  $E_{3/4}$  a partir de la representación logarítmica, cuando los valores de la corriente sean  $i_d/4$  e  $i_d \cdot 3/4$ , respectivamente, resultando los valores siguientes:

$E_{1/4} = -0,494$  V;  $E_{3/4} = -0,536$  V y su diferencia es: **-0,042 V, que es mucho mayor que la diferencia teóricamente esperada.**

**508. Los datos que se muestran a continuación fueron obtenidos a 25°C para la zona de máxima pendiente de la onda de reducción de un proceso reversible que sigue la ecuación general  $Ox + n e^- \rightarrow Red$ . La corriente de difusión medida fue de  $-10,0 \mu A$ . Determinar el número de electrones involucrados en la reacción electroquímica y el potencial de semionda.**

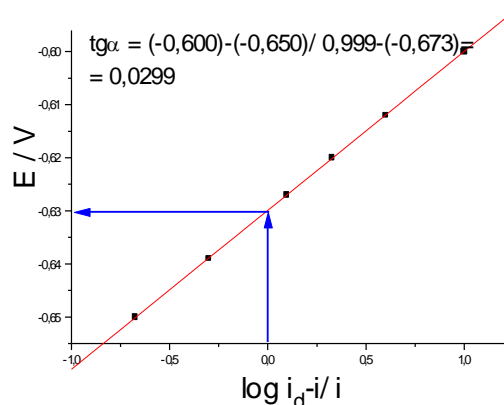
(-)E / V	(-)i / $\mu A$	(-)E / V	(-)i / $\mu A$
0,600	0,91	0,627	4,44
0,612	2,01	0,639	6,66
0,620	3,20	0,650	8,25

El análisis logarítmico arroja los resultados que se muestran más abajo en la tabla, junto con la representación gráfica, de donde el ajuste lineal de los pares de datos permiten calcular la pendiente de la recta:

$$0,0299 = 0,06/n \Rightarrow n = 2$$

$$\text{Para el valor en que } \log i_d - i/i = 0 \Rightarrow E_{1/2} = -0,630 \text{ V}$$

E/V	i/ $\mu$ A	log $i_d-i/i$
-0,6	-0,91	0,99952249
-0,612	-2,01	0,59935072
-0,62	-3,2	0,32735893
-0,627	-4,44	0,09769182
-0,639	-6,66	-0,29972776
-0,65	-8,25	-0,6734159



509. A partir de los siguientes valores de potenciales de semionda, comente la posibilidad de analizar Pb(II) y Tl(I) presentes en la misma disolución, sabiendo que el criterio generalmente aceptado es que cuando  $\Delta E_{1/2} > 300/n$  mV, no hay interferencia entre los procesos electroquímicos.

Analito	Pb(II)	Tl(I)	Cd(II)	Zn(II)
$E_{1/2}/V$ (vs. E.S.C.)	-0,40	-0,46	-0,58	-1,00

Para estimar esta posibilidad, se toma  $n$  como el valor promedio de los electrones involucrados en ambos procesos electroquímicos, es decir que en este caso sería  $n=3/2$ .

Para que se pudiesen analizar sería preciso que el  $\Delta E_{1/2} > 200$  mV. De los datos tabulados se desprende que  $\Delta E_{1/2} = -0,40 - (-0,46) = 0,06$  V = **60 mV**. Esta diferencia es muy pequeña, con lo que estas dos ondas se solaparían haciendo inviable el análisis.

En el hipotético caso que el proceso de reducción del Pb involucrase un único electrón, la situación sería aún peor, pues habría de verificarse que  $\Delta E_{1/2} > 300/n$  mV. Esto es debido a que a medida que  $n$  se hace mayor, la pendiente de la onda se incrementa y por tanto se mejora la resolución.

510. Un químico despistado registró el polarograma de una disolución que puede contener  $Zn^{2+}$  o  $Cu^+$ , cuyas reacciones de reducción sobre el electrodo son reversibles, sin anotar el potencial al que comenzó el barrido. Como recurso midió el  $E_{3/4}$  y el  $E_{1/4}$ , encontrando que se diferenciaban en un valor de -0,028V. ¿Qué ión estaba presente en la disolución?

Sabemos que la diferencia entre  $E_{3/4}$  y  $E_{1/4}$  ha de ser un valor de  $-0,057/n$  V.

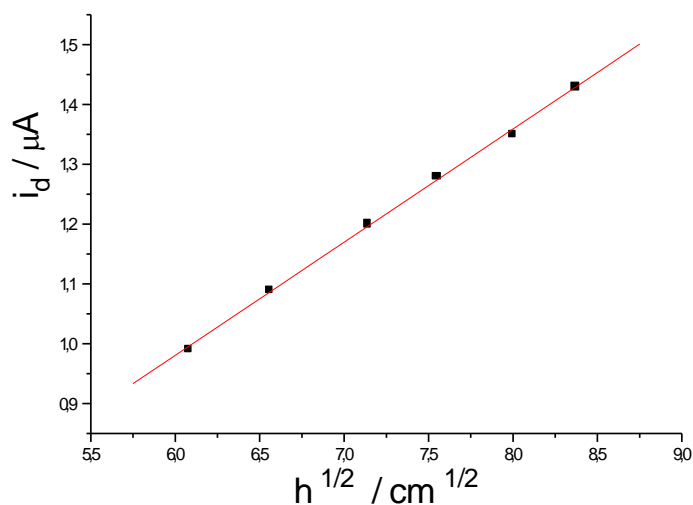
En este caso el valor coincide para  $n=2$ , por lo que deberá de tratarse del  $Zn^{2+}$ .

511. La biopterina actúa como cofactor en la hidroxilación de la fenilalanina, del triptófano y de la tirosina, siendo utilizado como marcador tumoral. Esta molécula es electroreducible sobre electrodos de mercurio en un proceso que involucra 2 electrones. A la hora de caracterizar el proceso electroquímico, se han llevado a cabo distintas experiencias en una disolución  $2,0 \cdot 10^{-4}$  M de biopterina en medio HClO<sub>4</sub> 1M, registrando los polarogramas a una velocidad de barrido de  $5 \text{ mVs}^{-1}$ . Para estudiar el efecto de la altura del depósito de mercurio, se hicieron sucesivos barridos variando la altura del depósito entre 37 y 70 cm. Por otra parte se hicieron polarogramas termostatazando la celda electrolítica a temperaturas comprendidas entre 26° y 60°C. Los resultados experimentales figuran en las tablas adjuntas. Discutir si este proceso está controlado por difusión.

h / cm	$h^{1/2} / \text{cm}^{1/2}$	$i_d / \mu\text{A}$
37	6,08	0,99
43	6,56	1,09
51	7,14	1,20
57	7,55	1,28
64	8,00	1,35
70	8,37	1,43

T / °C	$i_d / \mu\text{A}$	$2,303 \cdot \log i_d$	W% / °C <sup>-1</sup>
26	1,40	0,34	0,70
31	1,45	0,37	1,41
38	1,60	0,47	0,70
45	1,68	0,52	1,21
53	1,85	0,62	1,47
60	2,05	0,72	
		Promedio :	1,10%

En buena aproximación se cumple que, para un proceso controlado por difusión, la corriente es proporcional a la raíz cuadrada de la altura de la columna de mercurio. Del análisis de los datos experimentales se desprende que existe una buena linealidad ( $r = 0,99934$ ) como se ve en la figura adjunta.



La influencia de la temperatura en la corriente límite de difusión de una onda polarográfica es un dato muy significativo a la hora de ver si está controlado exclusivamente por difusión. Cuando esto ocurre, el coeficiente de temperatura es inferior al 2%. Si la corriente límite depende de la velocidad de una reacción cabe esperar valores mucho más altos. Igualmente, la posibilidad de que el proceso electroquímico no sea exclusivamente de difusión es mayor si el coeficiente de temperatura cambia considerablemente con la misma.

El coeficiente de temperatura viene definido por la expresión:

$$W = \frac{1}{i_d} \cdot \frac{di_d}{dT}$$

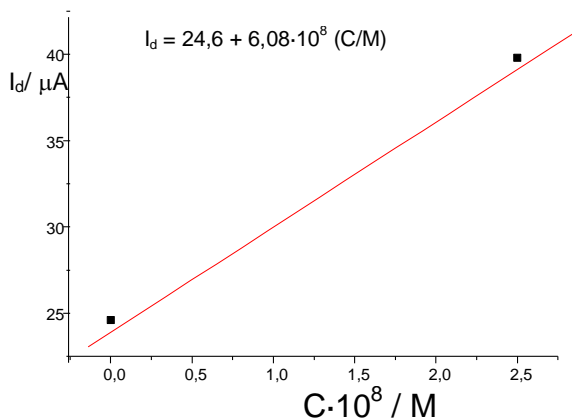
o, lo que es lo mismo,

$$W\% = \frac{2,303}{T} \cdot \log \frac{i_{d_2}}{i_{d_1}} \cdot 100$$

De los datos experimentales se calcula el promedio de los W% y resulta ser de un 1,10%. Este valor es inferior al 2% y, además, la linealidad entre el log  $i_d$  y la temperatura es lo suficientemente buena como para asegurar que el coeficiente de temperatura se mantiene constante en el intervalo estudiado.

512. Se tomó una muestra de un efluente salino, y se dividió en dos alícuotas de 20,00 mL cada una, para analizar su contenido en Cadmio. La primera se sometió a un potencial de -0,8 V durante 10 minutos bajo agitación. El subsiguiente barrido de potencial hacia valores menos negativos, dio lugar a un pico anódico de 24,6 unidades arbitrarias del registrador. A la otra alícuota se le añadieron 100  $\mu\text{L}$  de una disolución estándar de Cd  $5,0 \cdot 10^{-6}$  M. Tras idéntico procedimiento, la señal anódica fue de 39,8 unidades. Calcular la concentración de Cd. DATO: Cd: 112,4 g/mol.

Se trata de un método de adiciones estándar, en donde se asume que el calibrado es lineal en ese intervalo de concentraciones y que el disolvente del estándar no contiene impurezas de cadmio.

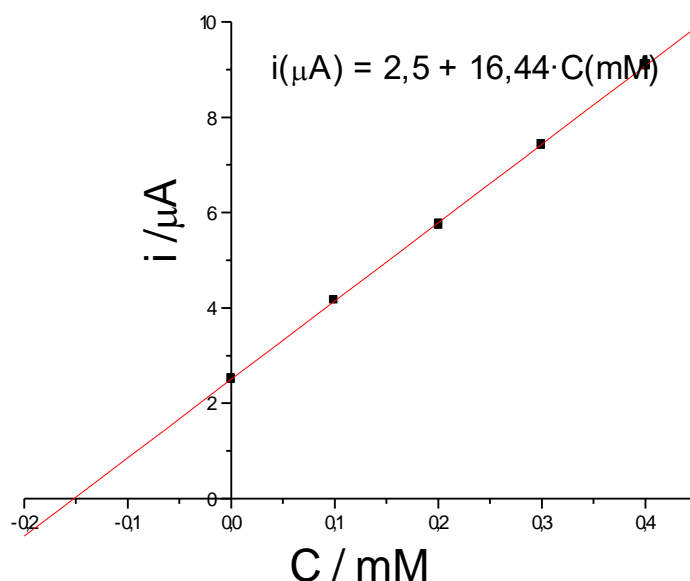


El resultado es de  $4,05 \cdot 10^{-8}$  M o lo que es igual a

$$4,05 \cdot 10^{-8} \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot \frac{112,4 \cdot 10^3 \text{ mg}}{\text{mol}} = 4,55 \text{ ppb}$$

513. La determinación de nitrobeneno, un conocido contaminante orgánico electroreducible, se llevó a cabo mediante polarografía de pulso diferencial. Calcular la concentración de este contaminante en una muestra si los resultados de las medidas obtenidas mediante la técnica de las adiciones estándar son las que se dan a continuación.

Cañadida /mM	0 (muestra)	0,1	0,2	0,3	0,4
$i_p / \mu\text{A}$	2,51	4,16	5,75	7,42	9,10



De la representación gráfica se obtiene una concentración de  $1,5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$

- 514.** La intensidad de pico observada para la rama anódica de un barrido cíclico de un proceso reversible sobre un electrodo estacionario fue de  $25,4 \mu\text{A}$  para una velocidad de barrido de  $0,250 \text{ V/s}$ . Estimar la corriente del pico que se obtendría si se emplease una velocidad de barrido de  $50,0 \text{ mV/s}$ .

La expresión que relaciona la intensidad de pico con la concentración para voltamperometría de barrido lineal es:

$$i_p = 0,27 \cdot n^{3/2} \cdot A \cdot D^{1/2} \cdot v^{1/2} \cdot C$$

en donde las magnitudes se miden en las unidades siguientes:

$$i_p [=] \text{ A}; \quad D [=] \text{ cm}^2/\text{s}; \quad C [=] \text{ mM}; \quad v [=] \text{ V/s}.$$

Cuando el resto de las magnitudes permanecen constantes, la intensidad es función de la raíz cuadrada de la velocidad de barrido:

$$i_p = \text{cte} \cdot v^{1/2}; \quad 25,4 \cdot 10^{-6} \text{ A} = \text{cte} \cdot (0,25 \text{ V/s})^{1/2}; \quad \Rightarrow \text{cte} = 5,08 \cdot 10^{-5}$$

La nueva intensidad para una velocidad menor será:

$$i_p = \text{cte} \cdot v^{1/2} = (5,08 \cdot 10^{-5}) \cdot (0,05)^{1/2} = 1,14 \cdot 10^{-5} \text{ A} = 11,4 \mu\text{A}$$

515. Se registró un voltamperograma cíclico para una especie electroo=2). En el barrido directo el potencial de pico ( $E_{p,a}$ ) medido fue 0,368 V, en tanto que para el barrido inverso el potencial del pico catódico ( $E_{p,c}$ ) fue de 0,319 V. ¿Es la reacción electroquímica reversible para esa velocidad de barrido?

Para procesos reversibles se cumple que:

$$E_{p,a} - E_{p,c} = \frac{0,057}{n} V$$

En nuestro caso:

$$\frac{0,368 - 0,319}{2} = \frac{0,049}{2}$$

El resultado dista bastante del valor teórico, por lo que se puede deducir que el proceso **no es reversible**.

516. El ferricianuro potásico posee un coeficiente de difusión de  $6,5 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$  cuando se oxida ( $n=1$ ) en un electrolito de KCl 0,1 M. De cara a determinar el área efectiva de un electrodo estacionario de disco, se utilizó este proceso de oxidación, registrándose una corriente de pico anódico ( $i_{p,a}$ ) de  $32 \mu\text{A}$  para una disolución  $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ M}$  de ferricianuro al variar linealmente el potencial a razón de  $100 \text{ mV/s}$ . Estimar el área de ese electrodo.

$$i_p = 0,27 \cdot n^{3/2} \cdot A \cdot D^{1/2} \cdot v^{1/2} \cdot C$$

$$A = \frac{i_p}{0,27 \cdot n^{3/2} \cdot D^{1/2} \cdot v^{1/2} \cdot C} =$$

$$= \frac{3,2 \cdot 10^{-6} \text{ A}}{0,27 \cdot 1^{1/2} \cdot (6,5 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s})^{1/2} \cdot (0,1 \text{ V/s})^{1/2} \cdot 1 \text{ mM}} = 0,15 \text{ cm}^2$$

517. La UE tiene regulado un contenido máximo de 0,050 ppb de Cd en el agua de consumo humano. Discutir brevemente los criterios en que habría de fijarse caso de tener que decidir entre la compra de un equipo de absorción atómica y un equipo de voltamperometría.

El Cd sólo presenta un estado de oxidación, luego la posibilidad de especiación que aportan los métodos electroquímicos no son de relevancia en este contexto y cualquiera de las técnicas sería igualmente válida en cuanto a la posibilidad de detectar esta especie.

En cuanto a la concentración, 0,05 ppb equivalen a  $4,0 \cdot 10^{-10}$  M, que resulta demasiado bajo tanto para la determinación directa por espectroscopía de absorción atómica electrotrémica como por voltamperometría de pulso. Si queremos emplear la primera, habría que recurrir a una etapa previa de concentración. Sin embargo se puede recurrir a una modalidad de redisolución anódica que sí que tendría sensibilidad suficiente para este valor de concentración.

En cuanto a tiempo, la espectroscopía podría ser ventajosa, al poder procesar más muestras por unidad de tiempo. Tendríamos que considerar también el coste del equipo que es claramente favorable para el método electroquímico. Sin embargo, es probable que el operario esté más familiarizado con las técnicas espectroscópicas que con las electroquímicas.



## Capítulo 10. Espectroscopía analítica

### 10.1. La radiación electromagnética

518. Se llevó a cabo un análisis en un medio de metanol ( $n = 1,329$ ) utilizando radiación electromagnética de 443 nm de longitud de onda. Calcular la velocidad, la frecuencia y el período de la radiación electromagnética en metanol, así como la energía de cada fotón. ¿Cuánto valdrá la longitud de onda de esta radiación en el aire ( $n = 1,0003$ )? DATO:  $h = 6,63 \cdot 10^{-34}$  J s.

$$v_i = \frac{c}{n_i} = \frac{3 \cdot 10^8 \text{ ms}^{-1}}{1,329} = 2,26 \cdot 10^8 \text{ ms}^{-1}$$

$$v_i = \lambda \cdot \nu \Rightarrow \nu = \frac{v_i}{\lambda}; \quad \nu = \frac{2,26 \cdot 10^8 \text{ ms}^{-1}}{443 \cdot 10^{-9} \text{ m}} = 5,1 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$$

$$T = \frac{1}{\nu} = 1,96 \cdot 10^{-15} \text{ s}; \quad E = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} \cdot 5,1 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1} = 3,38 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

$$\frac{n_1}{n_2} = \frac{v_2}{v_1} = \frac{\lambda_2}{\lambda_1}; \quad \frac{1,0003}{1,329} = \frac{443 \text{ nm}}{\lambda_1} \Rightarrow \lambda_1 = \frac{1,329 \cdot 443 \text{ nm}}{1,0003} = 588,57 \text{ nm}$$

519. La velocidad de una radiación de  $\lambda = 589,3$  nm en bauxita es  $1,90 \cdot 10^8$  m s<sup>-1</sup>. Calcular el índice de refracción de la bauxita a 589,3 nm.

$$n_i = \frac{c}{v_i} = \frac{3 \cdot 10^8 \text{ ms}^{-1}}{1,9 \cdot 10^8 \text{ ms}^{-1}} = 1,579$$

520. La longitud de onda de una radiación electromagnética en el vacío es de 275 nm. Determinar la frecuencia y el período de la radiación. Calcular la energía asociada con cada fotón de radiación.

En este caso, el medio es el vacío, luego sabemos que  $v_i = c$

$$\nu = \frac{v_i}{\lambda_i} = \frac{c}{\lambda_i} = \frac{3 \cdot 10^8 \text{ ms}^{-1}}{275 \cdot 10^{-9} \text{ m}} = 1,09 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1}$$

$$T = \frac{1}{\nu} = \frac{1}{1,09 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1}} = 9,17 \cdot 10^{-16} \text{ s}$$

$$E = h \cdot \nu = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} \cdot 1,09 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1} = 7,23 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

- 521. Una radiación electromagnética posee una longitud de onda de 460,0 nm en aire seco ( $n=1,00028$ ). Determinar la frecuencia de la radiación y la energía que posee un fotón de la radiación.**

$$v_i = \frac{c}{n_i} = \frac{3 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}}{1,00028} = 2,99916 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1};$$

$$v_i = \frac{v_i}{\lambda_i} = \frac{2,99916 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}}{460 \cdot 10^{-9} \text{ m}} = 6,52 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$$

$$E = 6,53 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot 6,52 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1} = 4,32 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

- 522. Calcular la longitud de onda de una radiación con una frecuencia de  $4,708 \cdot 10^{14}$  Hz, tanto en el vacío como en cuarzo fundido ( $n=1,467$ ).**

$$\lambda_i = \frac{v_i}{v} = \frac{3 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}}{4,708 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}} = 637,2 \text{ nm}$$

$$v_i = \frac{3 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}}{1,467} = 2,04 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1};$$

$$\lambda_{\text{cuarzo}} = \frac{2,04 \cdot 10^8 \cdot 10^9 \text{ nm s}^{-1}}{4,708 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}} = 434,4 \text{ nm}$$

- 523. Calcular la energía por fotón en el aire de una radiación de longitud de onda de 589 nm.**

$$v = \frac{v_i}{\lambda_i} = \frac{\frac{3 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}}{1,00028}}{589 \cdot 10^{-9} \text{ m}} = 5,08 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$$

$$E = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot 5,08 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1} = 3,37 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

- 524. Calcular el espesor de un filtro de interferencias de primer orden que utiliza una película transparente con un índice de refracción de 1,512 y que permite pasar radiación de  $\lambda = 528 \text{ nm}$ .**

En un filtro de interferencias se propagan las longitudes de onda que cumplen:

$$\lambda = \frac{2 \cdot t \cdot n}{m}$$

siendo  $t$  y  $n$  el espesor e índice de refracción, respectivamente, del dieléctrico, y  $m$  el orden de interferencia.

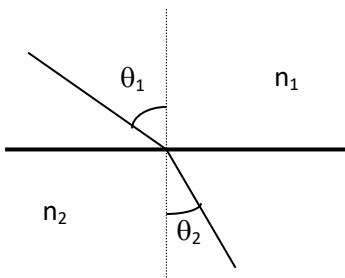
$$t = \frac{\lambda \cdot m}{2 \cdot n} = \frac{528 \text{ nm} \cdot 1}{2 \cdot 1,512} = 174,6 \text{ nm}$$

525. Un filtro de interferencias permite pasar radiación de primer orden de 678 nm. Determinar las longitudes de onda de la radiación de segundo, tercer y cuarto orden que pueden pasar por el filtro.

$$\lambda_1 = \frac{2 \cdot t \cdot n}{1} = 678 \text{ nm}; \lambda_2 = \frac{678 \text{ nm}}{2} = 339 \text{ nm};$$

$$\lambda_3 = \frac{678 \text{ nm}}{3} = 226 \text{ nm}; \lambda_4 = \frac{678 \text{ nm}}{4} = 169,5 \text{ nm}$$

526. Si una radiación que se propaga en un medio con  $n = 1,14$  incide sobre otro medio con  $n = 2,08$  formando un ángulo de incidencia de  $38,2^\circ$ , calcular el ángulo de refracción.



$$\frac{\text{sen } \theta_1}{\text{sen } \theta_2} = \frac{n_2}{n_1} \quad \frac{\text{sen } 38,2^\circ}{\text{sen } \theta_2} = \frac{2,08}{1,14}$$

$$\theta_2 = \text{arc sen } \frac{1,14 \cdot \text{sen } 38,2^\circ}{2,08} = 19,81^\circ$$

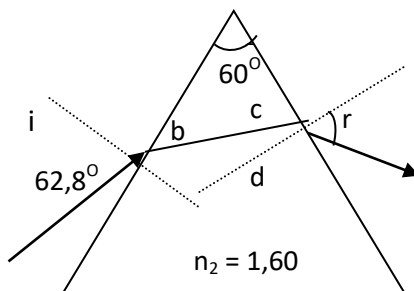
527. Una radiación monocromática penetra un prisma triángulo equilátero con un ángulo de incidencia de  $62,8^\circ$  con respecto a la normal de la superficie. El índice de refracción de la radiación en el aire es de 1,00 y de 1,60 en el prisma. Calcular el ángulo al cual saldrá la radiación del prisma.

$$\frac{\text{sen } i}{\text{sen } a} = \frac{1,60}{1} \quad a = \text{arc sen } \frac{1 \cdot \text{sen } 62,8^\circ}{1,60} = 33,8^\circ$$

$$\hat{a} + \hat{b} = 90^\circ \Rightarrow \hat{b} = 56,2^\circ$$

$$\hat{b} + \hat{c} + 60^\circ = 180^\circ \Rightarrow \hat{c} = 180^\circ - 60^\circ - 56,2^\circ = 63,8^\circ$$

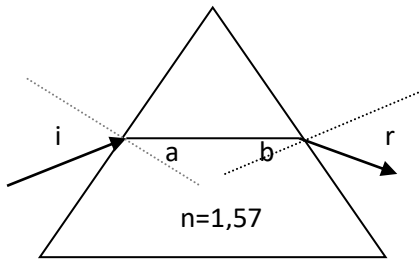
$$\hat{d} + \hat{c} = 90^\circ \Rightarrow \hat{d} = 90^\circ - 63,8^\circ = 26,2^\circ$$



$$\frac{\text{sen } 26,2^\circ}{\text{sen } r} = \frac{1}{1,60}$$

$$r = \text{arc sen } \frac{1,60 \cdot \text{sen } 26,2^\circ}{1} = 44,9^\circ$$

528. Se hace incidir radiación monocromática sobre un prisma triángulo equilátero con un ángulo de incidencia tal que la radiación atraviesa el filtro en una dirección paralela a la base del mismo. Si el índice de refracción del prisma es de 1,57, calcular el ángulo de incidencia y el ángulo de salida de la radiación del prisma.



$$\frac{\sin i}{\sin a} = \frac{n_2}{n_1}; \quad i = \arcsen \frac{1,57}{1} \sin 30^\circ = 51,7^\circ$$

$$\frac{\sin b}{\sin r} = \frac{n_1}{n_2}; \quad r = \arcsen \frac{1,57}{1} \cdot \sin 30^\circ = 51,7^\circ$$

529. Una red de difracción reflectante contiene 1750 surcos/mm. El ángulo de incidencia de una banda de radiación policromática es de  $48,2^\circ$ . Determinar las longitudes de onda que se difractan a un ángulo de  $-11,2^\circ$ .

$$m \cdot \lambda = d(\sin i + \sin r); \quad d = \frac{1}{1750} \text{ mm} \cdot \frac{10^6 \text{ nm}}{1 \text{ mm}} = 571,43 \text{ nm}$$

$$\lambda = \frac{571,43 \text{ nm}}{m} \cdot [\sin 48,2^\circ + \sin (-11,2^\circ)] = \frac{315}{m} \text{ nm};$$

$$\lambda_1 = 315 \text{ nm}; \quad \lambda_2 = 157,5 \text{ nm}; \quad \lambda_3 = 105 \text{ nm};$$

530. Se desea diseñar una red de difracción reflectante que produzca dispersión de primer orden de 335 nm a un ángulo de  $-15^\circ$  para un ángulo incidente de  $45,0^\circ$ . Determinar el número de rayas por milímetro necesarias y la distancia entre ellas.

$$m \cdot \lambda = d(\sin i + \sin r); \quad d = \frac{1 \cdot 335 \text{ nm}}{\sin 45^\circ + \sin(-15^\circ)} = 747,28 \text{ nm}$$

$$N = \frac{1}{747,28 \text{ nm}} \cdot \frac{10^6 \text{ nm}}{1 \text{ mm}} = 1338 \text{ rayas/mm}$$

531. Determinar la resolución de un monocromador que es capaz de separar dos picos adyacentes a 207,3 y 215,1 nm. Si los dos picos aparecen separados por una distancia de 2,5 mm sobre el plano focal, calcular la dispersión y la dispersión lineal recíproca del instrumento.

$$\lambda_1 = 207,3 \text{ nm}; \quad \lambda_2 = 215,1 \text{ nm}; \quad \Delta\lambda = 7,8 \text{ nm}$$

$$R = \frac{\bar{\lambda}}{\Delta\lambda} = \frac{207,3 + 215,1}{7,8} = 27; \quad D = \frac{\Delta y}{\Delta\lambda} = \frac{2,5 \text{ mm}}{7,8 \text{ nm}} = 0,32 \text{ mm/nm};$$

$$D^{-1} = 1/D = 3,1 \text{ nm/mm}$$

532. Un monocromador presenta una resolución de 35,00. Si se observa un pico espectral a 623,5 nm, ¿cuál es la longitud de onda del pico más próximo de energía más baja que puede ser justamente resuelto por el instrumento?

$$R = \frac{\lambda}{\Delta\lambda} = \frac{\lambda_1 + \lambda_2}{\lambda_2 - \lambda_1}; \quad \lambda_1 = 623,5 \text{ nm}; \quad \lambda_2 = (623,5 + x) \text{ nm}$$

$$35 = \frac{(623,5 + 623,5 + x) \text{ nm}}{x \cdot \text{nm}}; \quad x = 18,1 \text{ nm} \Rightarrow \lambda_2 = (623,5 + 18,1) \text{ nm} = 641,6 \text{ nm}$$

533. Calcular: a) la longitud de onda observada para la radiación emitida por un átomo de sodio en el vacío si el átomo se está moviendo hacia el detector a una velocidad de  $8,00 \cdot 10^5 \text{ m/s}$ , sabiendo que la longitud de onda de la radiación emitida por el sodio en reposo es de 588,995 nm; b) ¿Cuál será la longitud de onda si el átomo se desplaza alejándose del detector?

a) Para  $\lambda = 588,995 \text{ nm}$ :

$$\lambda \cdot \nu = \frac{c}{n}; \quad \nu = \frac{c}{\lambda \cdot n} = \frac{3 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}}{588,995 \cdot 10^{-9} \text{ m}} = 5,1 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$$

$$\nu_0 = 5,1 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1} \cdot \frac{1 + \frac{8 \cdot 10^5 \text{ m s}^{-1}}{3 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}}}{\left[1 - \left(\frac{8 \cdot 10^5}{3 \cdot 10^8}\right)^2\right]^{1/2}} = 5,1136 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$$

$$\lambda = \frac{c}{n \cdot \nu} = \frac{3 \cdot 10^8 \text{ m/s}}{5,1136 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1} \cdot 1} = 5,86 \cdot 10^{-7} \text{ m} \cdot \frac{10^9 \text{ nm}}{\text{m}} = 586,669 \text{ nm}$$

b)  $v = -8 \cdot 10^5 \text{ m/s}$

$$v_0 = 5,1 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1} \cdot \frac{1 - \frac{8 \cdot 10^5 \text{ m s}^{-1}}{3 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}}}{\left[1 - \left(\frac{-8 \cdot 10^5}{3 \cdot 10^8}\right)^2\right]^{1/2}} = 5,086 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$$

$$\lambda = \frac{c}{n \cdot v} = \frac{3 \cdot 10^8 \text{ m/s}}{5,086 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1} \cdot 1} \cdot \frac{10^9 \text{ nm}}{\text{m}} = 589,8060 \text{ nm}$$

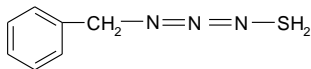
**Ensanchamiento : 586,669 nm hasta 589,8060 nm**, para valores extremos de acercamiento o alejamiento del detector a  $8 \cdot 10^5 \text{ m/s}$ .

**534. Determinar el número total de posibles modos vibracionales de  $\text{C}_6\text{H}_6$  y de  $\text{C}_7\text{H}_8\text{N}_4\text{S}$ .**

a)  $\text{C}_6\text{H}_6$

$$3 \cdot N - 6 = (3 \cdot 12) - 6 = 30 \text{ modos normales de vibración}$$

b)  $\text{C}_7\text{H}_8\text{N}_4\text{S}$  Nicotiazona



$$3 \cdot N - 6 = (3 \cdot 20) - 6 = 54 \text{ modos normales de vibración}$$

**535. El espectro infrarrojo del monóxido de carbono presenta un pico de absorción vibracional a  $2.170 \text{ cm}^{-1}$ . ¿Cuál es la constante de fuerza del enlace CO? ¿Qué número de onda tendría el correspondiente pico del  $^{14}\text{CO}$ ?**

$$a) \quad \bar{\nu} = \frac{1}{2 \cdot \pi \cdot c} \cdot \sqrt{\frac{K}{\mu}} \qquad \mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2}$$

$$m_1(\text{C}) = \frac{12\text{g}}{\text{mol}} \cdot \frac{\text{Kg}}{10^3\text{g}} \cdot \frac{\text{mol}}{6,02 \cdot 10^{23} \text{ átomos}} \cdot 1 \text{ átomo} = 2 \cdot 10^{-26} \text{ Kg}$$

$$m_2(\text{O}) = \frac{16\text{g}}{\text{mol}} \cdot \frac{\text{Kg}}{10^3\text{g}} \cdot \frac{\text{mol}}{6,02 \cdot 10^{23} \text{ átomos}} \cdot 1 \text{ átomo} = 2,7 \cdot 10^{-26} \text{ Kg}$$

$$\mu = \frac{2 \cdot 10^{-26} \text{ Kg} \cdot 2,7 \cdot 10^{-26} \text{ Kg}}{2 \cdot 10^{-26} \text{ Kg} + 2,7 \cdot 10^{-26} \text{ Kg}} = 1,1 \cdot 10^{-26} \text{ Kg}$$

Sustituyendo en la ecuación y despejando, obtenemos el valor de K:

$$2.170 \text{ cm}^{-1} = \frac{1}{2 \cdot 3,14 \cdot 3 \cdot 10^{10} \frac{\text{cm}}{\text{s}}} \cdot \sqrt{\frac{K \left(\frac{\text{N}}{\text{m}}\right)}{1,1 \cdot 10^{-26} \text{ Kg}}} \Rightarrow K = 1,8 \cdot 10^3 \frac{\text{N}}{\text{m}}$$

b) Calculamos la masa reducida del  $^{14}\text{CO}$ :

$$m_1(^{14}\text{C}) = \frac{14\text{g}}{\text{mol}} \cdot \frac{\text{Kg}}{10^3\text{g}} \cdot \frac{\text{mol}}{6,02 \cdot 10^{23} \text{ átomos}} \cdot 1 \text{ átomo} = 2,33 \cdot 10^{-26} \text{ Kg}$$

$$\mu = \frac{2,33 \cdot 10^{-26} \text{ Kg} \cdot 2,7 \cdot 10^{-26} \text{ Kg}}{2,33 \cdot 10^{-26} \text{ Kg} + 2,7 \cdot 10^{-26} \text{ Kg}} = 1,25 \cdot 10^{-26} \text{ Kg}$$

Asumiendo que la constante de fuerza del enlace no varía:

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2 \cdot 3,14 \cdot 3 \cdot 10^{10} \frac{\text{cm}}{\text{s}}} \cdot \sqrt{\frac{1,8 \cdot 10^3 \cdot \frac{\text{N}}{\text{m}} \cdot \frac{\text{Kg} \cdot \text{m}}{\text{s}^2}}{1,25 \cdot 10^{-26} \text{ Kg}}} = 2.012,6 \text{ cm}^{-1}$$

**536. El HCl gaseoso presenta un pico en el infrarrojo a  $2.890 \text{ cm}^{-1}$  debido a la vibración de tensión del HCl.**

**a) Calcular la constante de fuerza del enlace**

**b) Calcular el número de onda del pico de absorción para el DCl asumiendo que la constante de fuerza es la misma que la calculada en el apartado**

$$\text{a) } m_1(\text{H}) = \frac{1\text{g}}{\text{mol}} \cdot \frac{\text{Kg}}{10^3\text{g}} \cdot \frac{\text{mol}}{6,02 \cdot 10^{23} \text{ átomos}} \cdot 1 \text{ átomo} = 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ Kg}$$

$$m_2(\text{Cl}) = \frac{35,45\text{g}}{\text{mol}} \cdot \frac{\text{Kg}}{10^3\text{g}} \cdot \frac{\text{mol}}{6,02 \cdot 10^{23} \text{ átomos}} \cdot 1 \text{ átomo} = 5,89 \cdot 10^{-26} \text{ Kg}$$

$$\mu = \frac{1,66 \cdot 10^{-27} \text{ Kg} \cdot 5,89 \cdot 10^{-26} \text{ Kg}}{1,66 \cdot 10^{-27} \text{ Kg} + 5,89 \cdot 10^{-26} \text{ Kg}} = 1,62 \cdot 10^{-27} \text{ Kg}$$

Sustituyendo en la ecuación y despejando, obtenemos el valor de K:

$$2.890 \text{ cm}^{-1} = \frac{1}{2 \cdot 3,14 \cdot 3 \cdot 10^{10} \frac{\text{cm}}{\text{s}}} \cdot \sqrt{\frac{K \left( \frac{\text{N}}{\text{m}} \right)}{1,62 \cdot 10^{-27} \text{ Kg}}} \Rightarrow K = 4,80 \cdot 10^2 \frac{\text{N}}{\text{m}}$$

b) Calculamos la masa reducida del DCl:

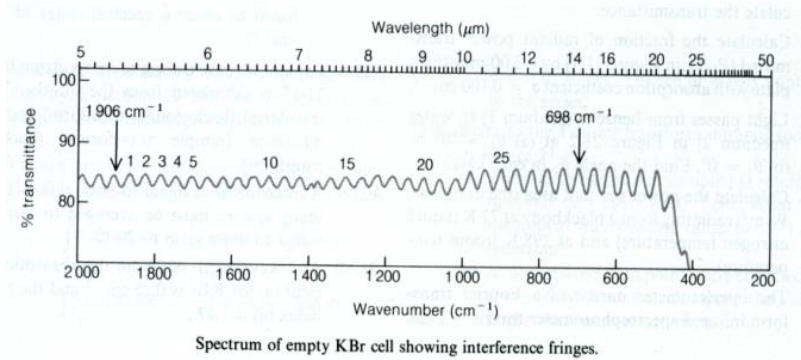
$$m_1(\text{D}) = \frac{2\text{g}}{\text{mol}} \cdot \frac{\text{Kg}}{10^3\text{g}} \cdot \frac{\text{mol}}{6,02 \cdot 10^{23} \text{ átomos}} \cdot 1 \text{ átomo} = 3,32 \cdot 10^{-27} \text{ Kg}$$

$$\mu = \frac{3,32 \cdot 10^{-27} \text{ Kg} \cdot 5,89 \cdot 10^{-26} \text{ Kg}}{3,32 \cdot 10^{-27} \text{ Kg} + 5,89 \cdot 10^{-26} \text{ Kg}} = 3,51 \cdot 10^{-27} \text{ Kg}$$

Asumiendo que la constante de fuerza del enlace no varía:

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2 \cdot 3,14 \cdot 3 \cdot 10^{10} \frac{\text{cm}}{\text{s}}} \cdot \sqrt{\frac{4,8 \cdot 10^2 \cdot \frac{\text{N}}{\text{m}} \cdot \frac{\text{Kg} \cdot \text{m}}{\text{s}^2}}{3,51 \cdot 10^{-27} \text{Kg}}} = 1.962,9 \text{cm}^{-1}$$

537. Calcular el paso óptico de la celda que da lugar a las figuras de interferencia que se muestran en la figura.

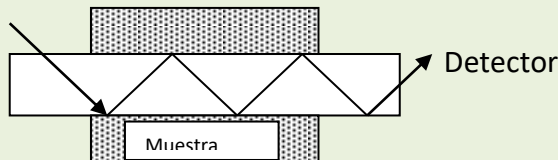


Aplicando directamente la fórmula:  $b = \frac{\Delta N}{2(\nu_1 - \nu_2)} = \frac{30}{2(1906 - 698)} = 1,24 \cdot 10^{-2} \text{ cm}$

**LA REFLECTANCIA** se da cuando un haz de luz pasa de un medio a otro de menor densidad, siendo total cuando el ángulo del haz transmitido es igual a 90°. El valor del ángulo incidente ( $\phi_i$ ) para el que se cumple esta condición se denomina ángulo crítico ( $\phi_c$ ).

A medida que  $\phi_i$  aumenta decrece la penetración en la muestra, luego conviene escoger un  $\phi_i$  que sólo sea ligeramente superior al  $\phi_c$ .

Fuente



Snell:  $n_1 \cdot \text{sen } \phi_i = n_2 \cdot \text{sen } \phi_2$

$n_1 \cdot \text{sen } \phi_c = n_2 \cdot \text{sen } 90^\circ \rightarrow \phi_c = \text{arc sen } n_2/n_1$

Los materiales que suelen utilizarse para la construcción del sólido son:



AgBr	330 - $2,0 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$	$n_1$ y $n_2 = f(\lambda)$
AgCl	500 - $2,5 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$	
CdTe	430 - $1,0 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$	
Ge	830 - $5,0 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$	
ZnSe	670 - $2,0 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$	

Normalmente, el ángulo de incidencia se estima a partir de la siguiente expresión:

$$\phi_i + 3 = \text{arc sen} \frac{n_2 + 0,2}{n_1}$$

La profundidad de penetración aumenta a medida que los índices de refracción toman valores más próximos.

- 538. Calcular el ángulo crítico entre un prisma con índice de refracción de 2,03 y una muestra con un índice de refracción  $n = 1,34$ . Estimar el ángulo de la radiación incidente que debería usarse para obtener un espectro de reflectancia total atenuada.**

$$\phi_c = \text{arc sen } n_2/n_1 = \text{arc sen } 1,34/2,03 = \mathbf{41,3^\circ}$$

$$\phi_i + 3 = \text{arc} \cdot \text{sen} \cdot \frac{1,34 + 0,2}{2,03} = 49,3^\circ \qquad \phi_i = 49,3^\circ - 3 = \mathbf{46,3^\circ}$$

Los prismas suelen diseñarse con  $\phi_i = 45^\circ$  ó  $60^\circ$ .

En esta situación sería **preferible** el de  $45^\circ$  que ya ofrece un  $\phi_i > \phi_c$ .

- 539. Calcular el ángulo crítico y ángulo de incidencia adecuado para reflectancia total atenuada entre un prisma de  $n = 2,12$  y una muestra con  $n = 1,28$ .**

$$n_1 = 2,12; \quad n_2 = 1,28;$$

$$\phi_c = \text{arc sen } n_2/n_1 = \text{arc sen } 1,28/2,12 = \mathbf{37,1^\circ}$$

$$\phi_i = \left( \text{arc sen} \cdot \frac{1,28 + 0,2}{2,12} \right) - 3 = \mathbf{41,28^\circ}$$

- 540. Calcular la ventaja de Fellgett en la relación señal/ ruido si se promedian**  
**a) 558 espectros      b) 1200 espectros      c) 3750 espectros**

$$\frac{S}{N} = \frac{n}{\sqrt{n}} \cdot \frac{S_x}{N_x} = \sqrt{n} \cdot \frac{S_x}{N_x}$$

$$\text{a) } n = 558 \rightarrow \qquad \text{Ventaja Fellgett:} \qquad \sqrt{558} = 23,62$$

$$\begin{aligned} \text{b) } n &= 1.200 & \sqrt{1.200} &= 34,64 \\ \text{c) } n &= 3.750 & \sqrt{3.750} &= 61,24 \end{aligned}$$

- 541. Calcular la diferencia de potencial existente entre el cátodo incandescente y el ánodo de un tubo de Rayos X que posee una longitud de onda de corte de 0,110 nm.**

Cuando la energía de los electrones provenientes del cátodo incandescentes se cede en un choque totalmente inelástico, la longitud de onda emitida será:

$$h \cdot \nu_0 = \frac{h \cdot c}{\lambda_0} = e \cdot V$$

$$\lambda [=] \overset{\circ}{\text{Å}}$$

$$e = 1,60 \cdot 10^{-19} \text{ C}$$

$$h = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$$

$$c = 3 \cdot 10^{10} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$\lambda_0 = \frac{h \cdot c}{e \cdot V} = \frac{6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} \cdot 3 \cdot 10^{10} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \frac{10^8 \overset{\circ}{\text{Å}}}{\text{cm}}}{1,60 \cdot 10^{-19} \text{ C} \cdot V} = \frac{12.393}{V}$$

$$\text{El potencial de aceleración será: } V = \frac{12.393}{\lambda_0} = \frac{12.393}{1,10 \overset{\circ}{\text{Å}}} = 11.266 \text{ V} \cong 11,3 \text{ kV}$$

- 542. El potencial de aceleración de un tubo de Rayos X es de 25,0 kV. ¿Cuál será la longitud de onda de corte?**

$$\lambda_0 = \frac{12.393}{V} = \frac{12.393}{25.000 \text{ V}} = 0,4957 \overset{\circ}{\text{Å}} \cong 0,050 \text{ nm}$$

- 543. Estimar la longitud de onda a la cual se producirá la máxima intensidad de emisión en las lámparas de los dos problemas previos.**

$$\lambda_{\text{ax}} = \frac{3}{2} \cdot \lambda_0 = \frac{3}{2} \cdot 0,11 \text{ nm} = 0,165 \text{ nm} \qquad \lambda_{\text{ax}} = \frac{3}{2} \cdot \lambda_0 = \frac{3}{2} \cdot 0,050 \text{ nm} = 0,075 \text{ nm}$$

- 544. Calcular el coeficiente de absorción másico a 436 nm de una aleación formada por: 85,0% de Fe; 5,0% de Ni; 9,0% de Cu y 1,0% de Zn. Los coeficientes absorptivos másicos respectivos a esa longitud de onda son: 610, 715, 760 y 910 cm<sup>2</sup>/g.**

$$\begin{aligned} \mu_m &= \sum_i \mu_{m_i} \cdot w_i = \mu_{m_{\text{Fe}}} \cdot w_{\text{Fe}} + \mu_{m_{\text{Ni}}} \cdot w_{\text{Ni}} + \mu_{m_{\text{Cu}}} \cdot w_{\text{Cu}} + \mu_{m_{\text{Zn}}} \cdot w_{\text{Zn}} = \\ &= (610 \cdot 0,85) + (715 \cdot 0,05) + (760 \cdot 0,09) + (910 \cdot 0,01) = 631,75 \text{ cm}^2/\text{g} \end{aligned}$$

545. Estímese el espesor de una lámina de la aleación descrita en el ejercicio previo si el detector recogió 10.848 cuentas/min de Rayos X transmitidos cuando la lámina no se encontraba en el paso óptico, y 1.023 cuentas/min cuando se expuso la lámina a los Rayos X. Las densidades de Fe, Ni, Cu y Zn puros son 7,87, 8,90, 8,96 y 7,13 g/cm<sup>3</sup>.

$$\ln \frac{I_0}{I} = \mu_m \cdot \rho \cdot x$$

Calculamos la densidad de la mezcla:

$$\rho = (7,87 \cdot 0,85) + (8,90 \cdot 0,05) + (8,96 \cdot 0,09) + (7,13 \cdot 0,01) = 8,01 \text{ g / cm}^3$$

Despejando el valor del espesor:

$$x = \frac{\ln \frac{10.848}{1.023}}{8,01 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \cdot 631,75 \frac{\text{cm}^2}{\text{g}}} = 4,67 \cdot 10^{-4} \text{ cm} = 4,67 \mu\text{m}$$

546. Calcular el ángulo de incidencia que tiene que formar un haz de Rayos x con el cristal de LiF para reflejar una radiación primaria a una longitud de onda de 0,284 nm.  $d_{\text{LiF}} = 0,2014 \text{ nm}$

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \text{sen} \phi \quad \phi = \text{arc sen} \frac{0,24 \text{ nm}}{2 \cdot 0,2014 \text{ nm}} = 44,8^\circ$$

547. Estimar el número de pares iónicos formados en un detector de ionización de gases relleno con Ar si la radiación incidente es de 0,307 nm.  $E_{\text{IAr}} = 2,4 \cdot 10^{-18} \text{ J}$ .

El número de pares iónicos que pueden formarse por interacción directa del fotón incidente y el gas de relleno, asumiendo un 100% de eficiencia, es igual al cociente entre la energía del fotón incidente, E, y la energía necesaria para formar cada par iónico. Esta energía es, aproximadamente, el doble de la energía de ionización del gas, E<sub>i</sub>, ya que la mitad de la energía del fotón se pierde en otros procesos. El número de pares iónicos que pueden formarse por interacción directa entre el fotón incidente y el gas de relleno viene dado por:

$$p = \frac{E}{2 \cdot E_i}$$

Donde el 2 del denominador refleja el 50% de eficiencia del proceso.

La energía del fotón es:

$$E = h \cdot \nu = \frac{h \cdot c}{\lambda} = \frac{6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} \cdot 3 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}}{0,307 \cdot 10^{-9} \text{ m}} = 6,5 \cdot 10^{-16} \text{ J}$$

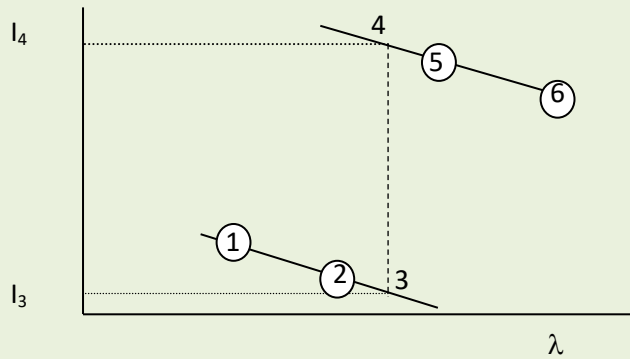
Y el número de pares iónicos resulta:

$$p = \frac{6,5 \cdot 10^{-16} \text{ J}}{2 \cdot 2,4 \cdot 10^{-18} \text{ J}} = 135 \text{ pares}$$

En una cámara de ionización, si bien no existe amplificación, el pulso de corriente es función de la energía del haz incidente. Si  $\lambda$  fuese 3,07 nm, entonces p sería 13,5.

Un incremento por un factor de 10 en  $\lambda$  implica una disminución por 10 del pulso de corriente.

**LA INTENSIDAD DE LOS RX TRANSMITIDOS** se mide, por lo menos, a dos longitudes de onda inferiores al corte de absorción del analito y a dos longitudes de onda superiores. Los datos de estos dos conjuntos de puntos se utilizan para extrapolar gráfica o matemáticamente los correspondientes al corte de absorción. Por ejemplo, los datos 1 y 2 de la figura se utilizan para extrapolar el valor del punto 3; y los datos 5 y 6 se emplean para extrapolar el valor del punto 4. Los puntos 3 y 4 corresponden al corte de absorción.



Para la mayoría de los análisis cuantitativos se fija un espesor de la muestra que se mantiene constante a lo largo de las cuatro medidas, y se re-escrive la ley de Beer:

$$\ln \frac{I_0}{I} = \mu_m \cdot \rho \cdot x = \mu_m \cdot m$$

Donde:

$$m = \rho \cdot x \left[ \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \right] \cdot \text{cm} \left[ \frac{\text{g}}{\text{cm}^2} \right],$$

que es la masa de muestra de  $1 \text{ cm}^2$  de sección cruzada. Comoquiera que la muestra no está compuesta por un solo elemento, sino que se asume que consta de un analito y de una matriz, el coeficiente de absorción másico puede expresarse como:

$$\mu_m = \mu_a \cdot w_a + \mu_M \cdot w_M$$

Donde  $\mu_a$  es el coeficiente del analito puro y  $\mu_M$  es el de la matriz.

Substituyendo:

$$\ln \frac{I_0}{I} = \mu_a \cdot w_a \cdot m + \mu_M \cdot w_M \cdot m$$

Escribiéndolo para la cota inferior y superior y restando:

$$\ln \frac{I_0}{I_i} = \mu_{a_i} \cdot w_a \cdot m + \mu_M \cdot w_M \cdot m$$

$$\ln \frac{I_0}{I_s} = \mu_{a_s} \cdot w_a \cdot m + \mu_M \cdot w_M \cdot m$$

$$\ln \frac{I_0}{I_i} - \ln \frac{I_0}{I_s} = \ln \frac{I_s}{I_i} = (\mu_{a_i} - \mu_{a_s}) \cdot w_a \cdot m$$

Esta ecuación se usa para calcular  $w_a \cdot m$  que es la masa de  $1 \text{ cm}^2$  de sección cruzada de analito. Los valores de  $I_s$  e  $I_i$  se extrapolan de los datos experimentales a  $\lambda$  superiores e inferiores, respectivamente.

**548. Se ha utilizado la línea  $K_\alpha$  del cobre a  $0,154 \text{ nm}$  para llevar a cabo un análisis cuantitativo por fluorescencia de Rayos X en disoluciones acuosas. La respuesta del detector con el analito en el instrumento fue de 2.585 cuentas en 15 segundos. Una disolución estándar con un contenido del 1% en peso dio una respuesta de 3.842 cuentas en 15 segundos. Determinad la concentración de cobre en el analito.**

$$C_a = C_{\text{est}} \cdot (P_a/P_{\text{est}}); \quad C_a = 1 \cdot \frac{2.585}{3.842} = 0,67\% \text{ en peso}$$

**549. Se utilizó el corte de absorción  $L_{III}$  de la plata ( $369,83 \text{ pm}$ ) para analizar su contenido en disolución. Los coeficientes de absorción másicos de la plata en el corte de absorción son  $354$  y  $1.410 \text{ cm}^2/\text{g}$  para los puntos superior e inferior de transmitancia, respectivamente. Determinar la cantidad de plata en disolución a partir de los datos tabulados.**

Longitud de onda (pm)	Respuesta del detector (cuentas/min)
360,0	1.483
365,0	1.276
375,0	8.784
380,0	8.106

$$\frac{I_1 - I_2}{\lambda_1 - \lambda_2} = \frac{I_1 - I_i}{\lambda_1 - \lambda_i}; \quad \frac{1.483 - 1.276}{360 - 365} = \frac{1.483 - I_i}{360 - 369,83} \Rightarrow I_i \cong 1.076 \text{ cuent as/min}$$

$$\frac{I_3 - I_4}{\lambda_3 - \lambda_4} = \frac{I_s - I_4}{\lambda_s - \lambda_4}; \quad \frac{8.784 - 8.106}{375 - 380} = \frac{I_s - 8.106}{369,83 - 380} \Rightarrow I_s = 9.485 \text{ cuentas as/min}$$

$$\ln \frac{I_s}{I_i} = (\mu_{Ag_i} - \mu_{Ag_s}) \cdot w_{Ag} \cdot m; \quad \ln \frac{9.485}{1.076} = (1.410 - 354) \cdot w_{Ag} \cdot m$$

$$w_{Ag} \cdot m = 2,1 \cdot 10^{-3} \text{ g/cm}^2$$

- 550. Se desea determinar el espaciado de un polvo cristalino mediante una cámara de radio  $r = 57,296 \text{ mm}$  y utilizando la línea  $K_\alpha$  del Cu ( $\lambda = 0,154 \text{ nm}$ ) como radiación incidente. Una vez revelada la película del detector, la distancia  $S$  entre los dos arcos opuestos de uno de los conos de difracción de RX fue de  $58,88 \text{ mm}$ . Calcular el espaciado internuclear  $d$  que produjo esta difracción.**

Para una cámara de radio  $57,296 \text{ mm}$ , cada milímetro de película equivale a  $1^\circ$ . Por tanto, el ángulo  $4\phi$  que abarca la distancia  $S$  es  $58,88^\circ$ . El ángulo  $\phi$  es entonces:

$$\frac{58,88^\circ}{4} = 14,72^\circ \text{ sustituyendo en la ecuación de Bragg:}$$

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \phi$$

$$d = \frac{1 \cdot 0,154 \text{ nm}}{2 \cdot \sin 14,72^\circ} = 0,303 \text{ nm}$$

- 551. Una muestra pulverizada de silicio fue expuesta a la radiación de la línea  $K_\alpha$  del Cu ( $\lambda = 0,154 \text{ nm}$ ) en una cámara de polvo de radio  $r = 57,3 \text{ mm}$ . La distancia entre los lados opuestos del arco más intenso en la película revelada fue de  $32,73 \text{ mm}$ . Determinar el espaciado en la red del silicio.**

$$\frac{32,73^\circ}{4} = 8,18^\circ; \quad d = \frac{1 \cdot 0,154 \text{ nm}}{2 \cdot \sin 8,18^\circ} = 0,541 \text{ nm}$$

- 552. Una muestra de blenda de zinc fue expuesta a la radiación de la línea  $K_\alpha$  del Cu ( $\lambda = 0,154 \text{ nm}$ ) en una cámara de polvo de radio  $r = 114,6 \text{ mm}$ . La distancia entre los arcos de un mismo cono fue de  $60,00 \text{ mm}$ . Calcular el espaciado de este mineral.**

Calculamos en primer lugar a cuántos grados equivale  $1 \text{ mm}$  en esta cámara:

$$1^\circ = \frac{2 \cdot \pi \cdot r}{360} = 2,0 \text{ mm}$$

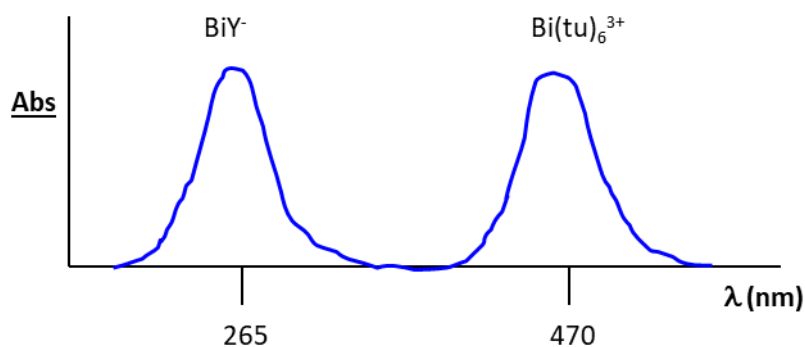
Luego los  $60 \text{ mm}$  del registro fotográfico equivalen a  $30^\circ$  y por tanto:

$$\phi = 30^\circ / 4 = 7,5^\circ, \text{ y substituyendo en Bragg: } d = \frac{1 \cdot 0,154 \text{ nm}}{2 \cdot \sin 7,5^\circ} = 0,590 \text{ nm}$$

## 10.2. Análisis basados en espectroscopía molecular y atómica

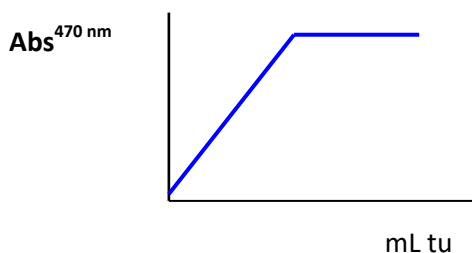
553. Los complejos del Bi(III) con la tiourea (tu) y con el AEDT ( $H_2Y^{2-}$ ) exhiben máximos de absorción a 470 nm y 265 nm, respectivamente. Prediga la morfología de una curva de valoración fotométrica de:

- Bi(III) con tiourea a 470 nm
- Bi(III) con AEDT a 265 nm
- Complejo Bi(III)/tu con AEDT a 470 nm:  $Bi(tu)_6^{3+} + H_2Y^{2-} \rightarrow BiY^- + 6 tu + 2 H^+$
- La reacción a 265 nm

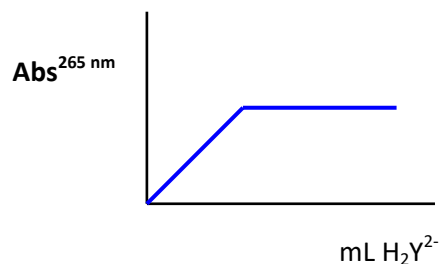


a)

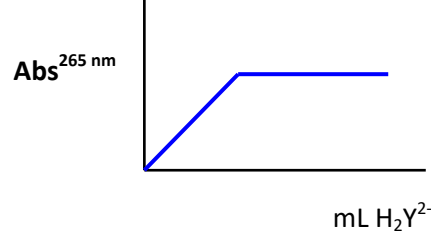
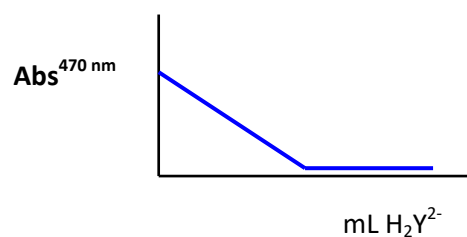
b)



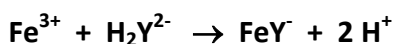
c)



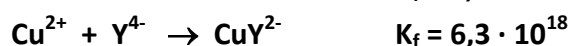
d)



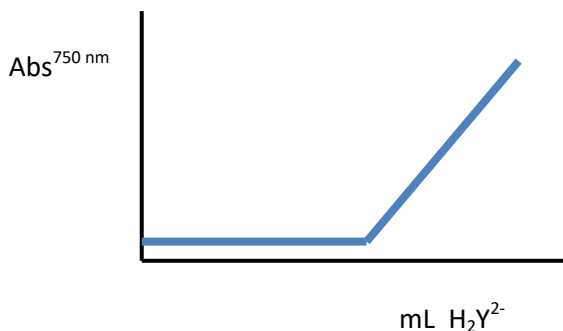
554. ¿Podría utilizarse una disolución de  $Cu^{2+}$  como indicador de la reacción de valoración fotométrica del  $Fe^{3+}$  con AEDT?



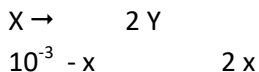
Justifíquelo a partir de la siguiente información, y, en su caso, dibuje la curva de valoración fotométrica. El  $CuY^{2-}$  es la única especie que absorbe a 750 nm.



El AEDT comenzará a complejar a aquel catión con el que forme el complejo más estable, en este caso el  $\text{Fe}^{3+}$ . Ni el  $\text{Fe}^{3+}$ , ni el agente valorante, AEDT, ni el complejo formado,  $\text{FeY}$ , absorben a la longitud de onda empleada. Sin embargo, el complejo del AEDT con el  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{CuY}^{2-}$ , sí que presenta absorbancia a 750 nm. Por lo tanto, una vez que todo el  $\text{Fe}^{3+}$  haya sido complejado, empezará a formarse el complejo  $\text{CuY}^{2-}$  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  $\text{Fe}^{3+}$ . Consiguientemente, el  $\text{Cu}^{2+}$  es un buen indicador para seguir fotométricamente esta valoración complexométrica. La morfología de la curva de valoración sería:



555. Una disolución de 1,00 mmol de X en 1,00 L de  $\text{H}_2\text{O}$  tiene una absorbancia de 0,368 a 500 nm cuando se emplea una celdilla de 1,00 cm. Sabiendo que en medio acuoso la sustancia X sufre la descomposición  $\text{X} \rightarrow 2\text{Y}$ , y que  $\epsilon_{\text{X}}^{500} = 600 \text{ L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$  y  $\epsilon_{\text{Y}}^{500} = 10,0 \text{ L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ , calcular el valor de  $K_{\text{X} \rightarrow 2\text{Y}}$ .



$$0,368 = (600)(1)(10^{-3} - x) + (10)(1)(2x) \Rightarrow x = 4,00 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

$$[\text{X}] = 10^{-3} \text{ M} - 4 \cdot 10^{-4} \text{ M} = 6 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

$$[\text{Y}] = 2(4 \cdot 10^{-4} \text{ M}) = 8 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

$$K_{\text{X} \rightarrow 2\text{Y}} = \frac{[\text{Y}]^2}{[\text{X}]} = \frac{(8 \cdot 10^{-4})^2}{6 \cdot 10^{-4}} = 1,07 \cdot 10^{-3}$$

556. El ion metálico  $\text{M}^{2+}$  reacciona en medio acuoso con el agente quelante  $\text{Y}^{4-}$  para formar el complejo  $\text{MY}^{2-}$  que presenta un máximo de absorción a 240 nm. Se prepararon dos disoluciones, I y II, y se midieron sus absorbancias a 240 nm.

La disolución I contenía 2,00 mmol de  $\text{Na}_4\text{Y}$  en 10,00 mL de una disolución  $2,00 \cdot 10^{-3} \text{ M}$  en  $\text{MCl}_2$ . La absorbancia fue  $A_I = 1,00$  en una celda de 1,00 cm. Adiciones posteriores de  $\text{Na}_4\text{Y}$  no produjeron incremento en la absorbancia.

La disolución II contenía 80,0  $\mu\text{mol}$  de  $\text{Na}_4\text{Y}$  en 10,00 mL de una disolución  $2,00 \cdot 10^{-3} \text{ M}$  de  $\text{MCl}_2$ . La absorbancia de esta disolución fue  $A_{II} = 1,20$  utilizando



una celdilla de 2,00 cm de paso óptico. La absorbancia crece si se añade más  $\text{Na}_4\text{Y}$  a la disolución.

Calcular la constante de la reacción:  $\text{MY}^{2-} \rightleftharpoons \text{M}^{2+} + \text{Y}^{4-}$ . DATO:  $\varepsilon_{\text{M}}^{240} = \varepsilon_{\text{L}}^{240} = 0$

Calculamos las concentraciones del ligando en ambas disoluciones:

$$[\text{Y}^{4-}]_{\text{I}} = \frac{2 \cdot \text{mmol Na}_4\text{Y}}{10 \text{ mL}} = 0,2 \text{ M} \qquad [\text{Y}^{4-}]_{\text{II}} = \frac{80 \cdot 10^{-3} \cdot \text{mmol Na}_4\text{Y}}{10 \text{ mL}} = 0,008 \text{ M}$$

Si en la disolución I la absorbancia no crece al añadir más ligando, es que todo el M está totalmente complejoado, es decir que  $[\text{MY}^{2-}] = 2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ . A partir de estos datos se puede calcular la absorptividad molar del complejo:

$$A_{\text{I}} = 1 = \varepsilon_{\text{MY}^{2-}} \cdot 1 \cdot 2 \cdot 10^{-3} \Rightarrow \varepsilon_{\text{MY}^{2-}} = 500 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

Pasando a la disolución II:

$$A_{\text{II}} = 1,2 = (500) (2) [\text{MY}^{2-}]_{\text{II}} \Rightarrow [\text{MY}^{2-}]_{\text{II}} = 1,20 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

En el equilibrio:

$$[\text{M}^{2+}]_{\text{II}} = 2,00 \cdot 10^{-3} - 1,20 \cdot 10^{-3} = 0,80 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

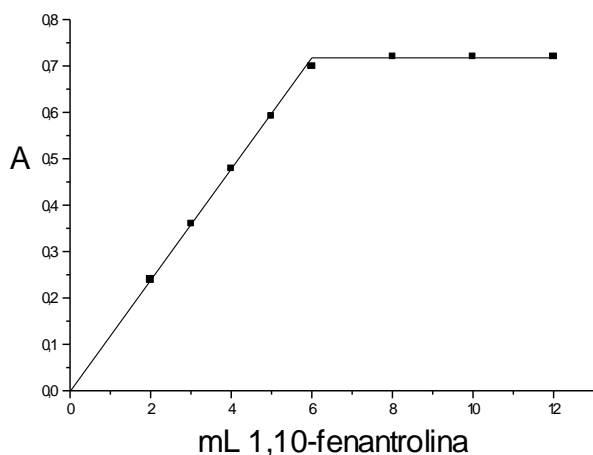
$$[\text{Y}^{4-}]_{\text{II}} = 8,00 \cdot 10^{-3} - 1,20 \cdot 10^{-3} = 6,80 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

Sustituyendo:

$$K = \frac{[\text{M}^{2+}]_{\text{II}} [\text{Y}^{4-}]_{\text{II}}}{[\text{MY}^{2-}]_{\text{II}}} = 4,5 \cdot 10^{-3}$$

557. Se han preparado una serie de disoluciones añadiendo en todas ellas 2,00 mL de  $\text{Fe}(\text{II})$   $7,12 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ , mientras que el volumen de una disolución de 1,10-fenantrolina ( $7,12 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ ) se varió de forma continua. Una vez enrasadas las disoluciones a un volumen final de 25 mL, se hicieron medidas de absorbancia a 510 nm en celdillas de 1 cm de paso óptico, con los resultados que se indican a continuación. Evaluar la composición del complejo.

1,10-fenantrolina (mL)	Absorbancia
2.00	0.240
3.00	0.360
4.00	0.480
5.00	0.593
6.00	0.700
8.00	0.720
10.00	0.720
12.00	0.720



La representación da lugar a dos rectas que se cruzan para 6 mL de ligando. Como las disoluciones de metal y ligando son isomolares, el complejo se forma en proporción 1:3,  $FeL_3^{2+}$ .

558. 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  $1,0 \cdot 10^{-1}$  M con indicación fotométrica a 400 nm.

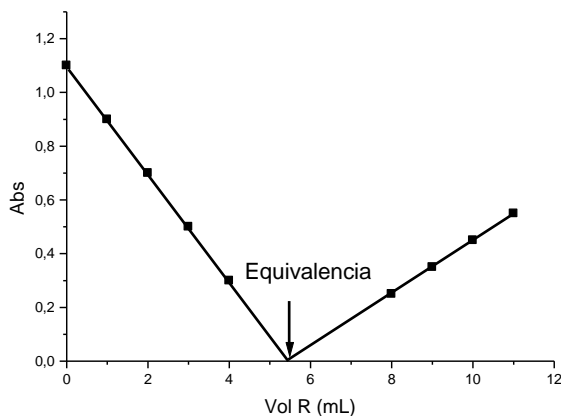


A partir de esa información:

- a) razone qué especie(s) absorbe(n) a esa longitud de onda
- b) 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 <sup>400</sup>	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) Las especies absorbentes son A y R.

b) A partir de esta curva se deduce fácilmente que la equivalencia se alcanza para un volumen de 5,5 mL.

$$5,5 \text{ mL} \cdot 0,1 \text{ mmol/mL} = 0,55 \text{ mmol R consumidos}$$

$0,55 / 0,18 \cong 3$ . El índice de coordinación es 3.

**559. El equilibrio de disociación del complejo formado por el torio y la quercetina puede escribirse:**

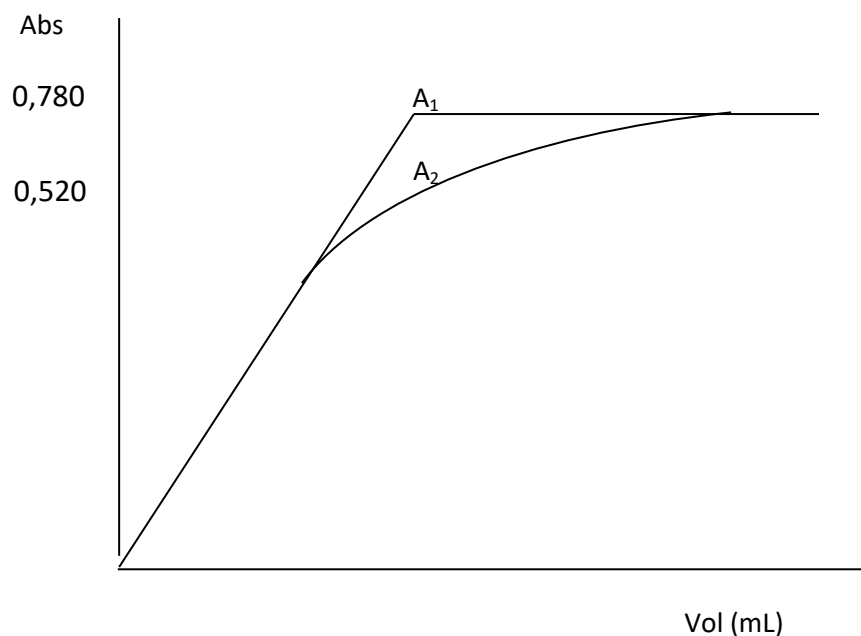


en donde se omiten las cargas por comodidad. La absorbancia medida para una disolución  $2,30 \cdot 10^{-5} \text{ M}$  en Th en presencia de un gran exceso de quercetina que asegura que todo el Th está complejoado fue 0,780. Cuando la misma cantidad de Th se mezcló con la cantidad estequiométrica de quercetina, la absorbancia resultó ser 0,520.

a) Calcular el grado de disociación.

b) Calcular el valor de la constante de formación del complejo.

a) De la representación gráfica:  $\alpha = \frac{A_1 - A_2}{A_1} = 0,33$ ;    %  $\alpha$ : 33%



b)

b.1) En el punto 1, como se trata de la absorbancia obtenida por extrapolación para el caso de no haber disociación del complejo, toda la concentración de Thorio estará formando parte del complejo:

$$A_1 = \varepsilon_{\text{ThQ}_2} \cdot b \cdot [\text{ThQ}_2]; \text{ siendo } [\text{ThQ}_2] = 2,3 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

b.2) En este punto la absorbancia será proporcional a la concentración de Thorio que esté formando complejo en equilibrio:

$$A_2 = \varepsilon_{\text{ThQ}_2} \cdot b \cdot [\text{ThQ}_2]_{\text{eq}}$$

$$\frac{A_1}{A_2} = \frac{[\text{ThQ}_2]}{2,3 \cdot 10^{-5} \text{ M}}$$

$$[\text{ThQ}_2] = 2,3 \cdot 10^{-5} \text{ M} \cdot \frac{0,52}{0,78} = 1,5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

Ahora podemos hallar las concentraciones de Thorio y Quercetina libres en el equilibrio:

$$[\text{Th}] = C_{\text{Th}} - [\text{ThQ}_2] = 2,3 \cdot 10^{-5} \text{ M} - 1,5 \cdot 10^{-5} \text{ M} = 8,0 \cdot 10^{-6} \text{ M}$$

$$[\text{Q}] = C_{\text{Q}} - 2 \cdot [\text{ThQ}_2] = 4,6 \cdot 10^{-5} \text{ M} - 2 \cdot (1,5 \cdot 10^{-5} \text{ M}) = 1,6 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

que podemos sustituir en la expresión de la constante de formación del complejo:

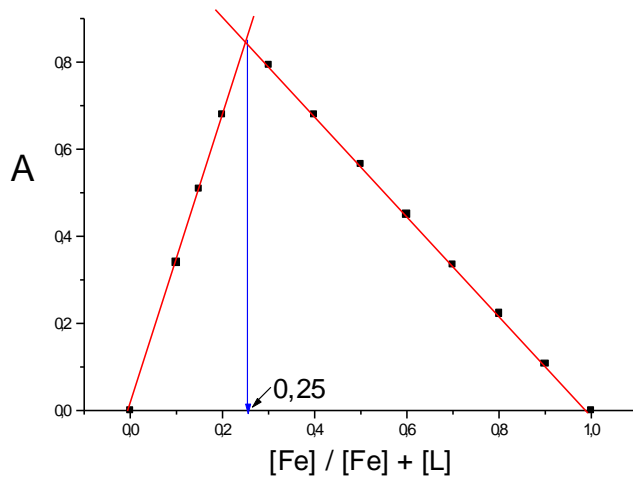
$$K_f = \frac{[\text{ThQ}_2]}{[\text{Th}] \cdot [\text{Q}]^2} = \frac{(1,5 \cdot 10^{-5})}{(8,0 \cdot 10^{-6}) \cdot (1,6 \cdot 10^{-5})^2} = 7,3 \cdot 10^9$$

**560.** Se utilizó el método de las variaciones continuas para investigar la especie responsable de la absorción a 510 nm cuando los volúmenes indicados de Fe(II)  $6,72 \cdot 10^{-4} \text{ M}$  se mezclaron con las cantidades suficientes de 1,10-fenantrolina para dar un volumen total de 10,00 mL, después de lo cual todo el sistema se diluyó a 25 mL. El paso óptico de la celda fue de 1,00 cm.

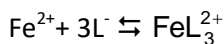
a) Determinar la composición del complejo.

b) Calcular la absorptividad molar del complejo

Fe(II) (mL)	Absorbancia	Fe(II) (mL)	Absorbancia
0.00	0.000	5.00	0.565
1.00	0.340	6.00	0.450
1.50	0.510	7.00	0.335
2.00	0.680	8.00	0.223
3.00	0.794	9.00	0.108
4.00	0.680	10.00	0.000



a) De la representación gráfica se obtiene el vértice para un valor del cociente  $[Fe]/[Fe]+[L]= 0,25$  lo que implica una estequiometría 1:3. Es decir el equilibrio de formación del complejo puede escribirse:



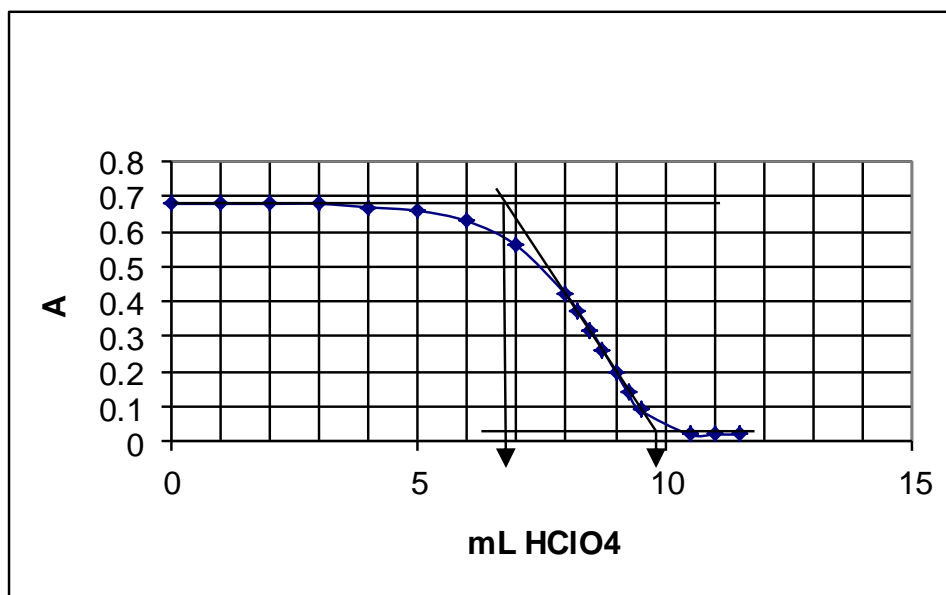
b) Calculamos la concentración de complejo:

$$\frac{2,5 \text{ mL} \cdot \frac{6,72 \cdot 10^{-4} \text{ mmol}}{\text{mL}}}{25 \text{ mL}} = 6,72 \cdot 10^{-5} \text{ M}; \text{ aplicando la ley de Beer:}$$

$$0,85 = \epsilon_{FeL_3^{2+}} \cdot b \cdot C \qquad \epsilon = \frac{0,85}{1 \text{ cm} \cdot 6,72 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}} = 12.649 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

**561. Una mezcla de 10 mL compuesta por o-cloroanilina y acetato sódico fue valorada en un medio de ácido acético glacial con HClO<sub>4</sub> 0,1102M. El acetato sódico no absorbe en la porción UV del espectro, pero es una base más fuerte que la o-cloroanilina. Los resultados, una vez corregidos teniendo en cuenta la dilución, son los que se presentan en la tabla. Representarlos y calcular la concentración del acetato sódico y de o-cloroanilina en la muestra original.**

Vol. valorante (mL)	Absorbancia	Vol. valorante (mL)	Absorbancia
0.00	0.68	8.25	0.37
1.00	0.68	8.50	0.32
2.00	0.68	8.75	0.26
3.00	0.68	9.00	0.20
4.00	0.67	9.25	0.14
5.00	0.66	9.50	0.09
6.00	0.63	10.50	0.02
7.00	0.56	11.00	0.02
8.00	0.42	11.50	0.02



El ácido neutralizará en primer lugar al acetato que es la base más fuerte.

$$\frac{6,8\text{mL}}{10\text{mL}} \frac{0,1102\text{mmolHClO}_4}{\text{mL}} \frac{\text{mmolAc}^-}{\text{mmolHClO}_4} = 0,075\text{M}$$

El volumen empleado para valorar la o-cloroanilina será : 9,8 - 6,8 = 3,0 mL

$$\frac{3,0\text{mL}}{10\text{mL}} \frac{0,1102\text{mmolHClO}_4}{\text{mL}} \frac{\text{mmolClC}_6\text{H}_4\text{NH}_2}{\text{mmolHClO}_4} = 0,033\text{M}$$

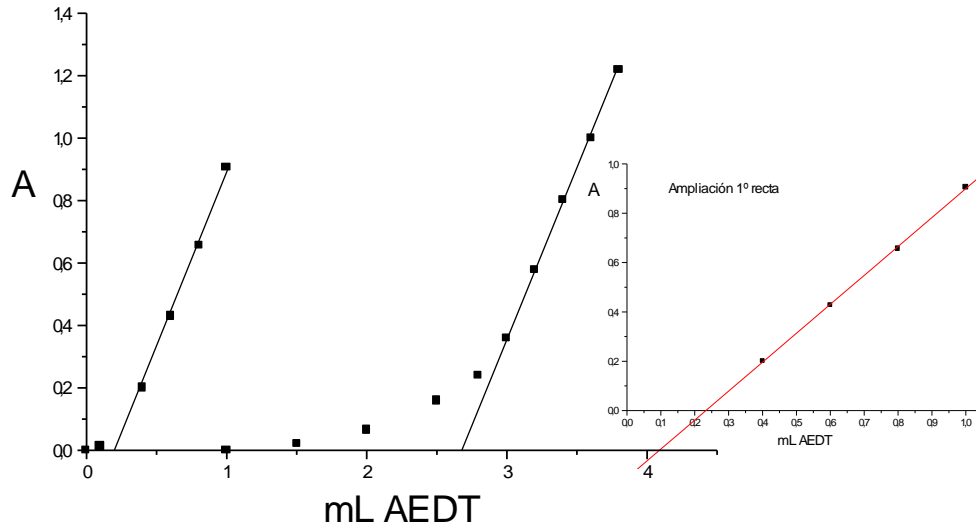
562. En la valoración fotométrica de magnesio con AEDT 0,00145M a 222 nm se siguió el siguiente procedimiento. Todos los reactivos excepto la disolución que contiene el Mg fueron situados en la celda de valoración, ajustando la ranura para dar absorbancia cero. Se obtuvieron las siguientes lecturas a medida que fue añadiéndose AEDT:

Absorbancia	Vol. AEDT (mL)	Absorbancia	Vol. AEDT (mL)
0.000	0.00	0.429	0.60
0.014	0.10	0.657	0.80
0.200	0.40	0.906	1.00

En ese momento se añadió la disolución de Mg y la absorbancia bajó a cero. Se continuó la valoración con los siguientes resultados:

Absorbancia	Vol. AEDT (mL)	Absorbancia	Vol. AEDT (mL)
0.000	1.00	0.360	3.00
0.020	1.50	0.580	3.20
0.065	2.00	0.803	3.40
0.160	2.50	1.000	3.60
0.240	2.80	1.220	3.80

Representar los resultados, explicar las curvas obtenidas, y calcular el contenido de Mg en la muestra expresado en  $\mu\text{g}$ .



De la primera serie de datos, al representar y extrapolar, se obtiene el volumen de valorante que consumen los disolventes, es decir el blanco a restar de los resultados finales, ya que no corresponde a lo consumido por el Mg. El volumen extrapolado resulta de 0,23 mL. De la segunda tanda de valores se extrapolan las porciones rectas de la gráfica para obtener el punto final. Ese volumen final resulta ser 2,70 mL. La diferencia entre ambos valores corresponderá a los equivalentes valorados del Mg.

Como la reacción es equimolecular:

$$2,70 \text{ mL} - 0,23 \text{ mL} = 2,47 \text{ mL}$$

$$2,47 \text{ mL} \cdot \frac{0,00145 \text{ mmol}}{\text{mL}} = 3,58 \cdot 10^{-3} \text{ mmol AEDT consumidos.}$$

$$3,58 \cdot 10^{-3} \text{ mmol Mg} \cdot \frac{24,30 \text{ mg}}{\text{mmol Mg}} \cdot \frac{10^3 \mu\text{g Mg}}{\text{mg Mg}} = 87,03 \mu\text{g Mg}$$

563. Una disolución de  $\text{KMnO}_4$  es  $1,28 \cdot 10^{-4} \text{ M}$  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)  $A = \epsilon \cdot b \cdot C$ ;  $A = -\log T = -\log 0,5 = 0,30103$

b) A partir de los datos iniciales podemos calcular el valor de la absorptividad molar:

$$\varepsilon = \frac{A}{b \cdot C} = \frac{0,30103}{1\text{cm} \cdot 1,28 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}} = 2.351,79 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

y ahora aplicamos Beer para obtener el dato de la concentración:

$$C = \frac{A}{b \cdot \varepsilon} = \frac{-\log 0,75}{1\text{cm} \cdot 2.351,79 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}} = 5,31 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

- 564. 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  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ , y se enrasa a un volumen de 250 mL. Una alícuota de 10 mL de esta disolución 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:

$$\frac{0,5 \text{ g acero}}{250 \text{ mL}} \cdot \frac{1,67 \text{ g Cr}}{100 \text{ g acero}} \cdot \frac{1 \text{ mol Cr}}{51,99 \text{ g Cr}} \cdot \frac{1 \text{ mol Cr}_2\text{O}_7^{2-}}{2 \text{ mol Cr}} \cdot \frac{10 \text{ mL}}{100 \text{ mL}} \cdot \frac{1.000 \text{ mL}}{1 \text{ L}} = 3,21 \cdot 10^{-5} \text{ M Cr}_2\text{O}_7^{2-}$$

Despejando de Beer:

$$\varepsilon = \frac{-\log 0,407}{1\text{cm} \cdot 3,21 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}} = 12.162,17 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

Una vez conocida la absorptividad molar podemos calcular la concentración para una cierta absorbancia:

$$-\log 0,613 = \varepsilon \cdot b \cdot c \quad c = 1,75 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$$

$$\frac{1,75 \cdot 10^{-5} \text{ mol Cr}_2\text{O}_7^{2-}}{1.000 \text{ mL}} \cdot \frac{2 \cdot 51,98 \text{ g Cr}}{1 \text{ mol Cr}_2\text{O}_7^{2-}} \cdot \frac{250 \text{ mL}}{0,75 \text{ g muestra}} \cdot 100 = 0,06\% \text{ Cr}$$

- 565. Una disolución de  $\text{KMnO}_4$  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  $\text{MnO}_4^-$  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.**



$$a) A = -\log T = -\log 0,129 = 0,889$$

b) Calculamos la concentración de la especie absorbente

$$\frac{1,00 \text{ mg Mn}}{100 \text{ mL dis.}} \cdot \frac{\text{mmol MnO}_4^-}{54,94 \text{ mg Mn}} = 1,82 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

Con lo que ya podemos hallar la absortividad:

$$\epsilon_{\text{MnO}_4^-} = \frac{-\log 0,129}{2 \text{ cm} \cdot 1,82 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}} = 2.443,43 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$$

y, finalmente, la concentración:

$$C = \frac{A}{b\epsilon} = \frac{0,600}{1 \text{ cm} \cdot 2.443,43 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}} = 2,45 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

$$\frac{2,45 \cdot 10^{-4} \text{ mol MnO}_4^-}{1.000 \text{ mL}} \cdot \frac{54,94 \text{ g Mn}}{\text{mol MnO}_4^-} \cdot \frac{500 \text{ mL}}{0,2 \text{ g acero}} \cdot 100 = 3,36 \% \text{ Mn}$$

**566. La cafeína ( $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ;  $212,1 \text{ g mol}^{-1}$ ) 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  $\text{H}_2\text{SO}_4$  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  $\text{g L}^{-1}$ ? DATO:  $b = 1 \text{ cm}$ .**

a) Calculamos en primer lugar la concentración de cafeína ensayada:

$$\frac{1,00 \text{ mg}}{100 \text{ mL}} \cdot \frac{1 \text{ mmol}}{212,1 \text{ mg}} = 4,71 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

$$0,510 = \epsilon \cdot 1 \text{ cm} \cdot 4,71 \cdot 10^{-5} \text{ M} \Rightarrow \epsilon_{\text{cafeína}}^{272} = \frac{0,510}{4,71 \cdot 10^{-5} \text{ M} \cdot 1 \text{ cm}} = 10.828 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$$

$$b) 0,415 = 10.828 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1} \cdot 1 \text{ cm} \cdot C \Rightarrow C = 3,83 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

$$\frac{3,83 \cdot 10^{-5} \text{ mol}}{\text{L}} \cdot \frac{212,1 \text{ g}}{\text{mol}} \cdot \frac{500 \text{ mL}}{25 \text{ mL}} = 0,16 \text{ g/L}$$

567. El complejo del Cu(I) con la 1,10-fenantrolina tiene una absorptividad molar de  $7.000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  a 435 nm, que es la longitud de onda para la máxima absorción. Calcule:

- La absorbancia de una disolución  $8,5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$  del complejo cuando se mide en una celda de 1,00 cm a 435 nm.
- El porcentaje de transmitancia de la disolución en a).
- La concentración de una disolución que proporcione la misma absorbancia que a) cuando se usa una celda de 5,00 cm de longitud.
- La longitud de la trayectoria de la radiación a través de una disolución  $3,40 \cdot 10^{-5} \text{ M}$  del complejo que se necesita para que la absorbancia sea igual a la de la disolución de a).

$$\text{a) } \text{Abs} = \varepsilon \cdot b \cdot C = 7000 \frac{\text{L}}{\text{mol cm}} \cdot 1,00 \text{ cm} \cdot 8,5 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{L}} = 0,595$$

$$\text{b) } \text{Abs} = -\log T \Rightarrow T = 10^{-\text{Abs}} = 0,254 \Rightarrow \%T = 25,4$$

$$\text{c) } 0,595 = 7000 \frac{\text{L}}{\text{mol cm}} \cdot 5,00 \text{ cm} \cdot C \Rightarrow C = 1,7 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

$$\text{d) } b = \frac{0,595}{7000 \frac{\text{L}}{\text{mol cm}} \cdot 3,4 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{L}}} = 2,5 \text{ cm}$$

568. El complejo  $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$  presenta un máximo de absorción a 580 nm con una absorptividad molar de  $7 \cdot 10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ .

- Calcule la absorbancia de una disolución  $2,5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$  del complejo a esa longitud de onda en una celda de 1 cm de longitud de paso óptico.
- 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.

$$\text{a) } \text{Abs} = \varepsilon \cdot b \cdot C = 7000 \frac{\text{L}}{\text{mol cm}} \cdot 1,00 \text{ cm} \cdot 2,5 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{L}} = 0,175$$

$$\text{b) } \frac{2,50 \text{ mL}}{50,00 \text{ mL}} \cdot \frac{3,8 \mu\text{g Fe}}{\text{mL}} \cdot \frac{\text{mg Fe}}{10^3 \mu\text{g Fe}} \cdot \frac{1 \text{ mmol Fe}}{55,85 \text{ mg Fe}} = 3,4 \cdot 10^{-6} \text{ M}$$

$$\text{Abs} = \varepsilon \cdot b \cdot C = 7000 \frac{\text{L}}{\text{mol cm}} \cdot 2,50 \text{ cm} \cdot 3,4 \cdot 10^{-6} \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cong 0,06$$

569. Una tableta del fármaco tolbutamina ( $270 \text{ g mol}^{-1}$ ) 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:  $\epsilon^{262 \text{ nm}}_{\text{tolbutamina}} = 703 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$

$$\text{Abs} = \epsilon \cdot b \cdot C$$

$$0,687 = 703 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1} \cdot 1 \text{ cm} \cdot C \Rightarrow C = 9,77 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

$$9,77 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{L}} \frac{2 \text{ L}}{1 \text{ tableta}} \frac{270 \text{ g}}{\text{mol}} \cong 0,53 \text{ g/ tableta}$$

570. La absorptividad molar de las disoluciones acuosas de fenol a 211 nm es de  $6,17 \cdot 10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ . 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.

$$\text{Abs} = -\log T = -\log 0,08 = 1,097; C = \frac{1,097}{6,17 \cdot 10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1} \cdot 1,5 \text{ cm}} = 1,19 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

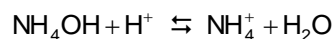
$$\text{Abs} = -\log T = -\log 0,75 = 0,125; C = \frac{0,125}{6,17 \cdot 10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1} \cdot 1,5 \text{ cm}} = 1,35 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

El intervalo de concentraciones es:  $1,35 \cdot 10^{-5} \text{ M} \leq C \leq 1,19 \cdot 10^{-4} \text{ M}$

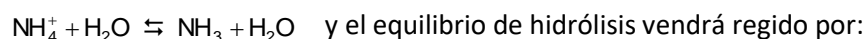
571. Predíjase la absorbancia a 410 nm en el punto equivalente de la valoración de 50 mL de  $\text{NH}_3$  0,1 N con  $\text{HCl}$  0,1 N si el indicador utilizado es el azul de bromofenol (amarillo en medio ácido- azul violeta en medio básico), sabiendo que la concentración final del indicador es  $1,0 \times 10^{-3} \text{ M}$ .

DATOS:  $\text{p}K_{\text{Hin}} = 3,5$ ;  $\text{p}K_{\text{b}} = 4,76$ ;  $\epsilon_{\text{Hin}}^{410} = 1,2 \times 10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ;  
 $\epsilon_{\text{In}^-}^{410} = 8 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$

La reacción de neutralización es:



La sal de amonio se hidrolizará:



$$K_{\text{h}} = \frac{K_{\text{w}}}{K_{\text{b}}} \frac{[\text{NH}_3] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+]} = \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{NH}_4^+]} = \frac{10^{-14}}{10^{-4,76}} = 10^{-9,24}$$

De donde:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{10^{-9,24} \cdot [\text{NH}_4^+]} = \left\{ [\text{NH}_4^+] = \frac{50 \text{ mL} \cdot 0,1 \text{ mmol/mL}}{(50 + 50) \text{ mL}} = 0,05 \text{ M} \right\} =$$

$$= \sqrt{10^{-9,24} \cdot 0,05} = 5,36 \cdot 10^{-6} \text{ M}$$

La hidrólisis de la sal es la que regula el pH y, por tanto, esta concentración de protones es la que regulará el equilibrio de disociación del indicador. Podemos pues plantear el balance de masas y el equilibrio de disociación iónica del indicador:

$$\left. \begin{aligned} 10^{-3}M &= [\text{HIn}] + [\text{In}^-] \\ K_{\text{HIn}} &= \frac{[\text{In}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{HIn}]} \end{aligned} \right\}$$

Resolviendo el sistema de dos ecuaciones y dos incógnitas, obtenemos:

$$[\text{In}^-] = \frac{10^{-3,5}}{10^{-5,7}} \cdot [\text{HIn}]; \quad [\text{HIn}] = 1,67 \cdot 10^{-6} \text{ M} \Rightarrow [\text{In}^-] = 9,89 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

Finalmente, podemos sustituir en la ley de Beer:

$$A = \epsilon_{\text{HIn}}^{410} \cdot b \cdot [\text{HIn}] + \epsilon_{\text{In}^-}^{410} \cdot b \cdot [\text{In}^-] = 1,2 \cdot 10^{-3} \cdot 1,67 \cdot 10^{-6} + 8 \cdot 9,89 \cdot 10^{-4} = 0,028$$

**572. La vitamina D<sub>2</sub> (calciferol, 397 g mol<sup>-1</sup>), muestra un máximo de absorbancia a 264 nm, con una absorptividad molar (en alcohol) de 18.200. La ley de Beer se cumple en un ancho margen de concentraciones de esta sustancia.**

**a) ¿Cuál es la absorptividad a?**

**b) ¿Qué rango de concentraciones, expresado en g L<sup>-1</sup>, pueden analizarse si se desea mantener la absorbancia entre los límites de 0,4 y 0,9?**

**DATO: b = 1 cm**

$$\text{a) } 18.200 \frac{\text{L}}{\text{mol} \cdot \text{cm}} \cdot \frac{\text{mol}}{397 \text{ g}} = 45,84 \text{ L g}^{-1} \text{ cm}^{-1} = a$$

$$\text{b) } A = a \cdot b \cdot C$$

$$C_1 = \frac{0,4}{45,84 \text{ L g}^{-1} \text{ cm}^{-1} \cdot 1 \text{ cm}} = 8,73 \cdot 10^{-3} \text{ g/L}$$

$$C_2 = \frac{0,9}{45,84 \text{ L g}^{-1} \text{ cm}^{-1} \cdot 1 \text{ cm}} = 1,96 \cdot 10^{-2} \text{ g/L}$$

**573. La absorptividad molar del ión NO<sub>2</sub><sup>-</sup> es 23,3 a 355 nm, y el cociente de la absorptividad a 355 nm y a 302 nm es de 2,5. La absorptividad del ión NO<sub>3</sub><sup>-</sup> es despreciable a 355 nm, en tanto que a 302 nm es de 7,24. ¿Qué molaridades presentarán ambos iones en una muestra que presenta una absorbancia de 1,010 a 302 nm y de 0,730 a 355 nm, al utilizar una celda de 1 cm de paso óptico?**

Los datos de absorptividades son los siguientes:

$$\epsilon_{\text{NO}_2^-}^{355\text{nm}} = 23,3; \quad \epsilon_{\text{NO}_3^-}^{355\text{nm}} \cong 0; \quad \epsilon_{\text{NO}_2^-}^{302\text{nm}} = 9,32; \quad \epsilon_{\text{NO}_3^-}^{302\text{nm}} = 7,24$$

El sistema a plantear es el siguiente:

$$\left. \begin{aligned} 0,730 &= 23,3 \cdot [\text{NO}_2^-] \\ 1,01 &= 9,32 \cdot [\text{NO}_2^-] + 7,24 \cdot [\text{NO}_3^-] \end{aligned} \right\} \begin{aligned} [\text{NO}_2^-] &= 0,03\text{M}; \quad [\text{NO}_3^-] = 0,10\text{M} \end{aligned}$$

**574. La determinación simultánea de Ti y V en un acero es posible gracias a la formación de los respectivos peroxicomplejos coloreados. El procedimiento consiste en pesar 1,000 g de acero, disolverlo y enrasarlo a un volumen final de 50,00 mL. En estas condiciones, la presencia de 1,0 mg de Ti da una absorbancia de 0,269 a una longitud de onda de 400 nm, y de 0,134 a 460 nm. Igualmente, 1,0 mg de V da una absorbancia de 0,057 a 400 nm, y de 0,091 a 460 nm. Calcular el porcentaje en peso de Ti y de V en la siguiente muestra sabiendo que se ha tomado 1,000 g de muestra y se ha llevado a un volumen final de 50,0 mL.**

	A (400 nm)	A (460 nm)	
Muestra	0,370	0,298	Ti: 47,88 g/mol V: 50,94 g/mol

Calculamos inicialmente las concentraciones para las cuales nos dan los valores de absorbancias del Ti y V, para -a partir de ahí- hallar las respectivas absorbancias molares.

$$\frac{1\text{ mg Ti}}{50\text{ mL}} \cdot \frac{1\text{ mmol Ti}}{47,88\text{ mg Ti}} = 4,18 \cdot 10^{-4}\text{ M}; \quad \frac{1\text{ mg V}}{50\text{ mL}} \cdot \frac{1\text{ mmol V}}{50,94\text{ mg V}} = 3,93 \cdot 10^{-4}\text{ M}$$

De la expresión de Beer deducimos los valores de  $\epsilon$ :

$$0,269 = \epsilon_{400}^{\text{Ti}} \cdot 4,18 \cdot 10^{-4}\text{ M} \Rightarrow \epsilon_{400}^{\text{Ti}} = 643,5\text{ L mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$$

$$0,134 = \epsilon_{460}^{\text{Ti}} \cdot 4,18 \cdot 10^{-4}\text{ M} \Rightarrow \epsilon_{460}^{\text{Ti}} = 320,6\text{ L mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$$

$$0,057 = \epsilon_{400}^{\text{V}} \cdot 3,93 \cdot 10^{-4}\text{ M} \Rightarrow \epsilon_{400}^{\text{V}} = 145,0\text{ L mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$$

$$0,091 = \epsilon_{460}^{\text{V}} \cdot 3,93 \cdot 10^{-4}\text{ M} \Rightarrow \epsilon_{460}^{\text{V}} = 231,6\text{ L mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$$

Podemos ahora plantear los sistemas correspondientes a la muestra:

$$\left. \begin{aligned} 0,370 &= \epsilon_{400}^{\text{Ti}} \cdot [\text{Ti}] + \epsilon_{400}^{\text{V}} \cdot [\text{V}] \\ 0,298 &= \epsilon_{460}^{\text{Ti}} \cdot [\text{Ti}] + \epsilon_{460}^{\text{V}} \cdot [\text{V}] \end{aligned} \right\} \begin{aligned} 0,370 &= 643,5 \cdot [\text{Ti}] + 145 \cdot [\text{V}] \\ 0,298 &= 320,6 \cdot [\text{Ti}] + 231,6 \cdot [\text{V}] \end{aligned}$$

$[\text{V}] = 7,19 \cdot 10^{-4}\text{ M}; \quad [\text{Ti}] = 4,13 \cdot 10^{-4}\text{ M}$  Como nos lo piden en tanto por ciento en peso:

$$50\text{ mL} \cdot \frac{7,2 \cdot 10^{-4}\text{ mol V}}{1.000\text{ mL}} \cdot \frac{50,94\text{ g V}}{\text{mol V}} \cdot \frac{1}{1\text{g}} \cdot 100\text{ g} = 0,18\% \text{ V}$$

$$50\text{ mL} \cdot \frac{4,13 \cdot 10^{-4}\text{ mol Ti}}{1.000\text{ mL}} \cdot \frac{47,88\text{ g Ti}}{\text{mol Ti}} \cdot \frac{1}{1\text{g}} \cdot 100\text{ g} = 0,099\% \text{ Ti}$$

575. Una disolución está compuesta por dos componentes fluorescentes. Se realizó una representación de la intensidad relativa de fluorescencia en función de la concentración para cada sustancia pura, obteniéndose en ambos casos respuestas lineales. A una longitud de onda excitatriz de 430 nm y una longitud de onda de emisión de 495 nm, las pendientes de las gráficas fueron  $4,58 \cdot 10^6$  y  $1,32 \cdot 10^6$  L/ mol respectivamente para los componentes A y B. Cuando la longitud de onda excitatriz empleada es de 288 nm y la longitud de onda de emisión es de 385 nm, las pendientes fueron de  $8,97 \cdot 10^5$  y  $5,84 \cdot 10^6$  L/ mol para estos mismos componentes. La muestra tiene una fluorescencia relativa de 78,2 a 430/495 nm y de 45,5 a 288/385 nm. Calcular la concentración de los componentes A y B en la muestra.

	$\lambda_{exc} = 430 \text{ nm}; \lambda_{em} = 495 \text{ nm}$	$\lambda_{exc} = 288 \text{ nm}; \lambda_{em} = 385 \text{ nm}$
<b>A</b>	$P_F = 4,58 \cdot 10^6 \text{ L/ mol} \cdot C \text{ (M)}$	$P_F = 8,97 \cdot 10^5 \text{ L/ mol} \cdot C \text{ (M)}$
<b>B</b>	$P_F = 1,32 \cdot 10^6 \text{ L/ mol} \cdot C \text{ (M)}$	$P_F = 5,84 \cdot 10^6 \text{ L/ mol} \cdot C \text{ (M)}$

Se trata de una mezcla binaria de la que nos dan la sensibilidad del método fluorescente para dos parejas de valores de longitud de onda de excitación/ emisión.

$$\left. \begin{aligned} 78,2 &= 4,58 \cdot 10^6 [A] + 1,32 \cdot 10^6 [B] \\ 45,5 &= 8,97 \cdot 10^5 [A] + 5,84 \cdot 10^6 [B] \end{aligned} \right\} \begin{aligned} [A] &= 1,56 \cdot 10^{-5} \text{ M} \\ [B] &= 5,23 \cdot 10^{-6} \text{ M} \end{aligned}$$

576. Una determinación simultánea de cobalto y níquel se puede basar en la absorción simultánea de sus respectivos complejos de 8-hidroxiquinollinol. Las absorptividades molares correspondientes a sus máximos de absorción son:

	<u>Absortividad molar, <math>\epsilon</math></u>	
	365 nm	700 nm
<b>Co</b>	3529	428,9
<b>Ni</b>	3228	10,2

Calcular la concentración molar de níquel y cobalto en cada una de las siguientes disoluciones basándose en los datos siguientes:

	<u>Absorbancia, A (cubetas de 1 cm)</u>	
Disolución	365 nm	700 nm
<b>a</b>	0,598	0,039
<b>b</b>	0,902	0,072

- a) Planteamos el sistema para el Co y el Ni:

$$\left. \begin{aligned} 0,598 &= 3.529 \cdot [\text{Co}] + 3.228 \cdot [\text{Ni}] \\ 0,039 &= 428,9 \cdot [\text{Co}] + 10,2 \cdot [\text{Ni}] \end{aligned} \right\} \begin{aligned} [\text{Co}] &= 8,89 \cdot 10^{-5} \text{ M} \\ [\text{Ni}] &= 8,81 \cdot 10^{-5} \text{ M} \end{aligned}$$

- b)

$$\left. \begin{aligned} 0,902 &= 3.529 \cdot [\text{Co}] + 3.228 \cdot [\text{Ni}] \\ 0,072 &= 428,9 \cdot [\text{Co}] + 10,2 \cdot [\text{Ni}] \end{aligned} \right\} \begin{aligned} [\text{Co}] &= 1,65 \cdot 10^{-4} \text{ M} \\ [\text{Ni}] &= 9,94 \cdot 10^{-5} \text{ M} \end{aligned}$$

577. Se desea determinar el contenido de ácido acetilsalicílico y de cafeína en una tableta de analgésico mediante un método espectrofotométrico, aprovechando que ambos compuestos absorben en la porción UV del espectro electromagnético. Previamente, se realizaron medidas experimentales de los componentes individuales. Se pesó una porción de 0,0090 g de ácido acetilsalicílico, se disolvió y se enrasó a 1 L con metanol. Posteriormente, se tomaron 25,0 mL de esta disolución, se trasvasaron a un matraz de 100,00 mL y se llevó a volumen con el mismo disolvente. Cuando se transfirió un pequeño volumen de esta última disolución a una celda de 2,00 cm de paso óptico se midieron absorbancias de 0,409 y 0,054 a 225 y 270 nm, respectivamente.

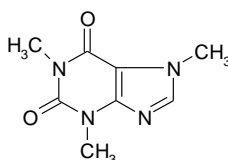
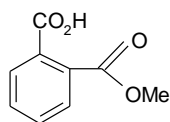
Por otra parte, se pesaron 0,0175 g de cafeína, se disolvieron y enrasaron con metanol a 250,00 mL. A continuación, 100  $\mu$ L de la disolución de cafeína se llevaron a un matraz de 25,00 mL. Esta última disolución dio absorbancias de 0,040 y 0,025 a 225 y 270 nm, respectivamente, cuando se empleó una celdilla de 2,00 cm de paso óptico.

Una tableta de analgésico de 0,4791 g de peso, fue disuelta en metanol y diluida a 250,00 mL en un matraz aforado. Se tomó una alícuota de 1,00 mL y se transfirió a otro matraz de 100,00 mL que fue, a su vez enrasado hasta el menisco con metanol. La absorbancia de esta disolución en celdas de 1,00 cm de paso óptico fue de 0,766 a 225 nm y de 0,155 a 270 nm.

A partir de estos datos, calcular el % (p/p) de ambos componentes en la pastilla de analgésico.

DATOS: ácido acetilsalicílico: 180,15 g/mol;

cafeína: 194,19 g/mol



Procedemos a calcular primeramente, las absorptividades molares de las dos especies (acetilsalicílico: as; cafeína: cf) a las dos longitudes de onda:

$$\frac{0,090 \text{ as}}{10^3 \text{ mL}} \cdot \frac{25 \text{ mL}}{100 \text{ mL}} \cdot \frac{1 \text{ mol as}}{180,15 \text{ as}} \cdot \frac{10^3 \text{ mL}}{\text{L}} = 1,25 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

$$0,409 = \epsilon_{\text{as}}^{225} \cdot 2 \text{ cm} \cdot 1,25 \cdot 10^{-5} \text{ M} \rightarrow \epsilon_{\text{as}}^{225} = 16.360 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

$$0,054 = \epsilon_{\text{as}}^{270} \cdot 2 \text{ cm} \cdot 1,25 \cdot 10^{-5} \text{ M} \rightarrow \epsilon_{\text{as}}^{270} = 2.160 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

$$\frac{0,0175 \text{gcf}}{250 \text{mL}} \cdot \frac{0,1 \text{mL}}{25 \text{mL}} \cdot \frac{\text{molcf}}{194,19 \text{gcf}} \cdot \frac{10^3 \text{mL}}{\text{L}} = 1,44 \cdot 10^{-6} \text{M}$$

$$0,040 = \epsilon_{\text{cf}}^{225} \cdot 2 \text{cm} \cdot 1,44 \cdot 10^{-6} \text{M} \rightarrow \epsilon_{\text{cf}}^{225} = 13.889 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

$$0,054 = \epsilon_{\text{cf}}^{270} \cdot 2 \text{cm} \cdot 1,44 \cdot 10^{-6} \text{M} \rightarrow \epsilon_{\text{cf}}^{270} = 8.681 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

$$\left. \begin{array}{l} 0,766 = 16.360 [\text{as}] + 13.889 [\text{cf}] \\ 0,155 = 2.160 [\text{as}] + 8.681 [\text{cf}] \end{array} \right\} \begin{array}{l} [\text{cf}] = 7,83 \cdot 10^{-6} \text{M} \\ [\text{as}] = 4,02 \cdot 10^{-5} \text{M} \end{array}$$

$$\frac{7,83 \cdot 10^{-6} \text{mol}}{10^3 \text{mL}} \cdot \frac{100 \text{mL}}{1 \text{mL}} \cdot \frac{250 \text{mL}}{0,4791 \text{g tableta}} \cdot \frac{194,19 \text{gcf}}{\text{mL cf}} \cdot 100 = 7,93 \%$$

$$\frac{4,2 \cdot 10^{-5} \text{mol}}{10^3 \text{mL}} \cdot \frac{100 \text{mL}}{1 \text{mL}} \cdot \frac{250 \text{mL}}{0,4791 \text{g tableta}} \cdot \frac{180,15 \text{as}}{\text{mol as}} \cdot 100 = 37,79 \%$$

578. Se desea determinar el contenido en Cromo de una roca silícea. Para ello, se procede a la pulverización de la muestra y se pesan 0,5000 g para llevar a cabo el análisis. Mediante un tratamiento adecuado, el material se descompone y el Cromo pasa a estado de  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ . Se filtra la disolución, se le añaden 2,00 mL de una disolución de difenilcarbazida al 0,25% -este reactivo forma un producto rojo-violeta con el  $\text{Cr(VI)}$ -, y se enrasa a un volumen de 50,00 mL con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,1 M. Por otro lado se dispone de una disolución estándar que contiene 15,00 mg de  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  puro por litro. Se toma una alícuota de 5,00 mL de esta disolución estándar y se trata con 2,00 mL del reactivo y se enrasa a 50,00 mL con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,1 M. Las absorbancias de las dos disoluciones finales se miden en un espectrofotómetro, resultando ser:  $A_{\text{estándar}} = 0,354$ ;  $A_{\text{desconocida}} = 0,272$ . ¿Cuál es el contenido en Cr de la roca expresado en % de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ?

$$\frac{15,00 \text{mg K}_2\text{CrO}_4}{\text{L}} \cdot \frac{10^{-3} \text{mol}}{194 \text{mg}} = 7,73 \cdot 10^{-5} \text{M}$$

$$5 \text{ mL} \cdot \frac{7,73 \cdot 10^{-5} \text{mmol}}{\text{mL}} \cdot \frac{1}{50 \text{ mL}} = 7,73 \cdot 10^{-6} \text{M}$$

$$\left. \begin{array}{l} 7,73 \cdot 10^{-6} \text{M} \rightarrow 0,354 \\ x \rightarrow 0,272 \end{array} \right\} x = 5,94 \cdot 10^{-6} \text{M}$$

Teniendo en cuenta las diluciones, y pasando a porcentaje:

$$50 \text{mL} \cdot \frac{5,94 \cdot 10^{-6} \text{mol}}{\text{L}} \cdot \frac{1 \text{mmol Cr}_2\text{O}_3}{2 \text{mmol K}_2\text{CrO}_4} \cdot \frac{152 \cdot 10^{-3} \text{g}}{1 \text{mmol Cr}_2\text{O}_3} \cdot \frac{1}{0,5 \text{g}} \cdot 100 = 4,51 \cdot 10^{-3} \% \text{Cr}_2\text{O}_3$$

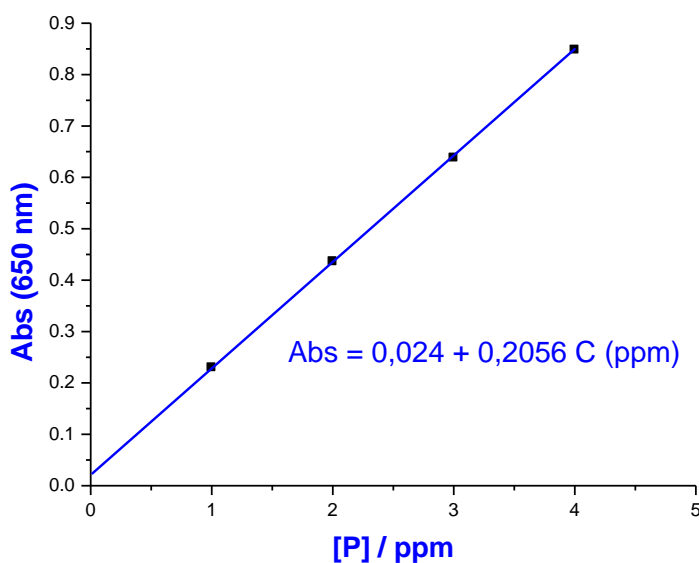


579. El método establecido para determinar fósforo en orina consiste en tratar la muestra con Mo(VI) tras eliminar las proteínas, y posterior reducción del complejo 12-molibdenofosfato con ácido ascórbico. Las especies reducidas imparten una coloración azul intensa a la disolución (azul de molibdeno), 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.



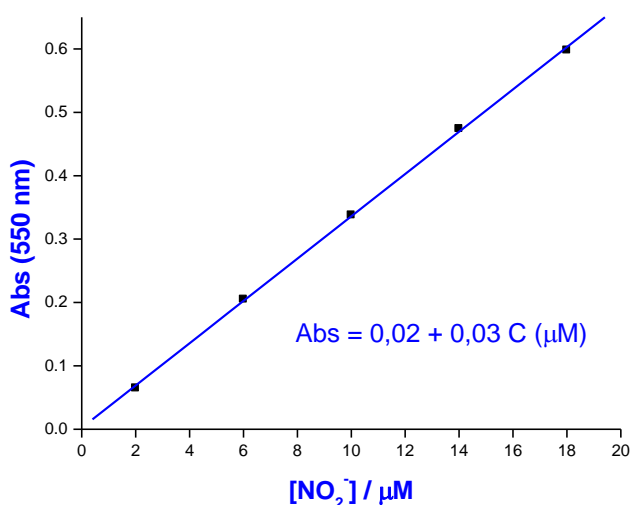
$$1.122 \text{ mL orina} \frac{2,40 \mu\text{g P}}{\text{mL}} \frac{1\text{gP}}{10^3 \mu\text{g P}} = 2,69 \cdot 10^{-3} \text{ gP} = 2,69 \text{ mgP/día}$$

$$\frac{2,4 \mu\text{g P}}{\text{mL}} \frac{\text{mgP}}{10^3 \mu\text{g P}} \frac{\text{mmol P}}{30,97 \text{ mgP}} = 7,75 \cdot 10^{-5} \text{ M} = 7,75 \cdot 10^{-2} \text{ mM}$$

580. 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 <sub>2</sub> ] <sup>-</sup> / μM	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 μ M.

581. Los datos que aparecen en la tabla corresponden a una volumetría complexométrica de una muestra de 10,00 mL Pd(II) con Nitroso R  $2,44 \cdot 10^{-4}$  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).

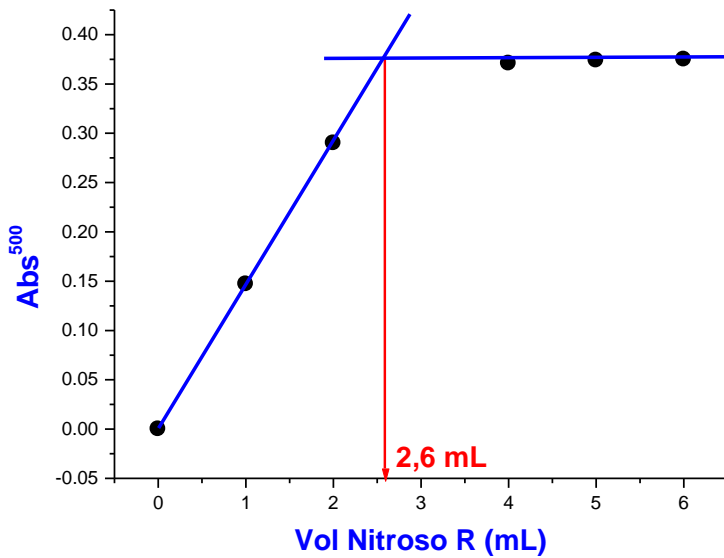
Volumen de Nitroso R (mL)	0	1,00	2,00	4,00	5,00	6,00
Abs <sup>500</sup>	0	0,147	0,290	0,371	0,374	0,375

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:



$$\frac{2,6 \text{ mL NR}}{10,00 \text{ mL muestra}} \cdot \frac{2,44 \cdot 10^{-4} \text{ mmol NR}}{\text{mL}} \cdot \frac{\text{mmol Pd}}{2 \text{ mmol NR}} = 3,17 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$



582. La tabla recoge las absorbancias medidas a una longitud de onda de 220 nm de distintas disoluciones que contienen disoluciones estándar de  $\text{NO}_3^-$  en celdillas de 1 cm de paso óptico. Se tomaron 8 muestras de un río aguas abajo de una planta química y arrojaron un valor promedio de absorbancia de 0,642 cuando las medidas se realizaron en las mismas condiciones experimentales. ¿Cuál es el contenido de  $\text{NO}_3^-$  en el agua de río, expresado en mg/mL?

$\text{NO}_3^-$ (mg/mL)	0	0,0040	0,015	0,025	0,035	0,040	0,050	0,060	0,070
A	0	0,097	0,208	0,347	0,450	0,553	0,620	0,668	0,688

A partir de los datos de la tabla, se obtiene la recta de calibrado:

$$A = 0,063 + 10,229 [\text{NO}_3^-] \text{ (mg/mL)}$$

Interpolando en esa recta:

$$[\text{NO}_3^-] = \frac{0,642 - 0,063}{10,229} = 0,056 \text{ mg/mL}$$

583. Con la recta de calibrado obtenida para la acetona a partir de los datos que se tabulan, se ha podido medir la cantidad de acetona en sangre y en orina de pacientes tanto sanos (control) como enfermos. Las medidas se hicieron usando un mismo tipo de celda y a la misma longitud de onda, a la que sólo absorbe la acetona. Calcular los niveles de acetona en mg/100 mL para las cuatro muestras, sabiendo que:

$$A_{\text{sangre, normal}} = 0,068; A_{\text{orina, normal}} = 0,097$$

$$A_{\text{sangre, enfermo}} = 0,189; A_{\text{orina, enfermo}} \text{ (dilución 1:25)} = 0,198$$

$C_{\text{acetona}}$ (mg/100 mL)	0,50	1,00	2,00	4,00	6,00	8,00
A	0,057	0,068	0,091	0,137	0,183	0,229

A partir de estos datos se obtiene la expresión de la recta de calibrado:

$$A = 0,045 + 0,023 C_{\text{acetona}} \text{ (mg/100 mL)}$$

Paciente normal:

$$A_{\text{sangre}} = 0,068 \Rightarrow C = 1 \text{ mg/100 mL}$$

$$A_{\text{orina}} = 0,097 \Rightarrow C = 2,26 \text{ mg/100 mL}$$

Paciente enfermo:

$$A_{\text{sangre}} = 0,189 \Rightarrow C = 6,26 \text{ mg/100 mL}$$

$$A_{\text{orina}} = 0,198 \Rightarrow C = 6,65 \text{ mg/100 mL} \times 25/1 = 166 \text{ mg/100 mL}$$

**584. La determinación de Fe en una muestra patrón y en una muestra de suero se realizó de acuerdo al procedimiento siguiente:**

**a) A 1,00 mL de muestra se le añaden 2,00 mL de agente reductor y otros 2,00 mL de ácido para liberar el hierro de la transferrina.**

**b) Las proteínas séricas se precipitan gracias a la adición de 1,00 mL de ácido tricloroacético al 30%. La mezcla resultante se centrifuga para eliminar la proteína precipitada, cuyo volumen se considera despreciable.**

**c) Una alícuota de 4,00 mL de esta disolución final se trasfiere a un tubo limpio y se trata con 1,00 mL de solución tamponada que contiene el ligando ferrocina. Después de un tiempo de equilibración de 10 minutos, se procede a medir la absorbancia de la disolución final empleando celdas de 1,00 cm de paso óptico.**

**Los datos obtenidos son los siguientes:**

Muestra	A (562 nm)
Patrón con 3,00 $\mu\text{g}$ de Fe(II)	0,239
Suero	0,129

**Calcular:**

**1.1) la concentración molar de Fe en la muestra de suero.**

**1.2) la absortividad molar del complejo Fe(II)(ferrocina)<sub>3</sub>**

El procedimiento implica las siguientes diluciones:

$$1 \text{ mL de muestra} \rightarrow 6 \text{ mL}$$

$$4 \text{ mL} \rightarrow 5 \text{ mL}$$

Calculemos, en primer lugar, a qué concentración final se ha medido la disolución estándar de hierro:

$$\frac{3 \cdot 10^{-6} \text{ g}}{6 \text{ mL}} \cdot \frac{4 \text{ mL}}{5 \text{ mL}} \cdot \frac{1 \text{ mol Fe}}{55,85 \text{ g Fe}} \cdot \frac{1.000 \text{ mL}}{1 \text{ L}} = 7,16 \cdot 10^{-6} \text{ M Fe}^{2+}$$

A partir de la ley de Beer hallamos su absorptividad:

$$0,239 = \varepsilon \cdot 7,16 \cdot 10^{-6} \text{ M} \Rightarrow \varepsilon = 33.370 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

Como el protocolo aplicado al estándar y la muestra son idénticos:

$$0,129 = 33.370 \cdot [\text{Fe}] \Rightarrow [\text{Fe}] = 3,87 \cdot 10^{-6} \text{ M},$$

que teniendo en cuenta las diluciones operadas significa que en la muestra original el contenido en Fe es:

$$3,87 \cdot 10^{-6} \cdot \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot \frac{5}{4} \cdot \frac{6}{1} = 2,90 \cdot 10^{-5} \text{ M Fe en el suero.}$$

**585. Una alícuota de 25,0 mL de una disolución acuosa de quinina se diluyó a 50,0 mL y se encontró que tenía una absorbancia de 0,832 a 348 nm cuando se midió en una celda de 2,00 cm. Una segunda alícuota de 25,0 mL se mezcló con 10,00 mL de una disolución que contenía 23,4 p.p.m. de quinina; después de diluir a 50,0 mL, esta disolución presentaba una absorbancia de 1,220 (cubetas de 2,00 cm.). Calcular las partes por millón de quinina en la muestra.**

$$25,0 \text{ mL} \rightarrow 50,0 \text{ mL} : A = 0,832, \lambda = 348 \text{ nm}, b = 2,0 \text{ cm}$$

$$25,0 \text{ mL} + 10,0 \text{ mL (23,4 ppm)} \rightarrow 50,0 \text{ mL} : A = 1,220, b = 2,0 \text{ cm}$$

La adición estándar supone añadir:

$$10,00 \text{ mL} \cdot \frac{23,4 \mu\text{g}}{\text{mL}} \cdot \frac{1}{50,0 \text{ mL}} = 4,68 \text{ ppm}$$

La expresión de la recta que pasa por el punto de la muestra y por éste de la única adición es:

$$A = 0,832 + 0,083 \cdot C \text{ (ppm)}$$

Para  $A = 0 \Rightarrow C = 10,03 \text{ ppm}$ . Este valor es el obtenido una vez diluido a 50 mL.

En la muestra original:

$$\frac{10,03 \mu\text{g}}{\text{mL}} \cdot \frac{50 \text{ mL}}{25 \text{ mL}} = 20,07 \cong 20,1 \text{ ppm}$$

586. Una muestra de 5,12 g de un pesticida se descompuso por mineralización y, a continuación, se diluyó a 200,0 mL en un matraz aforado. El análisis se completó tratando las alícuotas de esta disolución como se indica. Calcular el porcentaje de cobre en la muestra.

Volúmenes de reactivo utilizados (mL)				
muestra	3,82 ppm Cu <sup>2+</sup>	Ligando	H <sub>2</sub> O	A <sup>545</sup> , b= 1,0 cm
50,0	0,00	20,0	30,0	0,512
50,0	4,00	20,0	26,0	0,844

5,12 g de muestra → 200,00 mL; A = 0,512 en 100,0 mL (dilución 1:2)

La adición efectuada supone:

$$4,00 \text{ mL} \cdot \frac{3,82 \text{ } \mu\text{g Cu}^{2+}}{\text{mL}} \cdot \frac{1}{100 \text{ mL}} = 0,1528 \text{ ppm}$$

Resultando la recta: A = 0,512 + 2,173 · C (ppm)

Para A = 0 ⇒ C = 0,236 ppm, que teniendo en cuenta la dilución equivale a un porcentaje original de :

$$0,236 \frac{\mu\text{g Cu}^{2+}}{\text{mL dis.}} \cdot \frac{100 \text{ mL}}{50 \text{ mL}} \cdot \frac{200 \text{ mL}}{5,12 \text{ g muestra}} \cdot \frac{1 \text{ g Cu}}{10^6 \mu\text{g Cu}} \cdot 100 = 1,84 \cdot 10^{-3} \%$$

587. La *transferrina* es la proteína portadora de hierro que se encuentra en la sangre, siendo capaz de complejar 2 átomos de Fe(III). La *desferrioxamina B* es un quelante potente del Fe que se utiliza para tratar a pacientes con exceso de Fe, y puede complejar a 1 átomo de Fe(III). La *desferrioxamina B* puede tomar Fe de muchas partes del cuerpo y se excreta (junto con el Fe) a través de los riñones. Ambos compuestos son incoloros en ausencia de hierro, pero cuando están saturados de Fe presentan sendos máximos de absorción a las longitudes de onda que se indican y con las absortividades molares que se dan a continuación:

$\lambda_{\text{max, transferrina}} = 470 \text{ nm}$ ;

$\lambda_{\text{max, dexferrioxamina}} = 428 \text{ nm}$

$\epsilon \text{ (L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}\text{)}$		
$\lambda \text{ (nm)}$	<i>Transferrina</i>	<i>Desferrioxamina B</i>
428	3.540	2.730
470	4.170	2.290

Calcular la concentración de *transferrina* en mg/mL y la concentración de Fe en  $\mu\text{g/mL}$  de una disolución de *transferrina* que presenta una absorbancia de 0,463 a 470 nm en una celda de 1,00 cm de paso óptico.

Transcurrido un breve período de tiempo después de haber adicionado algo de *desferrioxamina B*, la absorbancia a 470 nm fue de 0,424, y la absorbancia a 428 nm fue de 0,401. Calcular la fracción de Fe en la *transferrina* y la fracción de Fe en la *desferrioxamina B*. Recuerde que la *transferrina* se enlaza con 2 átomos de Fe, y la *desferrioxamina* enlaza solamente 1 átomo de Fe.

DATO: supóngase que el peso molecular de la *transferrina* es de 752 g / mol

$$a) A = \varepsilon \cdot b \cdot C$$

$$0,463 = 4.170 \cdot \text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1} \cdot 1 \text{ cm} \cdot [\text{T-Fe}_2] \Rightarrow [\text{T-Fe}_2] = 1,11 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

$$1,11 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mmol T-Fe}_2}{\text{mL}} \frac{\text{mmol T}}{\text{mmol T-Fe}_2} \frac{752 \text{mg T}}{\text{mmol T}} = 0,083 \frac{\text{mg T}}{\text{mL}}$$

$$1,11 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mmol T-Fe}_2}{\text{mL}} \frac{2 \text{mmol Fe}}{\text{mmol T-Fe}_2} \frac{55,85 \text{mg Fe}}{\text{mmol Fe}} \frac{10^3 \mu\text{g}}{\text{mg}} = 12,40 \frac{\mu\text{g Fe}}{\text{mL}}$$

b)

$$0,424 = 4.170 \cdot [\text{T-Fe}_2] + 2.290 \cdot [\text{D-Fe}] \quad \left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\} \begin{array}{l} [\text{D-Fe}] = 5,34 \cdot 10^{-5} \text{ M} \rightarrow [\text{Fe}] = 5,34 \cdot 10^{-5} \text{ M} \\ \\ \end{array}$$

$$0,401 = 3.540 \cdot [\text{T-Fe}_2] + 2.730 \cdot [\text{D-Fe}] \quad \left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\} \begin{array}{l} [\text{T-Fe}_2] = 7,24 \cdot 10^{-5} \text{ M} \rightarrow [\text{Fe}] = 1,45 \cdot 10^{-4} \text{ M} \\ \\ \end{array}$$

$$[\text{Fe}]_{\text{T-Fe}_2} = 2,72 \cdot [\text{Fe}]_{\text{D-Fe}}$$

**LA TURBIDEZ** se define, de modo similar a la absorbancia, como:

$$S = \log \frac{P_0}{P} = K \cdot b \cdot N,$$

donde K es el *coeficiente de turbidez* y N es el *número de partículas dispersantes*.

**588.** Determinar la turbidez de una disolución si la intensidad relativa de la radiación incidente es 100,0 y la intensidad relativa de la radiación transmitida es 45,2.

$$S = \log \frac{100}{45,2} = 0,34$$

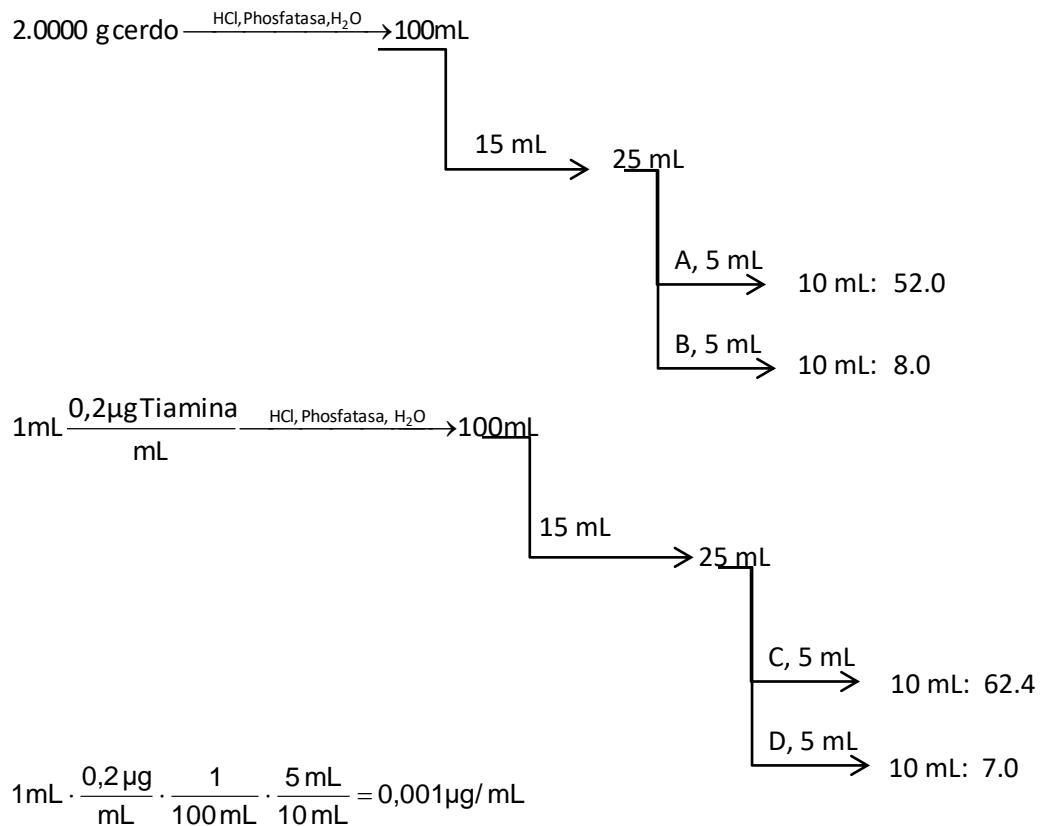
**589.** Una muestra fue estudiada mediante turbidimetría. La transmitancia de la muestra fue de 0,368; la longitud de paso de la celda fue de 1,00 cm y la concentración 112 mg/L. Determinar el coeficiente de turbidez de la muestra.

$$S = \log \frac{P_0}{P} = -\log T = 0,434; 0,434 = K \cdot 1 \text{ cm} \cdot 112 \text{ mg/L}; K = 3,88 \cdot 10^{-3} \text{ L mg}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

590. Se desea analizar el contenido en vitamina B<sub>1</sub> de una muestra de 2,0000 g de carne de cerdo por el método del tiocromo. Para ello, se extrae con HCl, se trata con fosfatasa y se diluye a 100 mL. Se toma una alícuota de 15,00 mL y se purifica por adsorción y elución, diluyéndose -en el transcurso de este proceso- a 25 mL. A continuación se toman dos porciones de 5,00 mL; una de ellas (A) se trata con K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>, y ambas (A y B) se llevan a un volumen final de 10,00 mL para la determinación fluorimétrica. Una disolución estándar (1 mL) que contiene 0,2 μg/mL de tiamina, se somete a exactamente el mismo procedimiento, excepto que la porción introducida en la columna de adsorción se lleva a su volumen original después de eluída (es decir, no sufre dilución). Se toman dos alícuotas de 5,00 mL; una de ellas (C) se oxida, y ambas (C y D) se llevan a un volumen final de 10,00 mL antes de la determinación fluorimétrica. Se obtuvieron las medidas siguientes:

Disolución	P <sub>F</sub>
A (muestra, oxidada)	52,0
B (muestra, blanco)	8,0
C (estándar, oxidado)	62,4
D (estándar, blanco)	7,0

Calcular el contenido en Vitamina B<sub>1</sub> expresado en microgramos por gramo de muestra.





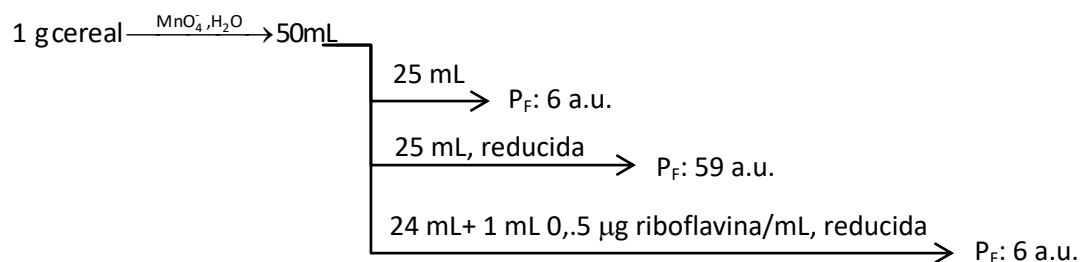
Esta es la concentración estándar a la que sabemos que le corresponde una fluorescencia de  $62,4 - 7,0$  (blanco) =  $55,4$ ; luego a la fluorescencia obtenida experimentalmente para la muestra desconocida :  $52 - 8$  (blanco) =  $44$ , le corresponderá una concentración de :

$$\left. \begin{array}{l} 0,001 \mu\text{g/mL} \rightarrow 55,4 \\ x \rightarrow 44 \end{array} \right\} x = 7,9 \cdot 10^{-4} \mu\text{g/mL}$$

Ahora, teniendo en cuenta las diluciones operadas:

$$\frac{7,94 \cdot 10^{-4} \mu\text{g}}{\text{mL}} \cdot \frac{10 \text{ mL}}{5 \text{ mL}} \cdot \frac{25 \text{ mL}}{15 \text{ mL}} \cdot \frac{100 \text{ mL}}{2 \text{ g muestra}} = 0,13 \mu\text{g/g muestra}$$

591. El tratamiento en medio ácido de una muestra de 1,0000 g de cereal permitió extraer la riboflavina junto con una pequeña cantidad de material extraño. La riboflavina se oxidó añadiendo una pequeña cantidad de  $\text{KMnO}_4$  y eliminando el exceso con  $\text{H}_2\text{O}_2$ . La disolución fue enrasada a 50,00 mL. Una alícuota de 25,00 mL fue trasvasada a la cubeta del fluorímetro y se midió la fluorescencia, que resultó ser de 6 unidades. A continuación se añadió ditionito sódico sólido a la cubeta con el fin de reducir la riboflavina oxidada a su forma normal. La disolución presenta ahora una fluorescencia de 65 unidades de escala. Se descartó esta muestra y se rellenó la cubeta de nuevo con 24,00 mL de la muestra oxidada más 1,00 mL de una disolución estándar de  $0,500 \mu\text{g}$  de riboflavina /mL. Se añadió un poco de ditionito sódico sólido y la fluorescencia fue de 94 unidades. Calcular el contenido en riboflavina en  $\mu\text{g/g}$  cereal.



Como en las condiciones de la adición estándar no nos facilitan el dato de la fluorescencia del blanco, hay que calcularlo a partir de la medida de la muestra, teniendo en cuenta la dilución correspondiente:

$$6 \cdot \frac{24 \text{ mL}}{25 \text{ mL}} = 5,76 \text{ (Blanco)}$$

De donde la señal correspondiente a la riboflavina tras la adición estándar es :

$$94 - 5,76 = 88,24$$

A su vez, la intensidad correspondiente a la muestra sin estándar para 24 mL será:

$$65 \cdot \frac{24 \text{ mL}}{25 \text{ mL}} = 62,4, \text{ que restándole el blanco da: } 62,4 - 5,76 = 56,64$$

La adición de 1 mL de estándar de 0,5 ppm a un volumen final de 25 mL supone una concentración de :

$$1 \text{ mL} \cdot \frac{0,5 \mu\text{g}}{\text{mL}} \cdot \frac{1}{25 \text{ mL}} = 0,02 \text{ ppm}$$

Por tanto la recta para estos 2 datos es:

$$P_f = 56,64 + 1.580 \cdot C(\text{ppm}); \quad \text{Para } P_f = 0 \Rightarrow C = 0,0358 \text{ ppm}$$

Teniendo ahora en cuenta las diluciones operadas:

$$C = \frac{0,0358 \mu\text{g}}{\text{mL}} \cdot \frac{25 \text{ mL}}{24 \text{ mL}} \cdot \frac{50 \text{ mL}}{\text{g cereal}} = 1,87 \mu\text{g/g cereal}$$

- 592. La determinación de  $\text{Zn}^{2+}$  puede llevarse a cabo mediante fluorimetría extractiva. Para ello, cuatro alícuotas de 5,00 mL de muestra a analizar fueron introducidos en 4 embudos de decantación, a los que se añadieron 0,00, 4,00, 8,00 y 12,00 mL de una disolución estándar de 1,10 ppm de  $\text{Zn}^{2+}$ . A continuación se procedió a extraer el  $\text{Zn}^{2+}$  a una fase orgánica de  $\text{CCl}_4$  que contenía un exceso de 8-hidroxiquinoleína, empleando 3 alícuotas de fase orgánica de 5,00 mL cada una. Los extractos fueron llevados a un volumen final de 25 mL y se midió la fluorescencia: obteniéndose los valores que se indican:**

mL de Zinc estándar	Lectura del fluorímetro
0,00	6,12
4,00	11,16
8,00	15,68
12,00	20,64

**Calcular la ecuación de la recta**

**Calcular la concentración de  $\text{Zn}^{2+}$  en la muestra.**

5 mL muestra + x mL estándar + (3 x 5 mL  $\text{CCl}_4$ ) → 25 mL

$$4,00 \text{ mL} \cdot \frac{1,1 \mu\text{g Zn}}{\text{mL}} \cdot \frac{1}{25 \text{ mL}} = 0,176 \text{ ppm}$$

mL Zn <sup>2+</sup> (1,1ppm)	ppm Zn <sup>2+</sup>	P <sub>F</sub>
0,00	0,000	6,12
4,00	0,176	11,16
8,00	0,352	15,68
12,00	0,528	20,64

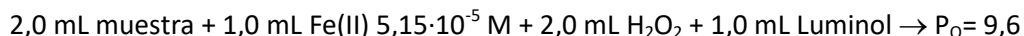
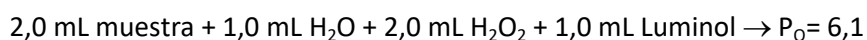
La recta obtenida tomando el punto de la muestra más las tres adiciones estándar es:

$$P_F = 6,19 + 27,32 \cdot C \text{ (ppm)}; \quad \text{Para } P_F = 0 \Rightarrow C = 0,23 \text{ ppm}$$

Teniendo ahora en cuenta la dilución efectuada:

$$C = \frac{0,23 \mu\text{g Zn}^{2+}}{\text{mL}} \cdot \frac{25 \text{ mL}}{5 \text{ mL}} = 1,15 \text{ ppm Zn}^{2+}$$

- 593.** Los iones de Fe(II) catalizan la reacción del luminol con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Se ha comprobado que la intensidad de quimioluminiscencia resultante aumenta linealmente con la concentración de Fe(II) desde 1,0·10<sup>-10</sup> a 1,0·10<sup>-8</sup> M. A una alícuota de 2,00 mL de una disolución problema de Fe (II) se adicionó 1 mL de agua, seguido de 2,00 mL de una disolución diluida de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y 1,00 mL de una disolución alcalina de luminol. La señal quimioluminiscente de la mezcla se integró durante un tiempo de 10,0 s y se encontró que era de 6,1. A una segunda alícuota de 2,00 mL de muestra se adicionaron 1,00 mL de una disolución de Fe(II) 5,15·10<sup>-5</sup> M seguida del mismo volumen de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y luminol. La intensidad integrada fue de 29,6. Calcular la molaridad de Fe(II) en la muestra.



Se trata, de nuevo, de una metodología que sólo emplea una adición estándar, que corresponde a una concentración de Fe (II) :

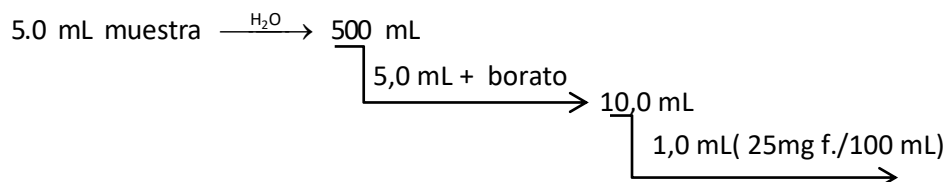
$$1,00 \text{ mL} \cdot \frac{5,15 \cdot 10^{-5} \text{ mmol Fe}}{\text{mL}} \cdot \frac{1}{6 \text{ mL}} = 8,6 \cdot 10^{-6} \text{ M y la recta es:}$$

$$P_Q = 6,1 + 2,73 \cdot C \text{ (M)}; \quad \text{Para } P_Q = 0 \Rightarrow C = 2,23 \cdot 10^{-6} \text{ M .}$$

Al tomar en consideración la dilución efectuada, resulta:

$$C = \frac{2,23 \cdot 10^{-6} \text{ mmol}}{\text{mL}} \cdot \frac{6 \text{ mL}}{2 \text{ mL}} \cong 6,7 \cdot 10^{-6} \text{ M}$$

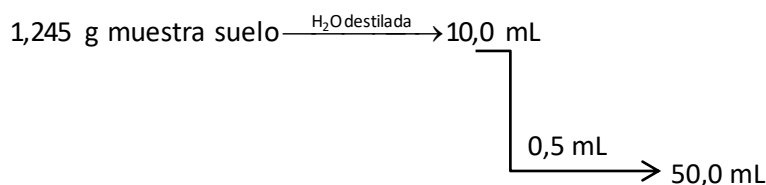
594. Se tomaron 5,0 mL de una disolución de glicina y se diluyeron con agua destilada en un matraz de 500,0 mL. A continuación se tomaron 5,0 mL de este matraz y se enrasaron con un tampón de borato de pH 8,7 a un volumen de 10,0 mL. Después, esta disolución (10 mL) se hace reaccionar con 1 mL de una disolución que contiene 25,0 mg de fluorescamina disuelto en 100 mL de acetona, formándose un compuesto fluorescente. El valor calculado, a partir de una recta de calibrado, para la concentración de glicina en la disolución final es de 1,14 mg/L. Calcular la concentración de glicina en la alícuota inicial de 5,0 mL.



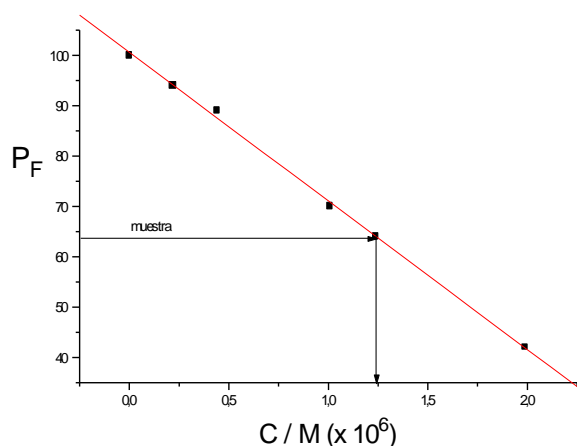
$$\frac{1,14 \text{ mg Gly}}{10^3 \text{ mL}} \cdot \frac{11 \text{ mL}}{5 \text{ mL}} \cdot \frac{500 \text{ mL}}{5 \text{ mL Gly}} = 0,2508 \text{ mg/ mL} \cong 251 \text{ mg/ L de glicina}$$

595. La fluoresceína, cuando se excita a 435 nm, emite fluorescencia a 485 nm. El ión nitrato atenúa la fluorescencia en medio sulfúrico concentrado al formar un producto no fluorescente. Este hecho sirve de base para la determinación de nitratos en muestras de suelos. Para ello se prepararon una serie de disoluciones con una concentración constante de  $5,0 \cdot 10^{-7}$  M en fluoresceína y concentraciones crecientes de  $\text{NO}_3^-$ , midiendo la fluorescencia de las disoluciones resultantes. Se transfirió una muestra de 1,245 g de suelo a un matraz Erlenmeyer, disolviéndose el nitrato de la muestra con la ayuda de 10,0 mL de agua destilada. Una alícuota de 0,50 mL de esta disolución que contiene disuelto el nitrato, se pipeteó a un matraz de 50,0 mL que fue enrasado con ácido sulfúrico que contenía  $5,0 \cdot 10^{-7}$  M de fluoresceína y se midió la fluorescencia. Los resultados se muestran en la tabla adjunta. Calcular el porcentaje de nitratos en el suelo.

$[\text{NO}_3^-] \times 10^6 \text{ (M)}$	$P_F$ relativa
0	100
0,22	94
0,44	89
1,01	70
1,99	42
1,24	64



Construimos la recta de calibrado:



$$P_F = 100,59 - 2,95 \cdot 10^7 \cdot C (M)$$

$$\frac{1,24 \cdot 10^{-6} \text{ mol}}{10^3 \text{ mL}} \cdot \frac{50 \text{ mL}}{0,5 \text{ mL}} \cdot \frac{10 \text{ mL}}{1,245 \text{ g suelo}} \cdot \frac{62 \text{ g NO}_3^-}{\text{mol}} \cdot 100 = 6,18 \cdot 10^{-3} \%$$

596. A cuatro alícuotas de 10,0 mL de una muestra de agua se adicionaron 0,00, 1,00, 2,00 y 3,00 mL de una disolución estándar de NaF que contenía 10,0 ppb de F<sup>-</sup>. Se adicionaron a cada una 5,0 mL exactos de una disolución que contenía un exceso del complejo de Al con el Rojo de Alizarina R, un complejo fuertemente fluorescente, y las disoluciones se diluyeron a 50,0 mL. La intensidad de Fluorescencia de las cuatro disoluciones y de un blanco fueron las siguientes:

mL de muestra	mL de F <sup>-</sup> estándar	Lectura
Blanco		85,0
10,00	0,00	68,2
10,00	1,00	55,3
10,00	2,00	41,3
10,00	3,00	28,8

- Explicar el fundamento químico del método analítico
- Calcular la expresión de la recta
- Determinar la concentración de F<sup>-</sup> expresada en ppb.

10,0 mL muestra + x mL F<sup>-</sup> estándar + 5,0 mL complejo → 50 mL

$$1,00 \text{ mL} \cdot \frac{10 \text{ ng F}^-}{\text{mL}} \cdot \frac{1}{50 \text{ mL}} = 0,2 \text{ ppb}$$

mL F <sup>-</sup> (10ppb)	ppb F <sup>-</sup>	P <sub>F</sub>
0,00	0,0	68,2
1,00	0,2	55,3
2,00	0,4	41,3
3,00	0,6	28,8

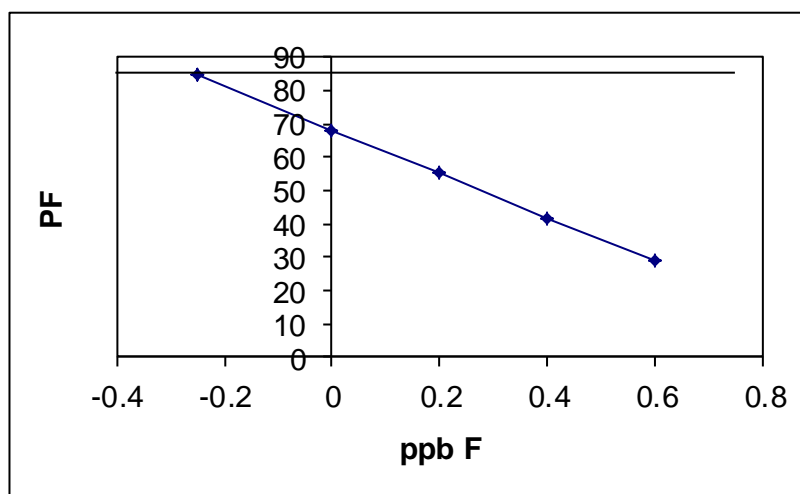
Se comprueba que los fluoruros provocan una disminución de la fluorescencia debida al complejo por formarse el complejo fluorurado de aluminio AlF<sub>6</sub><sup>3-</sup>.

La expresión obtenida para la recta es:

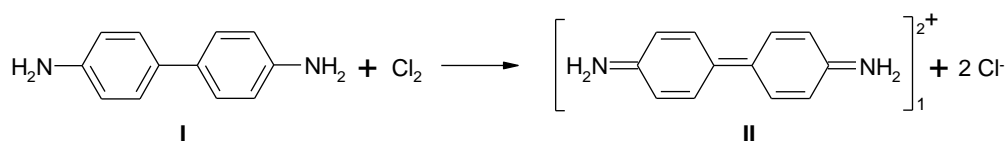
$$P_F = 68,23 - 66,1 \cdot C \text{ (ppb)}; \text{ Para } P_F = 85 \Rightarrow C = 0,2537 \text{ ppb}$$

Teniendo ahora en cuenta la dilución efectuada:

$$C = \frac{0,2537 \text{ ng F}^-}{\text{mL}} \cdot \frac{50 \text{ mL}}{10 \text{ mL}} = 1,27 \text{ ppb F}^-$$



597. E.A. Burns<sup>2</sup> ha publicado un método espectrofotométrico que permite la determinación del clorato que se encuentra presente como impureza en el perclorato amónico que se emplea en la industria pirotécnica. Este método está basado en la reducción previa del clorato a cloro. El cloro formado reacciona con la bencidina (I) para dar un producto coloreado (II) que presenta un máximo de absorción a 438 nm:



<sup>2</sup> Anal. Chem., 32, 1800 (1960)

Se prepararon distintas disoluciones patrón pesando las cantidades que se indican de clorato potásico, y enrasando a un volumen final de 25,00 mL. A continuación, se fueron midiendo las absorbancias de estas disoluciones obteniéndose los valores que figuran en la tabla.

g	A
0,0010	0,037
0,0020	0,077
0,0030	0,118
0,0050	0,190
0,0070	0,228
0,0100	0,381
0,0150	0,573

Se pesó una muestra problema de 6,0000 g de perclorato amónico, se disolvió y enrasó a 100,00 mL. Una porción de esta disolución presenta una absorbancia de 0,221. Calcule el % en peso de clorato amónico presente en la muestra problema.

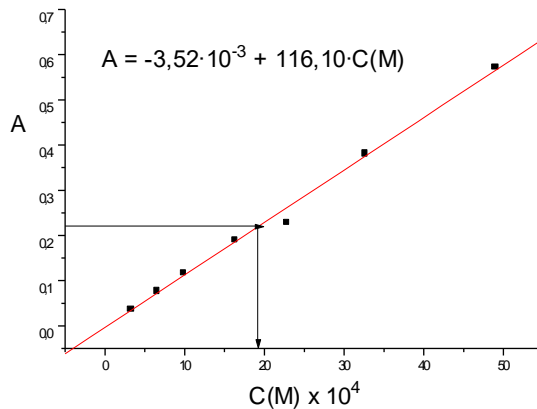
DATOS: Cl: 35,45 g/mol; K: 39,10 g/mol

Calculamos en primer lugar las concentraciones molares de los estándares de clorato potásico, que serán las mismas del ion clorato:

$$\frac{0,0010\text{gKClO}_3}{25,0\text{mL}} \cdot \frac{1\text{molClO}_3^-}{122,55\text{ g KClO}_3} \cdot \frac{10^3\text{ mL}}{\text{L}} = 3,26 \cdot 10^{-4}\text{ M}$$

La tabla y la representación resultante son:

g	C/M	A
0,0010	$3,26 \cdot 10^{-4}$	0,037
0,0020	$6,53 \cdot 10^{-4}$	0,077
0,0030	$9,79 \cdot 10^{-4}$	0,118
0,0050	$1,63 \cdot 10^{-3}$	0,190
0,0070	$2,28 \cdot 10^{-3}$	0,228
0,0100	$3,26 \cdot 10^{-3}$	0,381
0,0150	$4,90 \cdot 10^{-3}$	0,573

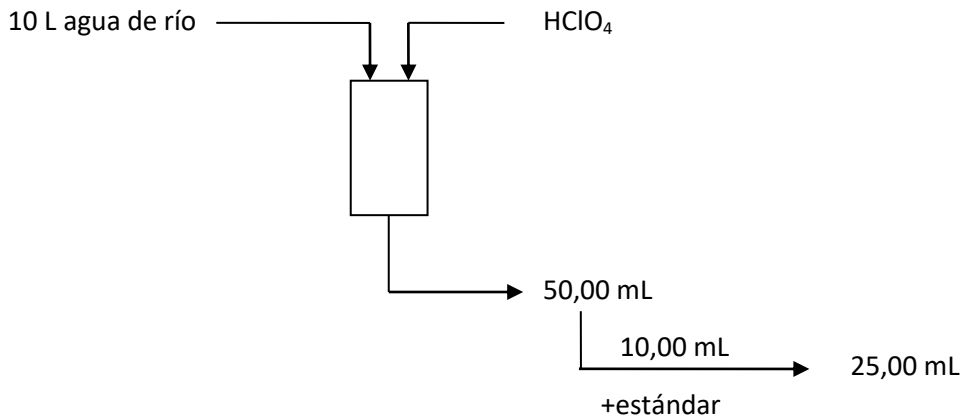


De la expresión del calibrado, para  $A = 0,221 \rightarrow C = 1,93 \cdot 10^{-3}\text{ M}$

$$\frac{1,93 \cdot 10^{-3}\text{ mol}}{10^3\text{ mL}} \cdot \frac{100\text{ mL}}{6\text{ g NH}_4\text{ClO}_4} \cdot \frac{101,45\text{ g NH}_4\text{ClO}_3}{\text{mol}} \cdot 100 = 0,33\%$$

598. Se desea determinar el contenido en níquel en el agua de un río mediante espectroscopía de absorción atómica de llama. Los experimentos preliminares demuestran que la concentración es demasiado baja como para poder proceder de modo directo a su cuantificación, por lo que hay que recurrir a una etapa de preconcentración previa. Con este fin se monta una columna con un cambiador de cationes en su forma sódica. Se toman 10 L del agua del río y se hace pasar a través de la columna con lo que el níquel (junto con otros cationes) quedan retenidos desplazando al sodio. A continuación se eluyen las sustancias retenidas en la columna mediante el paso de  $\text{HClO}_4$ . El eluato se diluye a 50,00 mL. A sucesivas alícuotas de 10,00 mL de esta última disolución se le añaden cantidades conocidas de una disolución de  $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$  que contiene 0,0700  $\mu\text{g}$  de Ni por mL, enrasando siempre a un volumen total de 25 mL, tras lo cual son aspiradas hacia la llama, obteniéndose los siguientes resultados expresados en términos de altura de pico. ¿Cuál es la concentración de níquel en el agua de río expresada en p.p.b.?

10 mL de muestra	20 mm
10 mL de muestra + 5 mL de estándar	48 mm
10 mL de muestra + 10 mL de estándar	76 mm
10 mL de muestra + 15 mL de estándar	104 mm



Veamos cuántas ppb de Ni suponen la adición de 5 mL de estándar:

$$5\text{mL} \cdot \frac{0,0700\mu\text{gNi}}{\text{mL}} \cdot \frac{10^3 \text{ ng}}{\mu\text{g}} \cdot \frac{1}{25,00\text{mL}} = 14\text{ppb}$$

Podemos expresar los datos tabulados en ppb:

0,0 mL	0,0 ppb	20 mm
5,00 mL	14 ppb	48 mm
10,00 mL	28 ppb	76 mm
15,00 mL	42 ppb	104 mm



Ajustando la recta por mínimos cuadrados, se obtiene la siguiente ecuación:

$$Y \text{ (mm)} = 20 + 2,0 \cdot C \text{ (ppb)} ; r = 1,$$

De donde  $C=10$  ppb en el matraz de 25,00 mL.

Teniendo en cuenta las diluciones efectuadas, la concentración en el río será:

$$25 \text{ mL} \cdot \frac{10 \text{ ng Ni}}{\text{mL}} \cdot \frac{1}{10 \text{ mL}} \cdot \frac{50 \text{ mL}}{10 \cdot 10^3 \text{ mL}} = 0,125 \text{ ppb}$$

- 599. Calcular la concentración de Cu en una muestra de orina que fue analizada por absorción atómica de llama a 324,8 nm mediante la técnica de las adiciones estándar y cuyos resultados se muestran a continuación.**

$\mu\text{g Cu/ mL}$ añadidos	Absorbancia
0 (muestra)	0,280
2,00	0,440
4,00	0,600
6,00	0,757
8,00	0,912

Ajustamos los datos de absorción obtenidos para la muestra y las sucesivas adiciones por mínimos cuadrados, obteniendo la expresión:

$$A = 0,2816 + 0,0795 \cdot C \text{ (}\mu\text{g/mL)}$$

Despejando el valor de C para cuando la ordenada en el origen es cero:

$$C = 3,56 \mu\text{g/mL} = 3,56 \text{ ppm de Cu}$$

- 600. Se ha preparado una disolución estándar que contiene 0,1 mg/ mL de calcio. Se transfirieron distintos volúmenes de esta disolución a matraces aforados de 50,0 mL y se enrasaron con agua destilada. Por otra parte, una alícuota de 5,00 mL de una muestra de agua desconocida fue tratada de igual modo. Calcular la concentración de calcio en la muestra si las lecturas para las distintas disoluciones fueron las siguientes:**

Volumen de estándar/mL	Absorbancia
1,00	0,224
2,00	0,447
3,00	0,675
4,00	0,900
5,00	1,124
Agua natural diluida	0,475

Calculamos las concentraciones finales de estándar en los 50,00 mL:

$$1\text{ mL} \cdot \frac{0,1 \text{ mg Ca}}{\text{mL}} \cdot \frac{1}{50\text{ mL}} = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mg/mL}$$

Luego los datos a representar para la curva son:

[Ca] /mg mL <sup>-1</sup>	Absorbancia
2,010 <sup>-3</sup>	0,224
4,010 <sup>-3</sup>	0,447
6,010 <sup>-3</sup>	0,675
8,010 <sup>-3</sup>	0,900
1,010 <sup>-2</sup>	1,124

La ecuación de la recta que resulta es:  $A = -1,9 \cdot 10^{-3} + 112,63 \cdot C$  (mg/mL), de donde para una  $A = 0,475$  (muestra)

Resulta:  $C = 4,23 \cdot 10^{-3}$  mg/mL, que teniendo en cuenta la dilución efectuada:

$$\frac{4,23 \cdot 10^{-3} \text{ mg Ca}}{\text{mL}} \cdot \frac{50\text{ mL}}{5\text{ mL}} = 4,23 \cdot 10^{-2} \text{ mg/mL}$$

**601.** Se utilizó el método del patrón interno para el análisis de estroncio por fotometría de llama. La disolución estándar de nitrato de estroncio se preparó disolviendo 0,2415 g de nitrato de estroncio (211,63 g/mol) en agua y enrasando a 1 L. Por medio de pipetas se fueron transfiriendo volúmenes variables de esta disolución a diferentes matraces de 100,00 mL, a los que - antes de enrasar- se añadieron 10,00 mL de una disolución de 160,0 µg VOSO<sub>4</sub> /mL. Por otro lado se preparó otro matraz de 100,00 mL, que se etiquetó como "muestra", en el que se pusieron 10,00 mL de la disolución de VOSO<sub>4</sub> y 50,0 mL de la disolución problema, y se llevó a volumen con agua destilada. A continuación se midieron las intensidades del estroncio a 460,7 nm y las de la línea del vanadio a 437,9 nm. Determinar la concentración de estroncio en la disolución problema.

Volumen de la disolución patrón de Sr (mL)	Intensidades	
	460,7 nm	437,9 nm
2,00	16,9	35,7
4,00	29,9	33,1
6,00	54,7	38,5
8,00	74,7	39,3
10,00	81,2	34,1
Muestra	36,1	35,4

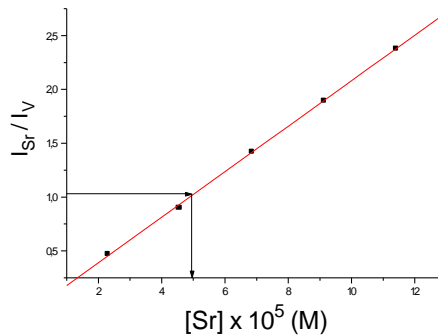
El estándar de estroncio a partir del cual se preparan las distintas disoluciones tiene una concentración molar de:

$$\frac{0,245 \text{ g Sr}}{\text{L}} \cdot \frac{\text{mol Sr(NO}_3)_2}{211,63 \text{ g}} \cdot \frac{\text{mol Sr}}{\text{mol Sr(NO}_3)_2} = 1,14 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$2,0 \text{ mL} \cdot \frac{1,14 \cdot 10^{-3} \text{ mmol}}{\text{mL}} \cdot \frac{1}{100 \text{ mL}} = 2,28 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

Así pues los valores a representar son:

[Sr] / M	$I_{\text{Sr}} / I_{\text{V}}$
$2,28 \cdot 10^{-5}$	0,47
$4,56 \cdot 10^{-5}$	0,90
$6,85 \cdot 10^{-5}$	1,42
$9,13 \cdot 10^{-5}$	1,90
$1,14 \cdot 10^{-4}$	2,38
Muestra	1,1097



Obteniéndose la expresión:  $I_{\text{Sr}} / I_{\text{V}} = -0,032 + 8 \cdot [\text{Sr}] \text{ (M)}$

Para  $I_{\text{Sr}} / I_{\text{V}} = 1,1097 \Rightarrow [\text{Sr}] = 4,98 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ , y teniendo presente la dilución efectuada:

$$4,98 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mmol}}{\text{mL}} \cdot \frac{100 \text{ mL}}{50 \text{ mL}} = 9,96 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

**602.** Para llevar a cabo la determinación de cobre en una muestra por espectroscopía de emisión en llama, se ha utilizado el método del patrón interno. Para ello se prepararon una serie de disoluciones patrón de cobre que contenían  $3,00 \mu\text{g Cd/mL}$ . La disolución problema se preparó tomando  $10,0 \text{ mL}$  de la muestra junto con otros  $10,0 \text{ mL}$  de una disolución que contenía  $7,50 \mu\text{g Cd/mL}$  y enrasando todo a un volumen de  $25,00 \text{ mL}$  con agua desionizada. Las intensidades de emisión de cobre y cadmio fueron medidas a  $327,4$  y  $326,1 \text{ nm}$ , respectivamente, en cada una de las disoluciones. ¿Cuál es la concentración de cobre en la muestra original?

Los valores cocientes son:

Cu ( $\mu\text{g/mL}$ )	Intensidades		$I_{\text{Cu}} / I_{\text{Cd}}$
	327,4 nm	326,1 nm	
1,20	18,7	31,5	0,59
2,40	38,6	32,7	1,18
3,60	52,7	29,8	1,77
4,80	71,7	30,4	2,36
6,00	93,9	31,3	3,00
Muestra	45,3	30,2	1,50

La ecuación que resulta es:  $I_{\text{Cu}} / I_{\text{Cd}} = -0,02 + 0,50 \cdot C(\mu\text{g/mL})$

Para  $I_{Cu}/I_{Cd} = 1,50 \Rightarrow 3,04 \mu\text{g Cu/mL}$

Por lo que, finalmente, obtendremos una concentración en la muestra de :

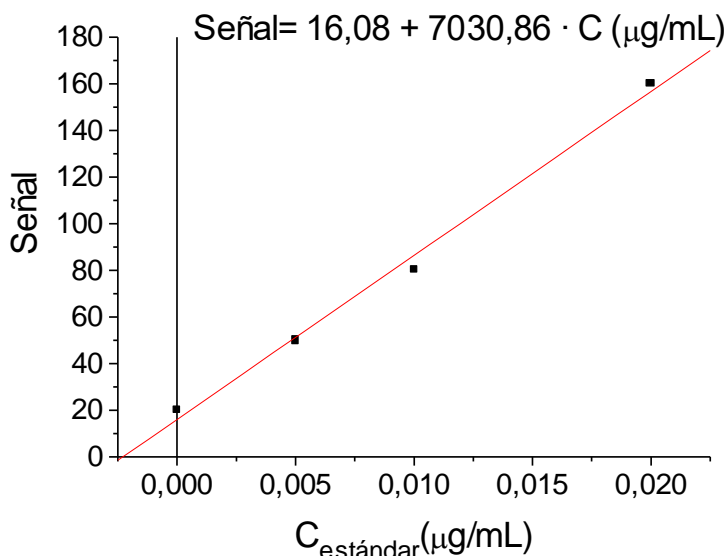
$$25\text{mL} \cdot \frac{3,04 \mu\text{g Cu}}{\text{mL}} \cdot \frac{1}{10\text{mL}} = 7,60 \mu\text{g Cu/mL}$$

**603. Calcular la concentración de Mn ( $\mu\text{g Mn/mL}$ ) en una muestra de  $25 \mu\text{L}$  de sangre a partir de los siguientes datos de emisión, sabiendo que inicialmente todas las alícuotas fueron diluidas por un factor de 10 con HCl 0,1 M.**

<u>Disolución</u>	<u>Señal</u>
Muestra	25,3
Blanco	5,2
Muestra + 0,005 $\mu\text{g Mn / mL}$	55,2
Muestra + 0,010 $\mu\text{g Mn / mL}$	85,4
Muestra + 0,020 $\mu\text{g Mn / mL}$	165,3

Se trata del método de adiciones estándar. Restamos la señal del blanco a todas las medidas y representamos frente a concentración de estándar.

Disolución	Señal	Señal-blanco
Muestra	25,3	20,1
Muestra + 0,005 $\mu\text{g Mn / mL}$	55,2	50
Muestra + 0,010 $\mu\text{g Mn / mL}$	85,4	80,2
Muestra + 0,020 $\mu\text{g Mn / mL}$	165,3	160,1



Para señal = 0, se obtiene  $C = 2,29 \cdot 10^{-3} \mu\text{g} / \text{mL}$ , por lo que teniendo en cuenta el factor de dilución, el valor real en la muestra es de:

$$C = 2,29 \cdot 10^{-2} \mu\text{g Mn} / \text{mL}$$

- 604. La determinación de Zn en muestras de agua a nivel de trazas se puede realizar mediante espectroscopía de emisión en plasma acoplado por inducción (ICP). Un patrón de calibración de 1,4 ppm de Zn da una señal de 124,5 unidades arbitrarias. Si la señal del fondo es de 8,2 ua, equivalentes a una concentración de 0,02 ppm, calcular la concentración de una muestra desconocida que da una respuesta de 94,5 ua. (Pista: la recta no pasa por el origen)**

Hallamos la ordenada en el origen y la pendiente de la recta, que tiene que ser la misma para los dos puntos, es decir que tanto el patrón como el fondo han de sufrir el mismo comportamiento:

$$\left. \begin{array}{l} 124,5 = 1,4 \cdot a + b \\ 8,2 = 0,02 \cdot a + b \end{array} \right\} \begin{array}{l} a = 84,28 \\ b = 6,51 \end{array}$$

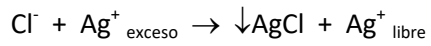
$$\text{Señal (ua)} = 6,51 + 84,27 \cdot C \text{ (ppm)}$$

Para la muestra, que da una señal de 94,5 ua, una vez restado el fondo de 8,2 ua, corresponde una concentración de 1,02 ppm de Zn.

- 605. Un método indirecto para la determinación de cloruros en agua por absorción atómica, consiste en precipitarlos como AgCl por medio de la adición de una cantidad medida de AgNO<sub>3</sub> en exceso, filtración del precipitado, y medida de la concentración de plata que permanece en la disolución.**

Se toman alícuotas, de 10,00 mL cada una, de la muestra problema y de una disolución estándar de Cl<sup>-</sup> de 100 ppm y se transfieren a sendos Erlenmeyer. A continuación se añaden 25,00 mL de AgNO<sub>3</sub> a cada matraz. Después de un cierto tiempo, en que nos aseguramos que todo el precipitado se ha formado, se centrifuga y las disoluciones sobrenadantes se aspiran a la llama. Para el blanco se sigue un procedimiento análogo en donde los 10,0 mL de la muestra se substituyen por agua destilada y desionizada. A partir de los datos experimentales que se indican, calcule la concentración de cloruro (ppm) en la muestra problema. DATO: Cl: 35,45

Disolución	Señal/ u.a.
Blanco	12,8
Estándar	5,7
Muestra problema	6,8



El método consiste en medir la  $\text{Ag}^+_{\text{libre}}$ , que se relaciona con el cloruro de la muestra. El blanco (agua desionizada) viene a darnos el cero del calibrado, pues la señal corresponderá a toda la plata añadida, ya que no ha podido reaccionar con nada de  $\text{Cl}^-$ . Luego no hay más que calcular la recta entre el cero (blanco) y el estándar e interpolar el valor de la muestra. Además, como todos los datos proceden de alícuotas igualmente tratadas, no es preciso realizar cálculo alguno con respecto a las diluciones involucradas.

$$A = 12,8 - 0,071 \cdot C \text{ (ppm)}; \quad r = -1;$$

$$\text{Para } A = 6,8 \Rightarrow C \approx 84 \text{ ppm}$$



Universidad  
de Navarra