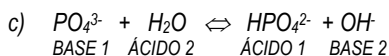
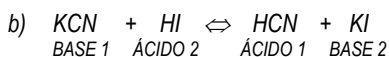
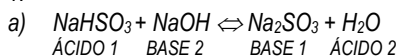
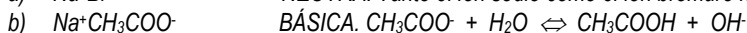
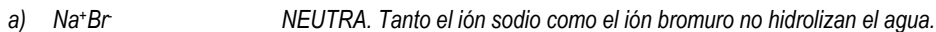


**REPARTIDO N° 3: Equilibrio Químico - RESOLUCIÓN**

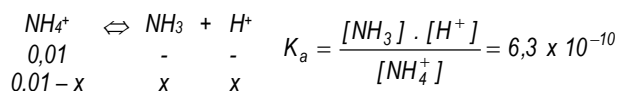
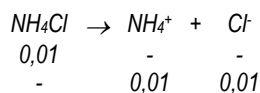
1.



2.



3. Para determinar qué disolución hay en cada erlenmeyer, se calcula el valor de pH de las mismas:

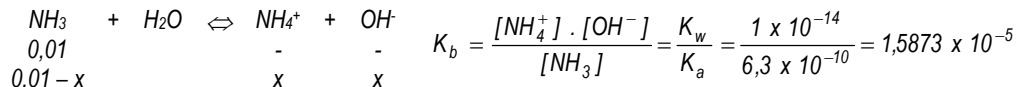


$$K_a = \frac{x^2}{C_0 - x} = \frac{x^2}{0,01 - x}$$

$$\Leftrightarrow x^2 + K_a \cdot x - 0,01 \cdot K_a = 0$$

$$x = \frac{-K_a \pm \sqrt{(K_a)^2 - 4 \cdot 1 \cdot (-0,01 \cdot K_a)}}{2 \cdot 1} = 2,51 \times 10^{-6} \text{ M}$$

$$x = [\text{H}^+] = 2,51 \times 10^{-6} \text{ M} \rightarrow \text{pH} = 5,6 \rightarrow \text{Erlenmeyer 1}$$

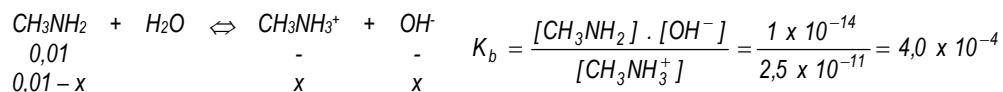


$$K_b = \frac{x^2}{C_0 - x} = \frac{x^2}{0,01 - x}$$

$$\Leftrightarrow x^2 + K_b \cdot x - 0,01 \cdot K_b = 0$$

$$x = \frac{-K_b \pm \sqrt{(K_b)^2 - 4 \cdot 1 \cdot (-0,01 \cdot K_b)}}{2 \cdot 1} = 3,9055 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$x = [\text{OH}^-] = 3,9055 \times 10^{-4} \text{ M} \rightarrow \text{pH} = 10,59 \rightarrow \text{Erlenmeyer 3}$$

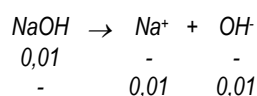


$$K_b = \frac{x^2}{C_0 - x} = \frac{x^2}{0,01 - x}$$

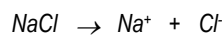
$$\Leftrightarrow x^2 + K_b \cdot x - 0,01 \cdot K_b = 0$$

$$x = \frac{-K_b \pm \sqrt{(K_b)^2 - 4 \cdot 1 \cdot (-0,01 \cdot K_b)}}{2 \cdot 1} = 1,81 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$x = [\text{OH}^-] = 1,81 \times 10^{-3} \text{ M} \rightarrow \text{pH} = 11,26 \rightarrow \text{Erlenmeyer 4}$$



$$x = [\text{OH}^-] = 1,00 \times 10^{-2} \text{ M} \rightarrow \text{pH} = 12 \rightarrow \text{Erlenmeyer 5}$$

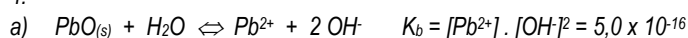


En este caso, el valor de pH lo fija la autoprotólisis del disolvente, el agua:



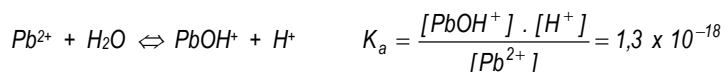
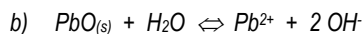
$$x = [\text{H}^+] = 1,00 \times 10^{-7} \text{ M} \rightarrow \text{pH} = 7,0 \rightarrow \text{Erlenmeyer 2}$$

4.



$$\text{Si el valor de pH esta fijo, } [\text{H}^+] = 3,162278 \times 10^{-11} \text{ M} \Leftrightarrow [\text{OH}^-] = 3,162277 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$\rightarrow [\text{Pb}^{2+}] = 5,00000209 \times 10^{-9} \text{ M}$$



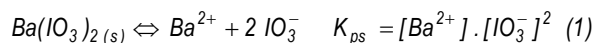
$$\frac{[\text{PbOH}^+]}{[\text{Pb}^{2+}]} = \frac{1,3 \times 10^{-18}}{[\text{H}^+]} = \frac{1,3 \times 10^{-18}}{3,162278 \times 10^{-11}} = 4,110961 \times 10^{-8} \Leftrightarrow [\text{PbOH}^+] = 4,110961 \times 10^{-8} \cdot [\text{Pb}^{2+}]$$

$$\text{Se puede establecer paralelamente un balance de masa: } [\text{Pb}^{2+}]_0 = 5,00000209 \times 10^{-9} = [\text{Pb}^{2+}]_e + [\text{PbOH}^+]_e$$

$$5,00000209 \times 10^{-9} \text{ M} = [\text{Pb}^{2+}] + [\text{PbOH}^+] = [\text{Pb}^{2+}] + 4,110961 \times 10^{-8} \cdot [\text{Pb}^{2+}]$$

$$5,00000209 \times 10^{-9} \text{ M} = (1 + 4,110961 \times 10^{-8}) \cdot [\text{Pb}^{2+}] \Leftrightarrow [\text{Pb}^{2+}] = 5,00000188 \times 10^{-9} \text{ M}$$

5.



$$2 [\text{Ba}^{2+}]_{\text{eq}} = [\text{IO}_3^-]_{\text{eq}} \quad (2)$$

Sustituyo en (1):

$$K_{ps} = [\text{Ba}^{2+}] \cdot (2 \cdot [\text{Ba}^{2+}])^2$$

$$[\text{Ba}^{2+}]_{\text{eq}} = \sqrt[3]{\frac{K_{ps}}{4}} = 7,321722 \times 10^{-4} \text{ M}$$

1 mol de  $\text{Ba}^{2+}$  en el equilibrio proviene de la disociación de 1 mol de  $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$  (estequiometría 1:1)

$$\Rightarrow \text{masa de } \text{Ba}(\text{IO}_3)_2 = M \cdot V \cdot PM = 7,321722 \times 10^{-4} \text{ M} \cdot 0,500 \text{ L} \cdot 487,13 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 0,17833 \text{ g}$$

6.

$$\text{a) } [\text{NH}_4^+] + [\text{H}^+] = [\text{HSO}_4^-] + 2 [\text{SO}_4^{2-}] + [\text{OH}^-]$$

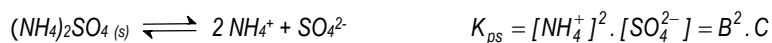
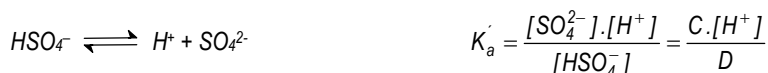
$$\text{b) } [\text{NH}_4^+]_0 = 2 [\text{SO}_4^{2-}]_0$$

$$[\text{SO}_4^{2-}]_0 = [\text{SO}_4^{2-}]_{\text{eq}} + [\text{HSO}_4^-]_{\text{eq}}$$

$$[\text{NH}_4^+]_0 = [\text{NH}_4^+]_{\text{eq}} + [\text{NH}_3]_{\text{eq}}$$

$$[\text{NH}_4^+]_{\text{eq}} + [\text{NH}_3]_{\text{eq}} = 2 ([\text{SO}_4^{2-}]_{\text{eq}} + [\text{HSO}_4^-]_{\text{eq}})$$

c) De ahora en más se omitirán los subíndices de equilibrio. Se recomienda a la hora de establecer el sistema de ecuaciones, el empleo de variables sencillas para facilitar su resolución.



Balance de masa

$$A + B = 2(C + D)$$

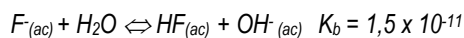
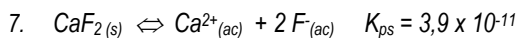
$$[\text{NH}_4^+] + \frac{K_a \cdot [\text{NH}_4^+]}{[\text{H}^+]} = 2 [\text{SO}_4^{2-}] + \frac{2 [\text{SO}_4^{2-}] \cdot [\text{H}^+]}{K_a'}$$

$$[\text{NH}_4^+] \cdot \left( 1 + \frac{K_a}{[\text{H}^+]} \right) = 2 [\text{SO}_4^{2-}] \cdot \left( 1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_a'} \right)$$

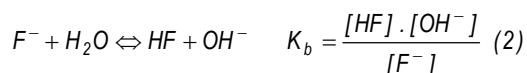
$$[\text{NH}_4^+] \cdot \left( 1 + \frac{K_a}{[\text{H}^+]} \right) = 2 \frac{K_{ps}}{[\text{NH}_4^+]^2} \cdot \left( 1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_a'} \right)$$

$$[\text{NH}_4^+] = \sqrt[3]{\frac{2 K_{ps} \cdot \left(1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_a'}\right)}{\left(1 + \frac{K_a}{[\text{H}^+]}\right)}} = 6,496118 \text{ M}$$

$$[\text{NH}_3] = \frac{K_a \cdot [\text{NH}_4^+]}{[\text{H}^+]} = 6,58459 \text{ M}$$



$$\text{pH} = 3,00 \Rightarrow [\text{H}^+] = 10^{-3} \text{ M} \Rightarrow [\text{OH}^-] = 10^{-11} \text{ M}$$



$$2 \cdot [\text{Ca}^{2+}]_0 = [\text{F}^{-}]_0$$

$$2 \cdot [\text{Ca}^{2+}] = [\text{HF}] + [\text{F}^{-}] \quad (3)$$

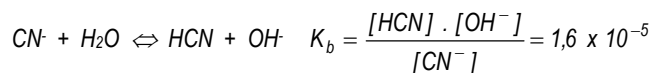
$$2 \cdot [\text{Ca}^{2+}] = \frac{[\text{F}^{-}] \cdot K_b}{[\text{OH}^{-}]} + [\text{F}^{-}] \quad (2)$$

$$2 \cdot [\text{Ca}^{2+}] = [\text{F}^{-}] \cdot \left( \frac{K_b}{[\text{OH}^{-}]} + 1 \right) \Leftrightarrow [\text{F}^{-}] = \frac{2 \cdot [\text{Ca}^{2+}]}{\left( \frac{K_b}{[\text{OH}^{-}]} + 1 \right)}$$

$$K_{ps} = [\text{Ca}^{2+}] \cdot \left( \frac{2 \cdot [\text{Ca}^{2+}]}{\left( \frac{K_b}{[\text{OH}^{-}]} + 1 \right)} \right)^2 = \frac{4 \cdot ([\text{Ca}^{2+}])^3}{\left( \frac{K_b}{[\text{OH}^{-}]} + 1 \right)^2} \quad (1)$$

$$[\text{Ca}^{2+}] = \sqrt[3]{\frac{\left( \frac{K_b}{[\text{OH}^{-}]} + 1 \right)^2 \cdot K_{ps}}{4}} = \sqrt[3]{\frac{\left( \frac{1,5 \times 10^{-11}}{1,0 \times 10^{-11}} + 1 \right)^2 \cdot 3,9 \times 10^{-11}}{4}} = 3,9351523 \times 10^{-4} \text{ M}$$

8.



$$[\text{Ag}^+] = [\text{CN}]_0 = [\text{CN}^-] + [\text{HCN}]$$

$$[\text{Ag}^+] = [\text{CN}^-] + \frac{K_b \cdot [\text{CN}^-]}{[\text{OH}^-]} = [\text{CN}^-] \cdot \left( 1 + \frac{K_b}{[\text{OH}^-]} \right)$$

$$\frac{K_{ps}}{[\text{CN}^-]} = [\text{CN}^-] \cdot \left( 1 + \frac{K_b}{[\text{OH}^-]} \right)$$

$$[\text{CN}^-] = \sqrt{\frac{K_{ps}}{1 + \frac{K_b}{[\text{OH}^-]}}}$$

Si el valor de pH está fijo en 9,00,  $[\text{OH}^-] = 1,00 \times 10^{-5} \text{ M}$ .

$$\rightarrow [\text{CN}^-] = 9,198662 \times 10^{-9} \text{ M}$$

$$\rightarrow [\text{Ag}^+] = 2,391652 \times 10^{-8} \text{ M}$$

$$\rightarrow [\text{HCN}] = 1,471786 \times 10^{-8} \text{ M}$$

b)  $K_{ps} = \overbrace{[\text{Ag}^+]}^A \cdot \overbrace{[\text{CN}^-]}^B$

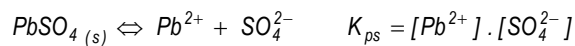
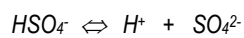
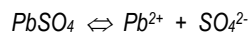
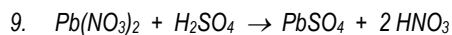
$$K_b = \frac{\overbrace{[\text{HCN}]}^C \cdot \overbrace{[\text{CN}^-]}^B}{\underbrace{[\text{OH}^-]}_D}$$

Balance de masa :  $[\text{Ag}^+] = [\text{CN}^-] + [\text{HCN}]$

Balance de carga :  $[\text{Ag}^+] + \overbrace{[\text{H}^+]}^E = [\text{CN}^-] + [\text{OH}^-]$

$$K_w = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]$$

$$\left\{ \begin{array}{l} A \cdot B = 2,2 \times 10^{-16} \\ \frac{B \cdot C}{D} = 1,6 \times 10^{-5} \\ A = B + C \\ A + E = B + D \\ D \cdot E = 1,0 \times 10^{-14} \end{array} \right.$$



$$[\text{Pb}^{2+}]_0 = [\text{SO}_4^{2-}]_0$$

$$[\text{Pb}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}] + [\text{HSO}_4^-]$$

$$[\text{Pb}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}] + \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{SO}_4^{2-}]}{K_{a2}}$$

$$[\text{Pb}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}] \cdot \left( 1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_{a2}} \right) \Leftrightarrow [\text{SO}_4^{2-}] = \frac{[\text{Pb}^{2+}]}{\left( 1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_{a2}} \right)}$$

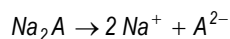
$$K_{ps} = [\text{Pb}^{2+}] \cdot \frac{[\text{Pb}^{2+}]}{\left( 1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_{a2}} \right)}$$

$$[\text{Pb}^{2+}] = \sqrt{\left( 1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_{a2}} \right) \cdot K_{ps}} = \sqrt{\left( 1 + \frac{0,05 \text{ M}}{1 \times 10^{-2}} \right) \cdot 2,0 \times 10^{-8}} = 3,464102 \times 10^{-4} \text{ M}$$

( $[\text{H}^+] = 0,05 \text{ M}$  debido a la primera disociación completa del  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , ácido que se encuentra en exceso)

10.

$$pH = 7,00 \Rightarrow [H^+] = 10^{-7} M$$



$$H_2A \Leftrightarrow H^+ + HA^- \quad K_{a1} = \frac{[HA^-] \cdot [H^+]}{[H_2A]} \quad (2)$$

$$HA^- \Leftrightarrow H^+ + A^{2-} \quad K_{a2} = \frac{[A^{2-}] \cdot [H^+]}{[HA^-]} \quad (3)$$

$$[A^{2-}]_o = 1,00M$$

$$1,00M = [H_2A] + [HA^-] + [A^{2-}]$$

$$1,00M = \frac{[HA^-] \cdot [H^+]}{K_{a1}} + [HA^-] + [A^{2-}] \quad (2)$$

$$1,00M = \frac{[HA^-] \cdot [H^+]}{K_{a1}} + \frac{[A^{2-}] \cdot [H^+]}{K_{a2}} + [A^{2-}] \quad (2) \text{ y } (3)$$

$$1,00M = \frac{[A^{2-}] \cdot [H^+]^2}{K_{a1} \cdot K_{a2}} + \frac{[A^{2-}] \cdot [H^+]}{K_{a2}} + [A^{2-}]$$

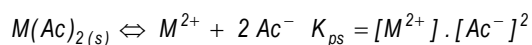
$$1,00M = [A^{2-}] \left( \frac{[H^+]^2}{K_{a1} \cdot K_{a2}} + \frac{[H^+]}{K_{a2}} + 1 \right)$$

$$1,00M = [A^{2-}] \left( \frac{10^{-14}}{K_{a1} \cdot K_{a2}} + \frac{10^{-7}}{K_{a2}} + 1 \right)$$

$$[A^{2-}] = \frac{1}{\left( \frac{10^{-14}}{K_{a1} \cdot K_{a2}} + \frac{10^{-7}}{K_{a2}} + 1 \right)}$$

11.

$$[OH^-] = 1,8 \times 10^{-10} M \Rightarrow [H^+] = \frac{K_w}{[OH^-]} = 5,5555 \times 10^{-5} M$$



$$[Ac^-]_o = 2 [M^{2+}]_o$$

$$[Ac^-] + [HAc] = 2 [M^{2+}]$$

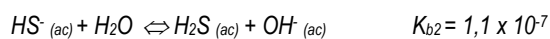
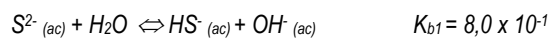
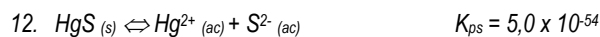
$$[Ac^-] + \frac{[H^+] \cdot [Ac^-]}{K_a} = 2 [M^{2+}]$$

$$[Ac^-] + \frac{[H^+] \cdot [Ac^-]}{K_a} = 2 \left( \frac{K_{ps}}{[Ac^-]^2} \right)$$

$$[Ac^-] \left( 1 + \frac{[H^+]}{K_a} \right) = 2 \left( \frac{K_{ps}}{[Ac^-]^2} \right)$$

$$[Ac^-] = \sqrt[3]{\frac{2 \cdot K_{ps}}{1 + \frac{[H^+]}{K_a}}} = \sqrt[3]{\frac{2 \cdot 6,3 \times 10^{-14}}{1 + \frac{5,555 \times 10^{-5}}{5,6 \times 10^{-5}}}} = 3,9843411 \times 10^{-5} M$$

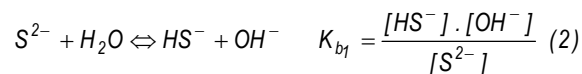
$$[M^{2+}] = \frac{K_{ps}}{[Ac^-]^2} = \frac{6,3 \times 10^{-14}}{(3,9843411 \times 10^{-5})^2} = 3,96851 \times 10^{-5} M$$



a)  $2 [Hg^{2+}] + [H^+] = 2 [S^{2-}] + [HS^-] + [OH^-]$

b)

$$pH = 8,00 \Rightarrow [H^+] = 10^{-8} M \Rightarrow [OH^-] = 10^{-6} M$$



$$[Hg^{2+}]_o = [S^{2-}]_o$$

$$[Hg^{2+}] = [H_2S] + [HS^-] + [S^{2-}]$$



$$[\text{Hg}^{2+}] = \frac{[\text{HS}^-] \cdot K_{b2}}{[\text{OH}^-]} + [\text{HS}^-] + [\text{S}^{2-}] \quad (2)$$

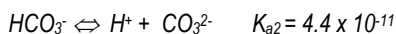
$$[\text{Hg}^{2+}] = \frac{[\text{HS}^-] \cdot K_{b2}}{[\text{OH}^-]} + \frac{[\text{S}^{2-}] \cdot K_{b1}}{[\text{OH}^-]} + [\text{S}^{2-}] \quad (2) \text{ y } (3)$$

$$[\text{Hg}^{2+}] = \frac{[\text{S}^{2-}] \cdot K_{b1} \cdot K_{b2}}{[\text{OH}^-]^2} + \frac{[\text{S}^{2-}] \cdot K_{b1}}{[\text{OH}^-]} + [\text{S}^{2-}]$$

$$[\text{Hg}^{2+}] = [\text{S}^{2-}] \cdot \left( \frac{K_{b1} \cdot K_{b2}}{[\text{OH}^-]^2} + \frac{K_{b1}}{[\text{OH}^-]} + 1 \right) \Leftrightarrow [\text{S}^{2-}] = \frac{[\text{Hg}^{2+}]}{\left( \frac{K_{b1} \cdot K_{b2}}{[\text{OH}^-]^2} + \frac{K_{b1}}{[\text{OH}^-]} + 1 \right)}$$

$$K_{ps} = [\text{Hg}^{2+}] \cdot \frac{[\text{Hg}^{2+}]}{\left( \frac{K_{b1} \cdot K_{b2}}{[\text{OH}^-]^2} + \frac{K_{b1}}{[\text{OH}^-]} + 1 \right)} \Leftrightarrow [\text{Hg}^{2+}] = \sqrt{K_{ps} \cdot \left( \frac{K_{b1} \cdot K_{b2}}{[\text{OH}^-]^2} + \frac{K_{b1}}{[\text{OH}^-]} + 1 \right)}$$

$$[\text{Hg}^{2+}] = \sqrt{5,0 \times 10^{-54} \cdot \left( \frac{8,0 \times 10^{-1} \cdot 1,1 \times 10^{-7}}{(10^{-6})^2} + \frac{8,0 \times 10^{-1}}{10^{-6}} + 1 \right)} = 2,1071319 \times 10^{-24} \text{ M}$$



$$[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}} = 5,01187 \times 10^{-8} \text{ M}$$

$$K_{a1} = \frac{[\text{HCO}_3^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} \Leftrightarrow [\text{HCO}_3^-] = \frac{K_{a1} \cdot [\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{H}^+]} = \frac{4,6 \times 10^{-7} \cdot [\text{H}_2\text{CO}_3]}{5,01187 \times 10^{-8}} = 9,1782 \cdot [\text{H}_2\text{CO}_3]$$

$$[\text{HCO}_3^-] = 9,1782 \cdot [\text{H}_2\text{CO}_3] \Leftrightarrow [\text{H}_2\text{CO}_3] = 0,1089537 \cdot [\text{HCO}_3^-]$$

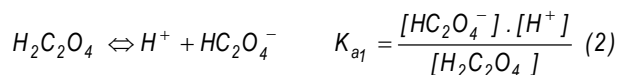
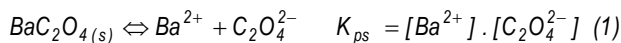
$$K_{a2} = \frac{[\text{CO}_3^{2-}] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{HCO}_3^-]} \Leftrightarrow [\text{CO}_3^{2-}] = \frac{K_{a2} \cdot [\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}^+]} = \frac{4,4 \times 10^{-11} \cdot [\text{HCO}_3^-]}{5,01187 \times 10^{-8}} = 8,77916 \times 10^{-4} \cdot [\text{HCO}_3^-]$$

$$\Leftrightarrow [\text{HCO}_3^-] = 1139,06 \cdot [\text{CO}_3^{2-}]$$

$$[\text{H}_2\text{CO}_3] = 0,1089537 \cdot 1139,06 \cdot [\text{CO}_3^{2-}] \Leftrightarrow [\text{H}_2\text{CO}_3] = 124,1048 \cdot [\text{CO}_3^{2-}]$$

14.

$$pH = 5,00 \Rightarrow [H^+] = 10^{-5} M$$



$$[Ba^{2+}]_o = [C_2O_4^{2-}]_o$$

$$[Ba^{2+}] = [H_2C_2O_4] + [HC_2O_4^-] + [C_2O_4^{2-}]$$

$$[Ba^{2+}] = \frac{[HC_2O_4^-] \cdot [H^+]}{K_{a1}} + [HC_2O_4^-] + [C_2O_4^{2-}] \quad (2)$$

$$[Ba^{2+}] = \frac{[HC_2O_4^-] \cdot [H^+]}{K_{a1}} + \frac{[C_2O_4^{2-}] \cdot [H^+]}{K_{a2}} + [C_2O_4^{2-}] \quad (2) \text{ y } (3)$$

$$[Ba^{2+}] = \frac{[C_2O_4^{2-}] \cdot [H^+]^2}{K_{a1} \cdot K_{a2}} + \frac{[C_2O_4^{2-}] \cdot [H^+]}{K_{a2}} + [C_2O_4^{2-}]$$

$$\frac{K_{ps}}{[C_2O_4^{2-}]} = \frac{[C_2O_4^{2-}] \cdot [H^+]^2}{K_{a1} \cdot K_{a2}} + \frac{[C_2O_4^{2-}] \cdot [H^+]}{K_{a2}} + [C_2O_4^{2-}] \quad (1)$$

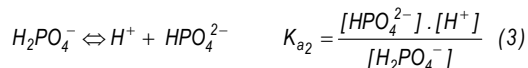
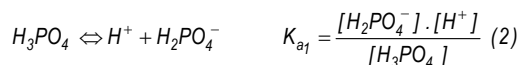
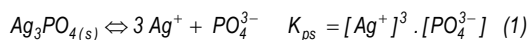
$$\frac{K_{ps}}{[C_2O_4^{2-}]} = [C_2O_4^{2-}] \left( \frac{[H^+]^2}{K_{a1} \cdot K_{a2}} + \frac{[H^+]}{K_{a2}} + 1 \right)$$

$$[C_2O_4^{2-}] = \sqrt{\frac{K_{ps}}{\frac{[H^+]^2}{K_{a1} \cdot K_{a2}} + \frac{[H^+]}{K_{a2}} + 1}} = \sqrt{\frac{1 \times 10^{-6}}{\frac{(1 \times 10^{-5})^2}{5,6 \times 10^{-2} \cdot 5,4 \times 10^{-5}} + \frac{1 \times 10^{-5}}{5,4 \times 10^{-5}} + 1}} = 9,1854584 \times 10^{-4} M$$

$$[Ba^{2+}] = \frac{1 \times 10^{-6}}{9,1854584 \times 10^{-4}} = 1,0886773 \times 10^{-3} M$$

15.

$$pH = 6,00 \Rightarrow [H^+] = 10^{-6} M$$



$$[Ag^{3+}]_o = 3 [PO_4^{3-}]_o$$

$$[Ag^+] = 3 ([H_3PO_4] + [H_2PO_4^-] + [HPO_4^{2-}] + [PO_4^{3-}])$$

$$[Ag^+] = 3 \left( \frac{[H_2PO_4^-] \cdot [H^+]}{K_{a1}} + [H_2PO_4^-] + [HPO_4^{2-}] + [PO_4^{3-}] \right) \quad (2)$$

$$[Ag^+] = 3 \left( \frac{[HPO_4^{2-}] \cdot [H^+]^2}{K_{a1} \cdot K_{a2}} + \frac{[HPO_4^{2-}] \cdot [H^+]}{K_{a2}} + [HPO_4^{2-}] + [PO_4^{3-}] \right) \quad (2) \text{ y } (3)$$

$$[Ag^+] = 3 \left( \frac{[PO_4^{3-}] \cdot [H^+]^3}{K_{a1} \cdot K_{a2} \cdot K_{a3}} + \frac{[PO_4^{3-}] \cdot [H^+]^2}{K_{a2} \cdot K_{a3}} + \frac{[PO_4^{3-}] \cdot [H^+]}{K_{a3}} + [PO_4^{3-}] \right) \quad (2)(3) \text{ y } (4)$$

$$[Ag^+] = 3 \left( \frac{K_{ps} \cdot [H^+]^3}{[Ag^+]^3 \cdot K_{a1} \cdot K_{a2} \cdot K_{a3}} + \frac{K_{ps} \cdot [H^+]^2}{[Ag^+]^3 \cdot K_{a2} \cdot K_{a3}} + \frac{K_{ps} \cdot [H^+]}{[Ag^+]^3 \cdot K_{a3}} + \frac{K_{ps}}{[Ag^+]^3} \right) \quad (1)(2)(3) \text{ y } (4)$$

$$[Ag^+] = \frac{3 K_{ps}}{[Ag^+]^3} \left( \frac{[H^+]^3}{K_{a1} \cdot K_{a2} \cdot K_{a3}} + \frac{[H^+]^2}{K_{a2} \cdot K_{a3}} + \frac{[H^+]}{K_{a3}} + 1 \right)$$

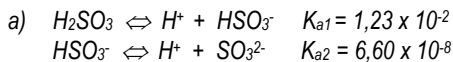
$$[Ag^+] = \sqrt[4]{3 K_{ps} \left( \frac{[H^+]^3}{K_{a1} \cdot K_{a2} \cdot K_{a3}} + \frac{[H^+]^2}{K_{a2} \cdot K_{a3}} + \frac{[H^+]}{K_{a3}} + 1 \right)}$$

$$[Ag^+] = \sqrt[4]{3 \cdot 2,8 \times 10^{-18} \left( \frac{(1 \times 10^{-6})^3}{(7,1 \times 10^{-3}) \cdot (6,3 \times 10^{-8}) \cdot (1,6 \times 10^{-11})} + \frac{(1 \times 10^{-6})^2}{(6,3 \times 10^{-8}) \cdot (1,6 \times 10^{-11})} + \frac{(1 \times 10^{-6})}{(1,6 \times 10^{-11})} + 1 \right)}$$

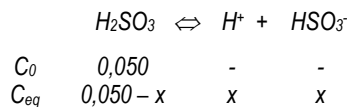
$$[Ag^+] = 1,7252518 \times 10^{-3} M$$

**REPARTIDO N° 4: Titulaciones ácido – base - RESOLUCIÓN**

1.



Para la mayoría de los ácidos dipróticos,  $K_{a1} \gg K_{a2}$ , por lo que se pueden estudiar como ácidos monopróticos con  $K_a = K_{a1}$ .



$$K_{a1} = \frac{[H^+].[HSO_3^-]}{[H_2SO_3]} = \frac{x^2}{C_0 - x} = \frac{x^2}{0,050 - x}$$

$$\Leftrightarrow x^2 + K_{a1} \cdot x - 0,050 \cdot K_{a1} = 0$$

$$x = \frac{-K_{a1} \pm \sqrt{(K_{a1})^2 - 4 \cdot 1 \cdot (-0,050 \cdot K_{a1})}}{2 \cdot 1} = 1,940039 \times 10^{-2} M$$

$$x = [HSO_3^-] = [H^+] = 1,940039 \times 10^{-2} M$$

$$\Rightarrow [H_2SO_3] = [H_2SO_3]_0 - [HSO_3^-] = 0,050 - x = 0,03059961 M$$

$$K_{a2} = \frac{[H^+].[SO_3^{2-}]}{[HSO_3^-]} \Rightarrow [SO_3^{2-}] = 6,60 \times 10^{-8} M$$

$$pH = 1,7122$$

b)  $NaHSO_3 \rightarrow Na^+ + HSO_3^-$  El hidrógeno sulfito es una sustancia anfótera, por lo que:

$$HSO_3^- + H_2O \Leftrightarrow H_2SO_3 + OH^- \quad K_{b2} = \frac{[H_2SO_3].[OH^-]}{[HSO_3^-]} = \frac{K_w}{K_{a1}} = \frac{1 \times 10^{-14}}{1,23 \times 10^{-2}} = 8,13 \times 10^{-13}$$



$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_{a1} \cdot K_{a2} \cdot [HSO_3^-] + K_{a1} \cdot K_w}{K_{a1} + [HSO_3^-]}} = 2,552502 \times 10^{-5} M \Rightarrow pH = 4,5930$$

En estos casos, existe una forma más sencilla para calcular el valor aproximado de pH:

$$pH = \frac{pK_{a1} + pK_{a2}}{2} = \frac{1,910095 + 7,180456}{2} = 4,5453$$

$$\text{Balance de masa: } [\text{HSO}_3^-]_0 = [\text{HSO}_3^-] + [\text{SO}_3^{2-}] + [\text{H}_2\text{SO}_3]$$

$$0,050 = [\text{HSO}_3^-] + [\text{SO}_3^{2-}] + [\text{H}_2\text{SO}_3]$$

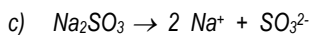
$$0,050 = [\text{HSO}_3^-] + \frac{K_{a2} \cdot [\text{HSO}_3^-]}{[\text{H}^+]} + \frac{K_{b2} \cdot [\text{HSO}_3^-]}{[\text{OH}^-]}$$

$$\frac{0,050}{1 + \frac{K_{a2}}{[\text{H}^+]} + \frac{K_{b2}}{[\text{OH}^-]}} = [\text{HSO}_3^-] = 0,049768 \text{ M}$$

$$\frac{6,60 \times 10^{-8}}{2,552502 \times 10^{-5}} \quad \frac{8,13 \times 10^{-13}}{3,917725 \times 10^{-10}}$$

$$K_{b2} = \frac{[\text{H}_2\text{SO}_3] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{HSO}_3^-]} \Leftrightarrow [\text{H}_2\text{SO}_3] = \frac{K_{b2} \cdot [\text{HSO}_3^-]}{[\text{OH}^-]} = \frac{8,13 \times 10^{-13} \cdot 4,9768 \times 10^{-2}}{3,917726 \times 10^{-10}} = 1,032777 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$K_{a2} = \frac{[\text{SO}_3^{2-}] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{HSO}_3^-]} \Leftrightarrow [\text{SO}_3^{2-}] = \frac{K_{a2} \cdot [\text{HSO}_3^-]}{[\text{H}^+]} = \frac{6,60 \times 10^{-8} \cdot 4,9768 \times 10^{-2}}{2,552502 \times 10^{-5}} = 1,286850 \times 10^{-4} \text{ M}$$



$$\text{H}_2\text{O} + \text{SO}_3^{2-} \Leftrightarrow \text{HSO}_3^- + \text{OH}^- \quad K_{b1} = \frac{[\text{HSO}_3^-] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{SO}_3^{2-}]} = \frac{K_w}{K_{a2}} = \frac{1 \times 10^{-14}}{6,60 \times 10^{-8}} = 1,5151 \times 10^{-7}$$

$C_0$	0,050	-	-
$C_{\text{eq}}$	0,050 - x	x	x

$$K_{b1} = \frac{x^2}{C_0 - x} = \frac{x^2}{0,050 - x}$$

$$\Leftrightarrow x^2 + K_{b1} \cdot x - 0,050 \cdot K_{b1} = 0$$

$$x = \frac{-K_{b1} \pm \sqrt{(K_{b1})^2 - 4 \cdot 1 \cdot (-0,050 \cdot K_{b1})}}{2 \cdot 1} = 8,696163 \times 10^{-5} \text{ M}$$

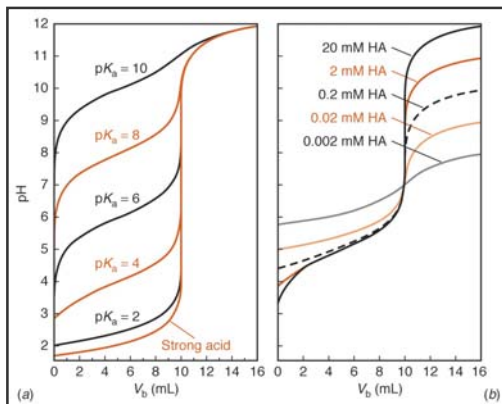
$$x = [\text{HSO}_3^-] = [\text{OH}^-] = 8,696163 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$[\text{SO}_3^{2-}] = [\text{SO}_3^{2-}]_0 - [\text{HSO}_3^-] = 0,050 - x = 4,991303 \times 10^{-2} \text{ M}$$

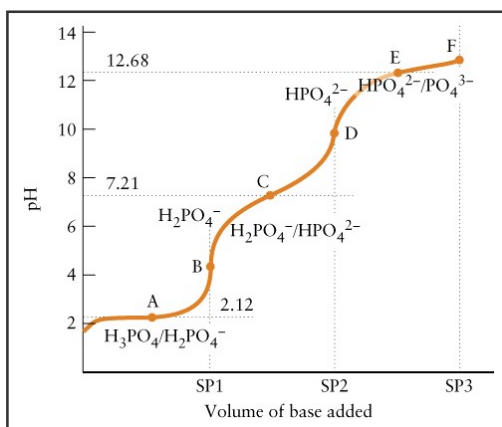
$$[\text{H}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = \frac{1 \times 10^{-14}}{8,696163 \times 10^{-5}} = 1,149932 \times 10^{-10} \text{ M} \Rightarrow \text{pH} = 9,939328$$

$$[\text{H}_2\text{SO}_3] = \frac{K_{b2} \cdot [\text{HSO}_3^-]}{[\text{OH}^-]} = K_{b2} = 8,13 \times 10^{-13} \text{ M}$$

## 2. Titulación de ácidos monopróticos con hidróxido de sodio

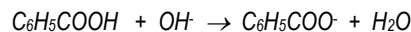


## 3. Titulación de ácido fosfórico con hidróxido de sodio



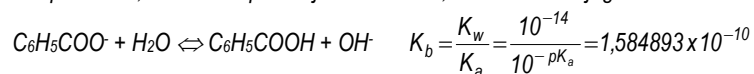
4. La reacción entre una especie débil y una especie fuerte es siempre completa. El agente titulante tiene una concentración 20 veces superior a la de los analitos (0,2 M vs 0,01 M), por lo que el gasto en todos los casos es muy pequeño. Esto permite despreciar la variación en la concentración final ( $C_f$ ) de los productos.

- a) Ácido benzoico ( $pK_a$  4.20) 0.01 M con NaOH 0.2 M



$C_0$	0,01	-	
$\oplus$		0,01	( $\oplus$ : agrego)
$C_f$	-		0,01

En el punto equivalente, el valor de pH lo fija el benzoato, base débil conjugada del ácido benzoico:



$C_f$	0,01	-	-
$C_{eq}$	0,01 - x	x	x

$$K_b = \frac{[OH^-] \cdot [C_6H_5COOH]}{[C_6H_5COO^-]} = \frac{x^2}{C_0 - x}$$

$$K_b = \frac{x^2}{C_0 - x} = \frac{x^2}{0,01 - x}$$

$$\Leftrightarrow x^2 + K_b \cdot x - 0,01 \cdot K_b = 0$$

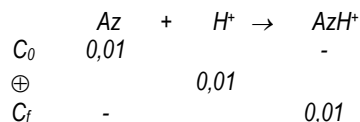
$$x = \frac{-K_b \pm \sqrt{(K_b)^2 - 4 \cdot 1 \cdot (-0,01 \cdot K_b)}}{2 \cdot 1} = 1,258846 \times 10^{-6} \text{ M}$$

$$x = [\text{OH}^-] = 1,258846 \times 10^{-6} \text{ M}$$

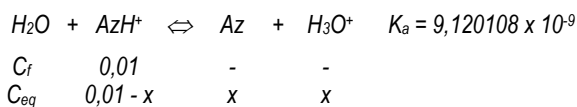
$$[\text{H}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = \frac{1 \times 10^{-14}}{1,258846 \times 10^{-6}} = 7,943783 \times 10^{-9} \text{ M} \Rightarrow \text{pH} = 8,10$$

Indicador: púrpura de cresol o azul de timol

b) Aziridina ( $\text{p}K_a = 8,04$ ) 0.01 M con HCl 0.2 M



En el punto equivalente, el valor de pH lo fija el ácido débil conjugado de la aziridina:



$$K_a = \frac{[\text{Az}] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{AzH}^+]} = \frac{x^2}{0,01 - x}$$

$$\Leftrightarrow x^2 + K_a \cdot x - 0,01 \cdot K_a = 0$$

$$x = \frac{-K_a \pm \sqrt{(K_a)^2 - 4 \cdot 1 \cdot (-0,01 \cdot K_a)}}{2 \cdot 1} = 9,545367 \times 10^{-6} \text{ M}$$

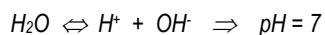
$$x = [\text{H}^+] = 9,545367 \times 10^{-6} \text{ M} \Rightarrow \text{pH} = 5,02$$

Indicador: rojo de metilo

c) Ácido nítrico 0.01 M con KOH 0.2 M

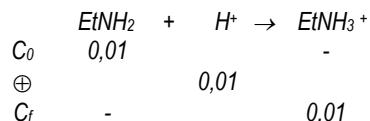


En el punto equivalente, el valor de pH lo fija la autoprotólisis del H<sub>2</sub>O:

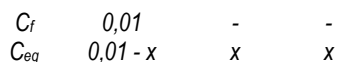
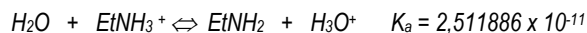


Indicador: púrpura de cresol

d) Etilamina ( $pK_a = 10.60$ ) 0.01 M con  $HClO_4$  0.2 M



En el punto equivalente, el valor de pH lo fija el ácido débil conjugado de la etilamina:



$$K_a = \frac{[EtNH_2].[H^+]}{[EtNH_3^+]} = \frac{x^2}{0,01-x}$$

$$\Leftrightarrow x^2 + K_a \cdot x - 0,01 \cdot K_a = 0$$

$$x = \frac{-K_a \pm \sqrt{(K_a)^2 - 4 \cdot 1 \cdot (-0,01 \cdot K_a)}}{2 \cdot 1} = 5,011746 \times 10^{-7} \text{ M}$$

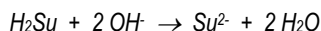
$$x = [H^+] = 5,011746 \times 10^{-7} \text{ M} \Rightarrow pH = 6,30$$

Indicador: p-nitrofenol

5. En general, a la hora de valorar ácidos dipróticos orgánicos, es preferible titularlos hasta el segundo punto equivalente, ya que, en este punto, el salto en el valor de pH es mayor que en el primer punto equivalente. Esto se debe a que el valor de pH, luego del segundo punto equivalente, está fijado por el exceso de base fuerte agregado.

El valor de pH en el segundo punto equivalente lo fija el succinato ( $Su^{2-}$ ), base débil conjugada del ácido succínico ( $H_2Su$ ).

Se debe tener en cuenta que todo el  $H_2Su$  inicial pasa a  $Su^{2-}$ , de acuerdo a la siguiente reacción de neutralización:



$$\text{moles de } H_2Su = 0,0617 \text{ M} \cdot 10 \times 10^{-3} \text{ L} = 6,17 \times 10^{-4} \text{ moles}$$

$$\begin{array}{rcccl}
 1 \text{ mol de } H_2Su & \text{----} & 1 \text{ mol de } Su^{2-} & & \\
 6,17 \times 10^{-4} \text{ moles} & \text{----} & x & \rightarrow & x = 6,17 \times 10^{-4} \text{ moles de } Su^{2-}
 \end{array}$$

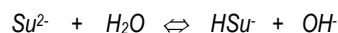
Para calcular la molaridad de  $Su^{2-}$  en este punto, se debe tener en cuenta el volumen agregado de agente titulante:

$$\begin{array}{rcccl}
 1 \text{ mol de } H_2Su & \text{----} & 2 \text{ moles de } OH^- & & \\
 6,17 \times 10^{-4} \text{ moles} & \text{----} & x & \rightarrow & x = 1,234 \times 10^{-3} \text{ moles de } OH^-
 \end{array}$$

$$\rightarrow V_{\text{agregado de } OH^-} = \frac{1,234 \times 10^{-3} \text{ moles}}{0,0954 \text{ M}} = 1,293501 \times 10^{-2} \text{ L}$$



$$\rightarrow M_{\text{Su}^{2-}} = \frac{6,17 \times 10^{-4} \text{ moles}}{10 \times 10^{-3} \text{ L} + 12,93501 \times 10^{-3} \text{ L}} = 2,6902 \times 10^{-2} \text{ M}$$



$$K_{b1} = \frac{K_w}{K_{a2}} = \frac{1 \times 10^{-14}}{3,31 \times 10^{-6}} = 3,021148 \times 10^{-9}$$

$C_0$	0,026902	-	-
$C_{\text{eq}}$	0,026902 - x	x	x

$$K_{b1} = \frac{[\text{OH}^-] \cdot [\text{HSu}^-]}{[\text{Su}^{2-}]} = \frac{x^2}{C_0 - x}$$

$$K_{b1} = \frac{x^2}{0,026902 - x}$$

$$\Leftrightarrow x^2 + K_{b1} \cdot x - 0,026902 \cdot K_{b1} = 0$$

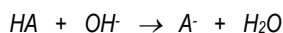
$$x = \frac{-K_{b1} \pm \sqrt{(K_{b1})^2 - 4 \cdot 1 \cdot (-0,026902 \cdot K_{b1})}}{2 \cdot 1} = 9,013750 \times 10^{-6} \text{ M}$$

$$x = [\text{OH}^-] = 9,013750 \times 10^{-6} \text{ M}$$

$$[\text{H}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = \frac{1 \times 10^{-14}}{9,013750 \times 10^{-6}} = 1,109416 \times 10^{-9} \text{ M} \Rightarrow \text{pH} = 8,95$$

Indicador: azul de timol

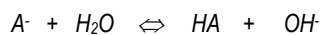
6. En este caso, el valor de pH en el punto equivalente lo fija la base débil conjugada, A<sup>-</sup>, de acuerdo a la siguiente reacción de neutralización:



$$\text{moles de OH}^- \text{ consumidos} = 0,09381 \text{ M} \cdot 27,63 \times 10^{-3} \text{ L} = 2,591970 \times 10^{-3} \text{ moles}$$

1 mol de OH <sup>-</sup> consumido	----	1 mol de A <sup>-</sup> generado	
2,591970 × 10 <sup>-3</sup> moles	----	x	→ x = 2,591970 × 10 <sup>-3</sup> moles de A <sup>-</sup> generados

$$M_{\text{A}^-} = \frac{2,591970 \times 10^{-3} \text{ moles}}{(27,63 + 100,00) \cdot 10^{-3} \text{ L}} = 2,030847 \times 10^{-2} \text{ moles}$$



$C_0$	0,02030847	-	-
$C_{\text{eq}}$	0,02030847 - x	x	x

$$K_b = \frac{[\text{OH}^-] \cdot [\text{HA}]}{[\text{A}^-]} = \frac{x^2}{C_0 - x}$$

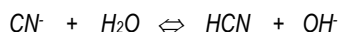
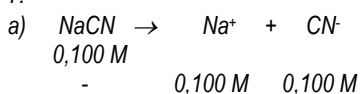
El valor de pH en el punto equivalente es 10,99, por lo tanto:  $[H^+] = 10^{-10,99} = 1,023293 \times 10^{-11} M$

$$\rightarrow x = [OH^-] = \frac{K_w}{[H^+]} = \frac{1 \times 10^{-14}}{1,023293 \times 10^{-11}} = 9,772372 \times 10^{-4} M$$

$$K_b = \frac{[OH^-] \cdot [HA]}{[A^-]} = \frac{(9,772372 \times 10^{-4})^2}{2,030847 \times 10^{-2} - 9,772372 \times 10^{-4}} = 4,940153 \times 10^{-5}$$

$$K_a = \frac{K_w}{K_b} = \frac{1 \times 10^{-14}}{4,940153 \times 10^{-5}} = 2,024228 \times 10^{-10} \Rightarrow pK_a = 9,69$$

7.



$C_0$	0,100	-	-
$C_{eq}$	0,100 - x	x	x

$$K_b = \frac{[OH^-] \cdot [HCN]}{[CN^-]} = \frac{x^2}{C_0 - x} = \frac{K_w}{K_a} = \frac{1 \times 10^{-14}}{4,0 \times 10^{-10}} = 2,5 \times 10^{-5}$$

$$K_b = \frac{x^2}{0,100 - x}$$

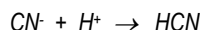
$$\Leftrightarrow x^2 + K_b \cdot x - 0,100 \cdot K_b = 0$$

$$x = \frac{-K_b \pm \sqrt{(K_b)^2 - 4 \cdot 1 \cdot (-0,100 \cdot K_b)}}{2 \cdot 1} = 1,568688 \times 10^{-3} M$$

$$x = [OH^-] = 1,568688 \times 10^{-3} M$$

$$[H^+] = \frac{K_w}{[OH^-]} = \frac{1 \times 10^{-14}}{1,568688 \times 10^{-3}} = 6,374754 \times 10^{-12} M \Rightarrow pH = 11,20$$

b) En este caso, todo el cianuro inicial pasa a ácido cianhídrico, de acuerdo a la siguiente reacción de neutralización:



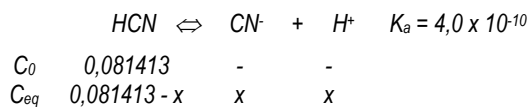
Para calcular la molaridad de HCN en este punto, se debe tener en cuenta el volumen agregado de agente titulante:

$$\text{moles de } CN^- = \text{moles de } HClO_4$$

$$0,100 M \cdot 0,050 L = V_{\text{HClO}_4} \cdot 0,438 M \rightarrow V_{\text{agregado de HClO}_4} = \frac{0,100 M \cdot 0,050 L}{0,438 M} = 1,141553 \times 10^{-2} L$$

$$M_{\text{HCN}} = \frac{0,100 M \cdot 0,050 L}{(0,050 + 0,01141553) L} = 0,081413 M$$

En el punto equivalente:



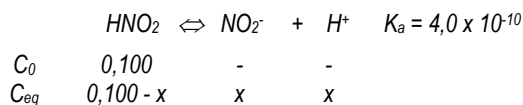
$$K_a = \frac{[\text{CN}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{HCN}]} = \frac{x^2}{0,081413 - x}$$

$$\Leftrightarrow x^2 + K_a \cdot x - 0,081413 \cdot K_a = 0$$

$$x = \frac{-K_a \pm \sqrt{(K_a)^2 - 4 \cdot 1 \cdot (-0,081413 \cdot K_a)}}{2 \cdot 1} = 5,706380 \times 10^{-6} M$$

$$x = [\text{H}^+] = 5,706380 \times 10^{-6} M \Rightarrow \text{pH} = 5,24$$

8. 0,00 mL agregado de disolución de NaOH 0,100 M:



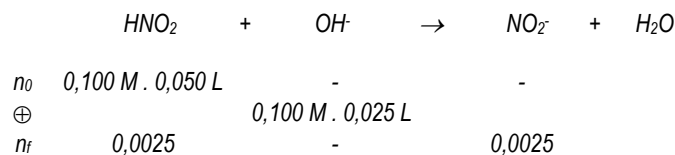
$$K_a = \frac{[\text{NO}_2^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{HNO}_2]} = \frac{x^2}{0,100 - x}$$

$$\Leftrightarrow x^2 + K_a \cdot x - 0,100 \cdot K_a = 0$$

$$x = \frac{-K_a \pm \sqrt{(K_a)^2 - 4 \cdot 1 \cdot (-0,100 \cdot K_a)}}{2 \cdot 1} = 8,078625 \times 10^{-3} M$$

$$x = [\text{H}^+] = 8,078625 \times 10^{-3} M \Rightarrow \text{pH} = 2,09$$

25,00 mL agregados de disolución de NaOH 0,100 M:

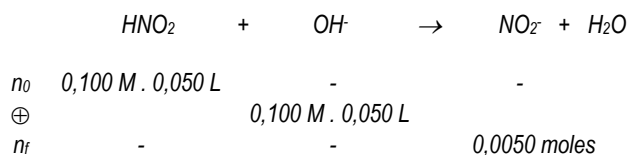


El valor de pH en este caso coincide con el valor de  $pK_a$  dado que los moles de ácido y de base conjugada se igualan, obteniéndose de este modo una disolución buffer:

$$\rightarrow \text{pH} = \text{p}K_a + \log \underbrace{\left( \frac{\text{moles}_{\text{NO}_2^-}}{\text{moles}_{\text{HNO}_2}} \right)}_0 = 3,15$$

50,00 mL agregados de disolución de NaOH 0,100 M:

Este volumen de agente titulante representa el volumen equivalente:



$$\rightarrow M_{\text{NO}_2^-} = \frac{0,0050 \text{ moles}}{(0,050 + 0,050) \text{ L}} = 0,050 \text{ M}$$



$C_0$	0,050	-	-
$C_{\text{eq}}$	0,050 - x	x	x

$$K_b = \frac{[\text{OH}^-] \cdot [\text{HNO}_2]}{[\text{NO}_2^-]} = \frac{x^2}{C_0 - x} = \frac{K_w}{K_a} = \frac{1 \times 10^{-14}}{7,1 \times 10^{-4}} = 1,408451 \times 10^{-11}$$

$$K_b = \frac{x^2}{0,050 - x}$$

$$\Leftrightarrow x^2 + K_b \cdot x - 0,050 \cdot K_b = 0$$

$$x = \frac{-K_b \pm \sqrt{(K_b)^2 - 4 \cdot 1 \cdot (-0,050 \cdot K_b)}}{2 \cdot 1} = 8,391743 \times 10^{-7} \text{ M}$$

$$x = [\text{OH}^-] = 8,391743 \times 10^{-7} \text{ M}$$

$$[\text{H}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = \frac{1 \times 10^{-14}}{8,391743 \times 10^{-7}} = 1,191648 \times 10^{-8} \text{ M} \Rightarrow \text{pH} = 7,92$$

55,00 mL agregados de disolución de NaOH 0,100 M:

En este punto, el valor de pH lo fija el exceso de base fuerte agregado (5 mL):

$$\rightarrow [\text{OH}^-] = \frac{0,100 \text{ M} \cdot 5,00 \text{ mL}}{(50,00 + 55,00) \text{ mL}} = 4,761905 \times 10^{-3} \text{ M} \Rightarrow [\text{H}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = 2,1 \times 10^{-12} \Rightarrow \text{pH} = 11,68$$



Si el valor de pH está fijo en 7,4:  $[H^+] = 3,981072 \times 10^{-8} M$

Balance de masa:  $0,01 F = A + B + C$

$$0,01 F = A + \frac{A \cdot K_{a1}}{[H^+]} + \frac{B \cdot K_{a2}}{[H^+]}$$

$$0,01 F = A + \frac{A \cdot K_{a1}}{[H^+]} + \frac{A \cdot K_{a1} \cdot K_{a2}}{[H^+]^2}$$

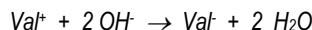
$$0,01 F = A \cdot \left( 1 + \frac{K_{a1}}{[H^+]} + \frac{K_{a1} \cdot K_{a2}}{[H^+]^2} \right)$$

$$\rightarrow A = [Val^+] = 7,762411 \times 10^{-8} M$$

$$\rightarrow B = [Val] = 9,999922 \times 10^{-3} M$$

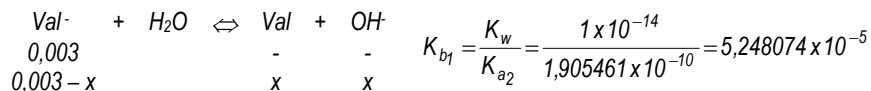
$$\rightarrow C = [Val^-] = 4,786264 \times 10^{-5} M$$

- b) En el segundo punto equivalente, el valor de pH lo determina la concentración de  $Val^-$ , producto de la neutralización de los dos iones hidrógeno de la especie  $Val^+$ , de acuerdo a la siguiente reacción de titulación:



Para establecer la concentración de esta base débil, debe considerarse el factor de dilución: si se parte de un volumen "V" de disolución de  $Val^+$  0,01 F, se requiere el doble de volumen de disolución de hidróxido de sodio 0,01 N para arribar al segundo punto equivalente. La concentración de  $Val^-$  en este punto sería por tanto la siguiente:

$$[Val^-] = \frac{0,01 M \cdot "V"}{"V" + "2 \cdot V"} = 0,003 M$$



$$K_{b1} = \frac{x^2}{0,003 - x}$$

$$\Leftrightarrow x^2 + K_{b1} \cdot x - 0,003 \cdot K_{b1} = 0$$

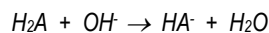
$$x = \frac{-K_{b1} \pm \sqrt{(K_{b1})^2 - 4 \cdot 1 \cdot (-0,003 \cdot K_{b1})}}{2 \cdot 1} = 3,714162 \times 10^{-4} M$$

$$x = [OH^-] = 3,714162 \times 10^{-4} M$$

$$[H^+] = \frac{K_w}{[OH^-]} = \frac{1 \times 10^{-14}}{3,714162 \times 10^{-4}} = 2,692397 \times 10^{-11} M \Rightarrow pH = 10,57$$

11.

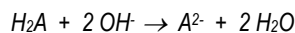
- a) En el primer punto equivalente, uno de los dos iones hidrógeno es neutralizado por el agente titulante, de acuerdo a la siguiente reacción:



moles iniciales de  $H_2A$  = moles consumidos de  $OH^-$  =  $0,1 M \cdot 10 \times 10^{-3} L = 0,001$  moles

$$\rightarrow V_{\text{agregado de } OH^-} = \frac{0,001 \text{ moles}}{0,50 M} = 2 \times 10^{-3} L \text{ (2 mL)}$$

- b) En el segundo punto equivalente, los dos iones hidrógeno son neutralizados por el agente titulante, de acuerdo a la siguiente reacción:

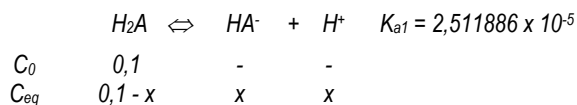


moles consumidos de  $OH^-$  =  $2 \cdot (\text{moles iniciales de } H_2A) = 2 \cdot (0,1 M \cdot 10 \times 10^{-3} L) = 0,002$  moles

$$\rightarrow V_{\text{agregado de } OH^-} = \frac{0,002 \text{ moles}}{0,50 M} = 4 \times 10^{-3} L \text{ (4 mL)}$$

- c) 0,0 mL agregados de disolución de KOH 0,50 M:

Para la mayoría de los ácidos dipróticos,  $K_{a1} \gg K_{a2}$ , por lo que se pueden estudiar como ácidos monoproticos con  $K_a = K_{a1}$ .



$$K_{a1} = \frac{[H^+].[HA^-]}{[H_2A]} = \frac{x^2}{C_0 - x} = \frac{x^2}{0,1 - x}$$

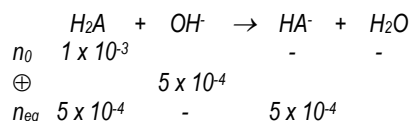
$$\Leftrightarrow x^2 + K_{a1} \cdot x - 0,1 \cdot K_{a1} = 0$$

$$x = \frac{-K_{a1} \pm \sqrt{(K_{a1})^2 - 4 \cdot 1 \cdot (-0,1 \cdot K_{a1})}}{2 \cdot 1} = 1,572384 \times 10^{-3} M$$

$$x = [H^+] = 1,572384 \times 10^{-3} M \Rightarrow pH = 2,80$$

1,0 mL agregado de disolución de KOH 0,50 M:

En este punto, se agregó la mitad del primer volumen equivalente, se obtiene de este modo una disolución buffer ( $H_2A/HA^-$ ):



$$pH = pK_{a1} + \log \left( \frac{\text{moles}_{HA^-}}{\text{moles}_{H_2A}} \right) = 4,6 + \log \left( \frac{5 \times 10^{-4}}{5 \times 10^{-4}} \right) = 4,6$$

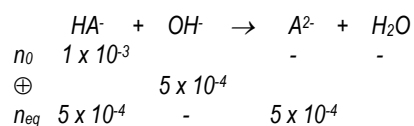
2,0 mL agregados de disolución de KOH 0,50 M:

Primer punto equivalente, el valor de pH lo fija la especie presente en disolución, el anfótero (HA<sup>-</sup>).

$$pH = \frac{pK_{a1} + pK_{a2}}{2} = \frac{4,6 + 9,2}{2} = 6,9$$

3,0 mL agregados de disolución de KOH 0,50 M:

2 de los 3 mL se emplearon para neutralizar el primer ión hidrógeno de la especie diprótica, el mL restante reacciona con el anfótero, generándose una disolución buffer (HA<sup>-</sup>/A<sup>2-</sup>):

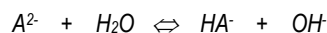


$$pH = pK_{a2} + \log \left( \frac{\text{moles}_{A^{2-}}}{\text{moles}_{HA^-}} \right) = 9,2 + \log \left( \frac{5 \times 10^{-4}}{5 \times 10^{-4}} \right) = 9,2$$

4,0 mL agregados de disolución de KOH 0,50 M:

Segundo punto equivalente, el valor de pH lo fija la especie presente en disolución, A<sup>2-</sup>.

$$M_{A^{2-}} = \frac{0,001 \text{ moles}}{(10 + 4) \cdot 10^{-3} \text{ L}} = 7,142857 \times 10^{-2} \text{ M}$$



C <sub>0</sub>	0,07142857	-	-
C <sub>eq</sub>	0,07142857 - x	x	x

$$K_{b1} = \frac{[OH^-] \cdot [HA^-]}{[A^{2-}]} = \frac{x^2}{C_0 - x} = \frac{K_w}{K_{a2}} = \frac{1 \times 10^{-14}}{6,309573 \times 10^{-10}} = 1,584893 \times 10^{-5}$$

$$K_{b1} = \frac{x^2}{0,07142857 - x}$$

$$\Leftrightarrow x^2 + K_{b1} \cdot x - 0,07142857 \cdot K_{b1} = 0$$

$$x = \frac{-K_{b1} \pm \sqrt{(K_{b1})^2 - 4 \cdot 1 \cdot (-0,07142857 \cdot K_{b1})}}{2 \cdot 1} = 1,056091 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$x = [OH^-] = 1,056091 \times 10^{-3} \text{ M} \rightarrow [H^+] = \frac{K_w}{[OH^-]} = \frac{1 \times 10^{-14}}{1,056091 \times 10^{-3}} = 9,468880 \times 10^{-12} \text{ M} \Rightarrow pH = 11,02$$



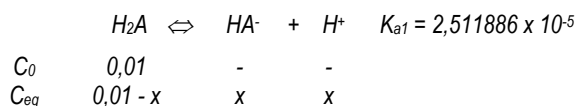
5,0 mL agregados de disolución de KOH 0,50 M:

En este punto, el valor de pH lo fija el exceso de base fuerte agregado (1 mL):

$$\rightarrow [\text{OH}^-] = \frac{0,50 \text{ M} \cdot 1,00 \text{ mL}}{(10,00 + 5,00) \text{ mL}} = 3,333333 \times 10^{-2} \text{ M} \Rightarrow [\text{H}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = 3 \times 10^{-13} \Rightarrow \text{pH} = 12,52$$

d) 0,0 mL agregados de disolución de KOH 0,050 M:

Para la mayoría de los ácidos dipróticos,  $K_{a1} \gg K_{a2}$ , por lo que se pueden estudiar como ácidos monoproticos con  $K_a = K_{a1}$ .



$$K_{a1} = \frac{[\text{H}^+][\text{HA}^-]}{[\text{H}_2\text{A}]} = \frac{x^2}{C_0 - x} = \frac{x^2}{0,01 - x}$$

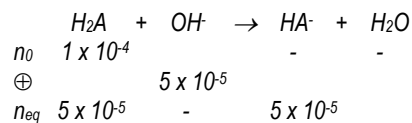
$$\Leftrightarrow x^2 + K_{a1} \cdot x - 0,01 \cdot K_{a1} = 0$$

$$x = \frac{-K_{a1} \pm \sqrt{(K_{a1})^2 - 4 \cdot 1 \cdot (-0,01 \cdot K_{a1})}}{2 \cdot 1} = 4,887851 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$x = [\text{H}^+] = 4,887851 \times 10^{-4} \text{ M} \Rightarrow \text{pH} = 3,31$$

1,0 mL agregado de disolución de KOH 0,050 M:

En este punto, se agregó la mitad del primer volumen equivalente, se obtiene de este modo una disolución buffer ( $\text{H}_2\text{A}/\text{HA}^-$ ):



$$\text{pH} = \text{p}K_{a1} + \log \left( \frac{\text{moles}_{\text{HA}^-}}{\text{moles}_{\text{H}_2\text{A}}} \right) = 4,6 + \log \left( \frac{5 \times 10^{-5}}{5 \times 10^{-5}} \right) = 4,6$$

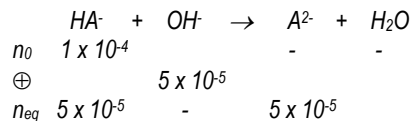
2,0 mL agregados de disolución de KOH 0,050 M:

Primer punto equivalente, el valor de pH lo fija la especie presente en disolución, el anfólito ( $\text{HA}^-$ ).

$$\text{pH} = \frac{\text{p}K_{a1} + \text{p}K_{a2}}{2} = \frac{4,6 + 9,2}{2} = 6,9$$

3,0 mL agregados de disolución de KOH 0,050 M:

2 de los 3 mL se emplearon para neutralizar el primer ión hidrógeno de la especie diprótica, el mL restante reacciona con el anfolito, generándose una disolución buffer ( $HA^-/A^{2-}$ ):

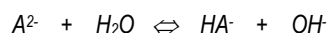


$$pH = pK_{a2} + \log \left( \frac{\text{moles}_{A^{2-}}}{\text{moles}_{HA^-}} \right) = 9,2 + \log \left( \frac{5 \times 10^{-5}}{5 \times 10^{-5}} \right) = 9,2$$

4,0 mL agregados de disolución de KOH 0,050 M:

Segundo punto equivalente, el valor de pH lo fija la especie presente en disolución,  $A^{2-}$ .

$$M_{A^{2-}} = \frac{0,0001 \text{ moles}}{(10 + 4) \cdot 10^{-3} \text{ L}} = 7,142857 \times 10^{-3} \text{ M}$$



$$\begin{array}{cccc}
 C_0 & 0,007142857 & - & - \\
 C_{eq} & 0,007142857 - x & x & x
 \end{array}$$

$$K_{b1} = \frac{[OH^-] \cdot [HA^-]}{[A^{2-}]} = \frac{x^2}{C_0 - x} = \frac{K_w}{K_{a2}} = \frac{1 \times 10^{-14}}{6,309573 \times 10^{-10}} = 1,584893 \times 10^{-5}$$

$$K_{b1} = \frac{x^2}{0,007142857 - x}$$

$$\Leftrightarrow x^2 + K_{b1} \cdot x - 0,007142857 \cdot K_{b1} = 0$$

$$x = \frac{-K_{b1} \pm \sqrt{(K_{b1})^2 - 4 \cdot 1 \cdot (-0,007142857 \cdot K_{b1})}}{2 \cdot 1} = 3,286308 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$x = [OH^-] = 3,286308 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$[H^+] = \frac{K_w}{[OH^-]} = \frac{1 \times 10^{-14}}{3,286308 \times 10^{-4}} = 3,042929 \times 10^{-11} \text{ M} \Rightarrow pH = 10,52$$

5,0 mL agregados de disolución de KOH 0,050 M:

En este punto, el valor de pH lo fija el exceso de base fuerte agregado (1 mL):

$$\rightarrow [OH^-] = \frac{0,050 \text{ M} \cdot 1,00 \text{ mL}}{(10,00 + 5,00) \text{ mL}} = 3,333333 \times 10^{-3} \text{ M} \Rightarrow [H^+] = \frac{K_w}{[OH^-]} = 3 \times 10^{-12} \Rightarrow pH = 11,52$$

**REPARTIDO N° 5: Disoluciones Amortiguadoras – RESOLUCIÓN**

1.

a)

$$pH = pK_{a_2} + \log\left(\frac{[CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]}\right) \quad (pK_{a_2} = 10,33)$$

$$10,8 - 10,33 = \log\left(\frac{[CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]}\right) = 0,47 \Leftrightarrow 10^{0,47} = \frac{[CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} = 2,951209$$

$$\text{moles}_{K_2CO_3} = \frac{4 \text{ g}}{138,2 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 2,894356 \times 10^{-2} \text{ moles}$$

$$\Rightarrow [HCO_3^-] = \frac{\frac{2,894356 \times 10^{-2} \text{ moles de } CO_3^{2-}}{0,500 \text{ L de disolución}}}{2,951209} = 0,01961471 \text{ M}$$

$$\Rightarrow \text{masa}_{NaHCO_3} = \frac{0,01961471 \text{ M} \cdot 0,500 \text{ L} \cdot 84 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{9,807355 \times 10^{-3} \text{ moles}} = 0,823818 \text{ g}$$



$$0,02894356 - 0,01 \qquad \qquad \qquad 9,807355 \cdot 10^{-3} + 0,01$$

$$[H^+] = \frac{K_{a_2} \cdot [HCO_3^-]}{[CO_3^{2-}]} = \frac{4,677351 \times 10^{-11} \cdot 0,019807355}{0,01894356} = 4,890630 \times 10^{-11} \text{ M}$$

$$\Rightarrow pH = 10,31$$



$$0,02894356 - x \qquad \qquad \qquad x$$

“x” representa los moles de ácido nítrico consumidos y los moles de hidrógeno carbonato generados

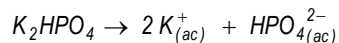
$$pH = pK_{a_2} + \log\left(\frac{[CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]}\right) \quad (pK_{a_2} = 10,33)$$

$$10 - 10,33 = \log\left(\frac{[CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]}\right) = \log\left(\frac{0,02894356 - x}{x}\right) = -0,33$$

$$\Rightarrow x = 1,971988 \times 10^{-2} \text{ moles}$$

$$\Rightarrow V_{HNO_3} = \frac{1,971988 \times 10^{-2} \text{ moles}}{0,320 \text{ M}} = 6,1625 \times 10^{-2} \text{ L}$$

2.



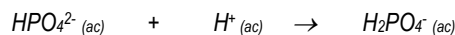
$$\text{moles}_{HPO_4^{2-}} = \frac{5 \text{ g}}{174 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 2,873563 \times 10^{-2} \text{ moles}$$

$$pH = pK_{a_2} + \log \left( \frac{[HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]} \right) = 6,9 + \log \left( \frac{2,873563 \cdot 10^{-2} \text{ moles}_{HPO_4^{2-}}}{x \text{ moles}_{H_2PO_4^-}} \right) = 7$$

$$\Rightarrow x = 2,282552 \times 10^{-2} \text{ moles de } H_2PO_4^-$$

$$2,282552 \times 10^{-2} \text{ moles de } H_2PO_4^- \xrightarrow{120 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} 2,739063 \text{ g de } H_2PO_4^-$$

$$\text{moles agregados de HCl} = 0,1 \text{ M} \cdot 0,100 \text{ L} = 0,01 \text{ moles}$$

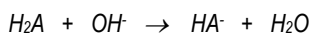


$$t_0 \quad 2,873563 \times 10^{-2} \quad 0,01 \quad 2,282552 \times 10^{-2}$$

$$t_{\text{final}} \quad 2,873563 \times 10^{-2} - 0,01 \quad - \quad 2,282552 \times 10^{-2} + 0,01$$

$$pH = pK_a + \log \left( \frac{[HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]} \right) = 6,9 + \log \left( \frac{0,01873563 \text{ moles}_{HPO_4^{2-}}}{0,03282552 \text{ moles}_{H_2PO_4^-}} \right) = 6,66$$

$$3. \quad \text{moles}_{H_2A} = \frac{5,00 \text{ g}}{150,08 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 3,331556 \times 10^{-2} \text{ moles}$$



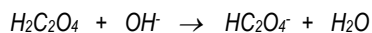
$$\begin{array}{ccc} n_0 & 0,0331556 & - & - \\ n_{\text{eq}} & 0,0331556 - x & x & x \end{array}$$

$$pH = pK_{a_1} + \log \left( \frac{[HA^-]}{[H_2A]} \right) = 3,036 + \log \left( \frac{x \text{ moles}}{0,0331556 - x \text{ moles}} \right) = 3$$

$$\rightarrow x = 1,589110 \times 10^{-2} \text{ moles} = \text{moles agregados de OH}^-$$

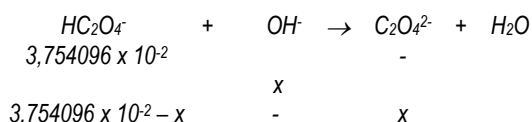
$$\rightarrow V_{\text{agregado de OH}^-} = \frac{1,589110 \times 10^{-2} \text{ moles}}{0,423 \text{ M}} = 3,756761 \times 10^{-2} \text{ L}$$

4. El valor de pH de la disolución buffer (4,40) supera el valor del  $pK_{a2}$ , por lo que quedará determinado por el par conjugado ácido – base:  $HC_2O_4^- / C_2O_4^{2-}$ . Para ello, se debe agregar suficiente agente titulante para, en primer lugar, consumir todo el ácido diprótico, de acuerdo a la siguiente reacción:



$$\text{moles}_{H_2C_2O_4} = \frac{3,38 \text{ g}}{90,035 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 3,754096 \times 10^{-2} \text{ moles}$$

Para consumir  $3,754096 \times 10^{-2}$  moles de ácido oxálico, se debe agregar el mismo número de moles de hidróxido de sodio y se debe generar el mismo número de moles de hidrógeno oxalato. A partir de aquí, se debe seguir agregando agente titulante para formar la disolución buffer pH 4,40:



$$pH = pK_{a2} + \log \left( \frac{[C_2O_4^{2-}]}{[HC_2O_4^-]} \right) = 4,266 + \log \left( \frac{x \text{ moles}}{0,03754096 - x \text{ moles}} \right) = 4,40$$

$$\rightarrow x = 2,164351 \times 10^{-2} \text{ moles}$$

$$\rightarrow \text{moles totales agregados de NaOH} = 3,754096 \times 10^{-2} \text{ moles} + 2,164351 \times 10^{-2} \text{ moles}$$

$$\rightarrow V_{NaOH \text{ agregado}} = \frac{5,918447 \times 10^{-2} \text{ moles}}{0,800 \text{ M}} = 0,0739806 \text{ L}$$

5.

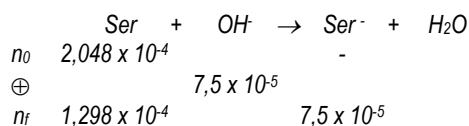
a)  $M_{Ser} = \frac{5,376 \text{ g}}{(105 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}) \cdot (250 \times 10^{-3} \text{ L})} = 0,2048 \text{ M}$

b) Ser es una sustancia anfótera, por lo tanto:

$$pH = \frac{pK_{a1} + pK_{a2}}{2} = \frac{2,19 + 9,21}{2} = 5,7$$

c)  $\text{moles de Ser} = 0,2048 \text{ M} \cdot 1,00 \times 10^{-3} \text{ L} = 2,048 \times 10^{-4} \text{ moles}$

$$\text{moles agregados de OH}^- = 0,15 \text{ M} \cdot 5,0 \times 10^{-4} \text{ L} = 7,5 \times 10^{-5} \text{ moles}$$



$$M_{\text{Ser}} = \frac{1,298 \times 10^{-4} \text{ moles}}{10 \times 10^{-3} \text{ L}} = 0,01298 \text{ M}$$

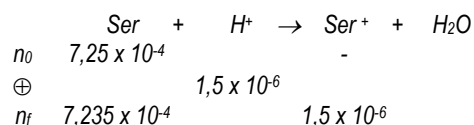
$$M_{\text{Ser}^-} = \frac{7,5 \times 10^{-5} \text{ moles}}{10 \times 10^{-3} \text{ L}} = 0,0075 \text{ M}$$

d) El valor de pH en la disolución B está determinado por el par conjugado Ser / Ser<sup>-</sup>:

$$\text{pH} = \text{p}K_{a_2} + \log \left( \frac{[\text{Ser}^-]}{[\text{Ser}]} \right) = 9,21 + \log \left( \frac{0,0075 \text{ M}}{0,01298 \text{ M}} \right) = 8,97$$

e) moles de Ser = 0,2048 M · 3,54 × 10<sup>-3</sup> L = 7,25 × 10<sup>-4</sup> moles

moles agregados de H<sup>+</sup> = 0,01 M · 1,5 × 10<sup>-4</sup> L = 1,5 × 10<sup>-6</sup> moles



$$M_{\text{Ser}} = \frac{7,235 \times 10^{-4} \text{ moles}}{10 \times 10^{-3} \text{ L}} = 0,07235 \text{ M}$$

$$M_{\text{Ser}^+} = \frac{1,5 \times 10^{-6} \text{ moles}}{10 \times 10^{-3} \text{ L}} = 0,00015 \text{ M}$$

f) El valor de pH en la disolución C está determinado por el par conjugado Ser<sup>+</sup> / Ser:

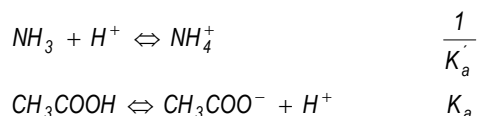
$$\text{pH} = \text{p}K_{a_1} + \log \left( \frac{[\text{Ser}]}{[\text{Ser}^+]} \right) = 2,19 + \log \left( \frac{0,07235 \text{ M}}{0,00015 \text{ M}} \right) = 4,87$$

g) La disolución B presenta mayor capacidad amortiguadora (β) porque el valor de pH cae dentro del rango de pK<sub>a2</sub> ± 1.

6.

a) pK<sub>a</sub> (CH<sub>3</sub>COOH/CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>) = 4,76 ⇒ K<sub>a</sub> = 1,737801 × 10<sup>-5</sup>

$$\text{p}K_a' (\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9,20 \Rightarrow K_a' = 6,309573 \times 10^{-10}$$



---


$$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{NH}_3 \Leftrightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{NH}_4^+ \quad K = K_a \cdot \frac{1}{K_a'} = \frac{K_a}{K_a'} = 2,7542 \times 10^4$$

b) Intervalos:  $pK_a \pm 1$  y  $pK_a' \pm 1$

c) Dado el elevado valor de  $K$ , la reacción se desplaza totalmente a la formación de productos:



$$\text{inicial} \quad \frac{0,072 \text{ M}}{\frac{12 \text{ mL} \cdot 0,3 \text{ M}}{50 \text{ mL}}} \quad \frac{0,01 \text{ M}}{\frac{5 \text{ mL} \cdot 0,1 \text{ M}}{50 \text{ mL}}}$$

$$\text{final} \quad 0,062 \text{ M} \quad \quad \quad 0,01 \text{ M} \quad 0,01 \text{ M}$$

$$\rightarrow \text{pH} = \text{p}K_a + \log\left(\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}\right) = 4,76 + \log\left(\frac{0,01}{0,062}\right) = 3,97$$

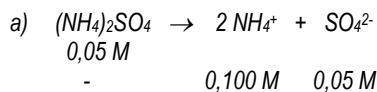
d)  $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{OH}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O}$

$$\text{inicial} \quad \frac{0,06 \text{ M}}{\frac{50 \text{ mL} \cdot 0,072 \text{ M}}{60 \text{ mL}}} \quad \frac{0,05 \text{ M}}{\frac{10 \text{ mL} \cdot 0,3 \text{ M}}{60 \text{ mL}}} \quad \frac{8,33 \times 10^{-3} \text{ M}}{\frac{50 \text{ mL} \cdot 0,01 \text{ M}}{60 \text{ mL}}}$$

$$\text{final} \quad 0,01 \text{ M} \quad \quad \quad 5,833 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

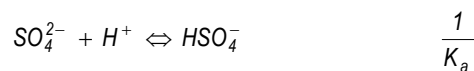
$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log\left(\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}\right) = 4,76 + \log\left(\frac{5,833 \times 10^{-2} \text{ M}}{0,01 \text{ M}}\right) = 5,53$$

7.



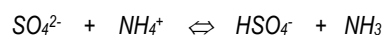
$$\text{p}K_a (\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}) = 1,99 \Rightarrow K_a = 1,023293 \times 10^{-2}$$

$$\text{p}K_a' (\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9,24 \Rightarrow K_a' = 5,754399 \times 10^{-10}$$



---


$$\text{SO}_4^{2-} + \text{NH}_4^+ \Leftrightarrow \text{HSO}_4^- + \text{NH}_3 \quad K = \frac{1}{K_a} \cdot K_a' = \frac{K_a'}{K_a} = 5,623413 \times 10^{-8}$$



$$\text{inicial} \quad 0,05 \text{ M} \quad 0,100 \text{ M} \quad - \quad -$$

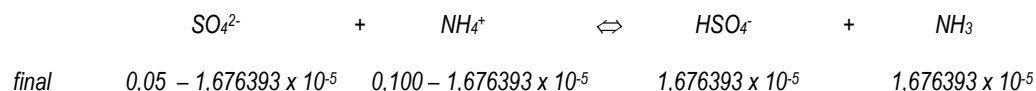
$$\text{final} \quad 0,05 - x \quad 0,100 - x \quad x \quad x \quad (\text{Se establece un equilibrio dado el valor de } K)$$

$$K = \frac{x^2}{(0,05-x) \cdot (0,100-x)} = \frac{x^2}{x^2 - 0,15 \cdot x + 0,005}$$

$$\Leftrightarrow K \cdot x^2 - 0,15 \cdot K \cdot x + 0,005 \cdot K = x^2$$

$$\Leftrightarrow \underbrace{(1-K)}_{\approx 1} \cdot x^2 + 0,15 \cdot K \cdot x - 0,005 \cdot K = 0$$

$$x = \frac{-0,15 \cdot K \pm \sqrt{(0,15 \cdot K)^2 - 4 \cdot 1 \cdot (-0,005 \cdot K)}}{2 \cdot 1} = 1,676393 \times 10^{-5} \text{ M}$$



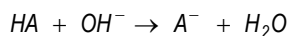
El valor de pH está dado por cualquiera de los dos equilibrios:

$$\text{pH} = \text{p}K_{a_2} + \log \left( \frac{[\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{HSO}_4^-]} \right) = 1,99 + \log \left( \frac{0,04998324 \text{ M}}{1,676393 \times 10^{-5} \text{ M}} \right) = 5,46$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \left( \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} \right) = 9,24 + \log \left( \frac{1,676393 \times 10^{-5} \text{ M}}{0,09998324 \text{ M}} \right) = 5,46$$

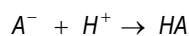
8.

a)



En el punto equivalente : moles<sub>HA</sub> = moles<sub>OH<sup>-</sup></sub>

$$\Rightarrow M_{\text{HA}} = \frac{M_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}}}{V_{\text{HA}}} = \frac{0,0948 \text{ M} \cdot 15,3 \times 10^{-3} \text{ L}}{5 \times 10^{-3} \text{ L}} = 0,2901 \text{ M}$$



En el punto equivalente : moles<sub>A<sup>-</sup></sub> = moles<sub>H<sup>+</sup></sub>

$$\Rightarrow M_{\text{A}^-} = \frac{M_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}}}{V_{\text{A}^-}} = \frac{0,184 \text{ M} \cdot 13,7 \times 10^{-3} \text{ L}}{10,0 \times 10^{-3} \text{ L}} = 0,2521 \text{ M}$$

b) Amortiguador I:

$$M_{\text{HA final}} = \frac{M_{\text{HA inicial}} \cdot V_{\text{HA inicial}}}{V_{\text{HA final}}} = \frac{0,2901 \text{ M} \cdot 3,2 \times 10^{-3} \text{ L}}{100 \times 10^{-3} \text{ L}} = 0,0092832 \text{ M}$$

$$M_{\text{A}^- \text{ final}} = \frac{M_{\text{A}^- \text{ inicial}} \cdot V_{\text{A}^- \text{ inicial}}}{V_{\text{A}^- \text{ final}}} = \frac{0,2521 \text{ M} \cdot 36 \times 10^{-3} \text{ L}}{100 \times 10^{-3} \text{ L}} = 0,090756 \text{ M}$$



$$pH = pK_a + \log\left(\frac{[A^-]}{[HA]}\right) = 7,85 + \log\left(\frac{0,090756 M}{0,0092832 M}\right) = 8,84$$

$$[\text{Amortiguador I}] = 0,090756 M + 0,0092832 M = 0,100 M$$

Amortiguador II :

$$M_{HA \text{ final}} = \frac{M_{HA \text{ inicial}} \cdot V_{HA \text{ inicial}}}{V_{HA \text{ final}}} = \frac{0,2901 M \cdot 4,8 \times 10^{-3} L}{15,0 \times 10^{-3} L} = 0,092832 M$$

$$M_{A^- \text{ final}} = \frac{M_{A^- \text{ inicial}} \cdot V_{A^- \text{ inicial}}}{V_{A^- \text{ final}}} = \frac{0,2521 M \cdot 1,9 \times 10^{-3} L}{15,0 \times 10^{-3} L} = 0,031933 M$$

$$pH = pK_a + \log\left(\frac{[A^-]}{[HA]}\right) = 7,85 + \log\left(\frac{0,031933 M}{0,092832 M}\right) = 7,39$$

$$[\text{Amortiguador II}] = 0,031933 M + 0,092832 M = 0,124765 M$$

Amortiguador III :

$$M_{HA \text{ final}} = \frac{M_{HA \text{ inicial}} \cdot V_{HA \text{ inicial}}}{V_{HA \text{ final}}} = \frac{0,2901 M \cdot 25 \times 10^{-3} L}{100 \times 10^{-3} L} = 0,072525 M$$

$$M_{A^- \text{ final}} = \frac{M_{A^- \text{ inicial}} \cdot V_{A^- \text{ inicial}}}{V_{A^- \text{ final}}} = \frac{0,2521 M \cdot 29 \times 10^{-3} L}{100 \times 10^{-3} L} = 0,073109 M$$

$$pH = pK_a + \log\left(\frac{[A^-]}{[HA]}\right) = 7,85 + \log\left(\frac{0,073109 M}{0,072525 M}\right) = 7,8535$$

$$[\text{Amortiguador III}] = 0,073109 M + 0,072525 M = 0,145634 M$$

Amortiguador	I	II	III
Volumen HA (mL)	3,2	4,8	25
Volumen A <sup>-</sup> (mL)	36	1,9	29
Volumen final (mL)	100	15,0	100
Concentración del amortiguador (M)	0,100	0,1248	0,1456

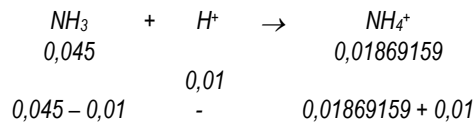
- c) El amortiguador III tendrá la mayor capacidad tamponadora porque es el que posee mayor concentración (0,1456 M) y su pH es prácticamente igual al pK<sub>a</sub> del par conjugado HA/A<sup>-</sup>.

9.

$$a) \text{ moles}_{\text{HCl}} = 0,100 \text{ L} \cdot 0,1 \text{ M} = 0,01 \text{ moles}$$

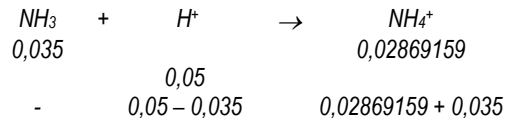
$$\text{ moles}_{\text{NH}_3} = 0,150 \text{ L} \cdot 0,3 \text{ M} = 0,045 \text{ moles}$$

$$1 \text{ g de NH}_4\text{Cl} \xrightarrow{53,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} 0,01869159 \text{ moles de NH}_4\text{Cl}$$



$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} = 9,26 + \log \left( \frac{0,035 \text{ moles}}{0,02869159 \text{ moles}} \right) = 9,341586$$

$$b) \text{ moles}_{\text{HCl}} = 0,100 \text{ L} \cdot 0,5 \text{ M} = 0,05 \text{ moles}$$



En este caso particular, la disolución buffer se consume ante un agregado importante de ácido fuerte, lo que determina que el valor de pH de la disolución resultante quede determinado por el exceso de ácido fuerte que no reaccionó, 0,015 moles.

$$[\text{HCl}] = \frac{0,015 \text{ moles}}{(250 + 100) \cdot 10^{-3} \text{ L}} = 4,285714 \times 10^{-2} \text{ M}$$

$$\rightarrow \text{pH} = 1,367977$$

10. La disolución buffer en este caso presenta un valor de pH igual al valor de  $\text{pK}_a$  del par conjugado acético/acetato, por lo tanto la concentración de ambas especies en disolución es la misma:

$$0,1 \text{ M} = [\text{HAc}] + [\text{Ac}^-] = 0,05 \text{ M} + 0,05 \text{ M}$$

En 1 L de disolución, habrá 0,05 moles de HAc y 0,05 moles de Ac<sup>-</sup>.

$$\text{masa de HAc} = 0,05 \text{ moles} \cdot 60 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 3 \text{ g}$$

Si se parte de ácido acético glacial:

$$96 \text{ g de HAc} \text{ ---- } 100 \text{ g de disolución}$$

$$3 \text{ g de HAc} \text{ ---- } x \quad \rightarrow x = 3,125 \text{ g de disolución} \quad \rightarrow V_{\text{disolución}} = \frac{3,125 \text{ g}}{1,048 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}} = 2,98 \text{ mL}$$

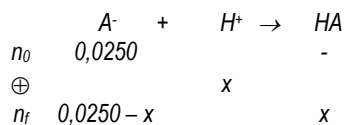
$$1 \text{ mol de Ac}^- \text{ ---- } 1 \text{ mol de NaAc}$$

$$0,05 \text{ moles de NaAc} \xrightarrow{83 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} 4,15 \text{ g de NaAc}$$

Disuelvo la masa de acetato de sodio en un pequeño volumen de agua y agrego el volumen calculado de disolución de ácido acético glacial. Previo al enrase con agua en un matraz aforado, controlo el valor de pH y lo ajusto eventualmente con alguna disolución concentrada de ácido o base fuerte. Luego, transfiero el volumen resultante a un matraz aforado de 1 L y enraso.

11.

a)  $\text{masa}_{\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 2\text{H}_2\text{O}} = 0,1 \text{ M} \cdot 0,250 \text{ L} \cdot 118,06 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 2,9515 \text{ g}$  (que corresponde a 0,0250 moles)



$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log\left(\frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}\right) = 4,77 + \log\left(\frac{0,0250 - x}{x}\right) = 5,00$$

$$x = 9,265286 \times 10^{-3} \text{ moles}$$

$$\rightarrow V_{\text{HCl}} = \frac{\text{moles}_{\text{HCl}}}{M_{\text{HCl}}} = \frac{9,265286 \times 10^{-3} \text{ moles}}{0,100 \text{ M}} = 9,265286 \times 10^{-2} \text{ L} \quad (92,65 \text{ mL})$$

b) Se disuelve en primer lugar la masa de acetato de sodio dihidratado en un pequeño volumen de agua. Se agrega lentamente la disolución de ácido clorhídrico, controlando el valor de pH continuamente hasta que el mismo alcance el valor de 5,00. Se transfiere la disolución a un matraz aforado de 250 mL. Idealmente, el volumen en este instante debería ser cercano al volumen final para que, a la hora del enrase, el valor de pH no sufra variaciones.

**REPARTIDO N° 6: Gravimetría y precipitación - RESOLUCIÓN**

1.

a)

$$\begin{array}{l} 143,32 \text{ g de AgCl} \text{ ---- } 1 \text{ mol} \\ 0,328 \text{ g de AgCl} \text{ ---- } x \quad \rightarrow x = 2,288585 \times 10^{-3} \text{ moles de AgCl} \end{array}$$

$$1 \text{ mol de AgCl} \text{ ---- } 1 \text{ mol de Cl}^- \Rightarrow 2,288585 \times 10^{-3} \text{ moles de Cl}^-$$

$$\begin{array}{l} 1 \text{ mol de BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \text{ ---- } 2 \text{ moles de Cl}^- \\ x' \text{ ---- } 0,288585 \times 10^{-3} \text{ moles de Cl}^- \quad \rightarrow x' = 1,144292 \times 10^{-3} \text{ moles de BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \end{array}$$

$$\begin{array}{l} 244,23 \text{ g de BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \text{ ---- } 1 \text{ mol} \\ x'' \text{ ---- } 1,144292 \times 10^{-3} \text{ moles} \quad \rightarrow x'' = 0,279471 \text{ g de BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \end{array}$$

$$\begin{array}{l} 0,396 \text{ g} \text{ ---- } 100 \% \text{ de muestra} \\ 0,279471 \text{ g} \text{ ---- } x''' \quad \rightarrow x''' = 70,57 \% \text{ de BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \text{ en la muestra} \end{array}$$

b) 1 mol de BaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O ---- 1 mol de Ba<sup>2+</sup>

$$\rightarrow M_{\text{Ba}^{2+}} = \frac{1,144292 \times 10^{-3} \text{ moles}}{50 \times 10^{-3} \text{ L}} = 2,288584 \times 10^{-2} \text{ M}$$

c)

$$\begin{array}{l} 1 \text{ mol de BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \text{ ---- } 2 \text{ moles de H}_2\text{O} \\ 1,144292 \times 10^{-3} \text{ moles} \text{ ---- } x \quad \rightarrow x = 2,288584 \times 10^{-3} \text{ moles de H}_2\text{O} \end{array}$$

$$\begin{array}{l} 1 \text{ mol de H}_2\text{O} \text{ ---- } 18,01 \text{ g} \\ 2,288584 \times 10^{-3} \text{ moles} \text{ ---- } x' \quad \rightarrow x' = 4,121740 \times 10^{-2} \text{ g de H}_2\text{O} \end{array}$$

2. Dos de los tres productos son gaseosos, por lo tanto:

$$0,886 - 0,614 = 0,272 \text{ g de mezcla gaseosa}$$

$$1 \text{ mol de mezcla gaseosa} = 1 \text{ mol de CO}_2 + 1 \text{ mol de CO}$$

$$1 \text{ mol de mezcla gaseosa} = 44,01 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ de CO}_2 + 28,01 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ de CO} = 72,02 \text{ g}$$

$$\begin{array}{l} 1 \text{ mol de mezcla gaseosa} \text{ ---- } 72,02 \text{ g} \\ x \text{ ---- } 0,272 \text{ g} \quad \rightarrow x = 3,776729 \times 10^{-3} \text{ moles de mezcla gaseosa} \end{array}$$

1 mol de mezcla gaseosa contiene 1 mol de CO<sub>2</sub> y 1 mol de CO, por lo que la reacción gravimétrica produjo:

$$\rightarrow 3,776729 \times 10^{-3} \text{ moles de CO}_2$$

$$\rightarrow 3,776729 \times 10^{-3} \text{ moles de CO}$$

Tomo uno de los dos productos, por ejemplo el CO<sub>2</sub>:

$$1 \text{ mol de CO}_2 \text{ se produjo a partir de 1 mol de CaC}_2\text{O}_4$$

$$\rightarrow \text{la muestra contiene } 3,776729 \times 10^{-3} \text{ moles de CaC}_2\text{O}_4$$

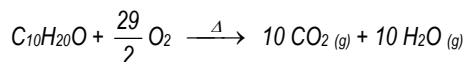
$$\begin{array}{l} 1 \text{ mol de CaC}_2\text{O}_4 \text{ ---- } 128,10 \text{ g.mol}^{-1} \\ 3,776729 \times 10^{-3} \text{ moles de CaC}_2\text{O}_4 \text{ ---- } x \end{array} \quad \rightarrow x = 0,483799 \text{ g de Ca}_2\text{C}_2\text{O}_4$$

$$\begin{array}{l} 0,886 \text{ g ---- } 100 \% \text{ de muestra} \\ 0,483799 \text{ g ---- } x' \end{array} \quad \rightarrow x' = 54,60 \% \text{ de Ca}_2\text{C}_2\text{O}_4 \text{ en la muestra}$$

3. La combustión completa del mentol produce  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ .

a) Todo el carbono del  $\text{CO}_2$  proviene del mentol:

$$\begin{array}{l} 44,01 \text{ g ---- } 1 \text{ mol de CO}_2 \\ 0,2829 \text{ g ---- } x \end{array} \quad \rightarrow x = 6,428085 \times 10^{-3} \text{ moles de CO}_2$$



$$\begin{array}{l} 1 \text{ mol de C}_{10}\text{H}_{20}\text{O} \text{ ---- } 10 \text{ moles de CO}_2 \\ x' \text{ ---- } 6,428085 \times 10^{-3} \text{ moles de CO}_2 \end{array} \quad \rightarrow x' = 6,428085 \times 10^{-4} \text{ moles de C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}$$

$$\begin{array}{l} 1 \text{ mol de C}_{10}\text{H}_{20}\text{O} \text{ ---- } 156,27 \text{ g} \\ 6,428085 \times 10^{-4} \text{ moles ---- } x'' \end{array} \quad \rightarrow x'' = 0,100452 \text{ g de C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}$$

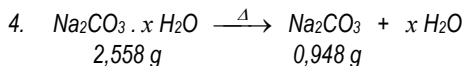
$$\begin{array}{l} 0,1105 \text{ g ---- } 100 \% \text{ de muestra} \\ 0,100452 \text{ g ---- } x''' \end{array} \quad \rightarrow x''' = 90,91 \% \text{ de C}_{10}\text{H}_{20}\text{O} \text{ en la muestra}$$

b)

$$\begin{array}{l} 1 \text{ mol de C}_{10}\text{H}_{20}\text{O} \text{ ---- } 1 \text{ mol de O} \\ 6,428085 \times 10^{-3} \text{ moles de C}_{10}\text{H}_{20}\text{O} \text{ ---- } x \end{array} \quad \rightarrow x = 6,428085 \times 10^{-4} \text{ moles de O}$$

$$\begin{array}{l} 1 \text{ mol de O} \text{ ---- } 15,9994 \text{ g} \\ 6,428085 \times 10^{-4} \text{ moles ---- } x' \end{array} \quad \rightarrow x' = 1,028455 \times 10^{-2} \text{ g de O}$$

$$\begin{array}{l} 0,1105 \text{ g ---- } 100 \% \text{ de muestra} \\ 1,028455 \times 10^{-2} \text{ g ---- } x'' \end{array} \quad \rightarrow x'' = 9,307285 \% \text{ de O en la muestra}$$



$$\begin{array}{l} 2,558 \text{ g} \\ 0,948 \text{ g} \end{array}$$

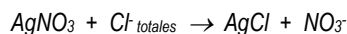
$$m_{\text{H}_2\text{O}} = 2,558 - 0,948 = 1,610 \text{ g}$$

$$\begin{array}{l} 1 \text{ mol de H}_2\text{O} \text{ ---- } 18 \text{ g} \\ x \text{ ---- } 1,610 \text{ g} \end{array} \quad \rightarrow x = 8,944444 \times 10^{-2} \text{ moles de H}_2\text{O}$$

$$\begin{array}{l} 1 \text{ mol de Na}_2\text{CO}_3 \text{ ---- } 105,99 \text{ g} \\ x' \text{ ---- } 0,948 \text{ g} \end{array} \quad \rightarrow x' = 8,944240 \times 10^{-3} \text{ moles de Na}_2\text{CO}_3$$

$$\begin{array}{l} 8,944240 \times 10^{-3} \text{ moles de Na}_2\text{CO}_3 \text{ ---- } 8,944444 \times 10^{-2} \text{ moles de H}_2\text{O} \\ 1 \text{ mol de Na}_2\text{CO}_3 \text{ ---- } x'' \text{ moles de H}_2\text{O} \end{array} \quad \rightarrow x'' = 10 \text{ moles de H}_2\text{O}$$

5. En primer lugar, se sabe que la estequiometría de la reacción entre el nitrato de plata y los cloruros que aportan el cloruro de potasio y el cloruro ferroso es 1:1 :



$$\text{moles}_{\text{Ag}^+} = \text{moles}_{\text{Cl}^-_{\text{totales}}}$$

$$\text{moles}_{\text{Ag}^+} = \text{moles}_{\text{Cl}^-_{\text{FeCl}_2}} + \text{moles}_{\text{Cl}^-_{\text{KCl}}}$$

$$1 \text{ mol de FeCl}_2 \text{ ---- } 2 \text{ moles de Cl}^- \Rightarrow \text{moles}_{\text{Cl}^-_{\text{FeCl}_2}} = 2 \cdot \text{moles}_{\text{FeCl}_2}$$

$$1 \text{ mol de KCl} \text{ ---- } 1 \text{ mol de Cl}^- \Rightarrow \text{moles}_{\text{Cl}^-_{\text{KCl}}} = \text{moles}_{\text{KCl}}$$

$$\text{moles}_{\text{Ag}^+} = 2 \cdot \text{moles}_{\text{FeCl}_2} + \text{moles}_{\text{KCl}} = 18,49 \times 10^{-3} \text{ L} \cdot 0,02237 \text{ M} = 4,136213 \times 10^{-4} \text{ moles} \quad (1)$$

Por otro lado, la muestra inicial de 27 mg está solamente compuesta por las dos sales de cloruro, por lo tanto:

$$27,73 \times 10^{-3} \text{ g} = m_{\text{FeCl}_2} + m_{\text{KCl}}$$

$$27,73 \times 10^{-3} \text{ g} = PM_{\text{FeCl}_2} \cdot \text{moles}_{\text{FeCl}_2} + PM_{\text{KCl}} \cdot \text{moles}_{\text{KCl}}$$

$$27,73 \times 10^{-3} \text{ g} = 126,75 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{moles}_{\text{FeCl}_2} + 74,55 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{moles}_{\text{KCl}} \quad (2)$$

$$\begin{cases} 2 \cdot \text{moles}_{\text{FeCl}_2} + \text{moles}_{\text{KCl}} = 4,136213 \times 10^{-4} & \Leftrightarrow \text{moles}_{\text{KCl}} = 4,136213 \times 10^{-4} - 2 \cdot \text{moles}_{\text{FeCl}_2} \\ 27,73 \times 10^{-3} = 126,75 \cdot \text{moles}_{\text{FeCl}_2} + 74,55 \cdot \text{moles}_{\text{KCl}} \end{cases}$$

$$\rightarrow 27,73 \times 10^{-3} = 126,75 \cdot \text{moles}_{\text{FeCl}_2} + 74,55 \cdot (4,136213 \times 10^{-4} - 2 \cdot \text{moles}_{\text{FeCl}_2})$$

$$\Leftrightarrow 27,73 \times 10^{-3} = 126,75 \cdot \text{moles}_{\text{FeCl}_2} + 3,083547 \times 10^{-2} - 149,10 \cdot \text{moles}_{\text{FeCl}_2}$$

$$\Leftrightarrow -3,105470 \times 10^{-3} = -22,35 \cdot \text{moles}_{\text{FeCl}_2}$$

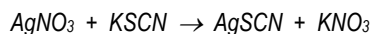
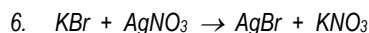
$$\Leftrightarrow \text{moles}_{\text{FeCl}_2} = 1,389472 \times 10^{-4} \text{ moles}$$

$$\begin{array}{l} 1 \text{ mol de FeCl}_2 \text{ ---- } 126,75 \text{ g} \\ 1,389472 \times 10^{-4} \text{ moles ---- } x \end{array} \rightarrow x = 1,761156 \times 10^{-2} \text{ g de FeCl}_2 \text{ (17,61 mg)}$$

$$1 \text{ mol de FeCl}_2 \text{ ---- } 1 \text{ mol de Fe} \rightarrow 1,389472 \times 10^{-4} \text{ moles de Fe}$$

$$\begin{array}{l} 1 \text{ mol de Fe ---- } 55,847 \text{ g} \\ 1,389472 \times 10^{-4} \text{ moles ---- } x' \end{array} \rightarrow x' = 7,759784 \times 10^{-3} \text{ g de Fe}$$

$$\begin{array}{l} 27,73 \times 10^{-3} \text{ g} \text{ ---- } 100 \% \text{ de muestra} \\ 7,759784 \times 10^{-3} \text{ g de Fe} \text{ ---- } x'' \end{array} \quad \rightarrow x'' = 27,98 \% \text{ de Fe en la muestra}$$



$$eq_{\text{totales AgNO}_3} = 0,0492 \text{ N} \cdot 50,00 \times 10^{-3} \text{ L} = 2,46 \times 10^{-3} \text{ equivalentes}$$

$$eq_{\text{exceso AgNO}_3} = eq_{\text{KSCN}} = 0,0600 \text{ N} \cdot 7,50 \times 10^{-3} \text{ L} = 4,5 \times 10^{-4} \text{ equivalentes}$$

$$eq_{\text{reaccionantes AgNO}_3} = eq_{\text{totales AgNO}_3} - eq_{\text{exceso AgNO}_3} = 2,46 \times 10^{-3} - 4,5 \times 10^{-4} = 2,01 \times 10^{-3} \text{ equivalentes}$$

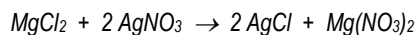
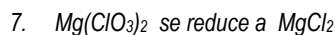
$$eq_{\text{reaccionantes AgNO}_3} = eq_{\text{KBr}} = 2,01 \times 10^{-3} \text{ equivalentes de KBr en la muestra}$$

Las estequiometrías de las dos reacciones precedentes son 1:1, por lo tanto:

$$eq \text{ de KBr} = \text{moles de KBr} = 2,01 \times 10^{-3} \text{ moles de KBr}$$

$$\begin{array}{l} 1 \text{ mol de KBr} \text{ ---- } 119,01 \text{ g} \\ 2,01 \times 10^{-3} \text{ moles} \text{ ---- } x \end{array} \quad \rightarrow x = 2,392101 \times 10^{-1} \text{ g de KBr en la muestra}$$

$$\begin{array}{l} 0,410 \text{ g} \text{ ---- } 100 \% \text{ de muestra} \\ 0,2392101 \text{ g} \text{ ---- } x'' \end{array} \quad \rightarrow x'' = 58,343927 \% \text{ de KBr en la muestra}$$



$$\text{moles de AgNO}_3 \text{ reaccionantes} = 0,1020 \text{ M} \cdot 15,02 \times 10^{-3} \text{ L} = 1,532040 \times 10^{-3} \text{ moles}$$

$$\begin{array}{l} 2 \text{ moles de AgNO}_3 \text{ ---- } 1 \text{ mol de MgCl}_2 \\ 1,532040 \times 10^{-3} \text{ moles} \text{ ---- } x \end{array} \quad \rightarrow x = 7,6602 \times 10^{-4} \text{ moles de MgCl}_2$$

$$1 \text{ mol de MgCl}_2 \text{ ---- } 1 \text{ mol de Mg}(\text{ClO}_3)_2 \text{ ---- } 1 \text{ mol de Mg}^{2+}$$

$$\rightarrow 7,6602 \times 10^{-4} \text{ moles de Mg}^{2+}$$

$$\begin{array}{l} 1 \text{ mol de Mg}^{2+} \text{ ---- } 24,31 \text{ g} \\ 7,6602 \times 10^{-4} \text{ moles} \text{ ---- } x' \end{array} \quad \rightarrow x' = 1,862146 \times 10^{-2} \text{ g de Mg}^{2+} \text{ en la muestra}$$

$$\begin{array}{l} 0,1719 \text{ g} \text{ ---- } 100 \% \text{ de muestra} \\ 1,862146 \times 10^{-2} \text{ g} \text{ ---- } x'' \end{array} \quad \rightarrow x'' = 10,832728 \% \text{ de Mg}^{2+} \text{ en la muestra}$$

$$8. \quad 0,5941 \text{ g} = \underbrace{m_{\text{AgI}}}_A + \underbrace{m_{\text{AgCl}}}_B$$

$$0,4592 \text{ g} = \underbrace{m_{\text{AgCl}}}_{\text{proveniente de A}} + B$$

$$0,5941 - 0,4592 = m_{\text{AgI}} - \underbrace{m_{\text{AgCl}}}_{\text{proveniente de A}} = 0,1349 \text{ g}$$

$$PM_{\text{AgI}} \cdot \text{moles}_{\text{AgI}} - PM_{\text{AgCl}} \cdot \text{moles}_{\text{AgCl}} = 0,1349 \text{ g}$$

1 mol de AgI, al calcinarse en una corriente de  $\text{Cl}_{2(g)}$ , genera 1 mol de AgCl

$$\Rightarrow \text{moles}_{\text{AgI}} = \text{moles}_{\text{AgCl}}$$

$$0,1349 \text{ g} = \text{moles}_{\text{AgI}} \cdot (PM_{\text{AgI}} - PM_{\text{AgCl}})$$

$$\Leftrightarrow \text{moles}_{\text{AgI}} = 1,475107 \times 10^{-3} \text{ moles} = \text{moles}_I$$

$$1,475107 \times 10^{-3} \text{ moles}_{\text{AgI}} \xrightarrow{234,772 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} 0,3463138 \text{ g de AgI}$$

$$\Rightarrow m_{\text{AgCl}} = 0,5941 \text{ g} - 0,3463138 \text{ g} = 0,2477862 \text{ g}$$

$$0,2477862 \text{ g de AgCl} \xrightarrow{143,321 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} 1,728890 \times 10^{-3} \text{ moles}_{\text{AgCl}} = \text{moles}_{\text{Cl}}$$

$$1,475107 \times 10^{-3} \text{ moles}_I \xrightarrow{(234,772 - 107,868) \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} 0,1871970 \text{ g de I}$$

$$1,728890 \times 10^{-3} \text{ moles}_{\text{Cl}} \xrightarrow{(143,321 - 107,868) \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} 0,06129434 \text{ g de Cl}$$

$$\begin{array}{l} 0,800 \text{ g} \text{ ---- } 100 \% \text{ de la muestra} \\ 0,1871970 \text{ g} \text{ ---- } x \end{array} \quad \rightarrow x = 23,399625 \% \text{ de I en la muestra}$$

$$\begin{array}{l} 0,800 \text{ g} \text{ ---- } 100 \% \text{ de la muestra} \\ 0,06129434 \text{ g} \text{ ---- } x \end{array} \quad \rightarrow x = 7,661792 \% \text{ de Cl en la muestra}$$

9.

$$a) \quad 0,4418 \text{ g de Fe}_2\text{O}_3 \xrightarrow{159,692 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} 2,766576 \times 10^{-3} \text{ moles}_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$$

$$\begin{array}{l} 1 \text{ mol de Fe}_2\text{O}_3 \text{ ---- } 2 \text{ moles de Fe} \\ 2,766576 \times 10^{-3} \text{ moles} \text{ ---- } x \end{array} \quad \rightarrow x = 5,533152 \times 10^{-3} \text{ moles de Fe}$$

$$5,533152 \times 10^{-3} \text{ moles}_{\text{Fe}} \xrightarrow{55,847 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} 0,3090099 \text{ g de Fe}$$

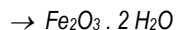
$$\begin{array}{l} 0,6043 \text{ g} \text{ ---- } 100 \% \text{ de la muestra} \\ 0,3090099 \text{ g} \text{ ---- } x' \end{array} \quad \rightarrow x' = 51,135181 \% \text{ de Fe en la muestra}$$



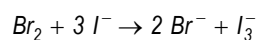
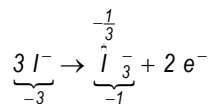
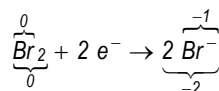
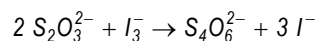
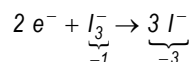
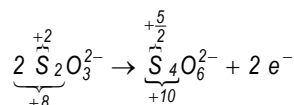
$$b) \quad m_{H_2O} = 0,5410 - 0,4418 = 0,0992 \text{ g}$$

$$0,0992 \text{ g de } H_2O \xrightarrow{18,015 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} 5,506522 \times 10^{-3} \text{ moles}_{H_2O}$$

$$\begin{array}{rcl} 2,766576 \times 10^{-3} \text{ moles de } Fe_2O_3 & \text{---} & 5,506522 \times 10^{-3} \text{ moles de } H_2O \\ 1 \text{ mol de } Fe_2O_3 & \text{---} & x \end{array} \quad \rightarrow x \cong 2 \text{ moles de } H_2O$$



10.



$$\text{moles}_{S_2O_3^{2-}} = 0,05113 \text{ M} \cdot 8,83 \times 10^{-3} = 4,514779 \times 10^{-4} \text{ moles}$$

$$\begin{array}{rcl} 2 \text{ moles de } S_2O_3^{2-} & \text{---} & 3 \text{ moles de } I^- & \text{---} & 1 \text{ mol de } Br_2 \text{ en exceso} \\ 4,514779 \times 10^{-4} \text{ moles} & \text{---} & & \text{---} & x \end{array}$$

$$\rightarrow x = 2,257390 \times 10^{-4} \text{ moles de } Br_2 \text{ en exceso}$$

Para conocer los moles totales de  $Br_2$  empleados, se sabe que se trató la mezcla con 25,00 mL de una disolución de bromato de potasio 0,020 M en condiciones adecuadas:

$$\begin{array}{rcl} 1 \text{ mol de } BrO_3^- & \text{---} & 3 \text{ moles de } Br_2 \\ 5,00 \times 10^{-4} \text{ moles} & \text{---} & x' \end{array} \quad \rightarrow x' = 1,5 \times 10^{-3} \text{ moles totales de } Br_2 \text{ empleados}$$

$$\rightarrow \text{moles}_{Br_2 \text{ que reaccionaron con } C_9H_6ON} = 1,5 \times 10^{-3} - 2,257390 \times 10^{-4} = 1,274261 \times 10^{-3} \text{ moles}$$

$$\begin{array}{rcl} 2 \text{ moles de } Br_2 & \text{---} & 1 \text{ mol de } C_9H_6ON \\ 1,274261 \times 10^{-3} \text{ moles} & \text{---} & x'' \end{array} \quad \rightarrow x'' = 6,371305 \times 10^{-4} \text{ moles de } C_9H_6ON$$

$$\begin{array}{rcl} 3 \text{ moles de } C_9H_6ON & \text{---} & 1 \text{ mol de } Al \\ 6,371305 \times 10^{-4} \text{ moles} & \text{---} & x''' \end{array} \quad \rightarrow x''' = 2,123768 \times 10^{-4} \text{ moles de } Al$$

$$2,123768 \times 10^{-4} \text{ moles de } Al \xrightarrow{26,981538 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} 5,730253 \times 10^{-3} \text{ g de } Al \text{ en la muestra}$$

11. A partir de 0,400 g de muestra que contiene  $\text{CaCl}_2$  y  $\text{FeCl}_3$ , se obtiene 0,1090 g de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  luego de una calcinación:

$$\begin{array}{l} 1 \text{ mol de } \text{Fe}_2\text{O}_3 \text{ ---- } 159,70 \text{ g} \\ x \text{ ---- } 0,1090 \text{ g} \end{array} \rightarrow x = 6,825297 \times 10^{-4} \text{ moles de } \text{Fe}_2\text{O}_3$$

Todo el hierro presente en el óxido férrico provino del cloruro correspondiente, por lo tanto:

$$\begin{array}{l} 1 \text{ mol de } \text{Fe}_2\text{O}_3 \text{ ---- } 2 \text{ moles de } \text{FeCl}_3 \\ 6,825297 \times 10^{-4} \text{ moles ---- } x' \end{array} \rightarrow x' = 1,365059 \times 10^{-3} \text{ moles de } \text{FeCl}_3$$

$$\begin{array}{l} 1 \text{ mol de } \text{FeCl}_3 \text{ ---- } 162,22 \text{ g} \\ 1,365059 \times 10^{-3} \text{ moles ---- } x'' \end{array} \rightarrow x'' = 0,2214399 \text{ g de } \text{FeCl}_3$$

$$\begin{array}{l} 0,400 \text{ g ---- } 100 \% \text{ de la muestra} \\ 0,2214399 \text{ g ---- } x'' \end{array} \rightarrow x'' = 55,36 \% \text{ de } \text{FeCl}_3 \text{ en la muestra}$$

A partir de 0,6500 g de la misma muestra disuelta en 100,00 mL, se determinan los cloruros totales mediante una titulación argentométrica en una alícuota de 10,00 mL:

$$\text{eq}_{\text{Ag}^+} = \text{eq}_{\text{Cl}^- \text{ en } 10 \text{ mL de toma}}$$

$$\text{eq}_{\text{Cl}^- \text{ en } 10 \text{ mL de toma}} = 9,05 \times 10^{-3} \text{ L} \cdot 0,1000 \text{ N} = 9,05 \times 10^{-4} \text{ equivalentes}$$

Por lo tanto :

$$\text{eq}_{\text{Cl}^- \text{ totales en } 100 \text{ mL de toma}} = 9,05 \times 10^{-3} \text{ equivalentes}$$

$$\text{eq}_{\text{Cl}^- \text{ totales en } 100 \text{ mL de toma}} = \text{moles}_{\text{Cl}^- \text{ totales en } 100 \text{ mL de toma}} = \text{moles}_{\text{Cl}^- \text{ FeCl}_3} + \text{moles}_{\text{Cl}^- \text{ CaCl}_2}$$

$$\text{moles}_{\text{Cl}^- \text{ FeCl}_3} + \text{moles}_{\text{Cl}^- \text{ CaCl}_2} = 9,05 \times 10^{-3} \text{ moles}_{\text{Cl}^- \text{ totales en } 100 \text{ mL de toma}}$$

Para determinar los cloruros que aporta el cloruro férrico, se emplean los datos de la muestra de 0,400 g:

$$\begin{array}{l} 0,400 \text{ g ---- } 1,365059 \times 10^{-3} \text{ moles de } \text{FeCl}_3 \\ 0,6500 \text{ g ---- } x \end{array}$$

$$\rightarrow x = 2,218221 \times 10^{-3} \text{ moles de } \text{FeCl}_3 \text{ en } 0,6500 \text{ g de muestra}$$

$$\begin{array}{l} 1 \text{ mol de } \text{FeCl}_3 \text{ ---- } 3 \text{ moles de } \text{Cl}^- \\ 2,218221 \times 10^{-3} \text{ moles ---- } x' \end{array}$$

$$\rightarrow x' = 6,654663 \times 10^{-3} \text{ moles de } \text{Cl}^- \text{ que aporta el } \text{FeCl}_3 \text{ en } 0,6500 \text{ g de muestra}$$

$$\text{moles}_{\text{Cl}^-_{\text{FeCl}_3}} + \text{moles}_{\text{Cl}^-_{\text{CaCl}_2}} = 9,05 \times 10^{-3} \text{ moles}_{\text{Cl}^- \text{ totales en } 100 \text{ mL de toma}}$$

$$6,654663 \times 10^{-3} \text{ moles} + \text{moles}_{\text{Cl}^-_{\text{CaCl}_2}} = 9,05 \times 10^{-3} \text{ moles}_{\text{Cl}^- \text{ totales en } 100 \text{ mL de toma}}$$

$$\Rightarrow \text{moles}_{\text{Cl}^-_{\text{CaCl}_2}} = 2,395337 \times 10^{-3} \text{ moles}$$

$$\begin{array}{l} 2 \text{ moles de Cl}^- \text{ ---- } 1 \text{ mol de CaCl}_2 \\ 2,395337 \times 10^{-3} \text{ moles ---- } x'' \end{array}$$

$$\rightarrow x'' = 1,197668 \times 10^{-3} \text{ moles de CaCl}_2 \text{ en } 0,6500 \text{ g de muestra}$$

$$\begin{array}{l} 1 \text{ mol de CaCl}_2 \text{ ---- } 110,99 \text{ g} \\ 1,197668 \times 10^{-3} \text{ moles ---- } x''' \end{array} \rightarrow x''' = 0,1329292 \text{ g de CaCl}_2 \text{ en } 0,6500 \text{ g de muestra}$$

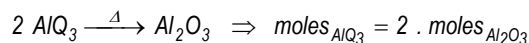
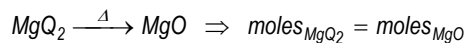
$$\begin{array}{l} 0,6500 \text{ g ---- } 100 \% \text{ de la muestra} \\ 0,1329292 \text{ g ---- } x'''' \end{array} \rightarrow x'''' = 20,45 \% \text{ de CaCl}_2 \text{ en la muestra}$$

$$12. \quad m_{\text{AlQ}_3} + m_{\text{MgQ}_2} = 1,0843 \text{ g}$$

$$m_{\text{Al}_2\text{O}_3} + m_{\text{MgO}} = 0,1344 \text{ g}$$

$$PM_{\text{AlQ}_3} \cdot \underbrace{\text{moles}_{\text{AlQ}_3}}_x + PM_{\text{MgQ}_2} \cdot \underbrace{\text{moles}_{\text{MgQ}_2}}_y = 1,0843 \text{ g}$$

$$PM_{\text{Al}_2\text{O}_3} \cdot \text{moles}_{\text{Al}_2\text{O}_3} + PM_{\text{MgO}} \cdot \text{moles}_{\text{MgO}} = 0,1344 \text{ g}$$



$$\begin{cases} 459,441 \cdot x + 312,611 \cdot y = 1,0843 \\ 101,961 \cdot \frac{x}{2} + 40,304 \cdot y = 0,1344 \end{cases} \Leftrightarrow x = 6,5370 \times 10^{-4} \text{ moles}_{\text{AlQ}_3}$$

$$6,5370 \times 10^{-4} \text{ moles}_{\text{AlQ}_3} \xrightarrow{459,441 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} 0,3003366 \text{ g de AlQ}_3$$

$$\begin{array}{l} 1,0843 \text{ g ---- } 100 \% \text{ de la muestra} \\ 0,3003366 \text{ g ---- } x \end{array} \rightarrow x = 27,698663 \% \text{ de AlQ}_3 \text{ en la muestra}$$

**REPARTIDO N° 7: Titulaciones complejométricas - RESOLUCIÓN**

$$1. \text{ moles}_{\text{EDTA totales}} = 25 \times 10^{-3} \text{ L} \cdot 0,050 \text{ M} = 1,25 \times 10^{-3}$$

La estequiometría en la formación de complejos entre el EDTA y los cationes metálicos es 1:1, por lo tanto:

$$\text{moles}_{\text{EDTA exceso}} = \text{moles}_{\text{Zn}^{2+}} = 5,00 \times 10^{-3} \text{ L} \cdot 0,050 \text{ M} = 2,5 \times 10^{-4} \text{ moles}$$

$$\text{moles}_{\text{complejo [EDTA-Ni}^{2+}\text{]}} = \text{moles}_{\text{EDTA totales}} - \text{moles}_{\text{EDTA exceso}} = 1,25 \times 10^{-3} - 2,5 \times 10^{-4} = 1 \times 10^{-3} \text{ moles}$$

$$\text{moles}_{\text{complejo [EDTA-Ni}^{2+}\text{]}} = \text{moles}_{\text{Ni}^{2+}} = 1 \times 10^{-3} \text{ moles}$$

$$M_{\text{Ni}^{2+}} = \frac{1 \times 10^{-3} \text{ moles}}{50,0 \times 10^{-3} \text{ L}} = 0,02 \text{ M}$$

2.

$$\begin{array}{rcl} 500 \text{ mL} & \text{---} & 0,450 \text{ g} \\ 50 \text{ mL} & \text{---} & x \quad \rightarrow 0,0450 \text{ g} \end{array}$$

$$\rightarrow M_{\text{MgSO}_4} = \frac{0,0450 \text{ g}}{120,376 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 50,0 \times 10^{-3} \text{ L}} = 7,476573 \times 10^{-3} \text{ M}$$

La estequiometría en la formación de complejos entre el EDTA y el  $\text{Mg}^{2+}$  es 1:1, por lo tanto:

$$\text{moles}_{\text{MgSO}_4} = \text{moles}_{\text{EDTA}}$$

$$M_{\text{EDTA}} = \frac{M_{\text{MgSO}_4} \cdot V_{\text{MgSO}_4}}{V_{\text{EDTA}}} = \frac{7,476573 \times 10^{-3} \text{ M} \cdot 50,0 \text{ mL}}{37,6 \text{ mL}} = 9,942251 \times 10^{-3} \text{ M}$$

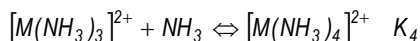
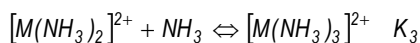
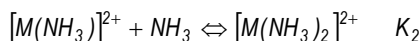
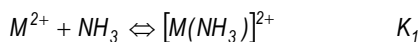
De igual modo, la estequiometría en la formación de complejos entre el EDTA y el  $\text{Ca}^{2+}$  es 1:1, por lo tanto:

$$\text{moles}_{\text{CaCO}_3} = \text{moles}_{\text{EDTA}}$$

$$m_{\text{CaCO}_3} = M_{\text{EDTA}} \cdot V_{\text{EDTA}} \cdot PM_{\text{CaCO}_3}$$

$$m_{\text{CaCO}_3} = 9,942251 \times 10^{-3} \text{ M} \cdot 1,00 \times 10^{-3} \text{ L} \cdot 100,088 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 9,9510000 \times 10^{-4} \text{ g} (0,9951 \text{ mg})$$

$$3. \text{ M}^{2+} + \text{Y}^{4-} \rightleftharpoons [\text{MY}]^{2-} \quad K_f = 1 \times 10^{19}$$



$$\text{M}^{2+} + 4 \text{ NH}_3 \rightleftharpoons [\text{M}(\text{NH}_3)_4]^{2+} \quad \beta = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4 = 1 \times 10^{12}$$

La constante de formación del complejo metal – EDTA es  $10^7$  veces mayor que la constante de formación global del complejo metal – amoníaco, por lo que el agente valorante más adecuado es el EDTA.

$$4. \quad M_{EDTA} = \frac{M_{MgSO_4 \cdot 7H_2O} \cdot G_{MgSO_4 \cdot 7H_2O}}{T_{EDTA}} = \frac{0,01256 M \cdot 7,98 mL}{10,03 mL} = 9,992901 \times 10^{-3} M$$

$$\text{moles}_{EDTA \text{ totales}} = 10,00 \times 10^{-3} L \cdot 9,992901 \times 10^{-3} M = 9,992901 \times 10^{-5} \text{ moles}$$

$$\text{moles}_{EDTA \text{ exceso}} = \text{moles}_{Mg^{2+}} = 2,06 \times 10^{-3} L \cdot 0,01256 M = 2,58736 \times 10^{-5} \text{ moles}$$

$$\text{moles}_{\text{complejo [EDTA-Ni}^{2+}] \text{ en 5 mL de toma}} = \text{moles}_{EDTA \text{ totales}} - \text{moles}_{EDTA \text{ exceso}} = 9,992901 \times 10^{-5} - 2,58736 \times 10^{-5}$$

$$\text{moles}_{\text{complejo [EDTA-Ni}^{2+}] \text{ en 5 mL de toma}} = \text{moles}_{Ni^{2+} \text{ en 5 mL de toma}} = 7,405541 \times 10^{-5} \text{ moles}$$

$$\Rightarrow \text{moles}_{Ni^{2+} \text{ en 100 mL de toma}} = 1,481108 \times 10^{-3} \text{ moles}$$

$$\begin{array}{l} 3 \text{ moles de Ni}^{2+} \text{ ---- } 1 \text{ mol de Ni}_3(\text{PO}_4)_2 \\ 1,481108 \times 10^{-3} \text{ moles ---- } x \end{array} \quad \rightarrow x = 4,937027 \times 10^{-4} \text{ moles de Ni}_3(\text{PO}_4)_2$$

$$\begin{array}{l} 1 \text{ mol de Ni}_3(\text{PO}_4)_2 \text{ ---- } 366,068 \text{ g} \\ 4,937027 \times 10^{-4} \text{ moles ---- } x' \end{array} \quad \rightarrow x' = 0,1807288 \text{ g de Ni}_3(\text{PO}_4)_2$$

$$\begin{array}{l} 0,3265 \text{ g ---- } 100 \% \text{ de la sal} \\ 0,1807288 \text{ g ---- } x'' \end{array} \quad \rightarrow x'' = 55,35 \% \text{ de Ni}_3(\text{PO}_4)_2 \text{ en la sal.}$$

$$5. \quad \text{moles}_{EDTA \text{ liberado (HY}^{3-})} = \text{moles}_{Mg^{2+}} = 0,05881 M \cdot 29,64 \times 10^{-3} L = 1,743128 \times 10^{-3} \text{ moles}$$

$$\begin{array}{l} 4 \text{ moles de HY}^{3-} \text{ ---- } 1 \text{ mol de B(C}_6\text{H}_4)_4 \text{ ---- } 1 \text{ mol de K}^+ \\ 1,743128 \times 10^{-3} \text{ moles ---- } x \end{array} \quad \rightarrow x = 4,357820 \times 10^{-4} \text{ moles de K}^+$$

$$\begin{array}{l} 250 \text{ mL ---- } 4,357820 \times 10^{-4} \text{ moles} \\ 10^6 \text{ mL ---- } x' \end{array} \quad \rightarrow x' = 1,743128 \text{ moles de K}^+ \text{ en } 10^6 \text{ mL de disolución}$$

$$\begin{array}{l} 1 \text{ mol de K}^+ \text{ ---- } 39,102 \text{ g} \\ 1,743128 \text{ moles ---- } x'' \end{array} \quad \rightarrow x'' = 68,159791 \text{ g de K}^+ \text{ en } 10^6 \text{ mL de disolución} \Rightarrow 68,16 \text{ ppm}$$

$$6. \quad \text{moles}_{EDTA \text{ totales}} = 50,00 \times 10^{-3} L \cdot 0,05182 M = 2,591 \times 10^{-3} \text{ moles}$$

$$\text{moles}_{EDTA \text{ exceso}} = \text{moles}_{Cu^{2+}} = 5,11 \times 10^{-3} L \cdot 0,06241 M = 3,189151 \times 10^{-4} \text{ moles}$$

$$\left[ \text{moles}_{\text{complejo [EDTA-Fe}^{2+}]} + \text{moles}_{\text{complejo [EDTA-Cr}^{3+}]} + \text{moles}_{\text{complejo [EDTA-Ni}^{2+}]} \right] \text{ en 50 mL} \quad (A)$$

$$(A) = \left[ \text{moles}_{Fe^{2+}} + \text{moles}_{Cr^{3+}} + \text{moles}_{Ni^{2+}} \right] \text{ en 50 mL} = 2,272085 \times 10^{-3} \text{ moles} \quad (1)$$

El cromo se enmascara en una segunda alícuota, por lo tanto:

$$\left[ \text{moles}_{\text{Fe}^{2+}} + \text{moles}_{\text{Ni}^{2+}} \right]_{\text{en } 50 \text{ mL}} = 36,28 \times 10^{-3} \text{ L} \cdot 0,05182 \text{ M} = 1,880030 \times 10^{-3} \text{ moles} \quad (2)$$

El hierro y el cromo se enmascaran en una tercera alícuota, por lo tanto:

$$\text{moles}_{\text{Ni}^{2+} \text{ en } 50 \text{ mL}} = 25,91 \times 10^{-3} \text{ L} \cdot 0,05182 \text{ M} = 1,342656 \times 10^{-3} \text{ moles} \quad (3)$$

$$\Rightarrow \text{moles}_{\text{Cr}^{3+} \text{ en } 50 \text{ mL}} = (1) - (2) = 3,920550 \times 10^{-4} \text{ moles}$$

$$\Rightarrow \text{moles}_{\text{Fe}^{2+} \text{ en } 50 \text{ mL}} = (2) - (3) = 5,373740 \times 10^{-4} \text{ moles}$$

$$\begin{array}{l} 2,272085 \times 10^{-3} \text{ moles} \quad \text{---} \quad 100 \% \\ 1,342656 \times 10^{-3} \text{ moles} \quad \text{---} \quad x \quad \rightarrow x = 59,09 \% \text{ de níquel presente en la aleación} \end{array}$$

$$\begin{array}{l} 2,272085 \times 10^{-3} \text{ moles} \quad \text{---} \quad 100 \% \\ 3,920550 \times 10^{-4} \text{ moles} \quad \text{---} \quad x' \quad \rightarrow x' = 17,26 \% \text{ de cromo presente en la aleación} \end{array}$$

$$\begin{array}{l} 2,272085 \times 10^{-3} \text{ moles} \quad \text{---} \quad 100 \% \\ 5,373740 \times 10^{-4} \text{ moles} \quad \text{---} \quad x'' \quad \rightarrow x'' = 23,65 \% \text{ de hierro presente en la aleación} \end{array}$$

7. A partir de la segunda alícuota de 10 mL, se puede determinar los moles de  $\text{Ca}^{2+}$  ya que el mismo fue precipitado totalmente como oxalato de calcio y finalmente redisolto para su determinación con EDTA:

$$\text{moles}_{\text{Ca}^{2+}} = \text{moles}_{\text{EDTA}} = 11,63 \times 10^{-3} \text{ L} \cdot 3,474 \times 10^{-3} \text{ M} = 4,040262 \times 10^{-5} \text{ moles}$$

$$\begin{array}{l} 10 \times 10^{-3} \text{ L} \quad \text{---} \quad 4,040262 \times 10^{-5} \text{ moles de } \text{Ca}^{2+} \\ 2 \text{ L} \quad \text{---} \quad x \quad \rightarrow x = 8,080524 \times 10^{-3} \text{ moles de } \text{Ca}^{2+} \text{ en } 2 \text{ L de orina} \end{array}$$

$$\begin{array}{l} 1 \text{ mol de Ca} \quad \text{---} \quad 40,08 \text{ g} \\ 8,080524 \times 10^{-3} \text{ moles} \quad \text{---} \quad x' \quad \rightarrow x' = 0,3238674 \text{ g de } \text{Ca}^{2+} \text{ (323,87 mg)} \end{array}$$

$$\text{moles}_{\text{Mg}^{2+} \text{ en } 10 \text{ mL}} = \text{moles}_{\text{EDTA totales}} - \text{moles}_{\text{complejo [EDTA-Ca}^{2+}]}$$

$$\text{moles}_{\text{Mg}^{2+} \text{ en } 10 \text{ mL}} = 26,81 \times 10^{-3} \text{ L} \cdot 3,474 \times 10^{-3} \text{ M} - 4,040262 \times 10^{-5} \text{ moles}$$

$$\text{moles}_{\text{Mg}^{2+} \text{ en } 10 \text{ mL}} = 5,273532 \times 10^{-5} \text{ moles}$$

$$\begin{array}{l} 10 \times 10^{-3} \text{ L} \quad \text{---} \quad 5,273532 \times 10^{-5} \text{ moles de } \text{Mg}^{2+} \\ 2 \text{ L} \quad \text{---} \quad x \quad \rightarrow x = 1,054706 \times 10^{-2} \text{ moles de } \text{Mg}^{2+} \text{ en } 2 \text{ L de orina} \end{array}$$

$$\begin{array}{l} 1 \text{ mol de Mg} \quad \text{---} \quad 24,305 \text{ g} \\ 1,054706 \times 10^{-2} \text{ moles} \quad \text{---} \quad x' \quad \rightarrow x' = 0,2563463 \text{ g de } \text{Mg}^{2+} \text{ (256,35 mg)} \end{array}$$

$\Rightarrow$  La muestra de orina corresponde a un paciente normal

8. En primer lugar, se calcula los moles de EDTA necesarios para valorar ambos iones en 1,000 mL de muestra:

$$\text{moles}_{\text{EDTA totales}} = 25,00 \times 10^{-3} \text{ L} \cdot 0,03872 \text{ M} = 9,68 \times 10^{-4} \text{ moles}$$

---

$$\text{moles}_{\text{EDTA exceso}_1} = \text{moles}_{\text{Zn}^{2+}} = 23,54 \times 10^{-3} \text{ L} \cdot 0,02127 \text{ M} = 5,006958 \times 10^{-4} \text{ moles}$$

$$\left[ \text{moles}_{\text{complejo [EDTA-Co}^{2+}] } + \text{moles}_{\text{complejo [EDTA-Ni}^{2+}] } \right] \text{ en } 1,000 \text{ mL} \quad (A)$$

$$(A) = \left[ \text{moles}_{\text{Co}^{2+}} + \text{moles}_{\text{Ni}^{2+}} \right] \text{ en } 1,000 \text{ mL} = 4,673042 \times 10^{-4} \text{ moles}$$

Luego, puede calcularse los moles de EDTA para valorar el ión níquel en 2,00 mL de muestra:

$$\text{moles}_{\text{EDTA totales}} = 25,00 \times 10^{-3} \text{ L} \cdot 0,03872 \text{ M} = 9,68 \times 10^{-4} \text{ moles}$$

---

$$\text{moles}_{\text{EDTA exceso}_2} = \text{moles}_{\text{Zn}^{2+}} = 25,63 \times 10^{-3} \text{ L} \cdot 0,02127 \text{ M} = 5,451501 \times 10^{-4} \text{ moles}$$

$$\left[ \text{moles}_{\text{complejo [EDTA-Ni}^{2+}] } \right] \text{ en } 2,000 \text{ mL} \quad (B)$$

$$(B) = \left[ \text{moles}_{\text{Ni}^{2+}} \right] \text{ en } 2,000 \text{ mL} = 4,228499 \times 10^{-4} \text{ moles}$$

Finalmente, puede calcularse los moles de EDTA para valorar el ión cobalto (II) en 2,00 mL de muestra:

$$\begin{array}{l} 1,000 \text{ mL de muestra} \quad \text{---} \quad 4,673042 \times 10^{-4} \text{ moles de (A)} \\ 2,00 \text{ mL de muestra} \quad \text{---} \quad x \end{array}$$

$$\rightarrow x = 9,346084 \times 10^{-4} \text{ moles de Co}^{2+} + \text{Ni}^{2+} \text{ en } 2,00 \text{ mL de muestra}$$

$$\text{moles}_{\text{Co}^{2+}} = 9,346084 \times 10^{-4} \text{ moles} - \underbrace{4,228499 \times 10^{-4}}_{(B)} = 5,117585 \times 10^{-4} \text{ moles}_{\text{Co}^{2+}}$$

Para conocer el volumen de zinc necesario para retrovalorar el ión cobalto (II), se calcula el exceso de EDTA en este caso:

$$\text{moles}_{\text{EDTA exceso}_3} = \text{moles}_{\text{EDTA totales}} - \text{moles}_{\text{Co}^{2+}} = \text{moles}_{\text{Zn}^{2+}}$$

$$\text{moles}_{\text{Zn}^{2+}} = 9,68 \times 10^{-4} - 5,117585 \times 10^{-4} = 4,562415 \times 10^{-4} \text{ moles}$$

$$\rightarrow V_{\text{Zn}^{2+}} = \frac{4,562415 \times 10^{-4} \text{ moles}}{0,02127 \text{ M}} = 0,02145 \text{ L}$$

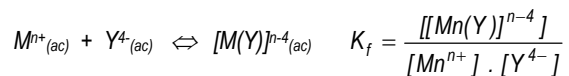
9.

$$a) \alpha_{Y^{4-}} = \frac{[Y^{4-}]}{[EDTA]}$$

[EDTA] representa la concentración de todas las especies de EDTA presentes en disolución acuosa.

Que  $\alpha_{Y^{4-}} = 0,36$  a un valor de pH 10 significa que el 36 % de todo el EDTA presente se encuentra bajo la forma totalmente desprotonada a ese valor de pH.

b) La constante de formación de iones complejos ( $K_f$ ) se define sólo en función de la especie  $Y^{4-}$ :

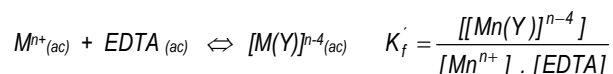


Paralelamente, se sabe que no sólo la especie  $Y^{4-}$  reacciona con el ión metálico, por lo que se puede definir una nueva constante, la constante efectiva o constante condicional de formación de complejos ( $K'_f$ ):

$$\alpha_{Y^{4-}} = \frac{[Y^{4-}]}{[EDTA]} \Leftrightarrow [Y^{4-}] = \alpha_{Y^{4-}} \cdot [EDTA]$$

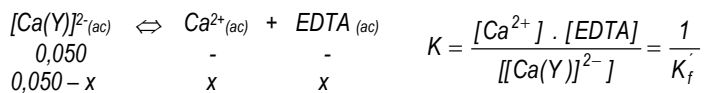
$$\rightarrow K_f = \frac{[[Mn(Y)]^{n-4}]}{[Mn^{n+}] \cdot \alpha_{Y^{4-}} \cdot [EDTA]} \Leftrightarrow \alpha_{Y^{4-}} \cdot K_f = \frac{[[Mn(Y)]^{n-4}]}{[Mn^{n+}] \cdot [EDTA]} = K'_f$$

$K'_f$  describe la formación del complejo  $[Mn(Y)]^{n-4}$  a un valor de pH determinado.



En nuestro caso,  $K'_f [Ca(Y)]^{2-}]_{a \text{ pH } 10} = 0,36 \cdot 4.89779 \times 10^{10} = 1,763204 \times 10^{10}$

c)  $Na_2[Ca(Y)] \rightarrow 2 Na^+_{(ac)} + [Ca(Y)]^{2-}_{(ac)}$



$$\frac{1}{K'_f} = \frac{1}{1,763204 \times 10^{10}} = 5,671493 \times 10^{-11}$$

$$K = \frac{x^2}{0,050 - x} \Leftrightarrow x^2 + K \cdot x - 0,050 \cdot K = 0$$

$$x = \frac{-K \pm \sqrt{(K)^2 - 4 \cdot 1 \cdot (-0,050 \cdot K)}}{2 \cdot 1} = 1,683939 \times 10^{-6} M$$

$$x = [Ca^{2+}]_{libre} = 1,683939 \times 10^{-6} M$$



$$10. \text{ moles}_{EDTA \text{ totales}} = 25,00 \times 10^{-3} \text{ L} \cdot 0,0452 \text{ M} = 1,13 \times 10^{-3} \text{ moles}$$

$$\text{---}$$

$$\text{ moles}_{EDTA \text{ exceso}} = \text{ moles}_{Mg^{2+}} = 12,4 \times 10^{-3} \text{ L} \cdot 0,0123 \text{ M} = 1,5252 \times 10^{-4} \text{ moles}$$

---


$$\left[ \text{ moles}_{\text{complejo [EDTA-Zn}^{2+}]} + \text{ moles}_{\text{complejo [EDTA-Ni}^{2+}]} \right] \text{ en } 50 \text{ mL} \quad (A)$$

$$(A) = \left[ \text{ moles}_{Zn^{2+}} + \text{ moles}_{Ni^{2+}} \right] \text{ en } 50 \text{ mL} = 9,7748 \times 10^{-4} \text{ moles}$$

Los moles de  $Zn^{2+}$  se pueden determinar a partir de los moles de EDTA desplazados:

$$\text{ moles}_{EDTA \text{ desplazado}} = \text{ moles}_{Zn^{2+} \text{ en } 50 \text{ mL}} = \text{ moles}_{Mg^{2+}} = 29,2 \times 10^{-3} \text{ L} \cdot 0,0123 \text{ M} = 3,5916 \times 10^{-4} \text{ moles} \quad (B)$$

$$\Rightarrow \text{ moles}_{Ni^{2+} \text{ en } 50 \text{ mL}} = (A) - (B) = 6,1832 \times 10^{-4} \text{ moles}$$

$$M_{Zn^{2+}} = \frac{3,5916 \times 10^{-4} \text{ moles}}{50 \times 10^{-3} \text{ L}} = 7,1832 \times 10^{-3} \quad M_{Ni^{2+}} = \frac{6,1832 \times 10^{-4} \text{ moles}}{50 \times 10^{-3} \text{ L}} = 1,23664 \times 10^{-2} \text{ M}$$