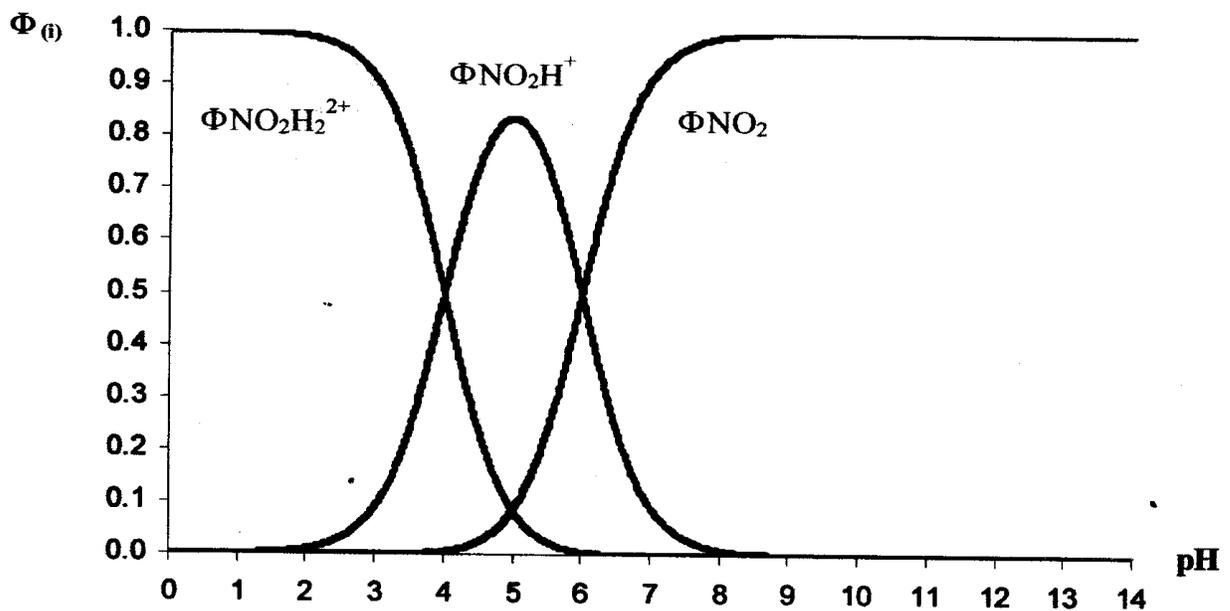




FACULTAD DE QUÍMICA
UNAM

QUÍMICA ANALÍTICA
I

Serie de problemas
Equilibrio Químico en Solución Acuosa



Dr. Alejandro Baeza
2004

QUÍMICA ANALÍTICA I.

EJERCICIO EQ00: Manejo de constantes de equilibrio.

Dr. Alejandro Baeza

1.0 Para las siguientes ecuaciones químicas, escribir los nombres y expresar las K de equilibrio termodinámica y aparente correspondientes:

- a) $\text{HF} \rightleftharpoons \text{F}^- + \text{H}^+$
- b) $\text{F}^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HF}$
- c) $\text{I}_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{I}^-$
- d) $\text{I}_2\downarrow + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{I}^-$
- e) $\text{Cu}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 2\text{OH}^-$
- f) $\text{Cu}(\text{OH})_2\downarrow \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 2\text{OH}^-$
- g) $\text{O}_2\uparrow + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$
- h) $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$
- i) $\text{PbBr}_2\downarrow + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pb}^0\downarrow$
- j) $\text{Br}_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Br}^-$
- k) $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{CrO}_4^{2-} + 2\text{H}^+$
- l) $\text{HSO}_4^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$

2.0 Escribir la ecuación química del equilibrio que representa a las Keq aparentes nombradas a continuación:

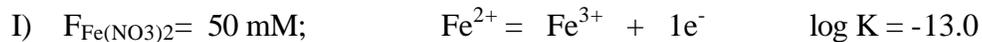
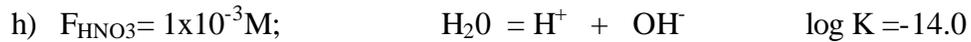
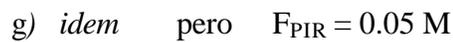
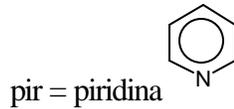
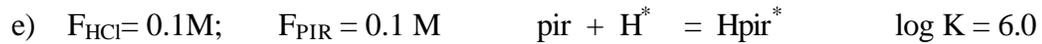
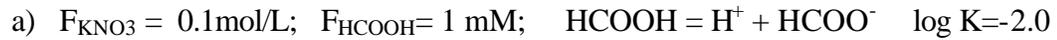
- a) $K_{\text{H}}^{\text{H}_3\text{PO}_4}$
- b) $K_{2\text{H}}^{\text{H}_3\text{PO}_4}$
- c) $K_{3\text{H}}^{\text{H}_3\text{PO}_4}$
- d) $K_{\text{H}}^{\text{H}_2\text{PO}_4}$
- e) $K_{\text{H}}^{\text{HPO}_4}$
- f) $K_{\text{H}_3\text{PO}_4}^{2\text{H}}$
- g) $K_{\text{H}_3\text{PO}_4}^{3\text{H}}$
- h) $K_{\text{Fe}^3}^{3\text{e}}$
- i) $K_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{H}}$
- j) $K_{\text{H}_2}^{2\text{e}\uparrow}$

QUIMICA ANALITICA I

Ejercicio: EQ0. Cálculos de equilibrio químico en disolución en condiciones de equilibrio libre y forzado.

Dr. Alejandro Baeza

1.0 Calcular la concentración molar efectiva de todas las especies al formar las siguientes disoluciones acuosas:



Para ello expresar la tabla de variación de especies indicando en estado inicial y final en terminos de la concentración analítica, C_0 , y del *parámetro adimensional* f , donde:

$$f = \frac{[i]}{n_i n_j C_0}$$

- 1) Calcular la concentración molar efectiva efectuando aproximaciones al cálculo con base a hipótesis químicas válidas

EJERCICIO EQ1. Equilibrio Químico. Estudio del equilibrio de hidrólisis del $K_2Cr_2O_7$ a fuerza iónica impuesta.

Dr. Alejandro Baeza

Planteamiento del sistema en estudio:

Se prepara una disolución mezclando los siguientes compuestos: 588.4 mg de $K_2Cr_2O_7$, 0.870 g de LiBr y 1.38 g de NaBr, en 100 mL de agua pura de volumen final.

Los procesos de reacción involucrados son:

Reacciones de disolución:



Reacciones al equilibrio:



Observación: De los procesos de reacción se deduce que las sales de bromuro de sodio y litio sólo se agregan para fijar la fuerza iónica (son sales químicamente inertes).

Preguntas:

- 1.0 Calcular la formalidad del $K_2Cr_2O_7$, NaBr y LiBr.
- 2.0 Escribir la ecuación del balance de masa, **concentración analítica o total**, de Cr (VI).
- 3.0 Escribir la tabla de variación de especies de la reacción de disociación del dímero de Cr (VI) en función de C_0 y del grado de reacción α .
- 4.0 Calcular el valor de la fuerza iónica, I, considerando los iones que fijan a ésta por su alta concentración. Recordar que:

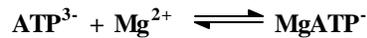
$$I = \frac{1}{2} \sum_i^n z_i^2 c_i \quad (c_i \text{ en mol/l.})$$

- 5.0 Calcular la concentración molar efectiva de todas las especies en disolución.

Ejercicio EQ2 Estudio del equilibrio del MgATP a fuerza iónica impuesta.**CON RESOLUCIÓN****Dr. Alejandro Baeza**

Planteamiento del sistema en estudio

El trifosfato de adenosina ATP³⁻ es una molécula de gran importancia para el metabolismo celular. La reactividad del ATP³⁻ depende de la formación de un complejo con Mg²⁺ de acuerdo al siguiente equilibrio químico:



En este ejercicio se considera que el valor del logaritmo de la constante de formación de MgATP⁻ determinado a fuerza iónica I=0.2 es:

$$\log \left[K_{\text{MgATP}}^{\text{ATP}} \right]_{I=0.2} = 1.3 = \log K_f$$

Preguntas:

- 1.0 Calcular los valores del coeficiente de actividad iónica, γ_i , del ATP³⁻, Mg²⁺ y MgATP⁻ a la fuerza iónica I=0.2.
- 2.0 Calcular el valor de la K_f termodinámica: $\log \left[K_{\text{MgATP}}^{\text{ATP}} \right]_{I=0.0}$.
- 3.0 Si se disuelve 1 mmol del compuesto NaMgATP (sal sódica del complejo) en 100 mL de una disolución de fuerza iónica I = 0.2 escribir el equilibrio de disociación del complejo disuelto. Recordar que al disolver:



- 4.0 Calcular el grado de disociación del complejo MgATP⁻ en la disolución anterior. Justificar el calculo (no efectuar aproximación alguna).
- 5.0 Calcular la concentración molar efectivas de todas las especies en disolución.
- 6.0 Repetir el cálculo anterior con un diagrama $\log [i] = f(\text{pATP})$ o
- 7.0 Establecer la ecuación de electroneutralidad de la disolución.

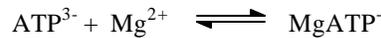
Resolución del ejercicio EQ2: Estudio del equilibrio del MgATP a fuerza iónica impuesta

Dr. Alejandro Baeza

- 1.0 Dado que la fuerza iónica está comprendida en el intervalo $0.02 \leq I \leq 0.2$, se usa la ecuación de Debye y Hückel modificada por Güntelberg:

$$-\log Y_i = \frac{0.5z^2 \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}$$

Esta ecuación presupone que se trabaja en disolución acuosa a 25°C (i.e. $A=0.5$). Con esta ecuación se calculan los valores de coeficiente de actividad iónica de los iones involucrados en el equilibrio:



$$\log Y_{\text{ATP}} = \frac{0.5(-3)^2 (0.2)^{1/2}}{1 + 0.2^{1/2}} = -1.391$$

$$\log Y_{\text{Mg}} = \frac{0.5(+2)^2 (0.2)^{1/2}}{1 + 0.2^{1/2}} = -0.618$$

$$\log Y_{\text{MgATP}} = \frac{0.5(1)^2 (0.2)^{1/2}}{1 + 0.2^{1/2}} = -0.15$$

- 2.0 Para calcular el valor de la constante termodinámica, $[K_{\text{MgATP}}]_{I=0}$, es necesario relacionar las expresiones de constante de equilibrio a $I=0$ y a $I=0.2$ por medio de los coeficientes de actividad iónica:

$$[K_f]_{I=0} = \frac{a_{\text{MgATP}^-}}{a_{\text{Mg}^{2+}} a_{\text{ATP}^{3-}}}$$

$$[K_f]_{I=0.2} = \frac{[\text{MgATP}^-]}{[\text{Mg}^{2+}] [\text{ATP}^{3-}]}$$

si:

$$a_i = Y_i [i]$$

entonces:

$$[K_f]_{I=0} = \frac{Y_{\text{MgATP}^-}}{Y_{\text{Mg}^{2+}} Y_{\text{ATP}^{3-}}} \frac{[\text{MgATP}^-]}{[\text{Mg}^{2+}] [\text{ATP}^{3-}]}$$

$$[K_f]_{I=0} = \frac{Y_{\text{MgATP}^-}}{Y_{\text{Mg}^{2+}} Y_{\text{ATP}^{3-}}} [K_f]_{I=0.2}$$

$$[K_f]_{I=0} = \frac{10^{-0.155}}{10^{-0.618} 10^{-0.1.391}} [K_f]_{I=0.2} = 10^{1.853} [10^{1.3}]$$

$$[K_f]_{I=0} = 10^{3.153}$$

El valor de la constante termodinámica es aproximadamente 71 mil veces más grande.

- 3.0 Los procesos de reacción involucrados en la disolución formada por la mezcla de 1 mmol de NaMgATP en 100 ml de una disolución que tiene una sal disuelta para la fuerza iónica sea $I = 0.2$, son los siguientes:

Reacciones de disolución:



si se considera una sal inerte cualquiera del tipo MX que fija la fuerza iónica, esta sal esta disuelta según la siguiente reacción:



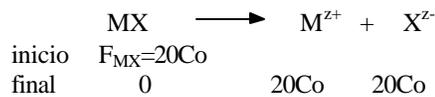
Reacciones al equilibrio:

Los únicos equilibrios que se establecen son el de la disociación del MgATP⁻ y del H₂O:

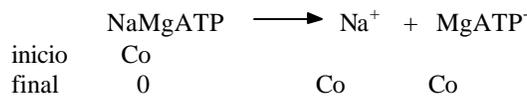


Las tablas de variación de especies pueden expresarse en función de Co, *i.e.* la concentración del analito MgATP⁻ y que es igual a $C_o = (\text{no}/100 \text{ mL}) = (1 \text{ mmol}/100\text{mL}) = 0.01\text{M}$:

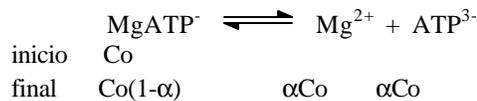
sal inerte que impone la fuerza iónica:



reacción de disolución de la sal sódica del analito:



reacción de disociación del analito disuelto:



donde α es el grado de disociación en este equilibrio.

- 4.0 Para calcular el valor del grado de disociación α , se utiliza el valor y la expresión de $[K^{\text{MgATP}}]_{I=0.2}$ ya que la disolución de encuentra a este valor de fuerza iónica. Sustituyendo las concentraciones en función de αC_o en dicha constante se tiene:

$$10^{13} = \frac{C_o(1-\alpha)}{(\alpha C_o)(\alpha C_o)} = \frac{1-\alpha}{\alpha^2 10^{-2}}$$

Rearreglando se llega a un polinomio de segundo orden, $0.2\alpha^2 + \alpha - 1 = 0$, que al resolverlo lleva a un valor de:

$$\alpha\% = 85$$

a la fuerza iónica de $I=0.2$.

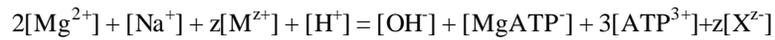
Es importante hacer notar que si el compuesto NaMgATP se hubiera disuelto en agua pura, la fuerza iónica podría tomarse como $I \approx 0.0$, y el cálculo de α se tendría que hacer con el valor de la constante termodinámica. En efecto si se efectúa el cálculo con $K=10^{3.15}$, se llega al polinomio $14.13\alpha^2 + \alpha - 1 = 0$, que al resolverse lleva a:

$$\alpha\% = 23.3\%$$

5.0 La ecuación de electroneutralidad debe cumplir la siguiente condición:

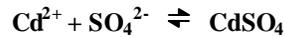
$$\sum_{i=1}^n z [i^{+z}] = \sum_{j=1}^n z [j^{-z}]$$

entonces considerando todas las reacciones de disolución y al equilibrio se tiene:



Ejercicio EQ3. K aparente del sistema CdSO₄/Cd²⁺.**Dr. Alejandro Baeza***Planteamiento del sistema en estudio.*

A fuerza iónica nula, la formación del complejo de Cd (II) con sulfato:

tiene una constante de formación igual a 2.11; $\left[K_{\text{CdSO}_4}^{\text{SO}_4^{2-}} \right]_{I=0} = 2.11$

Se pesan 417 mg de sulfato de cadmio y se le agrega agua hasta completar 1 litro de disolución final. De esta disolución se toman 10 mL y se le agrega una disolución de nitrato de sodio 0.1 F hasta completar 100 ml de disolución.

Preguntas:

- 1.0 Calcular la concentración formal del sulfato de cadmio en ambas disoluciones.
- 2.0 Calcular la formalidad final del NaNO₃ en la segunda disolución.
- 3.0 Calcular la fuerza iónica de la primera disolución. Considerar la disociación del sulfato de cadmio.
- 4.0 Calcular la fuerza iónica de la segunda disolución. Considerar todas las especies en la expresión de fuerza iónica. Efectuar el cálculo de ésta explicando que especies se consideran, cuales no y porqué.
- 5.0 Calcular el coeficiente de actividad de los iones de Cd (II) y SO₄²⁻ en la segunda disolución.
- 6.0 Calcular la constante de formación aparente del CdSO₄ en la segunda disolución, $\left[K_{\text{CdSO}_4}^{\text{SO}_4^{2-}} \right]_{I>0}$
- 7.0 Con este valor de K_{ap} calcular el porcentaje disociado del complejo de sulfato de cadmio.
- 8.0 Con este valor de porcentaje disociado, calcular la concentración molar efectiva de todas las especies en disolución y corroborar que se cumple el balance de masa y de electroneutralidad.
- 9.0 Repetir los cálculos con un diagrama log [i] = pSO₄

DATOS:

$$MM_{\text{CdSO}_4} = 154.00$$

$$-\log Y_i = \frac{0.5z^2 \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}$$

Ejercicio EQ4. Equilibrio Químico. Formación de $\text{Ag}(\text{SO}_3)_3^{5-}$.**Dr. Alejandro Baeza***Planteamiento del sistema en estudio.*

Se preparan las siguientes disoluciones:

- a) 849.3 mg de AgNO_3 en 100 mL de agua.
- b) 1.26 g de $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ en 50 mL de agua.

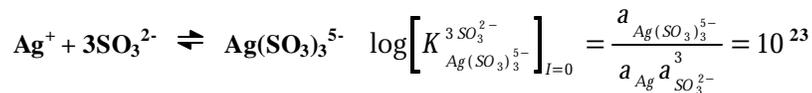
PREGUNTAS:

- 1.0 Calcular la formalidad de las sales disueltas:
- 2.0 Si las sales de nitrato de plata y sulfito de sodio se disocian totalmente en agua:



Calcular la concentración molar total de las especies disociadas.

- 3.0 Si se sabe que en disolución Ag^+ y SO_3^{2-} se asocian para formar una especie química estable según:



Se prepara una disolución formada por la mezcla de 10 mL de la disolución (a) y 10 mL de la disolución (b). Considerando la dilución, **calcular y expresar** la concentración analítica de $[\text{Ag}^+]_T$ y $[\text{SO}_3^{2-}]_T$.

- 4.0 Escribir una tabla de variación de especies para la formación del complejo estable $\text{Ag}(\text{SO}_3)_3^{5-}$ indicando las concentraciones iniciales de Ag^+ y de SO_3^{2-} . Elaborar esta tabla en función de **alfa de formación** y de C_0
- 5.0 Calcular el grado de formación (α_f de formación) considerando que el equilibrio químico establecido es cuantitativo (es decir despreciando α frente a 1).
- 6.0 Con el valor de alfa encontrado, calcular la concentración molar de Ag^+ , SO_3^{2-} y del complejo y verificar los balances de masa del inciso 3.
- 7.0 Repetir los cálculos con un diagrama $\log [i] = f(\text{SO}_3)$.

Ejercicio EQ5. Equilibrio Químico. Estudio del equilibrio de hidrólisis del $K_2Cr_2O_7$ a fuerza iónica impuesta.

Dr. Alejandro Baeza

Planteamiento del sistema en estudio:

Se prepara una disolución mezclando los siguientes compuestos: 588.4 mg de $K_2Cr_2O_7$, 3.24g de Na_2CrO_4 y 2.02g de KNO_3 en 100 mL de agua pura de volumen final.

Los procesos de reacción involucrados son:

Reacciones de disolución:



Reacciones al equilibrio:



Preguntas:

- 1.0 Calcular la formalidad de los solutos disueltos.
- 2.0 Escribir la ecuación del balance de masa, **concentración analítica o total**, de Cr (VI).
- 3.0 Escribir la tabla de variación de especies de la reacción de disociación del dímero de Cr (VI) en función de C_0 y del grado de reacción α .
- 4.0 Calcular el valor de la fuerza iónica, I , considerando los iones que fijan a ésta por su alta concentración. Recordar que:

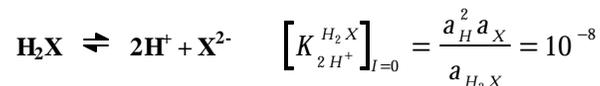
$$I = \frac{1}{2} \sum_i^n z_i^2 c_i \quad (c_i \text{ en mol/l.})$$

- 5.0 Calcular la concentración molar efectiva de todas las especies en disolución.

Ejercicio EQ6. Equilibrio Químico. Estudio del sistema H_2X/X^{2-} .**Dr. Alejandro Baeza***Planteamiento del sistema en estudio.*

Se disuelven 1 mmol de un compuesto H_2X en presencia de 1 mol de una sal inerte, NaCl, en un volumen final de 1 litro de agua pura.

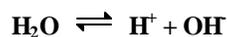
A fuerza iónica nula se sabe que

*Preguntas:*

- 1.0 Calcular la fuerza iónica de la disolución. Justificar el cálculo.
- 2.0 Calcular los coeficientes de actividad de H^+ , X^{2-} y OH^- .
- 3.0 Calcular la K aparente, $\left[K_{2H^+}^{H_2X} \right]_{I>0}$
- 4.0 Calcular el grado de disociación ($\alpha\%$) del H_2X disuelto. Justificar el cálculo.
- 5.0 Calcular la concentración molar de todas las especies en disolución (H_2X , H^+ , X^{2-} y OH^-). Para ello calcular $\left[K_H^{H_2O} \right]_{I>0}$ previamente.
- 6.0 Elaborar las gráficas, sobre el mismo papel milimetrado:

$$\log Y_{H^+} = f(I); \quad \log Y_{X^{2-}} = f(I)$$
- 7.0 Elaborar la gráfica $\log K_{ap} = f(I)$
- 8.0 Elaborar la gráfica $\alpha\% = f(I)$
- 9.0 Explicar la influencia del medio iónico en el grado de disociación del compuesto H_2X .

NOTA: Es recomendable efectuar los cálculos también por diagramas logarítmicos de concentraciones molares efectivas.

DATOS:

$$\left[K_{H^+}^{H_2O} \right]_{I=0} = a_H a_{OH^-} = 10^{-14}$$

Ejercicio EQ7. Equilibrio Químico. Estudio de la disolución de $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ a fuerza iónica impuesta.

CON RESOLUCIÓN

Dr. Alejandro Baeza

Planteamiento del sistema en estudio:

El compuesto $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ ha sido pionero en el estudio de la química de coordinación desde los años cincuenta⁽¹⁻²⁾ no solo por su estructura sino por su comportamiento en disolución.

Se disuelve 1 mmol de $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ en 100 ml de una disolución de CaCl_2 en concentración adecuada para fijar la fuerza iónica en $I = 0.2$. La disolución resultante se nombra disolución A. Las reacciones que ocurren al formar la disolución son los siguientes:

Reacciones de disolución:



equilibrios en disolución:



$$\left[\log K_{\text{Cl}^-}^{[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}} \right]_{I=0.2} = -2.0$$

- (1) F. A. Posey and H. Taube
J. Am. Chem. Soc. **75**(1953)4099
- (2) K. Nakamoto, J. Fujita, S. Tanaka, and M. Kobayashi
J. Am. Chem. Soc. **79**(1957)4904

Preguntas:

- 1.0 Escribir el balance de masa (concentración analítica o total) del Co (III) y el balance de electroneutralidad de la disolución A.
- 2.0 Escribir la tabla de variación de especies del equilibrio que se establece en la disolución A.
- 3.0 Calcular el grado de disociación del complejo de Co (III) en la disolución A.
- 4.0 Calcular el grado de disociación del complejo de Co (III) si se hubiese disuelto nitrato de sodio 0.2 M en vez de haber usado el cloruro de calcio.
- 5.0 Calcular el valor de la constante termodinámica de disociación del complejo de Co (III).
- 6.0 Calcular el grado de disociación del complejo de Co (III) si se hubiere disuelto en 100 mL de agua pura.

Resolución del Ejercicio EQ7. Equilibrio Químico. Estudio de la disolución de $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ a fuerza iónica impuesta.

Dr. Alejandro Baeza

- 1.0 Para expresar el balance de masa y el balance de electroneutralidad es conveniente escribir los procesos de reacción que se llevan a cabo al formar la disolución:

Reacciones de disolución:



Reacciones al equilibrio:



En lo sucesivo se simbolizará a la molécula NH_3 como L.

Balance de masa del Co(III):

Este balance se refiere a la suma de concentraciones de todas las formas en que se encuentra el Co(III) efectivamente en disolución:

$$C_o = [\text{CoL}_5\text{Cl}^{2+}] + [\text{CoL}_5\text{H}_2\text{O}^{3+}]$$

Balance de electroneutralidad:

Este balance se refiere a la igualdad entre la suma de *concentraciones* de especies cargadas positivamente y la suma de *concentraciones* de especies con carga negativa. Es conveniente tomar en cuenta la cantidad de cargas por mol de especie química:

$$3[\text{CoL}_5\text{H}_2\text{O}^{3+}] + 2[\text{CoL}_5\text{Cl}^{2+}] + 2[\text{Ca}^{2+}] + [\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{Cl}^-]$$

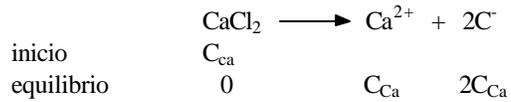
- 2.0 La tabla de variación de especies debe contemplar las concentraciones iniciales de Co(III) y Cl^- presentes en la disolución *provenientes* de las *reacciones de disolución*:

Con respecto al Co(III), su concentración total es:

$$[\text{Co (III)}]_T = C_o = \frac{1 \text{ mmol}}{100 \text{ mL}} = 0.01 \text{ M}$$

Con respecto al cloruro hay que considerar que su concentración en disolución proviene de tres fuentes: del CaCl_2 , del complejo al disolverse y al intercambiarse por una molécula de agua:

La concentración del CaCl_2 , C_{ca} , se calcula con la fórmula de la fuerza iónica:

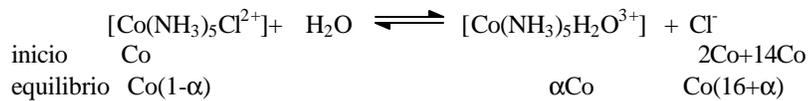


$$I = (1/2)[2^2(C_{\text{ca}}) + (-1)^2(2C_{\text{ca}})]$$

$$C_{\text{ca}} = 0.07\text{M} = 7C_{\text{o}}$$

La concentración de Cl^- proveniente del cloruro de calcio es entonces $2C_{\text{ca}} = 0.14\text{M}$. También la disolución del complejo proporciona Cl^- a la disolución al disolverse:

Si se toma en cuenta el aporte total de iones cloruro y la cantidad inicial de compuesto de cobalto, la tabla de variación de especies queda finalmente de la siguiente manera:



- 3.0 El grado de disociación a la fuerza iónica de $I = 0.2$, impuesta por el cloruro de calcio, se calcula con el valor de la K_{eq} a esa fuerza iónica

$$K_{\text{eq}} = \frac{[\text{CoL}_5\text{H}_2\text{O}^{3+}][\text{Cl}^-]}{[\text{CoL}_5\text{Cl}^{2+}]}$$

$$10^{-2} = \frac{(\alpha C_{\text{o}})[C_{\text{o}}(16 + \alpha)]}{C_{\text{o}}(1 - \alpha)}$$

Se llega a un polinomio de segundo grado: $\alpha^2 + 17\alpha - 1 = 0$.

La resolución lleva al valor de $\alpha = 0.0586$, esto es $\alpha\% = 5.86$.

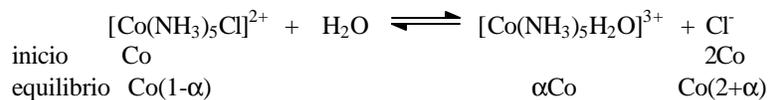
Observaciones:

Aunque el valor de la constante de equilibrio y la concentración son iguales y por lo tanto el

critero: $\log \frac{K_d}{C_0} = 0$, indica un equilibrio de fuerza media, el porcentaje de reacción no

corresponde a este caso debido a que la presencia de los iones cloruro del medio desplazan el equilibrio hacia la izquierda.

- 4.0 Si se hubiera fijado la fuerza iónica con nitrato de sodio en el mismo valor de $I=0.2$, la tabla de variación de especies, de la reacción al equilibrio, cambia:



Consecuentemente el valor de α cambia. Este valor se calcula de igual manera por medio de la K_{eq} de la reacción a esta fuerza iónica:

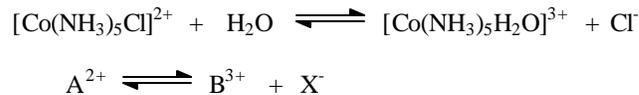
$$10^{-2} = \frac{(\alpha Co)[Co(2 + \alpha)]}{Co(1 - \alpha)}$$

de donde resulta un polinomio de segundo grado: $\alpha^2 + 3\alpha - 1 = 0$. La resolución de este polinomio lleva a un valor de porcentaje de reacción de:

$$\alpha\% = 30.28$$

que corresponde efectivamente a un equilibrio desplazado moderadamente hacia los productos (*cuantitatividad* de fuerza media).

- 5.0 Para calcular el valor de la constante termodinámica del equilibrio en estudio, es decir $[K_{eq}]_{I=0}$, es necesario calcular los valores de los coeficientes de actividad de los iones involucrados en el equilibrio. Para simplificar se representa al equilibrio en disolución de la siguiente manera:



De acuerdo a la ecuación de Debye y Huckel modificada:

$$\log Y_A = \frac{0.5(2)^2(0.2)^{1/2}}{1 + (0.2)^{1/2}} = m - 0.618$$

$$\log Y_B = -1.39;$$

$$\log Y_X = -0.1445$$

La relación entre los valores de K_{eq} a $I=0$ y $I=0.2$ es la siguiente:

$$\log [K_{eq}]_{I=0} = \log [K_{eq}]_{I=0.2} + \log \frac{Y_B Y_X}{Y_A}$$

$$\log [K_{eq}]_{I=0} = -2.0 + 0.168 - 0.1545 = -2.97 \cong -3$$

La constante de equilibrio disminuye diez veces al pasar a un medio de fuerza iónica menor.

- 6.0 El grado de disociación en agua pura puede calcularse utilizando como primera aproximación el valor de $[K_{eq}]_{I=0}$, calculado arriba:

$$[K_{eq}]_{I=0} = \frac{(\alpha Co)[Co(2 + \alpha)]}{Co(1 - \alpha)} = 10^{-3}$$

de donde se tiene que $\alpha^2 + 2.1\alpha - 0.1 = 0$, la resolución de este polinomio lleva a un valor de $\alpha\%$ de:

$$\alpha\% = 4.65$$

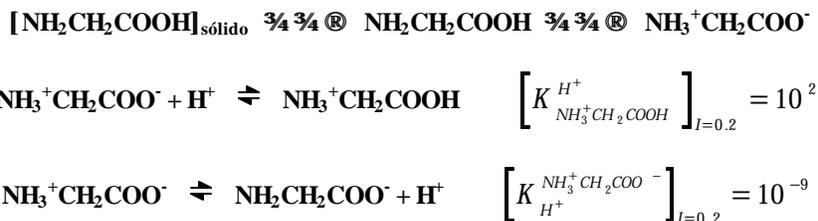
Se puede observar que el cambio en la fuerza iónica provoca que el porcentaje disminuya hasta corresponder a un equilibrio desplazado débilmente hacia los productos.

Ejercicio EQ8. Equilibrio Químico. Estudio de los equilibrios químicos de la glicina.

Dr. Alejandro Baeza

Planteamiento del sistema en estudio:

La glicina es un ácido aminado de gran interés en química analítica y sintética. En agua la glicina presenta los siguientes posibles procesos de reacción:



Este trabajo de examen tiene como finalidad reflexionar de manera analítica sobre los equilibrios químicos de la glicina en un medio de reacción ácido y a fuerza iónica impuesta.

Operaciones químicas efectuadas:

Se preparan las siguientes disoluciones:

Disolución A: Se pesan 187.6 mg de glicina pura y se adiciona agua cbp 25 mL. De la disolución resultante se toma una alícuota conveniente y se diluye con agua 1:10.

Disolución B: Se toma una alícuota conveniente de ácido nítrico de 37.7 % de pureza y densidad 1.185 y se mezcla con 5 mililitros de la disolución (A) y agua cbp 50 ml. La mezcla resultante constituye la disolución (B). En dicha disolución la concentración de $[\text{H}^+]$ se encuentra igual a 1M.

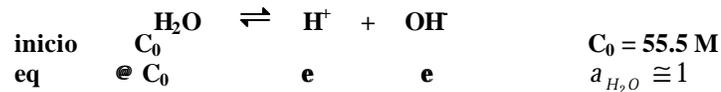
Preguntas:

- 1.0 Demostrar si la disolución de partida para preparar la disolución A está en condiciones de saturación, subsaturación o sobresaturación.
- 2.0 Calcular la formalidad y expresar la concentración analítica de la disolución A.
- 3.0 Calcular el volumen que fue necesario agregar de ácido para preparar la disolución B.
- 4.0 Indicar hacia dónde se desplazan los equilibrios de la glicina al preparar la disolución B.
- 5.0 Calcular el valor de I en la disolución B.
- 6.0 Calcular el porcentaje de $\text{NH}_3^+\text{CH}_2\text{COO}^-$, en la disolución B a la fuerza iónica de ésta.
- 7.0 Expresar el balance de electroneutralidad de la disolución B.
- 8.0 Calcular la cantidad de glicina que hubiere sido necesaria disolver en los 25 ml originales para obtener una disolución en estado de saturación.

nota: cantidad máxima disoluble de glicina en 25C en agua: 0.5 g/mL.

Ejercici EQ9: CONSTANTE DE EQUILIBRIO APARENTE**Dr. Alejandrino Baeza****Planteamiento el sistema en estudio:**

El agua se disocia según el siguiente equilibrio:



donde $\epsilon = (\text{H}^+) = (\text{OH}^-)$, concentraciones en mol/l. El equilibrio anterior tiene asociada la siguiente constante de equilibrio a fuerza iónica nula:

$$\left[K_{\text{H}^+}^{\text{H}_2\text{O}} \right]_{I=0} = (a_{\text{H}^+})(a_{\text{OH}^-})$$

Para estudiar la variación del equilibrio anterior por el medio iónico, se preparan diversas disoluciones de KNO_3 en agua pura. Se mide potenciométricamente la concentración del ión H^+ , $[\text{H}^+]$. Se obtienen los siguientes datos:

disolución:	KNO_3	H_2O cbp	$[\text{H}^+](\times 10^{-7})$ (mol/L)
1	10.1107 g	100 mL	
2	10 mL de 1	100 mL	1.3186
3	1 mL de 2	10 mL	1.1103
4	5 mL de 3	50 mL	1.0359
5	0.5 mL de 3	50 mL	1.0115
6	1 mL de 5	10 mL	1.0036

Preguntas:

- 1.0 Calcular la formalidad del KNO_3 en cada disolución.
- 2.0 Calcular la fuerza iónica de las disoluciones despreciando la contribución de los iones del agua.
- 3.0 Calcular los coeficientes de actividad de H^+ y OH^- .
- 4.0 Calcular el valor de $p\epsilon$ y $p\text{a}_{\text{H}}$ en cada disolución.
- 5.0 Demostrar que para el equilibrio de disociación del agua la función $\log Y_{\text{H}} = f(\log \epsilon)$ es lineal. Para ello indicar a qué corresponde el valor de la ordenada al origen y cuál es el valor de la pendiente.
- 6.0 Elaborar la gráfica de la función lineal del inciso anterior y de ella extrapolar el valor de la función para encontrar el valor del siguiente límite:

$$\lim_{\log Y_{\text{H}} \rightarrow 0} e = a_{\text{H}}$$

- 7.0 Usando el valor de a_{H} , calcula el valor de la constante de disociación del agua a fuerza iónica nula:

$$\left[K_{\text{H}^+}^{\text{H}_2\text{O}} \right]_{I=0}$$

*“La luz no muere sola,
arrastra a su paso todo lo que ilumina,*

Así el amor.”

Edmundo Valadez

Ejercicio EQ10: Equilibrio químico en solución.
Dr. Alejandro Baeza

CON RESOLUCIÓN

Planteamiento del sistema en estudio

Se mezclan 294.2 mg de $K_2Cr_2O_7$, Na_2SO_4 suficiente para imponer la $I=0.2$ y H_2O c.b.p. 100 mL. Una vez formada la disolución se encuentra que presenta un $pH = 4.25$.

Se conocen las siguientes interacciones en la formación de la disolución anterior:



Preguntas

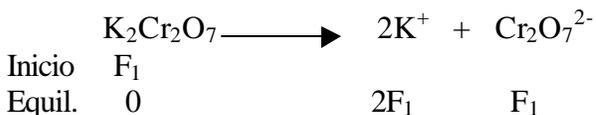
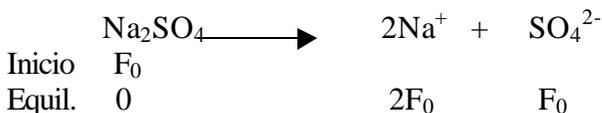
- 1.0 Calcular la formalidad del sulfato de sodio utilizado para fijar la fuerza iónica de la disolución.
- 2.0 Escribir el balance de masa con respecto al dicromato disuelto, $[Cr_2O_7^{2-}]_T$.
- 3.0 Con base al pH , calcular la concentración molar efectiva del H^+ y con ella calcular el valor de $[pKd]_{I=0.2}$.
- 4.0 Calcular el valor de $[pKd]_{I=0}$.

NOTAS: Recordar que $pH = -\log [H^+]$, $pKd = -\log Kd$ del dicromato.

Resolución del ejercicio EQ10: Equilibrios químicos en solución. Dicromato de potasio a I=0.2.

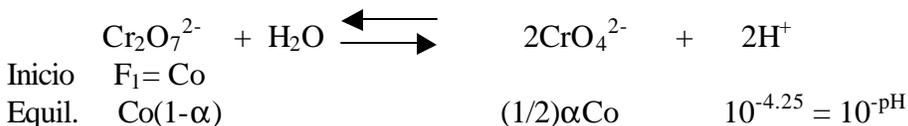
Dr. Alejandro Baeza

De acuerdo a los procesos que ocurren al formar la disolución es posible establecer sendas tablas de variación de especies para determinar la concentración molar efectiva de los iones presentes:



El valor de F_1 puede calcularse de la masa disuelta de dicromato de potasio ya que:
 $(294.2 \text{ mg}/294.2 \text{ mg mmol}^{-1}) = 1 \text{ mmol}$ de dicromato de potasio disuelto en 100 mL nos lleva a
 $(1\text{mmol}/100\text{mL}) = 0.01 \text{ mmol/mL}$, es decir, 0.01 M.

Una vez disuelto el ión dicromato reacciona parcialmente con el agua de acuerdo a la siguiente tabla variación de especies:



Se corrobora el balance de masa del dicromato disuelto:

$$C_0 = [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] + (1/2)[\text{CrO}_4^{2-}] = C_0(1-\alpha) + (1/2)(2\alpha C_0) = C_0 - \alpha C_0 + \alpha C_0 = C_0$$

El pH de la disolución nos indica que la concentración del H^+ y del CrO_4^{2-} es muy pequeña con respecto a $C_0 = 0.01\text{M}$ por lo que el valor de α tiende a cero y es posible proponer que la concentración molar efectiva del ión cromato es prácticamente igual a $[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = 0.01 \text{ M}$.

Entonces la fuerza iónica esta dada por los siguientes iones:

$$I = 0.2 = (1/2) [(+1)^2[\text{Na}^+] + (-2)^2[\text{SO}_4^{2-}] + (+1)^2[\text{K}^+] + (-2)^2[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]]$$

En términos de las formalidades de las sales disueltas:

$I = 0.2 = (1/2) [2F_0 + 4F_0 + 2F_1 + 4F_1]$, ya que $F_1 = 0.01 \text{ M}$, entonces es posible conocer la F_0 solicitada:

$$I = 0.2 = (1/2) (6F_0 + 0.06); \quad (0.4 - 0.06) = 6F_0; \quad F_0 = 0.0567 \text{ mol/L.}$$

Debe pesarse la cantidad suficiente de sulfato de sodio para que con agua c.b.p. 100mL quede a la formalidad F_0 encontrada.

Para calcular el valor de $[Kd]_{I=0.2}$ podemos aprovechar el hecho de que el pH de la disolución nos proporciona la concentración molar efectiva de unos de los productos. De acuerdo al equilibrio de disociación del dicromato y a las consideraciones hechas arriba, las concentraciones molares efectivas de los productos y reactivos son:

$$[Cr_2O_7^{2-}] = 0.01 \text{ M}; [CrO_4^{2-}] = [H^+] = 10^{-4.25} \text{ M}$$

Por lo que el valor de la Kd a la fuerza iónica 0.2 puede calcularse de la siguiente manera:

$$[Kd]_d \frac{[CrO_4^{2-}]^2 [H^+]^2}{[Cr_2O_7^{2-}]} = \frac{(10^{-4.25})^2 (10^{-4.25})^2}{(10^{-2})} = 10^{-15}$$

Por lo que el $(pKd)_{I=0.2} = 15$.

A fuerza iónica nula, $I = 0$, el valor de la Kd del dicromato puede calcularse a partir de los valores de Y_i y de la constante $(Kd)_{I=0.2}$ toda vez que se conoce la relación entre ellas por medio de los coeficientes de actividad:

$$[Kd]_{I=0} = \frac{Y_{CrO_4}^2 Y_H^2}{Y_{Cr_2O_7}} [Kd]_{I=0.2}$$

A la fuerza iónica de $I=0.2$ los valores de coeficientes de actividad iónicos son:

$$-\log Y_{CrO_4} = -\log Y_{Cr_2O_7} = \frac{0.5(-2)^2 (0.2)^{1/2}}{1 + (0.2)^{1/2}} = 0.618;$$

$$Y_{CrO_4} = 10^{-0.618} = 0.241$$

$$-\log Y_H = 0.155$$

$$Y_H = 10^{-0.155} = 0.7006$$

Por lo que : $[Kd]_{I=0} = \frac{(0.241)^2 (0.70)^2}{(0.241)} 10^{-15} = 1.18 \times 10^{-16}$, es decir $(pKd)_{I=0.2} = 15.92$.

De esta manera quedan contestadas las preguntas solicitadas.

***“La libertad consiste en disciplinarse uno mismo,
en vez de dejarse disciplinar por otros”
G.C.***

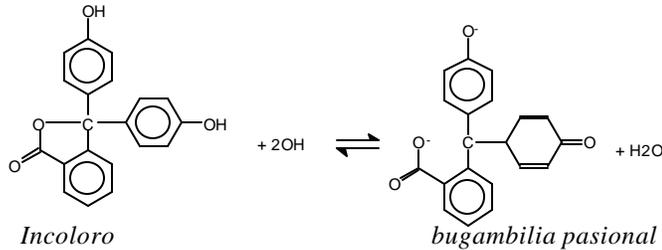
Ejercicio EQ11: Equilibrio químico: La fenoftaleína

Dr. Alejandro Baeza

CON RESOLUCIÓN

Planteamiento del sistema en estudio

La fenoftaleína es un indicador ácido-base que en medio ácido es incolora y que en medio alcalino es color *bugambilia pasional* de acuerdo a las reacciones indicadas abajo^[1]. Dichos cambios de color son sensibles a cambios en la fuerza iónica^[2].



Se reporta^[3] un *intervalo de vire* de $8.0 < \text{pH} < 10.0$. Se considera que a $\text{pH}=8.0$ el ojo humano promedio detecta la coloración correspondiente a la forma alcalina del indicador.

Preguntas

Si se representa a la forma ácida de la fenotaleína como H_2In y a la forma colorida como In^{2-} , y se considera un valor de $\log K_{\text{eq}} = 10$ (a fuerza iónica $I = 0.05$) para el equilibrio descrito arriba, entonces:

Llenar la siguiente tabla con los porcentajes de fenoftaleína en su forma colorida para las condiciones de fuerza iónica y pH indicados. Considerar que este indicador se prepara disolviendo 0.05g en agua c.b.p. 100 mL. La masa molecular de la fenoftaleína es igual a 318.33.

	PH= 8.0	pH = 10.0
I = 0.05		
I = 0.20		

Reportar con el siguiente redondeo: VW.XY%. Recordar que $\text{pH} + \text{pOH} = 14$.

- (1) Daniel C. Harris

Análisis Químico Cuantitativo

Grupo Editorial Iberoamérica.1992

- (2) Y.Y. Lurie

Handbook of Analytical Chemistry

MIR Publishers. 1975.

- (3) A. Ringbom

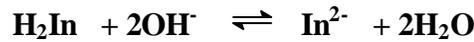
Formación de complejos en Química Analítica

Editorial Alambra. 1979

Resolución del ejercicio equilibrio químico EQ11. La fenoftaleína.

Dr. Alejandro Baeza

Si se representa al equilibrio de formación de la forma colorada de la fenoftaleína de la siguiente manera:

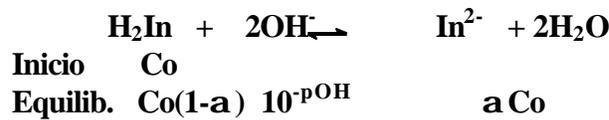


A cualquier fuerza iónica y a cualquier pH impuesto, se cumple que:

$$K = \frac{[\text{In}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{In}][\text{OH}^-]^2}$$

$$K[\text{OH}^-]^2 = \frac{[\text{In}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{In}]} = K10^{-2p\text{OH}} = K10^{-28+2p\text{H}}$$

También a cualquier fuerza iónica de la disolución puede plantearse una tabla de variación de especies en función del grado de formación α y de la concentración analítica de la fenoftaleína, Co , para un $p\text{OH}$ impuesto:



Hay que hacer notar que la concentración de OH^- al equilibrio no depende de α como sería el caso en condiciones de *equilibrio libre*. Por el contrario dicha concentración es *impuesta* indirectamente por imposición externa del pH ya que se está estudiando al equilibrio en condiciones *forzadas*, y por tanto no depende tampoco del coeficiente estequiométrico de la reacción.

Sustituyendo las concentraciones de H_2In y de In^{2-} en la expresión generada arriba:

$$K10^{-28+2p\text{H}} = \frac{[\text{In}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{In}]} = \frac{\mathbf{a}}{1 - \mathbf{a}}$$

De la expresión anterior puede explicitarse el valor de α en función del pH:

$$\mathbf{a} = \frac{K10^{-28+2p\text{H}}}{1 + K10^{-28+2p\text{H}}}$$

Por lo tanto con la ecuación anterior es posible calcular el grado de formación de la fenoftaleína en forma colorida (básica), con sólo sustituir el valor de K a la fuerza iónica que se necesite y el valor de pH al cual se desea saber el valor de α .

El problema solicita calcular el $\alpha\%$ al inicio y al final del vire de la fenoftaleína tanto a $I=0.05$ como a $I=0.2$. Dado que ya se proporciona el valor de $K_{I=0.5}$, entonces es necesario calcular el valor de $K_{I=0.2}$ por medio de sendos valores de Y_i . En efecto:

$$\text{Para } I=0.05 \quad K^0 = \frac{[Y_{I^{2-}}]_{0.05}}{[Y_{OH^-}]_{0.05}^2} K_{0.5}$$

$$\text{y para } I=0.2 \quad K^0 = \frac{[Y_{I^{2-}}]_{0.2}}{[Y_{OH^-}]_{0.2}^2} K_{0.2}$$

Si se igualan ambas expresiones y se calculan los valores de Y_{In} y de Y_{OH} para ambos valores de I , entonces se puede calcular $K_{0.2}$ a partir de $K_{0.05}$.

En la siguiente tabla se muestran los resultados obtenidos al aplicar la ecuación de Debye-Huckel modificada conveniente:

	I=0.05	I=0.2
Log Y_{OH}	-0.0914	-0.1545
Log Y_{In}	-0.3655	-0.6180
Log K	10.00	10.13

Por lo tanto pueden calcularse los valores de $\alpha\%$ solicitados. Efectuando los calculos pertinentes:

	pH=8.0	pH=10.0
I=0.05	0.990%	99.00%
I=0.20	1.319%	99.26%

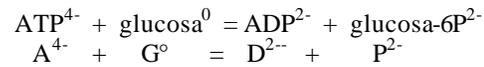
Puede concluirse que la detección visual del vire inicial no se altera mucho ya que el ojo humano no puede discernir entre 1.32 y 0.990. No así la detección espectrofotométrica a la que se refiere la citada referencia [2], como se demuestra en un curso de Química Analítica Instrumental I.

Ejercicio EQ12. Equilibrio químico de la glucosa/ATP

Dr. Alejandro Baeza

Planteamiento del sistema en estudio

La reacción de fosforilación de la glucosa es fundamental para el metabolismo de los carbohidratos en las células. Dicha reacción depende de la fuerza iónica del medio. La reacción en estudio puede representarse de la siguiente manera:



En condiciones estándar se reporta el valor de la K_{eq} igual a 661 (a $I=0.0$)⁽¹⁾.

- (1) Albert L. Lehninger
"Biochemistry" " 2nd Edition. Worth Publishers, Inc. 1970

Preguntas

Calculo de K_{eq} aparente o Q .

- 1.0 Calcular el valor de la constante de equilibrio a fuerza iónica elevada, $I=0.2$.

Cálculos en equilibrio forzado

- 2.0 Calcular cuál debe ser la relación ATP/ADP a $I=0.2$ para que se transforme el 90% de glucosa inicial 1 mM.
- 3.0 Calcular la relación anterior pero para transformar solo el 10% de la glucosa.

Cálculos de equilibrio libre

- 4.0 Si se parte de una concentración inicial 1 mM de glucosa y 50 mM de ATP^{4-} , calcular el porcentaje de glucosa transformada al equilibrio a la fuerza iónica de trabajo.
- 5.0 Repetir el cálculo en condiciones de equivalencia inicial

*"Mi corazón,
dicen que es del tamaño
de mi puño cerrado.*

Pequeño entonces.

*Pero basta para poner en marcha
todo esto.*

*Es un obrero
que trabaja bien,
aunque anhele el descanso,
y es un prisionero
que espera vagamente
escaparse"*

Alaíde Foppa.

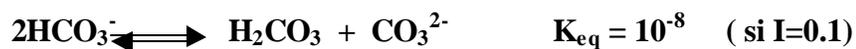
QUIMICA ANALITICA I

Ejercicio EQ13 Reacciones en disolución al equilibrio. El bicarbonato de sodio.

Dr. Alejandrino Baeza

Planteamiento del sistema en estudio

Al mezclar el bicarbonato de sodio con agua ocurren las siguientes reacciones:



Preguntas

- 1.0 Se prepara una disolución de bicarbonato de sodio 1 mmol/L, en presencia de nitrato de potasio 100 mF. Calcular el porcentaje dismutado en esta disolución.
- 2.0 Calcular el valor de la $[K]_{I=0}$.
- 3.0 Se prepara una disolución 0.1 mol/L de NaHCO_3 . Calcular el porcentaje de bicarbonato dismutado si la disolución se prepara mezclando bicarbonato de sodio con suficiente agua pura.
- 4.0 Se prepara ahora una disolución 1 mmol/L de bicarbonato de sodio con una disolución de carbonato de potasio suficiente para fijar la fuerza iónica en 0.1. Calcular $F_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$.
- 5.0 Calcular el porcentaje de ácido carbónico presente en la disolución anterior.



*“El hombre es el plomo opaco y maleable
que puede transformarse en oro resplandeciente”*

Alchemia

Ejercicio EQ14 Equilibrio químico 2b.
Dr. Alejandrino Baeza

Al mezclar 10 mL de nitrato de cobre(II) 1 mF con 10 mL de Na_4Y 1 mF, ocurre la siguiente reacción:



A fuerza iónica 0.2 se detecta que se ha producido el 90% de producto.

1.0 La concentración molar efectiva del Cu^{2+} al equilibrio es:

(_____)

2.0 El valor de $\log K_{I=0.2}$ es:

(_____)

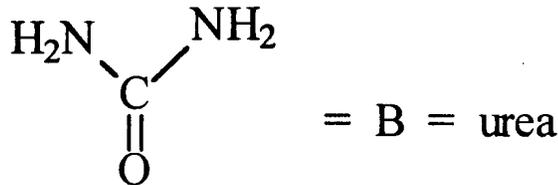
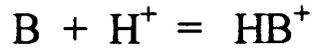
3.0 Si se emplea nitrato de $\text{Al}^{(3)}$ para fijar la fuerza iónica, el balance de electroneutralidad de la disolución es:

(_____)

Ejercicio EQ15. Equilibrio de la urea
Dr. Alejandro Baeza

Planteamiento del sistema en estudio

La urea es una base que se protona de acuerdo a la siguiente reacción:



A fuerza iónica 0.1 el valor del pK de la reacción anterior es $pK = -1$.

Se disuelven 60 mg de urea en 100 mL de ácido clorhídrico de concentración $C_{\text{HCl}} = 0.5F$.

Preguntas:

- 1.0 Calcular la fuerza iónica de la disolución.
- 2.0 A la fuerza iónica de trabajo calcular la concentración molar efectiva de urea, B, en la disolución.
- 3.0 Repetir el calculo anterior a fuerza iónica nula.

*“No hay viento favorable,
para el que no sabe a donde va”*

Séneca

Ejercicio EQ16. Equilibrio del bioxalato de potasio.
Dr. Alejandro Baeza

Planteamiento del sistema en estudio:

El equilibrio de dismutación del ión bioxalato a fuerza iónica nula tiene el siguiente valor de log Keq:



Preguntas:

- 1.0 A fuerza iónica nula el porcentaje de dismutación si se disuelve bioxalato de sodio 1 mol/L es:

- 2.0 A fuerza iónica 0.2 el valor de log K del equilibrio de dismutación es:

- 3.0 A fuerza iónica 0.2 el porcentaje de dismutación ahora es:

"Digo que no puede decirse el amor.

EL amor se come como un pan,
 se muerde como un labio,
 se bebe con un manantial.
 El amor se llora como a un muerto,
 se goza como uh disfraz..
 El amor duele como un callo,
 aturde como un panal,
 y es sabroso como la uva de cera
 y como la vida es mortal.

El amor no se dice con nada,
 ni con palabras ni con callar.
 Trata de decirlo el aire
 y lo está ensayando el mar.

Pero el mamante lo tiene prendido,
 untado en la sangre lunar,
 y el amor es igual que una brasa
 y una espiga de sal.

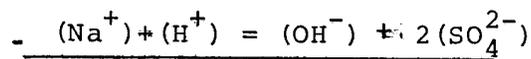
La mano de un manco lo puede tocar,
 la lengua de un mudo, los ojos de un ciego,
 decir y mirar,
 El amor no tiene remedio
 y solo quiere jugar.

J. Sabines

Ejercicio EQ17. Equilibrio químico en solución acuosa.
Dr. Alejandro Baeza

CON RESOLUCIÓN

- 1.0 Una disolución 0.05 mol/L de sulfato de sodio tiene una fuerza iónica igual a: 0.15
- 2.0 A 10 mL de la disolución anterior se le agregan 20 mL de agua pura. La fuerza iónica final
Es: 0.05
- 3.0 A la disolución anterior se le adicionan 30 mL de NaCl 0.05 mol/L. La fuerza iónica de la Mezcla resultante es: 0.05
- 4.0 El coeficiente de actividad iónico del ión sodio en la disolución del inciso 3.0 es: 0.81
- 5.0 El balance de electroneutralidad de la disolución del inciso 2.0 es:



*“Mi corazón,
dicen que es del tamaño
de mi puño cerrado.*

Pequeño entonces.

*Pero basta para poner en marcha
todo esto.*

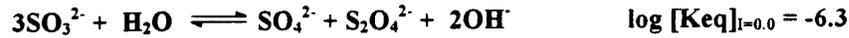
*Es un obrero
que trabaja bien,
aunque anhele el descanso,
y es un prisionero
que espera vagamente
escaparse”*

Alaide Foppa

Ejercicio EQ18. Equilibrio de la dismutación del sulfito. Dr. Alejandro Baeza

Planteamiento del sistema en estudio

Es necesario preparar una disolución diluida de sulfito de sodio. Se sabe que al formar tal disolución en agua, el sulfito de sodio autoreacciona de acuerdo al siguiente equilibrio, para generar sulfato, ditionato y iones hidroxilo:



La determinación analítica que requiere la disolución en estudio, establece que la concentración analítica del sulfito en la disolución debe ser del orden milimolar y no autorreaccionar más del 1% en un medio de reacción de fuerza iónica igual a $I=0.2$.

Preguntas

- 1.0 Expresar la ecuación de la concentración total del sulfito de sodio.
- 2.0 Calcular la cantidad de sulfito de sodio y de nitrato de potasio necesarios para preparar 25 mL de una disolución de formalidad 1 mM y de fuerza iónica 0.2.
- 3.0 Calcular la $[\text{Keq}]_{I=0.2}$ necesaria para caracterizar a la disolución. Para ello emplear la ecuación límite de Debye y Huckel modificada por Guntelberg.
- 4.0 Verificar si a la fuerza iónica de trabajo y a la concentración 1 mM del analito, se cumple la condición de autorreacción libre del 1%. esto es, calcular el valor de $\alpha\%$ y concluir.
- 5.0 Calcular la formalidad exacta del sulfito de sodio para satisfacer la condición del 1% de autorreacción. Comentar si los cálculos corroboran la ley de Ostwald:

$$\lim_{C_0 \rightarrow 0} \alpha = 1$$

$$C_0 \rightarrow 0$$

- 6.0 Calcular la concentración de $[\text{OH}^-]$ y por medio de la constante de equilibrio de disociación del agua:

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1 \times 10^{-14} \quad (\text{si } I = 0.0)$$
 calcular la concentración de $[\text{H}^+]$ para la disolución de sulfito de sodio 1mM. Expresar los resultados en términos de pH de la disolución. Considerar el efecto salino del medio de reacción.
- 7.0 Si no es posible ajustar por dilución la condición doble de $[C_0=1\text{mM}, \alpha\%=1]$, calcular la concentración de iones hidróxido que habría que imponer para forzar el equilibrio y cumplir con el estado de equilibrio buscado. Expresar los resultados en términos del pH de la disolución.
- 8.0 Mostrar los resultados del estudio del equilibrio de autoreacción en equilibrio libre y forzado de acuerdo a la siguiente tabla:

C_0 (mmol/mL)	$\alpha\%$	pH
1		
	1	
1	1	

*"Es necesario, a veces, encontrar compañía
Amigo, no es posible ni nacer ni morir
sino con otro. Es bueno
que la amistad le quite
al trabajo esa cara de castigo
y a la alegría ese aire ilícito de robo.*

*¿Cómo podrías estar solo a la hora
completa, en que las cosas y tú, hablan
y hablan hasta el amanecer?*

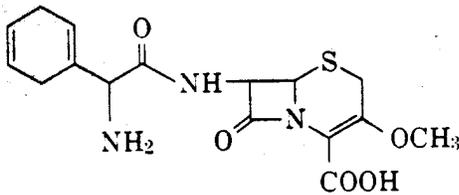
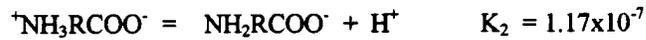
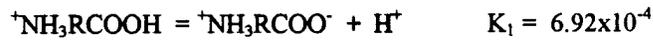
RCQ

Ejercicio EQ19. Equilibrio de la cefoxadrina

Dr. Alejandro Baeza

Planteamiento del sistema en estudio

La cefoxadrina [I] es un antibiótico β -lactámico y tiene dos grupos ionizables, un carboxilo y un amino⁽¹⁾. Los equilibrios químicos involucrados pueden representarse de la siguiente manera a fuerza iónica nula:



[I]

Se mezclan una cantidad suficiente de cefoxadrinato de sodio, NH_2RCOONa , con sulfato de sodio para preparar 25 mL de disolución 1 mM total de cefoxadrinato sódico a una fuerza iónica igual a 0.2.

Los procesos de formación de la disolución anterior son los siguientes:



(1) M.J. Nieto, J.L. Gonzalez, A. Dominguez-Gil and J.M. Lanao
J. Pharm. Sci. 76(1987)228

Preguntas

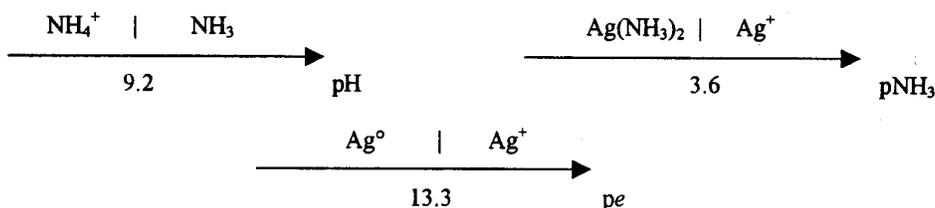
- 1.0 Calcular el valor de pK_{a2} a la fuerza iónica de la disolución preparada.
- 2.0 Calcular la cantidad en miligramos de sulfato de sodio que fué necesaria para preparar la disolución
- 3.0 Calcular la cantidad de ión neutro formado al disolver la sal en la mezcla indicada.

Ejercicio EQ20. Equilibrios de la recuperación de la plata

Dr. Alejandro Baeza

Planteamiento del sistema en estudio.

En nuestro laboratorio hemos puesto a punto una metodología de recuperación de nitrato de plata. El procedimiento consiste en reducir la Ag(I) con Cu^0 en medio amoniacal y posterior neutralización con ácido nítrico hasta precipitación del nitrato de plata saturado. Al filtrar el nitrato de plata es posible que quede contaminado con ácido. Es posible cuantificar el ácido presente en muestras de nitrato de plata si se titula con amoniaco normalizado y se monitorea el pH del medio. Los siguientes diagramas unidimensionales de predominio (*DUZP*) muestran los valores de pKd/n de los pares conjugados involucrados:



Al pesar una muestra de nitrato de plata recuperada y disolverla en 25 mL de agua destilada para alcanzar una $F_{\text{AgNO}_3} = 0.1 \text{ mol/L}$, se encuentra un valor de $\text{pH}=2$ que indica la presencia de ácido nítrico contaminante.

Preguntas

- 1.0 Calcular la concentración total de ácido nítrico en la disolución inicial.
- 2.0 En una escala de pNH_3 predecir las reacciones que ocurren al adicionar amoniaco a 10 mL de la disolución inicial. Para ello colocar los pares donador-receptor en sus respectivos valores de pNH_3 .
- 3.0 Escribir las reacciones balanceadas de las reacciones que ocurren y sus respectivas valores de Keq .
- 4.0 Calcular el pH de la disolución cuando se ha neutralizado el 100% de ácido nítrico por el amoniaco.
- 5.0 Calcular el pNH_3 de la disolución anterior.
- 6.0 Escribir el equilibrio redox que se establece si se sumerge un alambre de plata, Ag^0 , a la disolución inicial (antes de agregar amoniaco),
- 7.0 Calcular el pe de la disolución del caso anterior.
- 8.0 Calcular el pe de la disolución del inciso 4.0.
- 9.0 Calcular el potencial E de equilibrio de la disolución del caso anterior.
- 10.0 ¿En qué año se logró la autonomía universitaria de la UNAM a raíz de un movimiento estudiantil?

*“Cut not the wings of your dreams,
for they are the heartbeat
and the freedom
of your soul”*

ab

Ejercicio EQ21

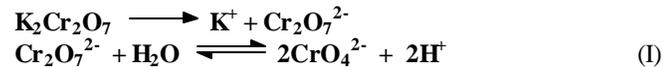
*Experiencia de cátedra:***Estudio del equilibrio químico en condiciones operatorias libres y forzadas. Aplicación a la determinación de la constante aparente del par $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{CrO}_4^{2-}$.**

Alejandro Baeza, Jose Luis Ortiz*

Laboratorio de Electroquímica Analítica y Química en Disolución. Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México. Tel 6-22-37-50. *Q-94, Programa Jóvenes hacia la investigación

Introducción.

Los procesos de reacción involucrados en la formación de disoluciones acuosas diluidas de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ son los siguientes (1,4):

*Estudio del equilibrio libre:*

Si se prepara una disolución de dicromato de potasio en un medio de reacción constituido por una disolución de KNO_3 0.1 F (sal químicamente inerte para fijar la fuerza iónica), entonces el equilibrio de hidrólisis ácida (I) del anión dicromato produce iones hidronio acidificando el medio.

Dado que es posible *determinar* la concentración de los iones hidronio en disolución, $[\text{H}^+]$, por medio de la *medición* del potencial de una membrana de vidrio especial sensible a éstos (2), es también posible determinar $[\text{H}^+]$ en la disolución de dicromato de potasio y en consecuencia calcular la cantidad de dicromato original que se ha disociado. El conocimiento experimental de la concentración de $[\text{H}^+]$ al equilibrio permite calcular el valor de la constante de equilibrio a la fuerza iónica de trabajo (la constante aparente)..

Estudio del equilibrio forzado:

La determinación del grado de disociación y de la constante aparente en condiciones de equilibrio libre se realiza con un solo valor de $[\text{H}^+]$ lo cual es muy impreciso desde el punto de vista experimental. Para mejorar la precisión y tener mayor control sobre el equilibrio químico se altera el grado de disociación por adición de uno de los productos en forma de cromato de potasio. Cada adición de cromato altera el equilibrio desplazándolo hacia la izquierda (principio de *Le Chatelier*) (3), estableciéndose una nueva concentración de $[\text{H}^+]$ al equilibrio. Existe una relación funcional entre el $-\log[\text{H}^+] = \text{pH}$ y la relación de cromato/dicromato en cada adición, a partir de la cual es posible contar con una serie de coordenadas a útiles para determinar el valor de K aparente con mayor precisión.

En este trabajo se determina la constante de disociación del dicromato por medio de dos de las tres estrategias experimentales habituales para el estudio del equilibrio químico: *equilibrio libre* y *equilibrio forzado*, y por medio de la determinación instrumental de $[\text{H}^+]$ en disoluciones de fuerza iónica conocida.

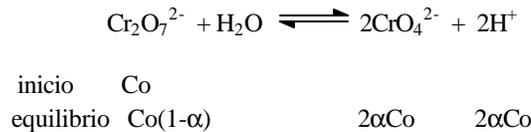
Parte experimental

Equilibrio libre. En una minicelda de reacción se vierten 10 mL de disolución de KNO_3 0.1F y 29.4 mg de dicromato de potasio. Se agita la mezcla hasta disolución completa de la sal. Se introduce el sistema de determinación del pH (electrodo combinado vidrio/referencia) previamente calibrado con disoluciones estándar de $\text{pH}=7.0$ y $\text{pH}=4.0$, y se determina directamente el pH de la disolución.

Equilibrio forzado. A la disolución anterior se le adicionan alícuotas de 100 μL de una disolución de cromato de potasio de concentración 19.4 mg/mL. Se agita para homogeneizar y se determina el pH entre cada adición. Se realizan un total de diez adiciones de la disolución de cromato de potasio.

Captura y procesamiento de datos.*Equilibrio libre.*

La concentración del ión hidronio proveniente de la reacción (I) puede relacionarse con el grado de disociación α y la concentración analítica C_0 de acuerdo a la siguiente tabla de variación de especies:



El valor experimental de $[\text{H}^+]$ en forma de $\text{pH} = -\log [\text{H}^+]$ se relaciona con el grado de disociación de la siguiente manera: $2\alpha C_0 = 10^{-\text{pH}}$, por lo que con el cálculo de la formalidad y el dato experimental de pH, puede calcularse la concentración del dicromato, del cromato y de $[\text{H}^+]$, al equilibrio y en consecuencia es posible determinar el valor de K_{eq} aparente:

$$K_{\text{eq}} = \frac{[\text{CrO}_4^{2-}]^2 [\text{H}^+]^2}{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]} = \frac{16\alpha^4 C_0^3}{1-\alpha}$$

Equilibrio forzado.

Si se denota a la cantidad de dicromato inicial como $C_0 V_0 = n_0$, contenido en el volumen $V_0 = 10 \text{ mL}$, y a la cantidad de cromato adicionado como $v C_1$, la relación entre $\text{pH} = -\log [\text{H}^+]$, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ y CrO_4^{2-} es la siguiente:

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{pK} + \frac{1}{2} \log \left[\frac{[v C_1 / V_0 + v]^2}{[C_0 V_0 / V_0 + v]} \right]$$

por lo que si se efectúa una gráfica con las coordenadas: pH , $\log \left[\frac{[v C_1 / V_0 + v]^2}{[C_0 V_0 / V_0 + v]} \right]$

se obtiene una línea recta de ordenada al origen igual a $(1/2)\text{pK}$ y de pendiente $1/2$. Del valor experimental de la ordenada al origen puede calcularse el valor del pK aparente de disociación. Es posible determinar dichos parámetros por medio de un análisis de regresión por mínimos cuadrados para determinar el parámetro de correlación lineal y dar validez a la estrategia de cálculo propuesta.

Cálculo de la K termodinámica.

Una vez que se determina el valor de K aparente de los datos experimentales es posible relacionar dicho valor con los coeficientes de actividad iónica de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, CrO_4^{2-} y H^+ y poder calcular el valor límite de

$$K_{\text{eq}} \quad \text{En efecto:} \quad [pK]_{I=0} = [pK]_{I=0.1} + \log \frac{Y_A^2 Y_B^2}{Y_C} \quad ; \text{para } A = \text{CrO}_4^{2-} \quad B = \text{H}^+ \quad \text{y } C = \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$$

Conclusiones:

-
- (1) "Química de las disoluciones: Cálculos gráficos" S. Vicente Perez, Ed. Alhambra (1979)135
 - (2) "Análisis Instrumental" 4th Ed. Skoog, Leary, McGraw-Hill, (1994)571
 - (3) "Química" 4a Ed., R. Chang, McGraw-Hill, (1992)615
 - (4) "Enseñanza del equilibrio químico. Medición pH métrica de la constante aparente del par cromato/dicromato" Jose Luis Ortiz, Alejandro Baeza. Memorias del VIII Congreso Nacional

de Química Analítica, México. 1993.

QUIMICA ANALITICA I
EXPERIENCIA DE CATEDRA: EQUILIBRIO QUIMICO
HOJA DE CAPTURA DE DATOS.

Dr. Alejandro Baeza

1.0 Concentración formal del dicromato de potasio:

2.0 Concentración formal del cromato de potasio:

3.0 Calibración de los electrodos de pH:

pH = 9.2	$\Delta E =$
pH = 4.0	$\Delta E =$

4.0 Ecuación de la recta $E=f(\text{pH})$ y $\text{pH}=f(E)$:

--	--

5.0 Experimento a equilibrio libre y equilibrio forzado:

Volumen de cromato adicionado	Potencial de los Electrodo Combinados	pH Calculado con electrodos	$[\text{CrO}_4^{2-}]^2$	$[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]$	$\text{Log}([\text{CrO}_4^{2-}]^2/[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}])$
0.0					
0.1					
0.2					
0.3					
0.4					
0.5					
0.6					
0.7					
0.8					
0.9					
1.0					