



QUÍMICA ANALÍTICA III



SERIE DE PROBLEMAS:

Complejos
Hidróxidos metálicos
y
Acidez-Precipitación

Dr. Alejandro Baeza

<http://mx.geocities.com/electroquimika>

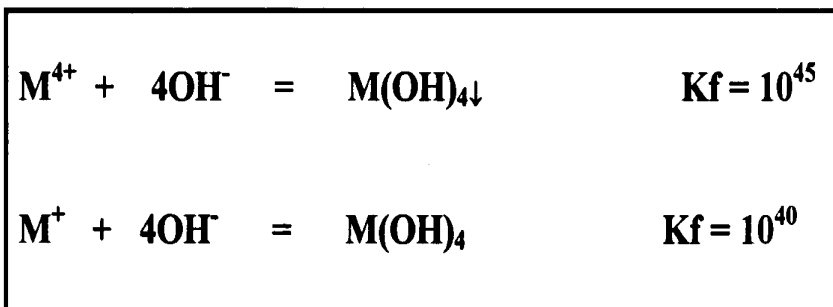
$Fe(OH)_4^-$

COMPLEJOS HIDRÓXIDOS METÁLICOS

Problema 1

Planteamiento del sistema en estudio

Se tienen los siguientes equilibrios:



Preguntas:

- 1.0 Encontrar la ecuación de solubilidad: $S' = f(\text{pH})$.
- 2.0 Trazar el diagrama $\log S' = f(\text{pH})$ para los hidróxidos solubles e insolubles del metal M(IV) sobre papel milimetrado y a tinta.
- 3.0 Trazar la curva de monitoreo de pH si a una disolución 10 mF de nitrato de M(IV) se le adicionan alícuotas f_{Co} de NaOH.

Para efectuar los cálculos emplear un diagrama $\log S = f(\text{pH})$.

Problema 2

Presentación del sistema a estudiar.

Se conocen los siguientes procesos de reacción de un catión M(III):



$$M(OH)_3 \quad \log \beta_3 = 18.4$$



$$M(OH)_4^{-} \quad \log \beta_4 = 26.7$$

$$n_M = 1 \text{ mmol} \quad V_0 = 100 \text{ ml}$$

Preguntas:

- 1.0 Trazar el diagrama $\log S = f(\text{pH})$.
- 2.0 Calcular el valor de pH_0 (para $x = 0$) y el pH_d del $\underline{M(OH)}_3 \downarrow$.
- 3.0 Trazar la curva de valoración de una disolución de concentración $C_0 = n_M/V_0$, por adiciones de NaOH $x C_0$.
- 4.0 Calcular la cuantitatividad al punto de equivalencia y el error de punto final si se usare fenoftaleína como indicador. Considerar un intervalo de vire de 8 a 9 de pH.
- 5.0 Calcular los valores de α_i^0 de todas las especies (considerando ambas fases) al pH de punto de equivalencia.

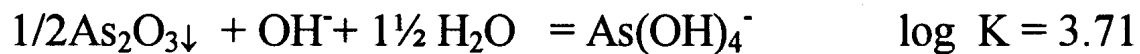
Corroborar que:

$$\sum_i^n \alpha_i^0 = 1$$

Problema 3

Planteamiento del sistema en estudio

Se reporta la siguiente información para el arsénico (III)⁽¹⁾



Preguntas

- 1.0 Trazar en papel milimetrado y a tinta el diagrama $\log S' = f(\text{pH})$ del óxido de arsénico insoluble.

Bibliografía

- (1) A. Ringbom
“Formación de complejos en Química Analítica”
Ed. Alhambra. Madrid. 1979. Pág. 395

*“El que se va se lleva su memoria,
su modo de ser río, de ser aire,
de ser adiós y nunca.*

*“Hasta que un día otro lo para, lo detiene
y lo reduce a voz, a piel,
a superficie ofrecida, entregada,
mientras de sí
la oculta soledad aguarda y tiembla”*

RCQ

Problema 4

- 1.0 Elaborar las gráficas $\log S=f(\text{pH})$ para la Ag(I) , Cu(II) y Al(III) sobre la misma hoja de papel milimetrado. Considerar una concentración analítica $C_0 = 0.1\text{M}$ de cada catión.
- 2.0 Diseñar un esquema de separación de una mezcla de Ag(I) , Cu(II) y Al(III) indicando el porcentaje de todos los componentes en todas las fases. Se separación es completa si se tiene cada catión solo en disolución.
- 3.0 Calcular el pH de mínima solubilidad del hidróxido de Ag(I) . Para ello evaluar $\left[\frac{dS}{dH}\right]_{S_{\min}} = 0$.
- 4.0 Calcular la cantidad de NaOH que habría que adicionar a 25 mL de disolución de AgNO_3 0.1M hasta alcanzar el pH de solubilidad mínima.
- 5.0 Una muestra de sal de Mohr, $\text{Fe(NH}_2\text{(SO}_4\text{))}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, pesa 0.6250 g y después de precipitar el hierro como hidróxido férrico, por calcinación se obtienen 0.1230 g de Fe_2O_3 . Calcular el porcentaje de pureza de la sal.

**TODO DOCUMENTO DE CONSULTA AUTORIZADO
EL CUESTIONARIO DEBE ENTREGARSE A TINTA
TIEMPO DE REALIZACIÓN 2.5 h**

Datos:

catión	Ag(I)	Cu(II)	Al(III)
pKs	7.71	19.32	32.34
log β_n			
n=1	2.0	6.3	9.0
2	4.0	10.7	18.7
3	5.2	14.2	27.0
4	----	16.4	33.0

ELECTROQUÍMICA
ANALÍTICA

3E 29 ABR 2002 3F

ALEJANDRO BAEZA

Problema 5

Planteamiento del sistema en estudio

Se tiene una mezcla de Ni(II) 0.1 mol/l y Cu(II) 0.01 mol/L como únicos contaminantes en aguas de desecho industrial y su concentración elevada sugiere que es posible separarlos por precipitación con NaOH y posterior neutralización del hidróxido en exceso y desecho. Sin embargo se plantea la necesidad de recuperar ambos cationes después de precipitarlos.

Se conoce la siguiente información de la literatura:

	Ni(OH) _{2↓}	Cu(OH) _{2↓}		
log K _f	19.0	17.0		
n	log β _n Cu(NH ₃) _n ²⁺	log β _n Ni(NH ₃) _n ²⁺	log β _n Cu(OH) _n ²⁻ⁿ	log β _n Ni(OH) _n ²⁻ⁿ
1	4.0	3.0	7.0	5.0
2	8.0	5.0	14.0	9.0
3	10.0	7.0	17.0	11.0
4	13.0	8.0	19.0	-----
5	-----	9.0	-----	-----

Preguntas

- 1.0 Elaborar los diagramas log S'=f (pH) para cada catión.
- 2.0 Demostrar si es posible diseñar un esquema de separación de los cationes en la muestra, hasta tenerlos en disoluciones separadas.

Problema 6

Planteamiento del sistema en estudio

Se requiere separar Zn(II), Cd(II) y Hg(II) de una disolución que contiene dichos cationes en alta concentración (0.5 mol/L de cada uno) en 250 mL de disolución.

Se conoce la siguiente información (1):

cación	Zn(II)	Cd(II)	Hg(II)
pKs	15.52	14.35	25.44
log β_n			
n = 1	5.0	3.9	10.6
2	11.1	7.7	21.8
3	13.6	8.6	20.9
4	14.8	8.7	-----

(1) *Handbook of Chemical Equilibria in Analytical Chemistry.*
S. Kotly, L. Sucha
Ellis Horwood Series. John & Wiley. 1985.

Preguntas:

- 1.0 Elaborar los diagramas $\log S=f(\text{pH})$ para los tres cationes., Indicar las especies que predominan en cada fase.
- 2.0 Proponer un esquema de separación posible por imposición del pH con NaOH.
- 3.0 Calcular el porcentaje de cada componente en cada fase para cada etapa del esquema de separación propuesto.



*“En ciencia como en la vida,
los frutos llegan después del amor”
Santiago Ramón y Cajal*

Problema 7

CON RESOLUCIÓN

Planteamiento del sistema en estudio

Se desea estudiar la posibilidad de separar V^{3+} , UO_2^{2+} y VO^{2+} por precipitación en medio alcalino. Para ello es necesario estudiar los diagramas de solubilidad de complejos hidróxido solubles e insolubles de acuerdo a la siguiente información:

$V^{3+} + 3OH^- = V(OH)_3\downarrow$	$\log K_f = 34.3$		
$V^{3+} + iOH^- = V(OH)_i^{3-i}$	i	$\log \beta_i$	$\log S_0 = -10$
	1	11.7	
	4	40.0	
$UO_2^{2+} + 2OH^- = UO_2^{2+}(OH)_2\downarrow$	$\log K_f = 22.4$		
$UO_2^{2+} + iOH^- = UO_2^{2+}(OH)_i^{2-i}$	i	$\log \beta_i$	$\log S_0 = -8$
	1	8.19	
	2	21.0	
$VO^{2+} + 2OH^- = VO(OH)_2\downarrow$	$\log K_f = 23.5$		
$VO^{2+} + iOH^- = VO(OH)_i^{2-i}$	i	$\log \beta_i$	
	1	8.3	
	2	18.3	
	3	26.0	

Preguntas:

- 1.0 Trazar los diagramas $\log S' = f(\text{pH})$ para los tres cationes.
- 2.0 Calcular el pH de mínima solubilidad, pH_{min} , igualando a cero la primera derivada de la función de solubilidad $(dS'/d\text{pH}) = 0$.
- 3.0 Calcular la solubilidad al pH_{min} .
- 4.0 Si se parte de una cantidad $n_0 = 1$ mmol de cada catión disuelto en un volumen $V_0 = 10$ mL, calcular la cantidad en mol de NaOH que ya que adicionar para alcanzar el pH de mínima solubilidad.
- 5.0 Calcular la fracción mol de M , MOH , $M(OH)_z$ y $M(OH)_z\downarrow$ para cada catión en el intervalo de pH siguiente: $\text{pH}_{\text{min}-1} < \text{pH} < \text{pH}_{\text{min}} + 1$. Corroborar que:

$$1 = \sum \Phi_i$$

- 6.0 Diseñar un esquema de separación de una mezcla constituida por: $V^{3+} 10n_0$; $UO_2^{2+} 100 n_0$ y $VO^{2+} n_0$, para $n_0 = 1$ mmol y $V_0 = 100$ mL.

Indicar el porcentaje de cada componente en cada fase.

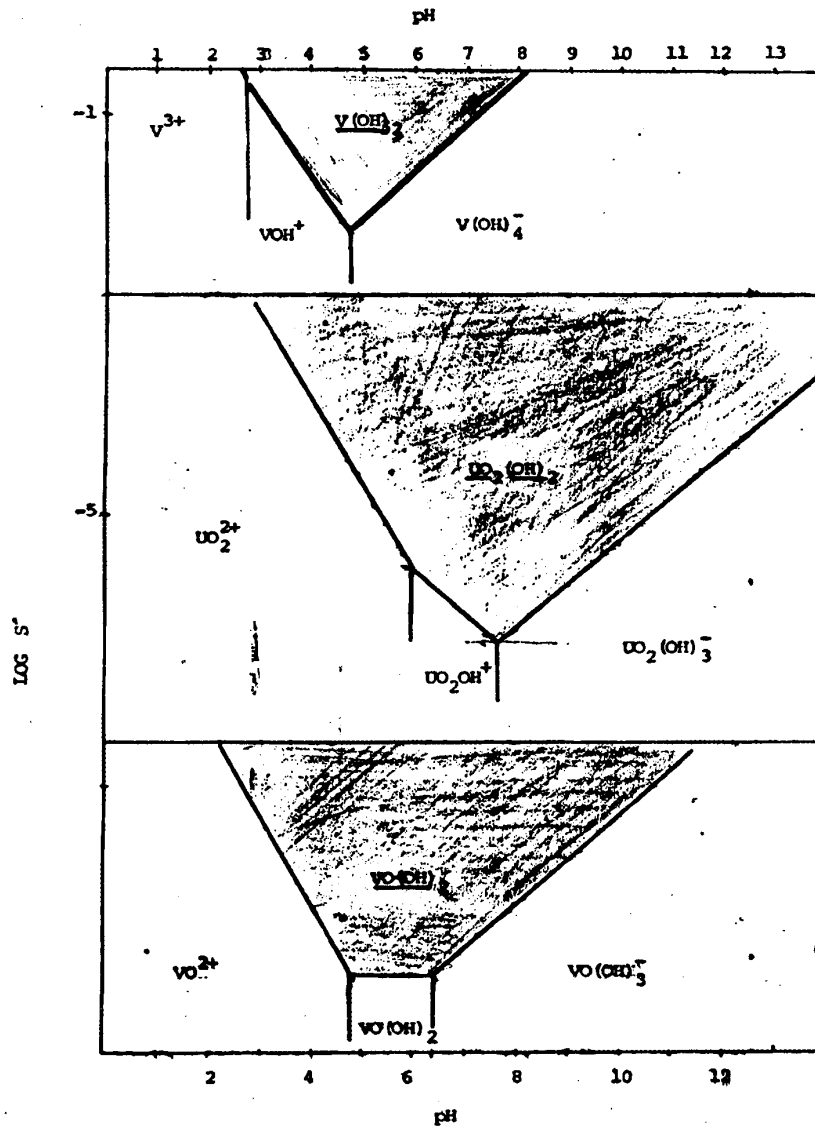
Resolución del ejercicio:

Solubilidad complejos: $M(OH)_z/M(OH)_n^{z-n}$. Separación de V^{3+} , UO_2^{2+} y VO^{2+} .

1.0 Las funciones de solubilidad encontradas son las siguientes:

Para V^{3+} : $S' = 10^{7.7}(H^+)^3 + 10^{3.4}(H^+)^2 + 10^{-10} + 10^{-8.3}(H^+)^{-1}$
 UO_2^{2+} $S' = 10^{5.6}(H^+)^2 + 10^{-0.21}(H^+) + 10^{-8} + 10^{-15.43}(H^+)^{-1}$
 VO^{2+} $S' = 10^{4.57}(H^+)^2 + 10^{-1.2}(H^+) + 10^{-5.2} + 10^{-11.5}(H^+)^{-1}$

A continuación se presentan las gráficas de las funciones $\log S'=f(pH)$ obtenidas por aproximaciones lineales:



2.0 El pH de mínima solubilidad se calcula con las derivadas de las funciones mostradas arriba:

Para V^{3+} $[dS'/d(H^+)] = 10^{8.17}(H^+)^4 + 10^{5.7}(H^+)^3 - 10^{-8.3}$

Al asignar el valor de $[dS'/d(H^+)] = 0$ y resolviendo para (H^+) se llega al valor de $pH_{min} = 4.67$.

Para UO_2^{2+} $[dS'/d(H^+)] = 10^{5.9}(H^+)^3 + 10^{-0.217}(H^+)^2 - 10^{-15.4}$ el valor que satisface la derivada igual a cero corresponde a $pH_{min} = 7.64$.

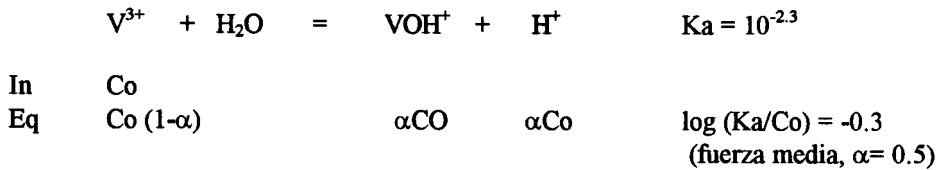
Y para VO^{2+} $[dS'/d(H^+)] = 10^{8.17}(H^+)^4 + 10^{5.7}(H^+)^3 - 10^{-8.3}$, el valor encontrado de $pH_{min} = 5.47$.

3.0 Sustituyendo estos valores de pH_{min} en las ecuaciones de solubilidad se obtienen los valores de S'_{min} :

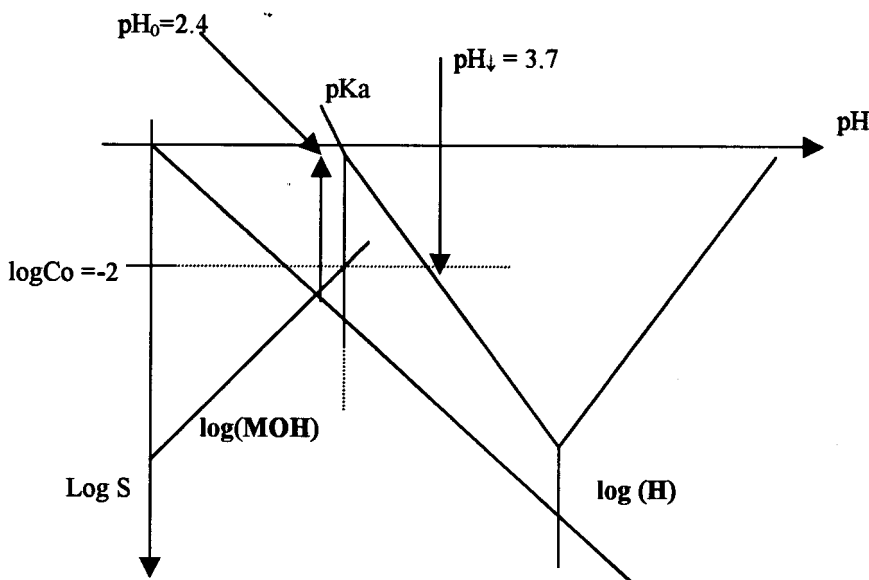
V^{3+}	$S'_{min} = 3.5 \times 10^{-4}$ mol/L;
UO_2^{2+}	$S'_{min} = 4.16 \times 10^{-8}$ mol/L;
VO^{2+}	$S'_{min} = 7.82 \times 10^{-6}$ mol/L.

4.0 El cálculo de n_{NaOH} se efectúa con base a los procesos de reacción del diagrama.

Para el $(V^{3+}) = (n_0/V_0) = (1mmol/100 mL) = C_0 = 0.01 M$, éste impone un pH suficientemente ácido para estar disuelto sin precipitar, entonces:



El cálculo del pH puede efectuarse gráficamente:



Efectivamente $pH_0 < pH_d$, la disolución inicial de V(III) es homogénea.

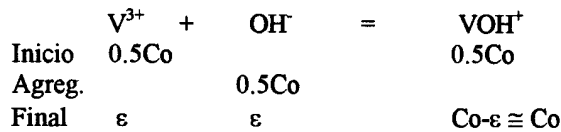
Al adicionar NaOH no precipita inmediatamente ya que primero se forma VOH⁺ y así precipita. El pH de inicio de precipitación se calcula:

$S' = Co \cong 10^{5.4}(H^+)^2$, de donde $pH_{\downarrow} = 3.71$. Ya que el pH_0 es 2.4 es necesario adicionar NaOH para aumentar la fracción de V³⁺ en forma de VOH⁺ y alcanzar la concentración de saturación. Al pH_{\downarrow} dicha proporción es:

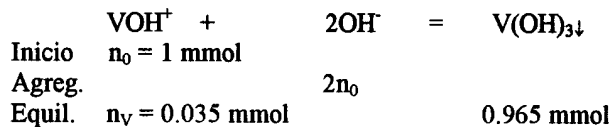
$$pH_{\downarrow} = 3.71 = 2.3 + \log (f/1-f),$$

de donde $f = 0.962$ (para $f = \text{fracción hidrolizada}$), la concentración de saturación es entonces $(VOH^+) = C_{sat} = 0.962Co$ que hay que alcanzar a partir de $0.5Co$ inicial:

La cantidad de NaOH inicial a agregar es:



Una vez adicionada una cantidad de NaOH igual a $(0.5CoV_0)$, la siguiente adición es utilizada para formar la fase condensada hasta alcanzar el pH_{min} punto en el cual solo queda disuelta una cantidad igual a $S_{min}V_0 = 3.5 \times 10^{-2} \text{ mmol} = n_V$. Entonces lo que ha precipitado es:

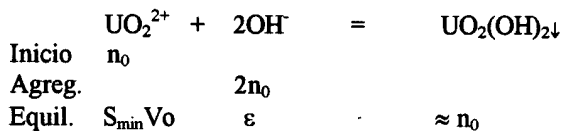


Por lo que la cantidad de NaOH para alcanzar n_V es $n_{NaOH} = 2(1-0.035) = 1.93 \text{ mmol}$. Por lo tanto la cantidad total que hay que agregar de hidróxido de sodio para alcanzar la máxima precipitación es:

$$0.5CoV_0 + n_{NaOH} = (0.5 + 1.93) \text{ mmol} = 2.43 \text{ mmol}$$

lo que corresponde a 97.2 mg de NaOH.

Para el UO_2^{2+} se encuentra que prácticamente empieza a precipitar desde pH_0 por lo que $pH_{\downarrow} \approx pH_0$, en consecuencia la cantidad total de NaOH necesaria para precipitar se calcula directamente de acuerdo a la estequiometría de la reacción de precipitación:



La cantidad a adicionar de NaOH es $n_{NaOH} = 2(n_0 - S_{min}V_0) = 2(1-4.16 \times 10^{-6}) \cong 1.9999 \text{ mmol}$ lo que equivale a 79.99 mg de NaOH.

De manera análoga se llega a que para el caso del vanadilo es necesario agregar $2(1-7.86 \times 10^{-4}) \text{ mmol} = 1.9984 \text{ mmol}$, esto es 79.93 mg de NaOH.

5.0 Cálculo de las fracciones $\Phi_i = f(\text{pH})$.

Se ilustra el cálculo para el V^{3+} para pH_{min} :

Para $\text{pH} = 4.7$, el cociente $(S/\text{Co}) = (3.5 \times 10^{-5} \text{ M}/0.01\text{M}) = 0.0036$, por lo tanto el porcentaje precipitado es $\Phi_{\text{V(OH)3}\downarrow} = (1-0.0035) \times 100 = 99.65\%$.

El resto, es decir, 0.35% queda soluble. Éste último porcentaje se reparte principalmente entre V^{3+} , VOH^+ y V(OH)_4^- de acuerdo a la siguiente proporción:

$$\Phi_{\text{V}} = (1 + 10^{-2.3+4.7} + 10^{-16+4(4.7)})^{-1} = 10^{-2.946} = 0.001132, \text{ por tanto } \Phi_{\text{V}}\% = 0.1132.$$

El porcentaje del V^{3+} EN TODO EL SISTEMA (ambas fases) es:

$$\Phi_{\text{V}'} = \Phi_{\text{V}} (S/\text{Co}) = (0.1132)(0.0035) = 0.00003963, \text{ por lo que } \Phi_{\text{V}'}\% = 0.000396.$$

El porcentaje de VOH^+ en solución es

$$\Phi_{\text{VOH}} = \Phi_{\text{V}}(10^{-2.3+4.7}) = 0.2847, \text{ es decir } \Phi_{\text{VOH}}\% = 28.47\%.$$

El porcentaje de VOH^+ en ambas fases es:

$$\Phi_{\text{VOH}'} = \Phi_{\text{VOH}} (S/\text{Co}) = 0.287(0.0035) = 0.000966; \quad \Phi_{\text{VOH}'}\% = 0.09966.$$

Para el V(OH)_4^- los porcentajes en solución y en ambas fases son :

$$\Phi_{\text{V(OH)4}} = \Phi_{\text{V}}(10^{-16+4(4.7)}) = 0.71449, \text{ es decir el vanadato predomina en un } 71.5\%.$$

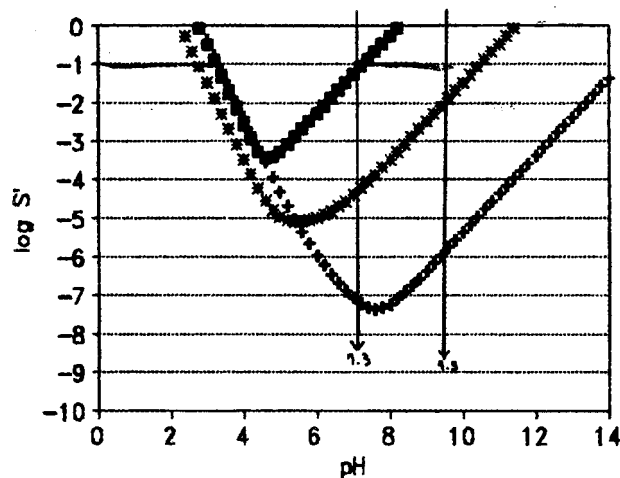
En ambas fases:

$$\Phi_{\text{V(OH)4}'}\% = \Phi_{\text{V(OH)4}}(S/\text{Co}) 100 = (0.71449)(0.0035)100 = 0.25\%.$$

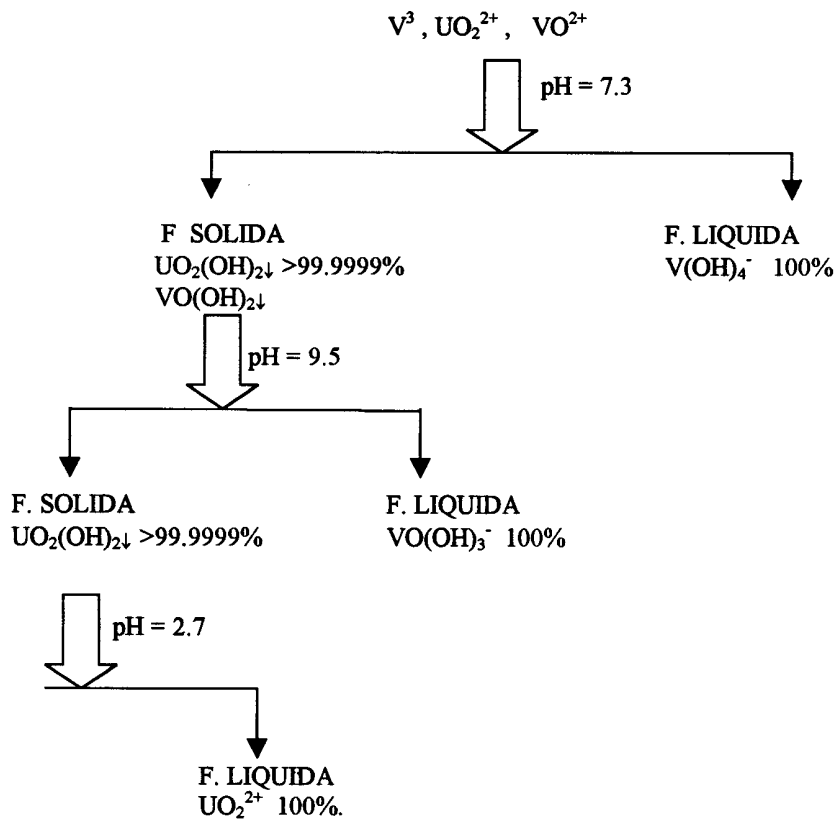
En ambas fases:

$$\Phi_{\text{V}'} + \Phi_{\text{VOH}'} + \Phi_{\text{V(OH)4}'} + \Phi_{\text{V(OH)3}\downarrow} = 99.65 + 0.2501 + 0.09966 + 0.000396 = 1.000001.$$

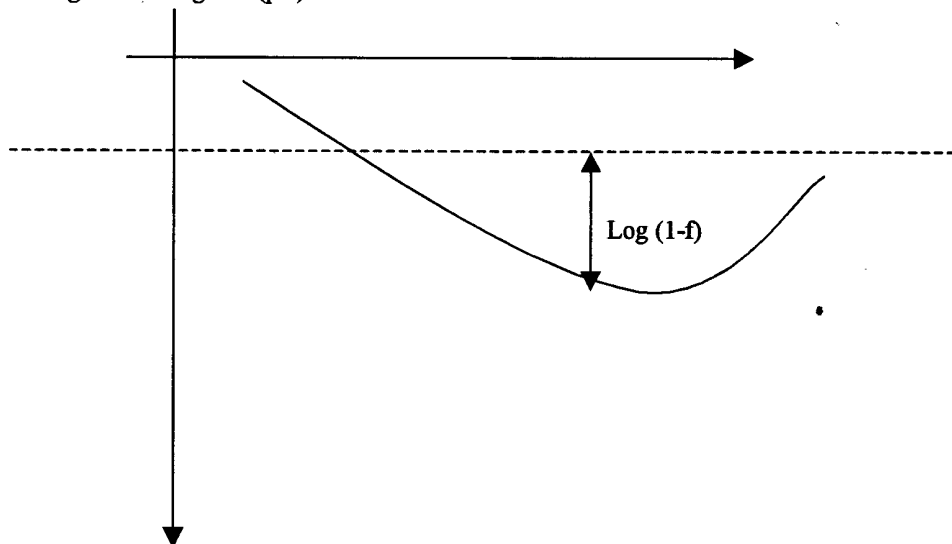
6.0 De las gráficas $\log S' = f(\text{pH})$ presentada abajo se observa que la separación es posible en medios alcalinos.



Para $(V^{3+})_0 = 0.1 \text{ mol/L}$; $(UO_2^{2+})_0 = 1 \text{ mol/L}$ y $(VO^{2+})_0 = 0.01 \text{ mol/L}$, si se impone el $\text{pH} = 7.3$, ha precipitado el uranilo y el vanadilo, queda el V(III) en solución. Posteriormente a $\text{pH} = 9.5$ precipita el hidróxido de uranilo quedando en fase líquida hidróxido de vanadilo. Finalmente a $\text{pH} 2.7$ se puede redissolver al uranilo para tener a los tres cationes en soluciones separadas:



Nota: El % precipitado puede calcularse del diagrama midiendo la distancia desde $\log C_0$ hasta cualquier punto del diagrama de $\log S' = f(\text{pH})$:



ACIDEZ-PRECIPITACION

Problema 1**Panteamiento del sistema en estudio**

El ión fluoruro forma un complejo insoluble con el Ba(II) lo cual altera sus propiedades básicas.

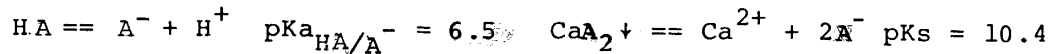
En efecto se sabe que:

**Preguntas:**


- 1.0 Trazar el diagrama $\text{pKb}' = f(\text{pBa})$.
- 2.0 Calcular el pH de la mezcla constituida por 1 mmol de NaF en 100 mL de agua.
- 3.0 Calcular el pH de la mezcla constituida por 1 mmol de NaF, 100 mmol de BaNO_3 en 100 mL de agua.
- 4.0 Trazar la variación de $\log [\text{F}^-] = f(\text{pH})$ en las condiciones del inciso anterior. Trazar en el mismo diagrama el logaritmo de la concentración de H^+ y de OH^- .
- 5.0 Calcular el pH de inicio de precipitación de $\text{BaF}_2\downarrow$ si se parte de una disolución 10 mF de HF y BaNO_3 500 mF.

Problema 2

- 1.0 El HA se puede cuantificar por medio de valoraciones ácido/base si se aprovecha el hecho de que el Ca(II) forma una sal poco soluble con el ión A^- :



- 2.0 Para mostrar la variación de la fuerza de disociación del HA por la precipitación, trazar el diagrama de $pK_a' = f(pCa)$.
- 3.0 Trazar la curva de valoración de una disolución de HA $C_0 = 10^{-1} M$ por el NaOH por medio de un diagrama acoplado.
Calcular el error químico de valoración así como el error de fin de valoración si se usa fenoftaleína para indicar el punto final.
- 4.0 Trazar la curva de valoración de una disolución de HA $C_0 = 10^{-1} M$ si:

- a) Si no se adiciona Ca(II). 
- b) se fija el $pCa = 0.0$

Para ello calcular previamente los siguientes parámetros:

pK_{CaA_2/A^-} así como pK_a' para el valor de pCa impuesto.

Con los valores de pK_a' encontrados trazar sendos diagramas logarítmicos para trazar las curvas de valoración pedidas.

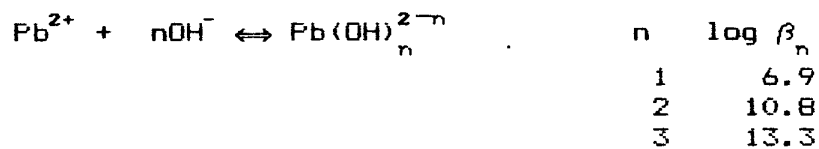
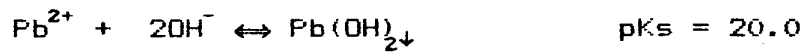
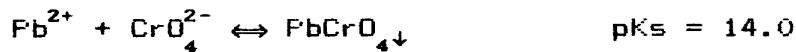
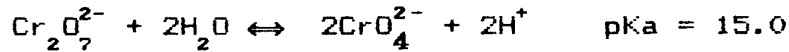
Evaluar el error químico para cada curva de valoración así como el error de punto final si se usa también fenoftaleína.

Con el valor de pH al punto de equivalencia y la expresión del equilibrio que se establece en este punto de la valoración calcular el error químico algebráicamente y comparar con el obtenido gráficamente.

- 5.0 Calcular la cuantitatividad de las dos valoraciones estudiadas y concluir sobre las mejores condiciones operatorias para la valoración del HA.

Problema 3

- 1.0 En este exámen se pretende estudiar las propiedades ácido/base del par dicromato/cromato modificadas por la precipitación del cromato por el Pb(II). Las reacciones químicas involucradas son:



- 2.0 Con la información arriba proporcionada que creas necesaria efectúa las siguientes instrucciones:

2.1 El pH de una disolución de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0.1F.

2.2 Se prepara una disolución mezclando 10 ml de dicromato de potasio 0.2F con 10 ml nitrato de plomo (II) 0.6 F. Escribir el equilibrio de solubilidad que se establece y el pH al equilibrio.

2.3 Trazar la curva teórica de valoración $\text{pH} = f(x)$ de la disolución resultante del inciso 2.2, para ello sigue los siguientes pasos:

- predecir las reacciones en una escala de pH.
- elaborar la tabla de variación de especies en función de x y de Co.
- calcula el pH para valores suficientes de x hasta un 100% de exceso de titulante en el último punto de equivalencia.
- Elaborar el gráfico de la curva de valoración obtenida sobre papel milimetrado.

TODOS DOCUMENTOS DE CONSULTA AUTORIZADOS.

TIEMPO DE REALIZACIÓN 2 h.

EL EXAMEN DEBE ENTREGARSE REDACTADO A TINTA.

Problema 4

El ácido oxálico es un diácido de valores de pKa: $pK_1 = 4.3$ y $pK_2 = 1.25$. Por otro lado el ión oxalato forma un complejo de solubilidad muy baja de $pK_s = 8.6$.

Preguntas.

1.0 Estudiar las propiedades ácido-base del ácido oxálico en presencia del precipitante $Ca(II)$. Para ello trazar el diagrama $pK_a' = f(pCa)$.

2.0 Con ayuda del diagrama anterior para deducir los valores de pKa necesarios calcular el pH de las siguientes disoluciones:

- a) H_2Ox Co ; d) H_2Ox Co + Ca^{2+} 100Co
 b) $NaHOx$ Co ; e) $NaHOx$ Co + Ca^{2+} 100Co
 c) Na_2Ox Co ; f) Na_2Ox Co + Ca^{2+} 100Co

3.0 Calcular el pH de las disoluciones siguientes :

- a) H_2Ox Co + Ca^{2+} Co.
 b) $NaHOx$ Co + Ca^{2+} Co.

4.0 Trazar la curva de monitoreo $pH = f(x)$ de los siguientes sistemas de reacción:

- a) H_2Ox Co + NaOH xCo.
 b) H_2Ox Co + Ca^{2+} 100Co + NaOH xCo.

5.0 Calcular la concentración de Ca^{2+} para que a una disolución de H_2Ox 1 mM empiece a precipitar oxalato de calcio a un pH de 5.0 si se adiciona hidróxido de sodio.

Considerar cuando sea necesario $Co = 0.01M$

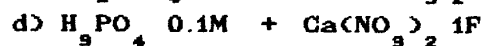
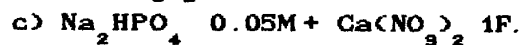


Problema 5

CON RESOLUCIÓN

1.0 Trazar el diagrama $pK_a' = f(pCa)$ de los sistemas del ácido fosfórico en presencia de nitrato de calcio.

2.0 Calcular el pH de las siguientes disoluciones:



3.0 Trazar la curva de valoración de una disolución de H_3PO_4 , 0.1M = Co, por adiciones de NaOH xCo.

4.0 Trazar la curva de valoración de una disolución de H_3PO_4 0.1M en presencia de nitrato de Ca(II) 1M, por adiciones de NaOH xCo.

Efectuar la predicción por medio de un diagrama logarítmico de concentraciones en el cual se representen las siguientes funciones:

$$\log Co = f(pH).$$

$$\log (H_3PO_4) = f(pH).$$

$$\log (H^+) = f(pH).$$

$$\log (OH^-) = f(pH).$$

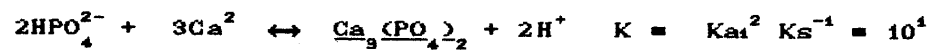
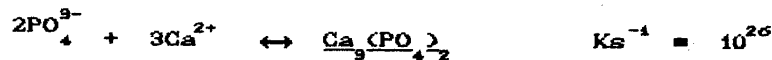
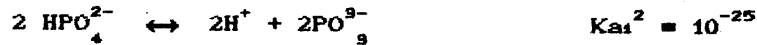
5.0 Calcular la cuantitatividad de la valoración del ácido fosfórico con y sin precipitante.

6.0 Calcular el error de fin de valoración si se emplea fenoftaleína para valorar disoluciones de ácido fosfórico en ausencia y en presencia de precipitante.

DATOS:	especie	$\log \beta_n$
	H_3PO_4	21.16
	$H_2PO_4^-$	10.70
	HPO_4^{2-}	12.50
	$Ca_3(PO_4)_2$	26.00
	$CaOH^+$	1.30

Resolución del problema 5

1.0 EL diagrama $pK_a' = f(pCa)$ requiere del conocimiento de la recta que delimita el equilibrio de precipitación y de acidez entre el anfótero HPO_4^{2-} y el $Ca_3(PO_4)_2$ así como la que delimita el equilibrio entre el $H_2PO_4^-$ y el precipitado cuando el primer anfótero HPO_4^{2-} ya empieza a dismutar cuantitativamente. Tales equilibrios y ecuaciones son:



$$K = \frac{[H^+]^2}{[HPO_4^{2-}]^2 [Ca^{2+}]^3} = 10^1; \quad [H^+]^2 = K [HPO_4^{2-}]^2 [Ca^{2+}]^3$$

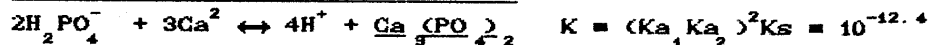
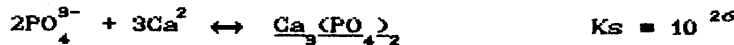
de la última ecuación se expresa en términos de pH:

$$pH = \cancel{\frac{1}{2}} pK + \frac{3}{2} pCa + pHPO_4$$

si $[HPO_4^{2-}]_T = 1M$ entonces $pH = pK_a$ por lo que bajo esta condición:

$$pH = pK_{a1}' = 0.5 + \frac{3}{2} pCa$$

esta recta es válida hasta que se intersecta con el $pK_{a2} = 6.7$ ya que a partir del pCa de intersección el HPO_4^{2-} dismuta cuantitativamente. El equilibrio predominante es:



$$K = \frac{[H^+]^4}{[H_2PO_4^-]^2 [Ca^{2+}]^3} = 10^{-46.4}$$

si la concentración total de fosfato se considera 1M la expresión final de $pK_{a'}$ queda de la siguiente manera:

$$pK_{a'_{1-2}} = \frac{1}{4} pK + \frac{3}{4} pCa = 3.1 + \frac{3}{4} pCa$$

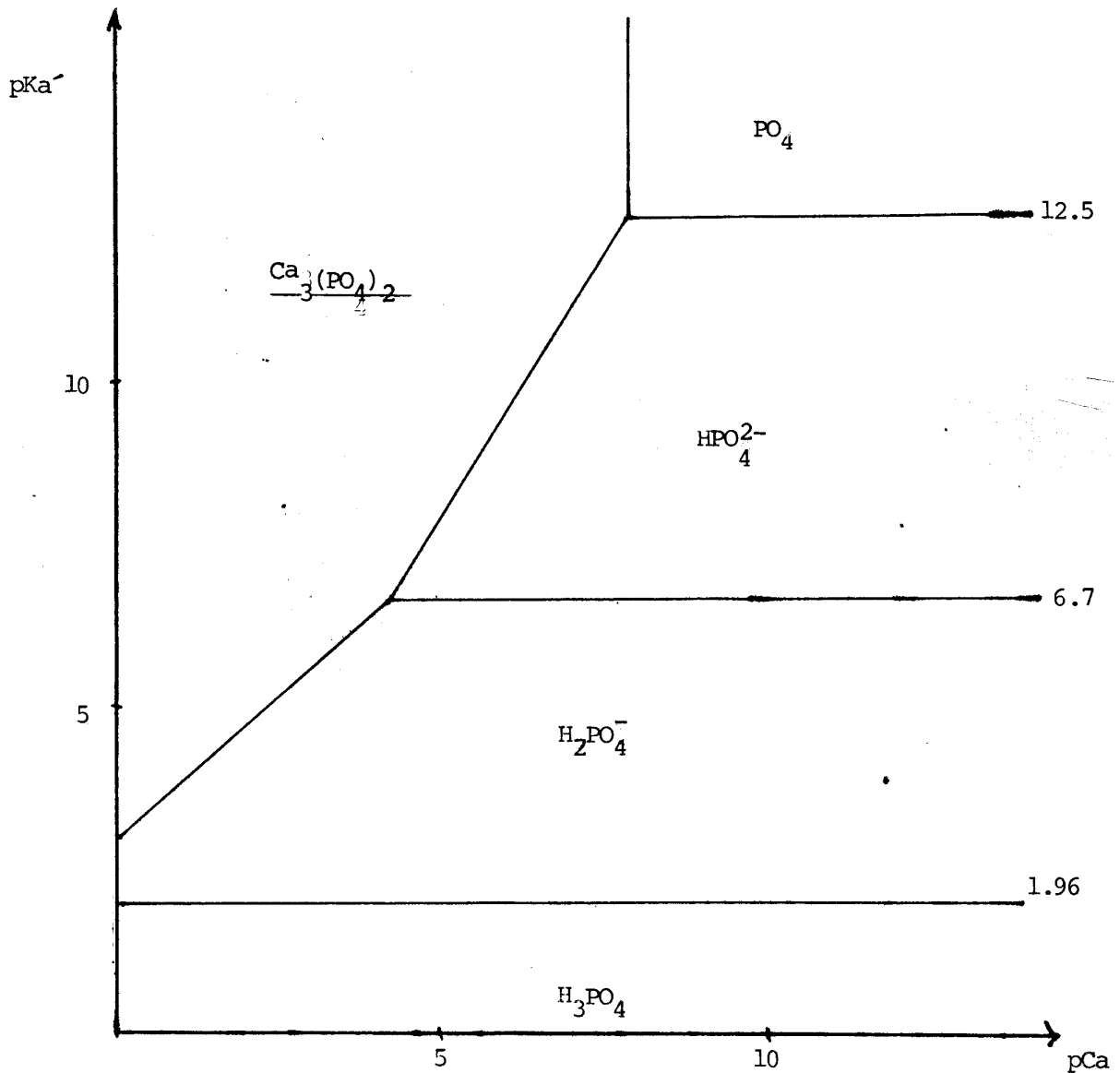
El valor de pCa a partir del cual la dismutación del HPO_4^{2-} es cuantitativa y la recta anterior es válida, se calcula de la intersección de pKa'_4 con pKa_2 o con la recta pKa'_{1-2} :

$$6.7 = 3.1 + \frac{9}{4} pCa_i$$

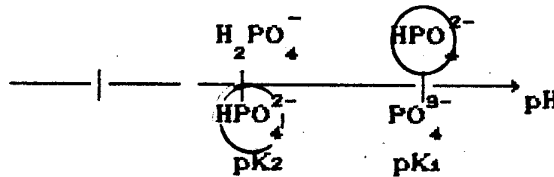
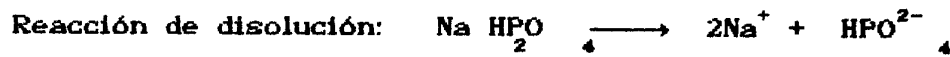
$$pCa_i = 4.8$$

pCa_i = pCa de inicio de dismutación cuantitativa.

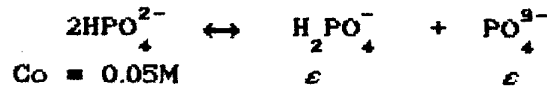
El diagrama obtenido se muestra a continuación.



- 2.0 a) Se tiene en solución un anfolito en medio homogéneo por lo que el cálculo de pH se efectúa por la suma de las ecuaciones de Henderson-Hasselbach de cada par:



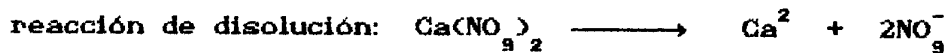
El equilibrio que se establece en solución corresponde al de la dismutación de un anfolito:



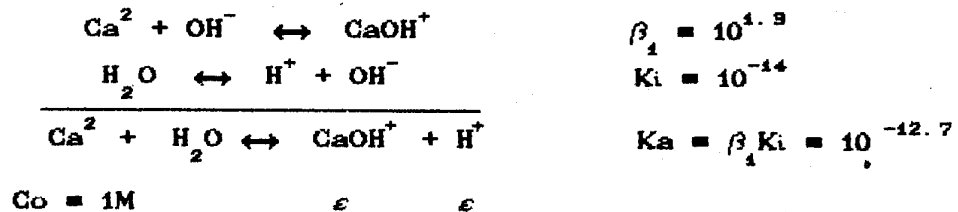
$$2\text{pH} = \text{pK}_1 + \text{pK}_2 + \log \frac{\epsilon \text{ Co}}{\text{Co} \epsilon} ; \quad \text{pH} = \frac{1}{2} (\text{pK}_1 + \text{pK}_2)$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (12.5 + 6.7) = 9.6.$$

- b) El Ca (II) es como todo catión una especie que establece un equilibrio de hidrólisis ácida:



el equilibrio que se establece en solución corresponde al de un ácido y puede conocerse a partir de la expresión de formación del complejo hidróxido y el equilibrio de hidrólisis del agua:

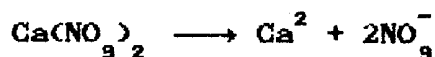
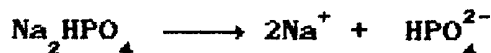


$$10^{-12.7} = \frac{\epsilon^2}{\text{Co}} ; \quad \epsilon = [\text{H}^+] = 10^{-6.95} \text{ M.}$$

$$\text{pH} = 6.35.$$

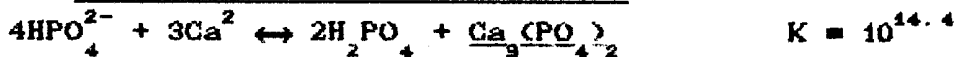
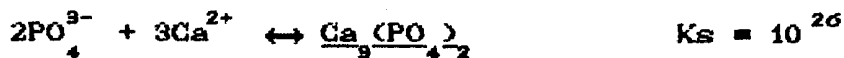
c) Al mezclar el Na_2HPO_4 y el $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ el fosfato monoácido precipita cuantitativamente en presencia del exceso de $\text{Ca}(\text{II})$ quedando en solución el anfolito H_2PO_4^- en presencia del precipitado de $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ por lo que el pH al equilibrio lo establece un equilibrio de dismutación en medio heterogeneo y el cálculo respectivo se efectúa sumando las ecuaciones de H.H. respectivas.

reacciones de disolución:



equilibrios en solución:

precipitación del anfolito HPO_4^{2-} con Ca^{2+} :

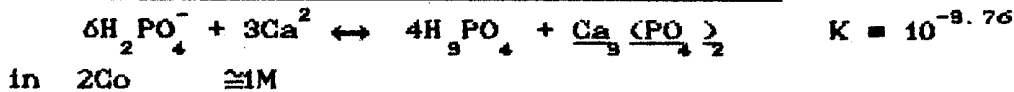
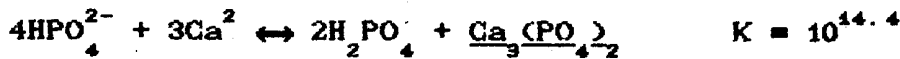


in Co 1M

Co = 0.05M

eq $\epsilon \cong 1\text{M}$ 2Co = 0.1M ---

dismutación del anfolito estable H_2PO_4^- en presencia del precipitado:

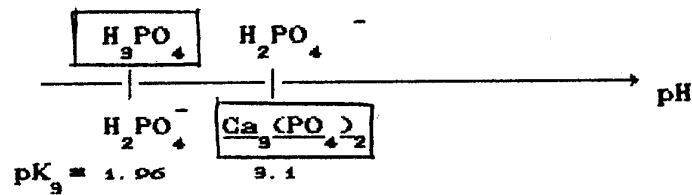


in 2Co $\cong 1\text{M}$

eq. 2Co $\cong 1\text{M}$ ϵ ----- 2Co = 0.1M

al equilibrio se tienen los pares ácido-base del anfolito en medio heterogeneo:

$\text{H}_2\text{PO}_4^- / \text{H}_9\text{PO}_4$ 2Co



las ecuaciones respectivas de Henderson-Hasselbach son:

$$\text{pH} = 1.96 + \log \frac{2\text{Co}}{\epsilon}$$

$$\text{pH} = 9.1 + \frac{3}{4} \text{pCa} + \frac{1}{2} \log \frac{1}{2\text{Co}}$$

la suma de las ecuaciones lleva a:

$$3\text{pH} = 1.96 + 9.1 + \log \frac{1}{\epsilon}$$

$$\text{pH} = 2.72 - \frac{1}{3} \log \epsilon$$

para completar el cálculo del pH al equilibrio se requiere calcular el valor de ϵ mediante la constante de equilibrio de dismutación ya mostrada:

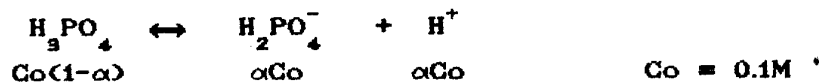
$$K = \frac{\epsilon^4}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]^6 [\text{Ca}^{2+}]^9} = \frac{\epsilon^4}{(2\text{Co})^6 (1\text{M})^9} = 10^{-9.76}$$

$$\epsilon = [10^{-9.76 - 6}]^{1/4} = 10^{-2.44} \text{ M}$$

por lo que el valor del pH al equilibrio es $\text{pH} = 3.53$.

d) El pH de una solución de H_3PO_4 0.1M en presencia de nitrato de calcio 1F se calcula tomando en cuenta solo la presencia del ácido fosfórico ya que del diagrama encontrado previamente se puede observar que a esta concentración del calcio el equilibrio del par $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{PO}_4^-$ no se altera.

El equilibrio de disolución del H_3PO_4 corresponde a la disociación de un ácido no nivelado por el agua:



el valor de $\log \left[\frac{K_{a3}}{\text{Co}} \right] = -1.96 + 1 = -0.96$ corresponde a un ácido de fuerza media por lo que el pH se calcula resolviendo el polinomio de segundo grado siguiente:

$$[\text{H}^+]^2 + 10^{-1.96} [\text{H}^+] - 10^{-2.96} = 0$$

la resolución de la ecuación arroja un valor de $\text{pH} = 1.55$.

3.0 La curva de valoración de una solución de H_3PO_4 0.1M por el NaOH presenta dos puntos de equivalencia definidos. Los cálculos de $\text{pH} = f(x)$ en las diversas etapas son los siguientes:

$x = 0.0$ $[\text{H}_3\text{PO}_4] = C_0$ ác. fuerza media, $\text{pH} = 1.55$.

$0 < x < 1$ la reacción de valoración es:



$$[\text{H}_3\text{PO}_4] = C_0(1-x); \quad [\text{H}_2\text{PO}_4^-] = xC_0$$

el pH viene dado por la respectiva ecuación de H.H. :

$$\text{pH} = 1.96 + \log \frac{x}{1-x}$$

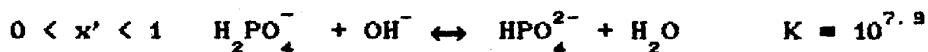
se obtienen los siguientes valores de pH para $x < 1$:

x	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
pH	1.59	1.78	1.96	2.14	2.33	2.56	2.91

al primer punto de equivalencia,

$$x = 1 \quad [\text{H}_2\text{PO}_4^-] = 0.1\text{M} \quad \text{pH} = \frac{1}{2} (1.96 + 6.7) = 4.33$$

la siguiente reacción de valoración es:



$$[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = C_0(1-x'); \quad [\text{HPO}_4^{2-}] = x'C_0$$

$$\text{pH} = 6.7 + \log \frac{x'}{1-x'}$$

se obtienen los siguientes valores para $x' < 1$:

x'	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
pH	5.74	6.09	6.33	6.52	6.70	6.87	7.67	7.90	7.65

al segundo punto de equivalencia:

$$[\text{HPO}_4^{2-}] = 0.1\text{M} \quad \text{pH} = \frac{1}{2} (6.7 + 12.5) = 9.6$$

la reacción del HPO_4^{2-} se verifica solo hasta $x'' = 0.2$ ya que después el pH lo impone el NaOH en exceso.

tercera reacción de valoración:



$$[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = C_0(1-x''); \quad [\text{PO}_4^{2-}] = x''C_0$$

$$\text{pH} = 12.5 + \log \frac{x''}{1-x''}$$

x''	0.1	0.2
pH	11.54	11.89

el exceso de NaOH a partir de este punto impone el pH según la ecuación siguiente:

$$[\text{OH}^-] = C_0(x' - 1)$$

$$\text{pH} = 14 - \text{p}C_0 - \text{p}(x' - 1)$$

algunos valores para el exceso de NaOH son:

x'	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	1.7	1.9	2.0
pH	12.0	12.3	12.47	12.6	12.7	12.84	12.95	13.00

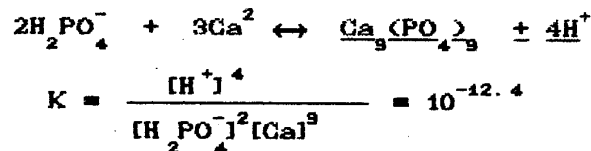
La gráfica correspondiente se muestra con la gráfica del inciso siguiente.

4.0 Para predecir la curva de valoración en presencia de precipitante en concentración 1M se recomienda la predicción gráfica por medio de un diagrama logarítmico de concentraciones:

Las rectas que se requieren para dicha predicción son:

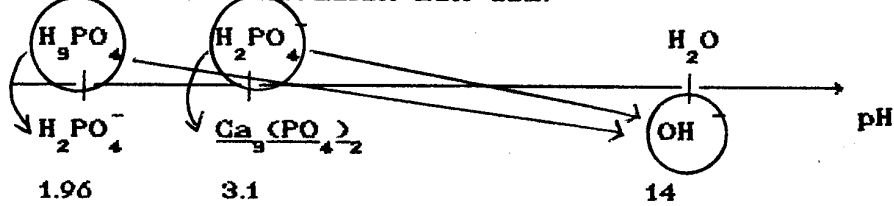
a) antes de que haya precipitación el $\log (\text{H}_2\text{PO}_4^-)$ y $\log (\text{H}_2\text{PO}_4^-)$ el diagrama es el que corresponde a un par sencillo monoprótico en medio homogéneo.

b) después de alcanzarse el pH de inicio de precipitación el $\log (\text{H}_2\text{PO}_4^-) = f(\text{pH})$ viene dada por el equilibrio correspondiente:

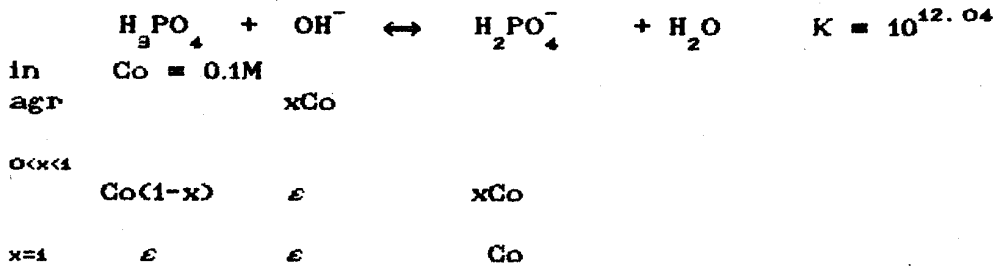


de donde: $\log [\text{H}_2\text{PO}_4^-] = 6.2 - 2 \text{pH}$ para $\text{pCa} = 0.0$.

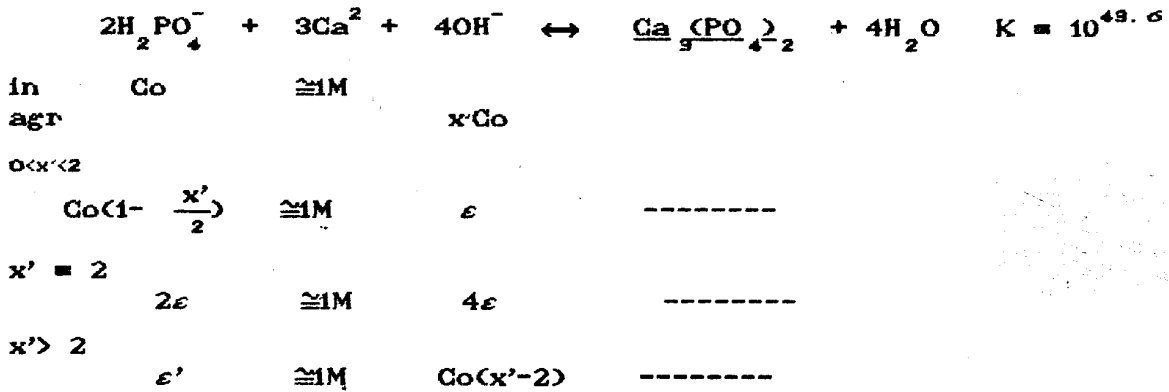
Las reacciones de valoración son dos:



primera reacción:



segunda reacción:



El diagrama logaritmico de la página siguiente muestra los valores de pH para los difrentes valores de x y x'.

Se puede efectuar el cálculo algebraico del pH con las siguientes ecuaciones:

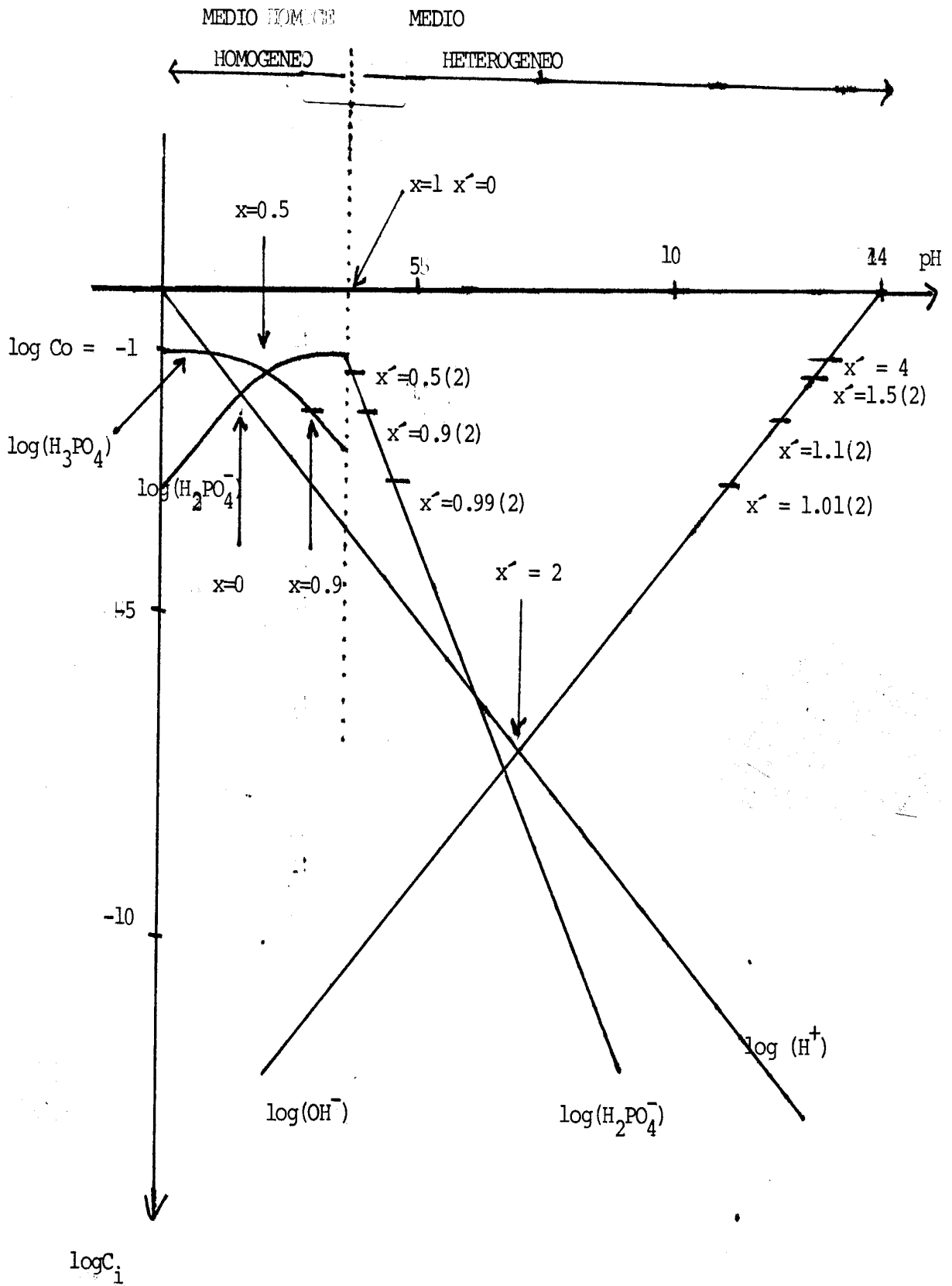
x = 0 $[\text{H}^+]^2 + 10^{-1.06}[\text{H}^+] - 10^{-2.06} = 0$

0 < x < 1 $\text{pH} = 1.96 + \log \frac{x}{1-x}$

x = 1
x' = 0 $\text{pH}_i = \text{pH inicio de precipitación:}$

$\log Co = 6.2 - 2\text{pH}_i$

0 < x' < 2 $\text{pH} = (1/4)[\log Co + \log (1 - 0.5x') - 6.2]$



$$x' = 2.0 \quad \text{pH} \cong 7.00$$

$$x' > 2 \quad \text{pH} = 14 + \log Co(x' - 2)$$

En la gráfica de la página siguiente se muestra la curva de valoración sin precipitante con los valores ya calculados y con precipitante con los valores obtenidos del diagrama.

5.0 La cuantitatividad con y sin precipitante se calcula de la siguiente manera:

sin precipitante al primer punto de equivalencia:

$$[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = Co = 0.1\text{M}; \quad [\text{H}_3\text{PO}_4] = \epsilon$$

$$K_{\text{dis}} = 10^{-4.74} = \epsilon^2 Co^{-2}; \quad \epsilon = 10^{-9.12} \text{ M.}$$

$$f\% = \left[1 - \frac{\epsilon}{Co} \right] \times 100 = 99.2414\%$$

al segundo punto de equivalencia:

$$[\text{HPO}_4^{2-}] = Co; \quad [\text{H}_2\text{PO}_4^-] = \epsilon$$

$$K_{\text{dis}} = 10^{-5.8} = \epsilon^2 Co^{-2}; \quad \epsilon = 10^{-9.9} \text{ M.}$$

$$f\% = 99.8741\%$$

Con precipitación la cuantitatividad se calcula como en el caso de los sistemas nivelados:

$$\epsilon = 10^{-7} \text{ M}$$

$$f\% = \left[1 - \frac{\epsilon}{Co} \right] \times 100 = 99.9999\%$$

6.0 Si se usa fenoftaleína como indicador del punto final el error que se comete se calcula de la siguiente manera:

sin precipitante: el pH de vire esta cerca del $\text{pK}_{\text{az}} = 6.7$:

$$8.0 = 6.7 + \log \frac{xv}{1-xv}; \quad xv = 0.9523$$

el error es $(1-xv) \times 100 = 4.76\%$ por defecto.

con precipitante el error viene dado por el exceso de NaOH:

$$8.0 = 14 + \log Co + \log (xv - 2);$$

el error es $(xv - 2) \times 100 = 0.001\%$ por exceso.

