

QUIMICA ANALITICA I  
EXAMEN: FORMACIÓN DE DISOLUCIONES.  
Dr. Alejandro Baeza

Planteamiento del sistema en estudio.

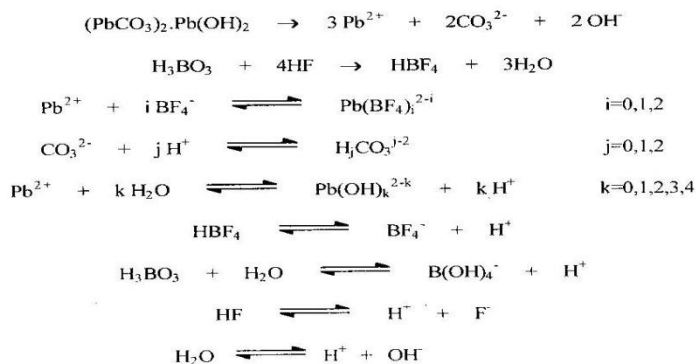
El plomo es muy importante en la industria química, en química analítica y sintética. Para obtenerlo puro se forma el compuesto  $(\text{PbCO}_3)_2 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$  y se disuelve en un medio de reacción en presencia de ácido bórico y ácido fluorhídrico para su posterior reducción electroquímica hasta  $\text{Pb}(0)$ , de acuerdo a un método, aún en uso, propuesto en la literatura (A.Gray, W. Blum, *Trans. Electrochem. Soc.* **80**:645:1941).

En este ejercicio se estudia la formación de la disolución que se forma para la obtención electrolytica posterior del  $\text{Pb}^0$ .

La disolución acuosa tiene la siguiente formulación:

carbonato básico de plomo $(\text{PbCO}_3)_2 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$		150 g/L
ácido fluorhídrico	HF	240 g/L
ácido bórico	$\text{H}_3\text{BO}_3$	106 g/L

Se conoce la siguiente información de la literatura sobre las propiedades en disolución y los posibles equilibrios que pueden establecerse en agua:



Preguntas

- 1.0 Calcular la formalidad del ácido bórico.
- 2.0 Expresar y calcular la concentración analítica del ión  $\text{Pb}(\text{II})$ .
- 3.0 Expresar y calcular la concentración analítica del Fluor proveniente del HF disuelto.
- 4.0 Expresar la concentración analítica del boro proveniente del ácido bórico disuelto
- 5.0 ¿cuánto es la concentración molar efectiva del ácido bórico?

1)  $F = 1.72 \text{ mol/L}$ ; 2)  $[\text{Pb}^{2+}]_T = 0.8502 \text{ mol/L} = [\text{Pb}^{2+}] + \sum [\text{Pb}(\text{OH})_i^{2-i}] \quad 1 < i < 4$

3)  $[\text{F}^{2-}]_T = [\text{F}^-] + 4i \sum [\text{Pb}(\text{BF}_4)_i^{2-i}] + 4[\text{BF}_4^-] + 4[\text{HBF}_4] = 12 \text{ mol/L}$ ;  
 $1 < i < 4$

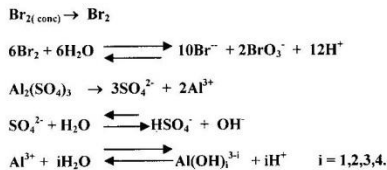
4)  $[\text{H}_3\text{BO}_3]_T = [\text{HBF}_4] + [\text{BF}_4^-] + i \sum [\text{Pb}(\text{BF}_4)_i^{2-i}] = 1.72 \text{ mol/L}$

6)  $[\text{H}_3\text{BO}_3] = 0 \text{ mol/L}$ .

**Planteamiento del sistema en estudio**

Se toma un volumen conveniente de disolución concentrada de bromo ( $\text{Br}_2$ ,  $d=3.1$ , 99.98%) y se lleva al aforo con agua c.b.p. 10 mL. De la disolución anterior se toman 1 mL y se adiciona una disolución de sulfato de aluminio c.b.p. 10 mL de disolución total. Esta última mezcla se analiza y presenta una concentración total de bromo igual a 40 mM y de sulfatos totales igual a 0.2 mol/L.

Se conoce la siguiente información sobre la formación de la disolución anterior:



**Preguntas**

- 1.0 ¿Cómo se disuelve el bromo, *i.e.* por medio de qué tipo de interacción soluto-disolvente?
- 2.0 Calcular el volumen de disolución concentrada de bromo usada para preparar la disolución de partida.
- 3.0 Calcular la formalidad de la sal de aluminio para preparar la disolución final.
- 4.0 ¿Cuál es la concentración molar del  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ? ¿por qué?
- 5.0 ¿La reacción al equilibrio del bromo puede considerarse como de dismutación? ¿por qué?
- 6.0 Calcular la concentración analítica del bromo.
- 7.0 Expresar la concentración total de bromo.
- 8.0 Expresar la concentración total de aluminio
- 9.0 Expresar la concentración total de sulfatos.
- 10.0 Expresar el balance de electroneutralidad

NOTA1: ENTREGAR EL EXAMEN A TINTA, LIMPIO, y indicar el resultado final.  
 NOTA2: TODO DOCUMENTO DE CONSULTA AUTORIZADO.

*"No hay viento favorable para el que no sabe a dónde va"*

\*ELECTROQUIMICA\*  
 \*ANALITICA\*  
 3E 27 FEB 2009 3F  
 ALEJANDRO BAEZA

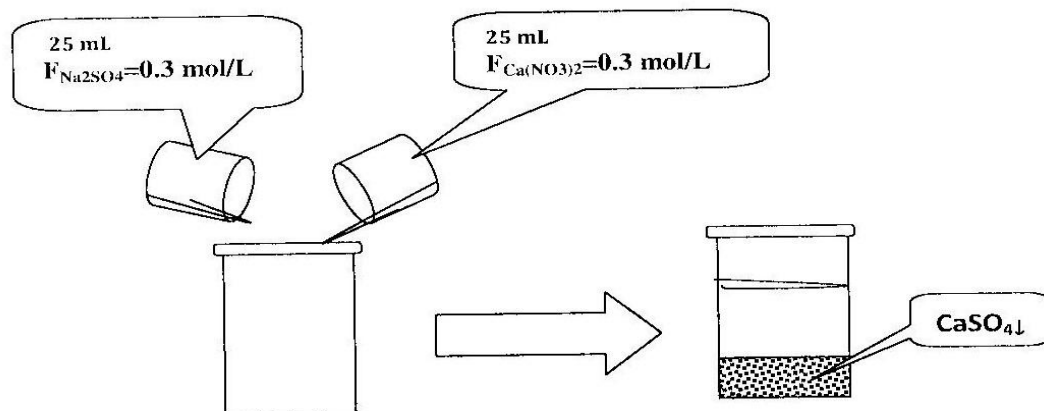
\*ELECTROQUIMICA\*  
 \*ANALITICA\*  
 3E 1 FEB 2009 3F  
 ALEJANDRO BAEZA

Séneca

- 1.0 Solvatación molecular TOTAL; 2) 0.22 mL; 3) 0.0741 mol/L; 4) cero, se disocia TODO.
- 5) Sí:  $3\text{Br}_2$  reaccionan con  $3\text{Br}_2$  (unos se oxidan y los otros se reducen).; 6) 0.04 mol/L;
- 7)  $[\text{Br}_2]_T = [\text{Br}_2] + \frac{1}{2}[\text{Br}^-] + \frac{1}{2}[\text{BrO}_3^-]$ ; 8)  $[\text{Al}^{3+}]_T = [\text{Al}^{3+}] + \sum_{i=1}^{n=4} [\text{Al}(\text{OH})_i^{2-i}]$
- 9)  $[\text{SO}_4^{2-}]_T = [\text{HSO}_4^-] + [\text{SO}_4^{2-}]$ ;
- 10)  $3[\text{Al}^{3+}] + 2[\text{Al}(\text{OH})_2^{2+}] + [\text{Al}(\text{OH})_2^+] + [\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{Br}^-] + [\text{BrO}_3^-] + [\text{Al}(\text{OH})_4^{-1}] + [\text{HSO}_4^-] + 2[\text{SO}_4^{2-}]$ ;

**Planteamiento del sistema en estudio:**

Se desea construir un sensor selectivo de iones de estado sólido para ello se necesita formar sulfato de calcio precipitado de acuerdo a la siguiente operación de síntesis:



En la literatura<sup>(1)</sup> se reporta que el valor del producto de solubilidad iónico del sulfato de calcio a fuerza iónica  $I = 0.1$  es igual a:

$$[Ks]_{I=0.1} = [\text{Ca}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = 10^{-3.8}$$

---

(1) "Formación de complejos en Química Analítica", A. Ringbom. Alhambra, 1979. Pág. 395

---

**Preguntas:**

- 1.0 Calcular la fuerza iónica de la solución sobrenadante.
- 2.0 Calcular el valor del  $K_s$  a la fuerza iónica de la solución sobrenadante.
- 3.0 Calcular la concentración molar efectiva de los iones calcio y nitrato en la solución sobrenadante.
- 4.0 Calcular el porcentaje exacto de  $\text{CaSO}_4$  precipitado.
- 5.0 Expresar el balance de electroneutralidad de la disolución sobrenadante.

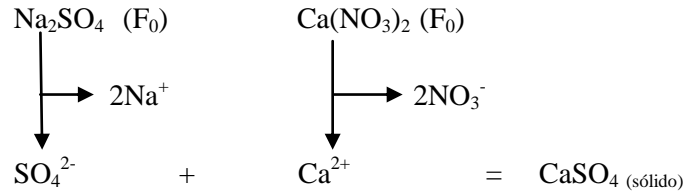
---

**Memorandum:**

**Sólo se aceptarán exámenes redactados, limpios y a tinta.**

**RESOLUCIÓN BREVE:**

- 1.0 El cálculo la fuerza iónica de la disolución sobresaturada se efectúa con base a la reacción operativa indicada:  $F_0 = 0.3 \text{ mol/L}$



in.  $25\text{mL}(0.3\text{mol/L})$                        $25\text{mL}(0.3\text{mol/L})$

eq.  $\approx 0 = \varepsilon$                                        $\approx 0 = \varepsilon$

$$[\text{Na}^+] = 2[25 \times 0.3] / 50 \text{ mL} = 0.3 \text{ mol/L} = [\text{NO}_3^-]$$

$$\therefore I \approx (1/2) [(1)^2(0.3) + (-1)^2(0.3)] = 0.3 = F_{\text{NaNO}_3}$$

- 2.0 La relación entre  $K_s$  aparente a  $I = 0.1$  y a  $I = 0.3$  es:

$$(10^{-3.8})(\gamma_{\text{Ca}} \gamma_{\text{SO}_4})_{I=0.1} = (K_s)_{I=0.3} (\gamma_{\text{Ca}} \gamma_{\text{SO}_4})_{I=0.3}$$

Se calculan los valores de coeficientes de actividad iónica:

$$(\gamma_{\text{Ca}} \gamma_{\text{SO}_4})_{I=0.1} = (10^{-0.48})^2; \quad (\gamma_{\text{Ca}} \gamma_{\text{SO}_4})_{I=0.3} = (10^{-0.66})^2;$$

$$\therefore (K_s)_{I=0.3} = 10^{-3.8+0.36} = 10^{-3.43}$$

- 3.0 **Para  $[\text{NO}_3^-] = 0.03 \text{ mol/L}$ ; y para  $[\text{Ca}^{2+}] = \varepsilon = (K_s)^{1/2} = 10^{(-3.43)/2} = 0.0192 \text{ mol/L}$**

- 4.0 % en solución =  $[(50 \text{ mL})(0.0192 \text{ mol/L})] / [(25 \text{ mL})(0.3 \text{ mol/L})] (100)$   
 $= (0.96 \text{ mmol}) / (7.5 \text{ mmol})(100) = 12.8\%$

$$\therefore \text{\% precipitado} = 87.2\%$$

- 5.0  **$2[\text{Ca}^{2+}] + [\text{Na}^+] + [\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{NO}_3^-] + 2[\text{SO}_4^{2-}]$**

## QUÍMICA ANALÍTICA I.

Experiencia de cátedra: Constante aparente. pKa del par dicromato/cromato.

Dr. Alejandro Baeza, Q. Arturo García. Sem 2010-II.

### Objetivo

Determinar la  $K_{eq}$  del equilibrio ácido-base que se establece entre el dicromato y el cromato en agua pura y en presencia de NaCl por mediciones del nivel de acidez con un sensor potenciométrico selectivo a  $[H^+]$  por medio del parámetro adimensional  $pH = -\log [H^+]$

### Operaciones a realizar

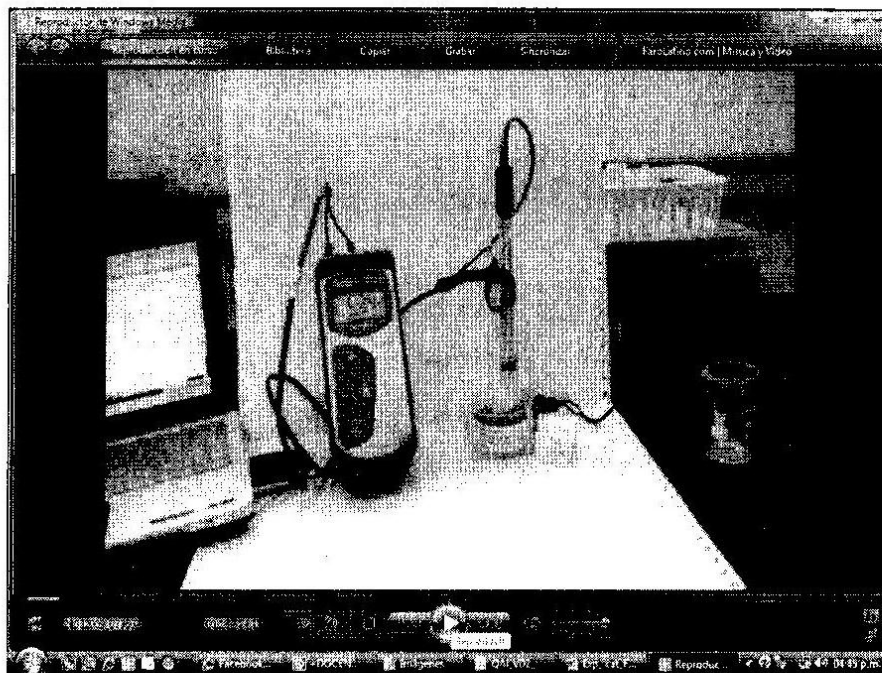


1.0 En 20 mL de agua pura verter 598 mg de  $K_2Cr_2O_7$  sólido. Agitar hasta disolución completa. Determinar el pH.

2.0 A la mezcla anterior adicionar 584 mg de NaCl sólido. Agitar y Determinar el pH.

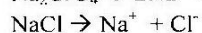
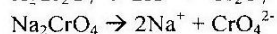
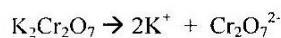


3.0 A la mezcla anterior adicionar alícuotas de 0.1 mL de una disolución de  $Na_2CrO_4$  de concentración 970 mg/10 mL de agua hasta completar 1 mL.. Determinar el pH entre cada adición.



## DATOS

Reacciones de disolución (I):



Reacciones al equilibrio (II):



## Preguntas:

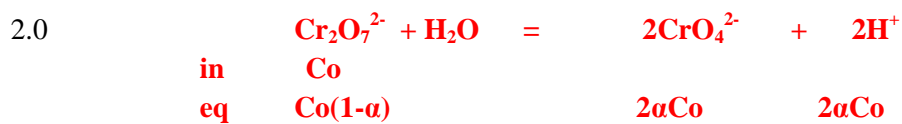
- 1.0 Calcular la formalidad de las sales empleadas.
- 2.0 Establecer la reacción del *equilibrio libre* del dicromato en agua pura y su tabla de variación de especies en función de  $C_0$  y el grado de hidrólisis ácida,  $\alpha$ .
- 3.0 Del valor del pH del experimento 1 determinar el grado de hidrólisis ácida libre,  $\alpha$ .
- 4.0 Del valor del pH del experimento 2 determinar el grado de hidrólisis ácida libre,  $\alpha$  a la fuerza iónica impuesta por el NaCl.
- 5.0 Establecer la reacción del *equilibrio forzado* de hidrólisis ácida del dicromato en presencia de cromato de acuerdo al experimento 3.
- 6.0 Efectuar la gráfica  $\text{pH} = f[\log(\text{cromato})^2/(\text{dicromato})]$ , de ella deducir el pKa aparente a la fuerza iónica impuesta por el NaCl. Es muy importante tomar en cuenta el *efecto de la dilución*.
- 7.0 Del valor del  $\text{pK}_a$  y de los coeficientes de actividad respectivos determinar el valor de  $\text{pK}_a^\circ$  del par dicromato/cromato.
- 8.0 Completar la siguiente tabla:

medio de reacción:	I:	pKa:
1		
2		
3		
4	0	

Los resultados obtenidos se muestran en la página abajo presentada:

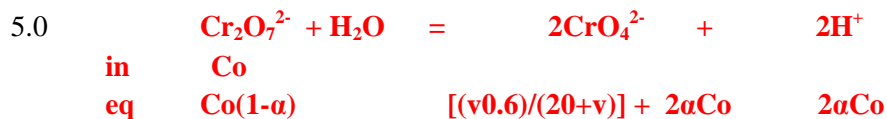
3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
	vol ad CrO4	pH												
	0	3.88	sin sal											
	0	3.66												
	0.1	4.6												
	0.2	4.88												
	0.3	5.04												
	0.4	5.19												
	0.5	5.29												
	0.6	5.36												
	0.7	5.43												
	0.8	5.49												
	0.9	5.54												
	1	5.58												

1.0  $F_{K_2Cr_2O_7} = 0.1 \text{ mol/L}$ ;  $F_{NaCl} = 0.5 \text{ mol/L}$ ;  $F_{Na_2CrO_4} = 0.6 \text{ mol/L}$ .



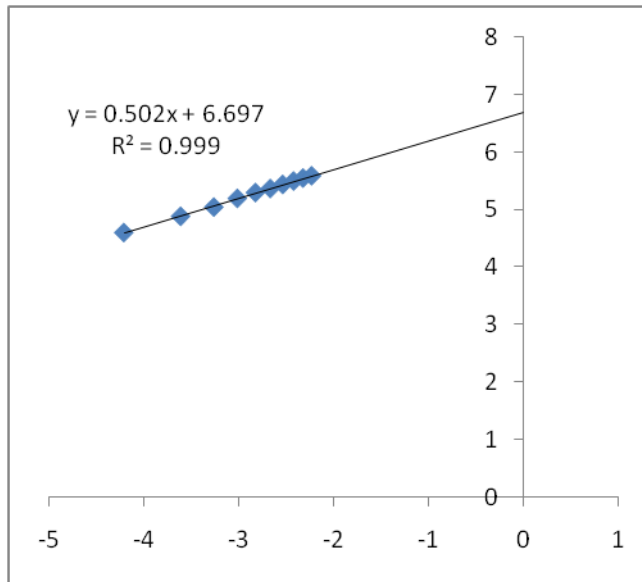
3.0  $pH = 3.88$ ;  $[H^+] = 10^{-pH} = 10^{-3.88} = 2\alpha Co$ ;  $\alpha\% = [(10^{-3.88})/(0.2)]100 = 0.07\%$

4.0  $pH = 3.66$ ;  $[H^+] = 10^{-pH} = 10^{-3.66} = 2\alpha Co$ ;  $\alpha\% = [(10^{-3.66})/(0.2)]100 = 0.11\%$



6.0

vol agr	[dicromato]	[cromato]	{cromato}2	[crom]2/[dicrom]	log [/]	pH
0	0.1	0	0	#iDIV/0!	#iDIV/0!	3.66
0.1	0.0995	0.00249	6.18797E-06	0.0001	-4.2063	4.6
0.2	0.0990	0.00495	2.45074E-05	0.0002	-3.6064	4.88
0.3	0.0985	0.00739	5.45997E-05	0.0006	-3.2563	5.04
0.4	0.0980	0.00980	9.61169E-05	0.0010	-3.0086	5.19
0.5	0.0976	0.01220	0.000148721	0.0015	-2.8169	5.29
0.6	0.0971	0.01456	0.000212084	0.0022	-2.6607	5.36
0.7	0.0966	0.01691	0.000285888	0.0030	-2.5289	5.43
0.8	0.0962	0.01923	0.000369822	0.0038	-2.415	5.49
0.9	0.0957	0.02153	0.000463588	0.0048	-2.3148	5.54
1	0.0952	0.02381	0.000566893	0.0060	-2.2253	5.58



$$b = 6.697 = (1/2)pK_a; \quad pK_a = 13.394$$

7.0 A la fuerza iónica de 0.8, dada por el NaCl y el  $K_2Cr_2O_7$ ,  $\gamma_{Cr_2O_7} = \gamma_{CrO_4} \approx 10^{-0.8242}$ ,  $\gamma_H \approx 10^{-0.1161}$

**NOTA:** Se utiliza la formula de Davis para  $I = 0.5$ , ya que es la que más se acerca al valor experimental.

$$K^\circ = [(\gamma_{CrO_4} \gamma_H)^2 / \gamma_{Cr_2O_7}] 10^{-13.394} = 10^{-1.881+8242-13.394} = 10^{-14.45}$$

$$pK_a^\circ = 14.45$$

8.0 Para completar la tabla es necesario analizar cada medio de reacción:

medio de reacción 1: El dicromato de potasio,  $F_0 = 0.1$  mol/L, impone la fuerza iónica:



$$I = (1/2)[(1)^2(2F_0) + (-2)^2(F_0)] = (1/2)[6F_0] = 3F_0 = 0.3.$$

en este medio  $10^{-3.88} = 2\alpha Co$ ;  $Co(1-\alpha) = 0.1(1-0.0007) = 0.09993 \text{ mol/L}$ , por lo que:

$$K_{eq} = [(2\alpha Co)^4 / Co(1-\alpha)] = (10^{-15.52+1}) = (10^{-14.52});$$

**$\therefore pKa = 14.52$ , para  $I = 0.3$ .**

medio de reacción 2: El dicromato de potasio y el NaCl imponen la fuerza iónica,  $F_0 = 0.1 \text{ mol/L}$ , impone la fuerza iónica:

$$I = (1/2)[(1)^2(2F_0) + (-2)^2(F_0) + 5F_0 + 5F_0] = (1/2)[16F_0] = 8F_0 = 0.8.$$

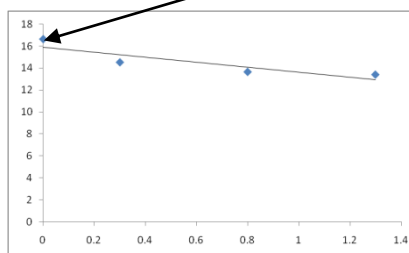
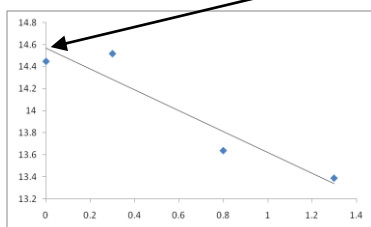
en este medio  $10^{-3.66} = 2\alpha Co$ ;  $Co(1-\alpha) = 0.1(1-0.0007) = 0.09993 \text{ mol/L}$ , por lo que:

$$K_{eq} = [(2\alpha Co)^4 / Co(1-\alpha)] = (10^{-14.64+1}) = (10^{-13.64});$$

**$\therefore pKa = 13.64$  para  $I = 0.8$ .**

La table finalmente queda:

<i>medio de reacción</i>	<i>I</i>	<i>pKa</i>
$K_2Cr_2O_7, F_0$	0.3	14.52
$K_2Cr_2O_7, F_0$ $NaCl 5F_0$	0.8	13.64
$K_2Cr_2O_7, F_0$ $NaCl 5F_0$ $Na_2CrO_4 10F_0 (v/V_0+v)$	0.8-1.3	13.39
<b>agua pura</b>	<b>0.00</b>	<b>14.45</b> (reportado <sup>(1)</sup> ) $(pKa)_{I=0} = 14.64$



(1) A. Ringbom . Formación de complejos en química analítica. Alhambra. 1979.