

**Química
Analítica
I
Acido-Base** □

Serie de Problemas Integrales

**Dr. Alejandro Baeza
2004**

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

Problema 1**CON RESOLUCIÓN****Ejercicio PH1. Cálculos de pH de sistemas monocomponentes. Caso de pares monodonadores.***Planteamiento del sistema en estudio:*

Se disuelven 100 mg de un ácido del tipo HA/A⁻ en 100 ml de agua pura. En esta disolución el ácido HA se disocia muy poco. La disolución resultante tiene un pH de 4.95.

La disolución se diluye 100 veces. Esta disolución tiene un pH de 6.07. La dilución provoca que el ácido se disocie moderadamente.

A 50 ml de la disolución de pH = 4.95 se le adicionan 1.9 mg de una base B. Esta cantidad de base es suficiente para que reaccione a la equivalencia con HA. El pH de la disolución es 7.6.

Preguntas:

- 1.0 Encontrar la ecuación general ácido-base (ecuación de *Charlot*) para un par no nivelado considerando una formalidad F_{HA} y F_{NaA} , el balance de masa y el de electroneutralidad. A partir de ella efectuar las aproximaciones pertinentes para el caso del ácido en estudio en disociación débil y en disociación moderada. Recordar que el balance de masa es:

$$F_{HA} + F_{NaA} = C_0 = [HA] + [A^-]$$

Con los datos de pH de las dos disoluciones y sendas ecuaciones aproximadas encontradas, calcular la concentración analítica del ácido HA, C_0 , así como su pKa.

- 2.0 Calcular el pKa del par HB⁺/B y calcular el valor de la Keq de la reacción que ocurre entre HA y B.
- 3.0 Calcular la concentración de todas las especies en disolución.
- 4.0 Trazar los diagramas logarítmicos de los pares HA/A⁻ y HB⁺/B sobre la misma hoja de papel milimetrado y mostrar en las gráficas el punto que corresponde al estado de equilibrio de la mezcla (pH = 7.6).

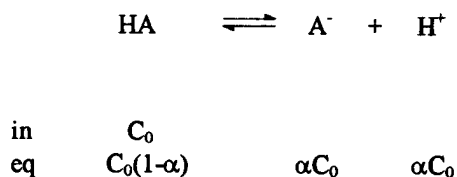
Trazar el diagrama de la manera rápida y justificar los trazos con las funciones:

$$\log [i] = \log C_0 - \log \alpha_{i(H)}$$

- 5.0 Calcular la concentración de todas las especies en disolución de acuerdo al diagrama. Contrastar con los cálculos del inciso 3.0.

Resolución del ejercicio PH1. Calculos de pH en sistemas monocomponentes. Caso de pares monodonadores.

1.0 Se disuelven 100 mg del ácido HA en 100 ml de medio reaccional. En esta disolución la disociación es débil por lo que debe cumplirse que:



$$C_0 = \frac{n_0 \text{ mmol}}{100 \text{ ml}}$$

$$\alpha \rightarrow 0 \text{ y de la ecuación de Charlot: } [H^+]^2 = K_a C_0$$

ya que el pH de esta disolución es 4.95 entonces:

$$10^{-9.9} = K_a C_0 \quad (\text{ecuación 1})$$

Al diluir 100 veces la disolución anterior se provoca que la concentración inicial sea 100 veces menor desplazando el equilibrio hacia una disociación de fuerza media. En en tales condiciones de la ecuación de Charlot se cumple que:

$$[H^+]^2 + K_a [H^+] - \frac{K_a C_0}{100} = 0$$

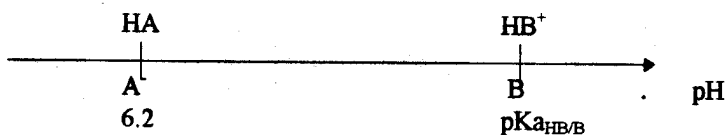
ya que el pH de la disolución es 6.07 la ecuación anterior puede rearrreglarse de la siguiente manera:

$$10^{-12.14} + 10^{-6.07} K_a - K_a \frac{C_0}{100} = 0 \quad (\text{ecuación 2})$$

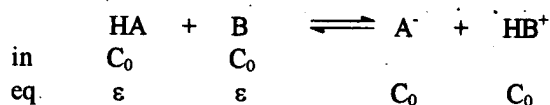
Con las ecuaciones 1 y 2 se tiene un sistema de ecuaciones simultáneas de incógnitas K_a y C_0 . Resolviendo el sistema se llega a:

$$pK_a = 6.2 \quad \text{y} \quad C_0 = 2 \times 10^{-4}$$

Si ahor a la disolución original se le adicionan 1.9 mg de una base B y esta cantidad es estequiométrica con respecto a HA debe ocurrir una reacción cuyo pH de equilibrio es 7.6. Para que se cumpla dicho valor de pH la posición relativa de ambos pares debe ser:



La reacción que ocurre es:



El pH corresponde al de una mezcla del ácido débil de un par, HB^+ , y la base débil de otro par, A^- , es decir:

$$pH = \frac{1}{2}(pK_{a_{HA}} + pK_{a_{HB}})$$

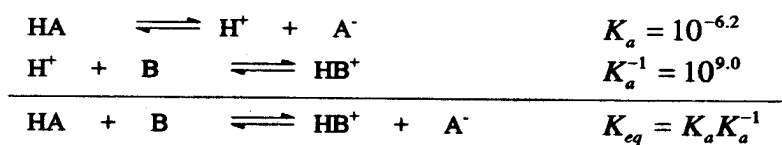
dado que el pH es 7.6 y el $pK_{a_{HA}} = 6.2$ entonces se puede conocer con la ecuación anterior el pK_a del par HB^+/B :

$$7.6 = \frac{1}{2}(6.2 + pK_{a_{HB}})$$

de donde el $pK_{a_{HB/B}} = 9.0$,

con los valores de pK_a de ambos pares se puede calcular la K_{eq} que ocurre globalmente mediante las dos estrategias más comunes de cálculo de K_{eq} :

estrategia a)



$$K_{eq} = 10^{2.8} = \frac{[HB^+][A^-]}{[HA][B]}$$

estrategia b)

$$K_{eq} = \frac{[HB^+][A^-]}{[HA][B]} \times \frac{[H^+]}{[H^+]} = \frac{K_{a_{HA}}}{K_{a_{HB}}} = \frac{10^{-6.2}}{10^{-9.0}}$$

$$K_{eq} = 10^{-6.2+9.0} = 10^{2.8}$$

recordar que: $K_{a_{HA}} = \frac{[A^-][H^+]}{[HA]} = 10^{-6.2}$ y $\frac{1}{K_{a_{HB}}} = 10^{9.0}$

Una vez conocido el valor de pK_a puede calcularse fácilmente la concentración de las especies que quedaron a nivel de ϵ :

$$10^{2.8} = \frac{C_0^2}{\epsilon^2}$$

ya que $C_0 = 2 \times 10^{-4}$ M se llega a:

$$[HA] = [B] = \epsilon = 7.66 \times 10^{-6} \text{ M.}$$

$$[HB^+] = [A^-] = 2 \times 10^{-4} \text{ M.}$$

La representación gráfica del equilibrio ácido-base de un par del tipo HA/A⁻ se efectúa a partir de dos ecuaciones: la expresión de Ka y el balance de masa:

a) Para el par HA/A⁻ se cumple que:

$$C_0 = [HA] + [A^-] = 0.1 \text{ M} \quad \dots \text{ ec. 1.}$$

$$K_a = \frac{[A^-][H^+]}{[HA]} = 10^{-6.2} \quad \dots \text{ ec. 2.}$$

para encontrar la expresión de log [HA] = f (pH) se despeja a [A⁻] de la ecuación 2 y se sustituye en la ecuación 1:

$$C_0 = [HA] + \frac{[HA]K_a}{[H^+]}$$

Factorizando [HA] y sacando logaritmos de ambos lados de la expresión resultante se llega a:

$$\log[HA] = \log C_0 - \log \left[1 + \frac{K_a}{[H^+]} \right] \quad \dots \text{ ec. 3.}$$

ya que [H⁺] = 10^{-pH} y K_a = 10^{-pKa}, para la ecuación 3 puede quedar de la siguiente manera:

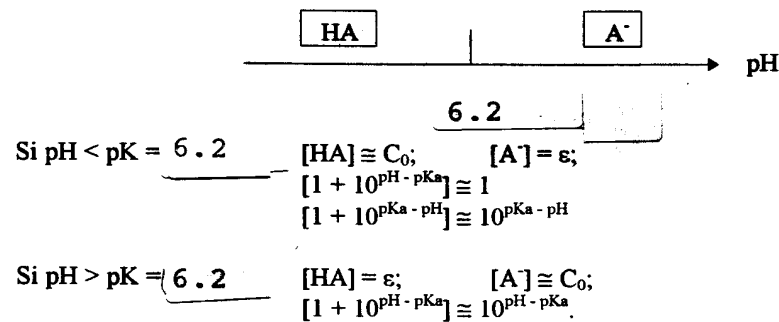
$$\log[HA] = \log C_0 - \log[1 + 10^{pH - pKa}] \quad \dots \text{ ec. 4.}$$

para encontrar la expresión de log [A⁻] = f (pH) se procede de manera analoga, se despeja [HA] de la ecuación 2 y se sustituye en la ecuación 1. Se factoriza [A⁻] y se saca logaritmo de ambos lados de la ecuación. Se llega a:

$$\log[A^-] = \log C_0 - \log[1 + 10^{pKa - pH}] \quad \dots \text{ ec. 5.}$$

Para graficar las funciones se puede dar valores de pH a las ecuaciones 4 y 5 y obtener log [HA] y log [A⁻] para sendos valores de pH de 0 a 14, o bien obtener ecuaciones aproximadas auxiliándose de un análisis de predominio de especies.

El predominio de especies puede representarse de la siguiente manera:



$$[1 + 10^{pK_a - pH}] \cong 1$$

Si $pH = pK_a = 6.2$ $[HA] = [A^-] = C_0/2$

Con estas aproximaciones se llega a las siguientes ecuaciones de líneas rectas fáciles de graficar:

$pH < pK_a$ $\log [HA] = \log C_0 = -1$
 $\log [A^-] = \log C_0 - pK_a + pH = -7.2 + pH$

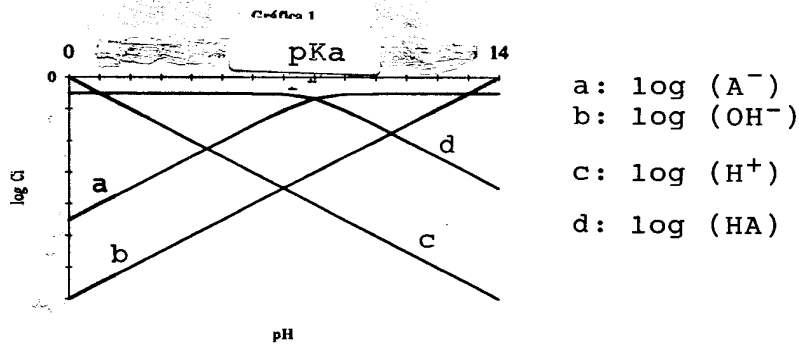
$pH > pK_a$ $\log [HA] = \log C_0 + pK_a - pH = 5.2 - pH$
 $\log [A^-] = \log C_0 = -1$

$pH = pK_a$ $\log [HA] = \log [A^-] = \log C_0 - \log 2 = -1.3$

El diagrama completo requiere de graficar el $\log [H^+] = f(pH)$ y el $\log [OH^-] = f(pH)$:

$$\log [H^+] = -pH \quad \text{y} \quad \log [OH^-] = 14 + pH.$$

La siguiente gráfica muestra el diagrama obtenido:



b) Para el par H_2A que se disocia globalmente en una sola etapa se procede de manera análoga para encontrar el $\log [H_2A] = f(pH)$ y $\log [A^{2-}] = f(pH)$. $C_0 = 0.1 \text{ mol/L}$.

Para el par H_2A :

$$C_0 = 0.1 \text{ M} = [H_2A] + [A^{2-}] \quad \dots \text{ ec. 6.}$$

$$K_a = \frac{[A^-][H^+]}{[H_2A]} = 10^{-8} \quad \dots \text{ ec. 7.}$$

Los pasos algebraicos son idénticos al caso monoprótico. Las expresiones que se obtienen son las siguientes:

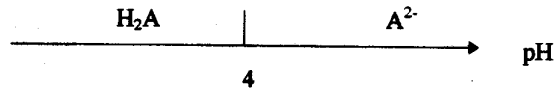
$$\log [H_2A] = \log C_0 - \log [1 + 10^{2pH - pK_a}]$$

$$\log [A^{2-}] = \log C_0 - \log [1 + 10^{pK_a - 2pH}]$$

Se pueden obtener las respectivas ecuaciones lineales simplificadas, auxiliándose de un análisis por zonas de dominio. La zona de dominio de especies está delimitada por:

$$K_a = \frac{[A^-][H^+]}{[H_2A]} = 10^{-8}$$

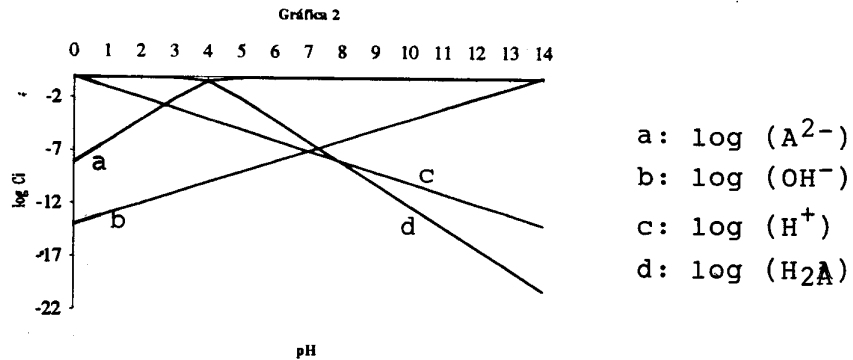
Si $[A^{2-}] = [H_2A] = 1 \text{ M}$, entonces $K_a = [H^+]^2$ o bien $\text{pH} = \frac{1}{2} \text{pKa}$:



Efectuando un análisis análogo al caso monoprotico se llega a las siguientes ecuaciones:

- $\text{pH} < 4$
 - $\log [H_2A] = \log C_0 = -1$
 - $\log [A^{2-}] = \log C_0 - \text{pKa} + 2 \text{pH} = -9 + 2 \text{pH}$
- $\text{pH} > 4$
 - $\log [H_2A] = \log C_0 + \text{pKa} - 2 \text{pH} = 7 - 2 \text{pH}$
 - $\log [A^{2-}] = \log C_0 = -1$
- $\text{pH} = \frac{1}{2} \text{pKa} = 4$
 - $\log [H_2A] = \log [A^{2-}] = \log C_0 - \log 2 = -1.3$

La siguiente gráfica muestra el diagrama obtenido:



4.0 Para obtener las gráficas de fracción molar de HA y A se puede calcular gráficamente el $\log (1-x)$ o bien el de $\log (x)$ ya que:

a cualquier valor de pH impuesto en solución:

$$[HA] = C_0 (1-x) \text{ y por lo tanto } \log (1-x) = \log [HA] - \log C_0.$$

$$[A] = x C_0, \log (x) = \log [A] - \log C_0.$$

Se puede calcular algebraicamente los valores de x y de $(1-x)$. Se propone la siguiente nomenclatura para definir la fracción molar de HA y A para cada estado de equilibrio impuesto:

$$x C_0 = [A^-]; \quad x = \frac{[A^-]}{C_0} = \Phi_A$$

$$C_0 (1-x) = [HA]; \quad (1-x) = \frac{[HA]}{C_0} = \Phi_{HA}$$

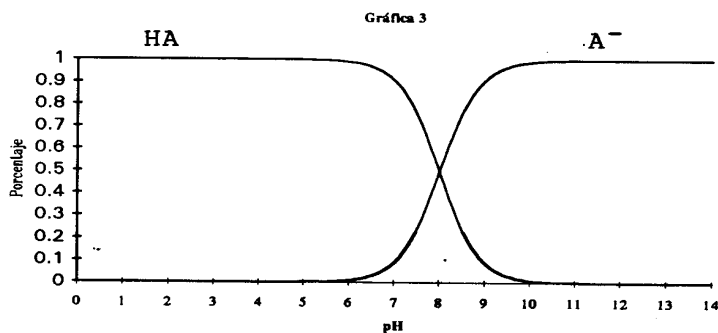
Del balance de masa y de la expresión de K_a se realizan los mismos pasos algebraicos efectuados para llegar a las ecuaciones 4 y 5 del diagrama logarítmico:

$$[A^-] = \frac{C_0}{1 + 10^{pK_a - pH}} \quad \text{y} \quad [HA] = \frac{C_0}{1 + 10^{pH - pK_a}}$$

de donde se llega a que:

$$\Phi_{HA} = [1 + 10^{pH - pK_a}]^{-1} \quad \Phi_A = [1 + 10^{pK_a - pH}]^{-1}$$

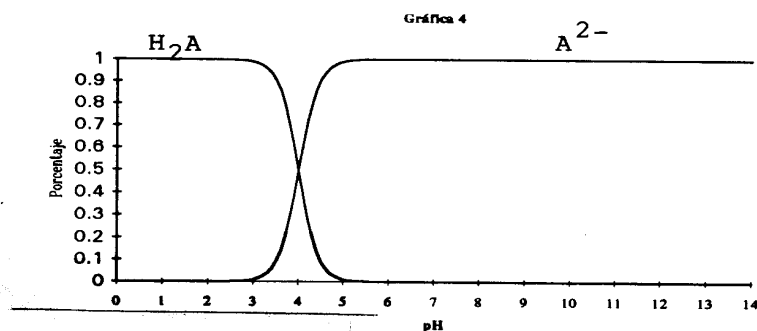
La gráfica 3 muestra la curva obtenida para el par ácido-base:



De manera analoga se llega a:

$$\Phi_{H_2A} = [1 + 10^{2pH - pK_a}]^{-1} \quad \Phi_A = [1 + 10^{pK_a - 2pH}]^{-1}$$

La gráfica 4 muestra la curva obtenida para el par ácido-base:



Problema 2

- Se mezclan 2.12 g de $\text{Na}_3\text{AsO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (MM=424) con 5 ml de HNO_3 1 F en un volumen final de 30 ml.
 - Escribe la reacción de disociación total del arseniato de sodio y del ácido nítrico. Calcula la formalidad de los compuestos.
 - Sobre una escala de pH coloca los valores de pKa del As(V) y muestra que ocurre una reacción entre H^+ y AsO_4^{3-} .
 - Escribe la reacción y calcula su Keq.
 - Escribe la tabla de variación de especie donde se muestre el estado inicial y el final de la disolución.
 - Escribe el equilibrio que se establece después de la reacción y calcula su Keq.
 - Calcula el pH de equilibrio y la concentración de todas las especies en disolución.
- La mezcla anterior se valora con HCl por adiciones sucesivas.
 - escribe las reacciones de valoración de acuerdo a una escala de pH.
 - Elabora las tablas de variación de especies en función de x, x' y Co.
 - Calcula el $\text{pH} = f(x)$ para valores de x entre 0 y 3.
 - Elabora la gráfica $\text{pH} = f(x)$ escribiendo las especies responsables de las zonas amortiguadas del pH.
- Calcula la cuantitatividad y el error químico para el punto de equivalencia más cuantitativo.

DATOS: $\text{pKa } \text{H}_3\text{AsO}_4/\text{H}_2\text{AsO}_4^-/\text{HASO}_4^{2-}/\text{AsO}_4^{3-} = 2.2; 7.0; 11$

TODO DOCUMENTO AUTORIZADO.

TIEMPO 3 h.

Problema 3

- I/ Se disuelven 1.58 mmol de una especie ácido HX de $pK_a = 2.5$, en 50 ml de agua pura.
- Por medio de un diagrama logaritmico calcula el pH de la disolución anterior, el grado de disociación y decide sobre el tipo de ácido de que se trata en esta disolución (fuerte, de fuerza media o débil).
- II/ Se disuelven 1.58 mmol de una base B de $pK_a = 8.2$ en 50 ml de agua pura.
- Deduce el valor del pK_b de esta base y usa este valor para determinar la fuerza relativa de la base en la disolución anterior de B. Con base a tu decisión y a partir de la ecuación general realiza las aproximaciones necesarias para el calculo del pH de la disolución.
- III/Ahora se valora la disolución de HX del inciso I por adiciones sucesivas de B iguales a xC_0 .
- Escribe la reacción de valoración y su K_{eq} .
 - Efectúa la tabla de variación de especies en función de C_0 y x .
 - Calcula el pH de la disolución para valores de $x = 0.0; 0.1; 0.5; 0.9; 1.0; 1.5; 2.0$.
 - Mediante un diagrama logaritmico acoplada deduce la curva de valoración de HX por B y con este diagrama evalúa el error químico de valoración y el error cometido con un indicador de $pH_{vire} = 6.0$.

TODO DOCUMENTO AUTORIZADO.

TIEMPO LIMITE 12.0 h.

Problema 4

Indica si las aseveraciones siguientes son falsas o verdaderas, fundamentando brevemente la respuesta y realizando las consideraciones necesarias para efectuar los cálculos a partir de la ecuación general en los casos que se requiera.

1. El pH de una disolución de ácido clorhídrico 0.1 F es igual a 3.
2. El pH de una disolución de ácido fluorhídrico 0.02 F es igual a 2.4.
3. Una disolución de acetato de amonio 0.02 M tiene un pH de 6.8.
4. El ión citrato ácido (HC^{2-}) reacciona con el ión amonio (NH_4^+).
5. La constante de basicidad de la piridina (p) es igual a $10^{-8.8}$.
6. El pH de una disolución de NaOH 10^{-1} M es 13.
8. Se prepara una disolución 0.01 M de nitrito de sodio. El pH de esta disolución 7.6 y a ese pH, el grado de hidrólisis de la base ($\beta\%$) es 3.98×10^{-3} .
9. Dado el equilibrio de hidrólisis del amoniaco que se representa por:

$$\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$$
 podemos afirmar que la adición de un ácido fuerte desplaza el equilibrio hacia la izquierda.
10. El pH de una disolución de ácido láctico (HL) 0.05 F es 3.9.
11. Si se diluye la disolución mencionada en el inciso (10), el pH de la disolución aumenta.
12. Si se hacen reaccionar 100 ml de disolución 0.1 M de ácido sulfhídrico con 10 ml de disolución 0.1 M de NaOH, el pH de la disolución resultante es 6.3.
13. Si se hacen reaccionar 100 ml de disolución 0.1 M de ácido sulfhídrico con 100 ml de disolución 0.1 M de hidróxido de sodio, el pH de la disolución resultante es 7.0.
14. La constante de la reacción que ocurre al mezclar las disoluciones indicadas en el inciso (12) es igual a 10 elevado a la 7.1.
15. La constante de la reacción que ocurre al mezclar borato de sodio con ácido clorhídrico es 10 a la 9.2.

Uso del diagrama logarítmico

Utilizar los diagramas que se presentan en la siguiente hoja.

16. El pH de una disolución 0.05 F de ácido láctico (HL) se lee en el punto 1 de la gráfica I.
17. El pH de una disolución 0.001 F de lactato de sodio (NaL) se lee en el punto 4 de la gráfica I.
18. El grado de disociación (α) del HL en una disolución 0.05 F de este ácido es igual a 5%.
19. Si se tiene una disolución de fluoruro de amonio 0.1 F, el pH se lee en el punto 1 de la gráfica II.
20. El porcentaje de error que se comete al utilizar el método gráfico para calcular el grado de disociación (α) del HL en lugar del método algebraico en el inciso 18, es del 1%.

PROFESORES: ALEJANDRO BAEZA, ADELA CASTILLEJOS Y GRACIELA FERNANDEZ.

Problema 5

I/ EQUILIBRIOS ACIDO/BASE:

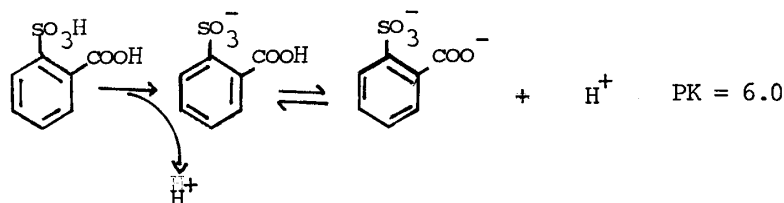
- 1.0) Estudiar la fuerza relativa de los siguientes pares ácido-base en agua: HNO_3 (ácido fuerte); HNO_2 ($\text{pka} = 3.3$); NH_3OH^+ ($\text{pka} = 6.0$) y NH_4^+ ($\text{pka} = 9.24$).
- 2.0) Expresar el equilibrio que se establecería si se disolvieran los ácidos conjugados de estos pares en agua.
 - 2.1) Expresar la constante de acidez de los equilibrios que se establezcan en el inciso 2.0
 - 2.2) Escribir las ecuaciones de electroneutralidad y de balance de materia de los pares ácido-base.
 - 2.3) Expresar $\alpha = f(k_a, C_0)$ para cada par.
 - 2.4) Colocar en orden de fuerza creciente los ácidos y bases sobre una escala de pH, especificando los pares que limitan la escala.
- 3.0) Expresar el equilibrio de hidrólisis de las bases de los pares estudiados.
 - 3.1) Expresar la constante de basicidad de los pares estudiados.
 - 3.2) Expresar $\beta = f(k_b, C_0)$ para cada par.
 - 3.3) Colocar en orden creciente de fuerza los ácidos y las bases en una escala de pOH, especificando los pares que limitan la escala.
 - 3.4) Comparar la escala de pH y pOH y comentar sobre la fuerza relativa de los pares ácido-base.
 - 3.5) Generar una expresión que relacione k_a y k_b de un mismo par ácido-base.

(i.e. demostrar que $\text{pka} + \text{pkb} = \text{pki}$.)

Problema 6

Planteamiento del sistema en estudio:

El ácido orto-benzoico presenta el siguiente comportamiento ácido-base:



Para determinar la pureza de una muestra de dicho ácido se efectúan las siguientes operaciones químicas:

- Se pesan 100 mg de muestra disódica y se disuelven en 25 ml de agua.
- Se valora con HCl 0.1067 M gastando 3.9ml al punto final de la valoración.

Preguntas:

- Escribir las reacciones de disolución y de los equilibrios en disolución.
- Calcular el pH de la disolución inicial algebraicamente.
- Calcular el pH de la disolución inicial gráficamente.
- Escribir la reacción de valoración y sus respectivas tablas de variación de especies en función de volumen agregado y de "x".
- Calcular el pH al 25, 50 y 75% valorado.
- Escribir el equilibrio que se establece al punto de equivalencia.
- Calcular algebraicamente el pH al punto de equivalencia. Considerar la dilución.
- Calcular el pH cuando se ha agregado un 25% de exceso de HCl.
- Calcular la cuantitatividad de la reacción de valoración.
- Calcular la pureza de la sal disódica presente en la muestra.

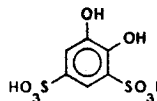
**TODO DOCUMENTO DE CONSULTA AUTORIZADO.
TIEMPO PERMITIDO 2.5 H.**

NO SE PERMITEN CONSULTAS AL PROFESOR.

Problema 7

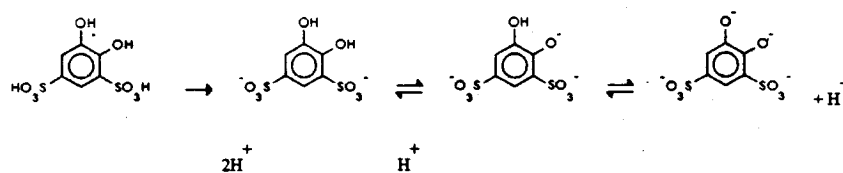
CON RESOLUCIÓN

Ejercicio PH11. Equilibrios ácido-base. Caso de un polidoador:



Planteamiento del sistema en estudio:

El "thyron" es un compuesto usado para analizar selectivamente Fe (III) en solución. Dicho compuesto tiene en su molécula 4 protones disociables. Para reflexionar sobre dichas disociaciones ácido-base considerar los procesos de disociación propuestos enseguida:

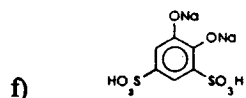
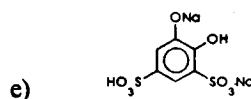
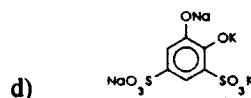
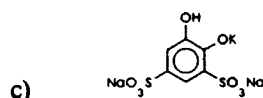
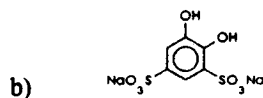
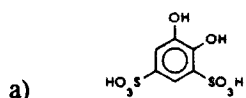


$$pK_{H^+}^{H_2A^{2-}} = 4.0$$

$$pK_{H^+}^{HA^{1-}} = 8.0$$

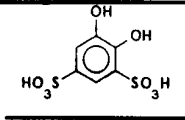
Preguntas:

1.0 Calcular el pH de disoluciones $C_0 = 0.01$ F de los siguientes compuestos hipotéticos:



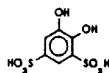
2.0 Calcular el volumen de HCl 1 M que hay que agregar a 50 ml de disolución D para fijar el pH en 3.5.

Resolución del Ejercicio PH11. Equilibrios ácido-base. Caso de un polidonor

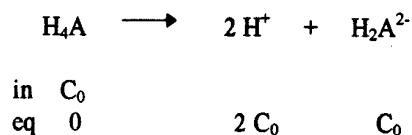


1.0

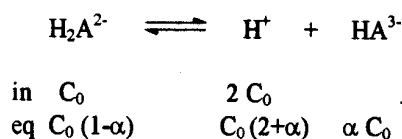
A) El compuesto disuelto es del tipo H_4A :



La reacción de disolución es:



La reacción al equilibrio después de que el compuesto se solubiliza corresponde a la disociación de un diácido no nivelado:



El pH se calcula si se conoce el valor de α el cual puede despejarse de la constante de equilibrio

$$K_{eq} = 10^{-4} = \frac{[\alpha C_0][C_0(2 + \alpha)]}{C_0(1 - \alpha)}$$

Puede efectuarse un cálculo muy aproximado si se razona de la siguiente manera: "la presencia inicial de H^+ proveniente de las dos disociaciones niveladas, desplaza el equilibrio hacia la izquierda por lo que $\alpha \rightarrow 0$, entonces:

$$2 \gg \alpha, \quad [H^+] \cong 2 C_0 = 0.02 M$$

por lo que el pH es igual a:

$$pH = -\log 2C_0 = 1.6989 \cong 1.7$$

Se puede efectuar el cálculo exacto si se calcula el valor de α de la constante de equilibrio llegando a una expresión polinomial de segundo orden en α :

$$\alpha^2 C_0^2 + \alpha(2C_0^2 + KC_0) - KC_0 = 0$$

resolviendo para α se llega a $\alpha = 0.00499$ por lo que la concentración de $[H^+]$ al equilibrio es:

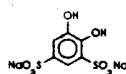
$$[H^+] = C_0(2 + \alpha) = 2.00499C_0 = 0.0200499M$$

Por lo tanto el pH de la solución es:

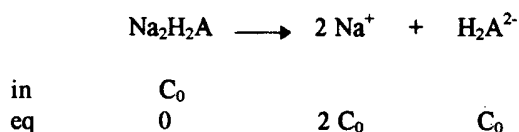
$$pH = -\log[H^+] = -\log(0.0200499) = 1.6978 \cong 1.7$$

Se corrobora que la aproximación hecha basada en el análisis del estado del equilibrio es correcta.

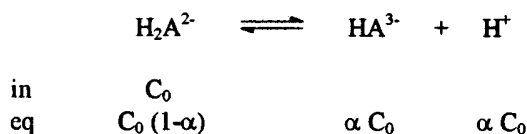
B) El compuesto disuelto es del tipo Na_2H_2A :



Reacción de disolución:



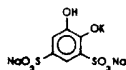
El equilibrio corresponde a la disociación de un diácido no nivelado:



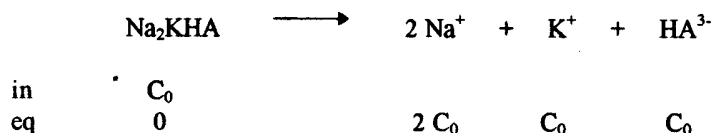
el pH se calcula considerando que $\log \frac{K_{a2}}{C_0} = -2$ corresponde a una disociación débil por lo que:

$$pH = \frac{1}{2}(4.0 + 2.0) = 3.0 \quad pK_{a2} = 4.0; \quad pC_0 = 2.$$

C) El compuesto a disolver es del tipo Na_2KHA :

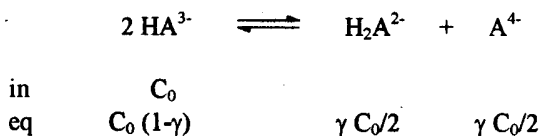


Reacción de disolución:



Equilibrio en disolución:

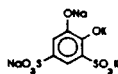
Dado que el producto de la disolución es un anfótero el equilibrio de disolución es:



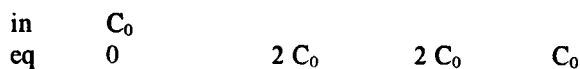
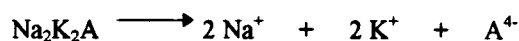
el pH se calcula con la semisuma de los valores de pKa:

$$pH = \frac{1}{2}(4.0 + 8.0) = 6.0$$

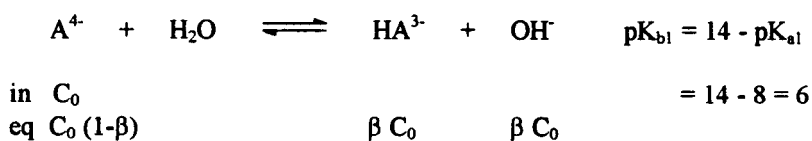
D) El compuesto disuelto es del tipo $\text{Na}_2\text{K}_2\text{A}$:



Reacción de disolución:



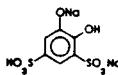
El equilibrio que se establece en solución corresponde a la hidrólisis básica de una dibase:



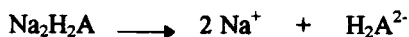
Evaluando la fuerza de la base, $\log \frac{K_b}{C_0} = -4$, se concluye que corresponde a una hidrólisis débil, por lo que el pH se calcula de la siguiente manera:

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2}[\text{p}K_a - \text{p}C_0] = 7 + \frac{1}{2}(8 - 2) = 10$$

E) El compuesto disuelto es del tipo $\text{Na}_2\text{H}_2\text{A}$:



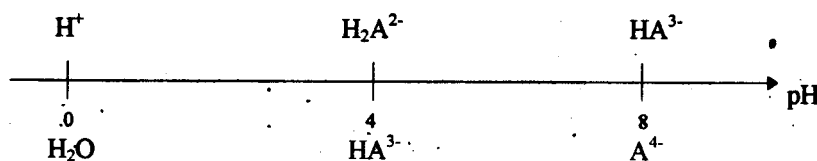
Reacción de disolución:



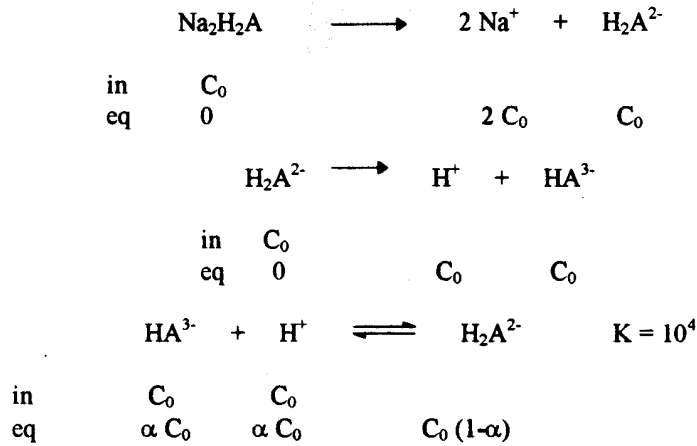
dado que el protón de H_2A^{2-} corresponde a un ácido nivelado ocurre otra disociación total:



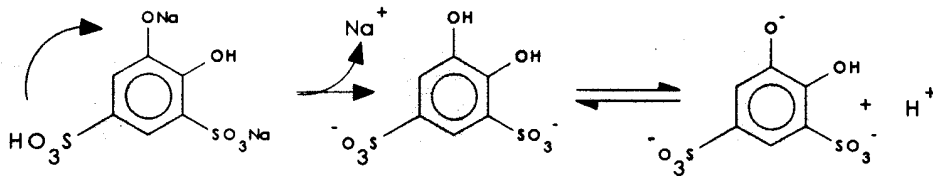
esta disociación genera un anfolito y un H^+ libre, dicho anfolito reacciona como base frente al ácido fuerte H^+ :



entonces el proceso de dismutación implica la transferencia del protón al anfolito no nivelado dentro de la misma molécula:



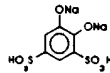
es decir:



la especie generada ya estable, H_2A^{2-} , corresponde en composición a la disolución del inciso B, por lo que el pH se calcula igual, es decir, corresponde al cálculo del pH de un diácido no nivelado:

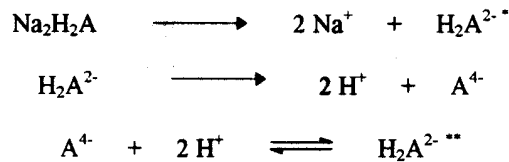
$$pH = \frac{1}{2}(4.0 + 2.0) = 3.0 \qquad pK_{a2} = 4.0; \qquad pC_0 = 2.$$

F) La especie disuelta es del tipo $\text{Na}_2\text{H}_2\text{A}$:

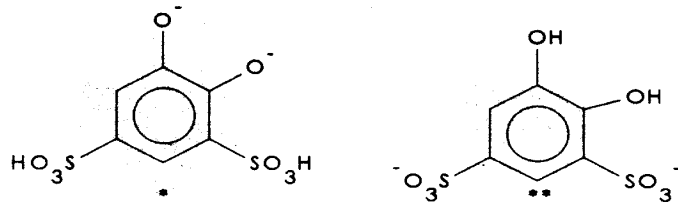


Los protones de la molécula son nivelados, por lo que al disolver se disocian totalmente generando la especie completamente desprotonada, A^{4-} , la cual reacciona con los dos protones liberados, generando la especie estable H_2A^{2-} .

Las reacciones de disolución y los equilibrios que se establecen son:

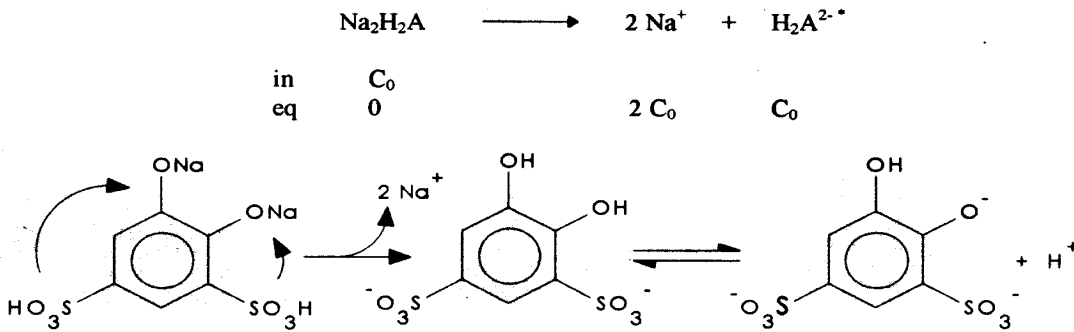


Atención: la especie (*) y la especie (**) no son las mismas:

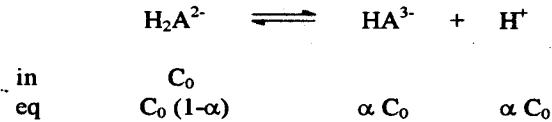


Las tablas de variación de especies pueden entonces representarse de la siguiente manera:

reacción global de disolución:



equilibrio en solución:

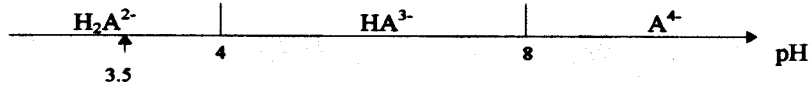


La composición final de la disolución es idéntica a la de la disolución B por lo que el pH se calcula igual:

$$pH = \frac{1}{2}(4.0 + 2.0) = 3.0 \quad pK_{a2} = 4.0; \quad pC_0 = 2.$$

- 2.0 Calcular el volumen de HCl 1M, que hay que agregar a 50 ml de la disolución D para fijar el pH en 3.5.

A pH = 3.5 las especies que predominan son H_2A^{2-} y HA^{3-} :



por lo que primero se calcula la cantidad que hay de H_2A^{2-} y HA^{3-} a ese valor de pH por medio de la ecuación de Hendersson y Hasselbach y el balance de masa:

$$pH = 4.0 + \log \frac{[\text{HA}]}{[\text{H}_2\text{A}^{2-}]} = 3.5$$

$$\frac{[HA]}{[H_2A^{2-}]} = 10^{3.5-4} = 10^{-0.5}$$

$$[HA] = 0.32[H_2A^{2-}]$$

del balance de masa:

$$C_0 = [H_2A^{2-}] + [HA^{3-}] + [A^{4-}] = 0.01 \text{ M}$$

a pH = 3.5:

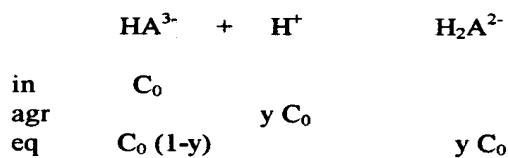
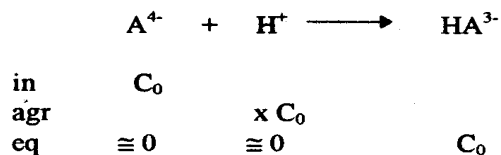
$$C_0 \cong [H_2A^{2-}] + [HA^{3-}]$$

de estas dos expresiones se resuelve para

$$[H_2A^{2-}] = 7.6 \times 10^{-3} \text{ M} \quad \text{y} \quad [HA^{3-}] = 2.4 \times 10^{-3} \text{ M.}$$

A partir de la disolución de A^{4-} y de HCl 1 M debe llegarse a dichas concentraciones.

Al mezclar estos componentes ocurren reacciones que llevan a la composición buscada:



dado que la concentración de H_2A^{2-} debe ser de $7.6 \times 10^{-3} \text{ M}$ al pH de 3.5, entonces:

$$y = \frac{[H_2A^{2-}]}{C_0} = \frac{0.0076 \text{ M}}{0.01 \text{ M}} = 0.76$$

La cantidad de $[H^+]_{agr}$ en ambas reacciones es:

$$C_{HCl} = x C_0 + y C_0 = C_0 (x + y)$$

ya que la primer reacción es completa $x = 1.0$ por lo que la concentración total agregada de HCl es:

$$C_{HCl} = 1.76 C_0 = 1.76 \times 0.01 M = 0.0176 M$$

La cantidad agregada requerida de HCl se calcula para 50 ml de la siguiente manera:

$$n = 0.0176 \frac{mmol}{ml} \times 50 ml = 0.88 mmol$$

El volumen de ácido clorhídrico que contiene 0.88 mmol se calcula a partir de la concentración molar de dicho ácido:

$$M = 1 \frac{mmol}{ml}$$

$$1 \text{ mmol} \quad \longrightarrow \quad 1 \text{ ml}$$

$$0.88 \text{ mmol} \quad \longleftarrow \quad V_{HCl}$$

$$V_{HCl} = 0.88 \text{ ml}$$

Problema 8

Calcular el pH de las siguientes disoluciones:

- 1) H_2SO_4 0.01 mol/L
- 2) NaHSO_4 0.01 mol/L
- 3) Na_2SO_4 0.01 mol/L
- 4) NaHSO_4 0.01 mol/L + Na_2SO_4 0.01 mol/L

Calcular la cantidad de NaOH y de ácido sulfúrico para preparar el siguiente amortiguador:

- 1) $V_0 = 250$ ml; $C_0 = 2\text{M}$ y $\text{pH} = 2.5$

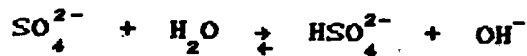
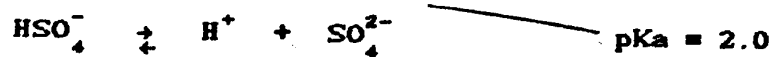
Datos:

Considerar los siguientes procesos de reacción en medio acuoso:

Reacciones de disolución:



Equilibrios en disolución:



TODO DOCUMENTO DE CONSULTA AUTORIZADO
 TIEMPO DE REALIZACION 2 h

Problema 9

- 1.0 Calcular la cantidad de los reactivos indicados para preparar 100 ml de una disolución amortiguadora de glicina de $\text{pH} = 8.5$ y $C_0 = 50 \text{ mM}$.
 - a) glicina y KOH
 - b) clorhidrato de glicina sólido y glicinato de sodio sólido
- 2.0 Calcular la fuerza iónica de las disoluciones amortiguadoras preparadas en el inciso anterior.
- 3.0 Calcular la cantidad de glicina y HCl 2M que hay que mezclar para preparar 50 ml de una disolución amortiguadora de glicina de $\text{pH} = 2.3$ y fuerza iónica 0.1M.
- 4.0 Calcular el pH de una disolución de glicinato de sodio 1 mM.
- 5.0 Calcular el pH de una disolución de cloruro de glicinio 1 mM
- 6.0 Trazar la curva de valoración teórica $\text{pH} = f(x)$ de la siguiente mezcla por adiciones $x C_0$ de NaOH:

10 ml de HCl 0.1M + 5 ml glicina 0.05 M + H_2O cbp 25 ml.

Para ello:

- a) predecir la reacción de valoración y calcular su K_{eq} .
- b) elaborar la tabla de variación de especies en función de x y de C_0 .
- c) Calcular el pH para los porcentajes del proceso correspondientes al 0, 25, 50, 75, 90, 100, 110, 125, 150 y 200%.
- d) Elaborar la gráfica e indicar las especies responsables de cada etapa de la valoración.
- e) Calcular el error de punto final que se cometería si se emplea la fenoftaleína como indicador (ΔpH vire 8 -9)

DATOS:

Los valores de pK_a de la glicina son: 2.0 y 9.0 a fuerza iónica nula.
Glicina = $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$.

TIEMPO DE REALIZACION 2.5 H
TODO DOCUMENTO DE CONSULTA AUTORIZADO
SOLO SE ACEPTARAN EXAMENES REDACTADOS A TINTA

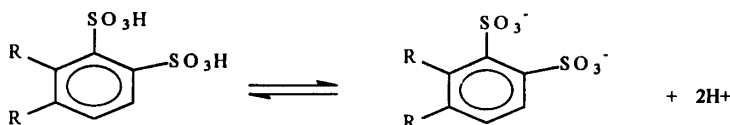
Problema 10

CON RESOLUCION

QUIMICA ANALITICA I
EXAMEN: Reacciones ácido-base
Dr. Alejandrino Baeza

Planteamiento del sistema en estudio

Se conoce el valor del pKa del par ácido-base:



que puede simbolizarse: $\text{H}_2\text{A} = \text{A}^{2-} + 2\text{H}^+$, $\text{pK}_a = 9.0$ a $I=0.2$.

Por otro lado también se sabe que a la misma fuerza iónica el par acético/acetato simbolizado por HAcO/AcO^- , tiene un $\text{pK}_a=4.5$.

Se mezclan 10 mL de H_2A 0.2 mol/L con 10 mL de acetato de sodio 0.2 mol/L y nitrato de potasio sólido suficiente para fijar la fuerza iónica en 0.2 en la mezcla final.

Preguntas

- 1.0 Colocar los pares ácido-base $\text{H}_2\text{A}/\text{A}^{2-}$ y AcOH/AcO^- en una escala de reactividad de pH.
- 2.0 Predecir la reacción que ocurre al mezclar H_2A y NaAcO .
- 3.0 Encontrar la reacción *balanceada* que ocurre sumando las semirreacciones ácido-base
- 4.0 Calcular la K_{eq} de la reacción anterior usando la Ley de Hess.
- 5.0 Calcular la cuantitatividad de la reacción que ocurre, $q\%$.
- 6.0 Calcular la masa de nitrato de potasio usada para fijar la fuerza iónica.

“el ser humano es como el plomo,
opaco y maleable,
que puede convertirse
en oro resplandeciente”
Alchemia

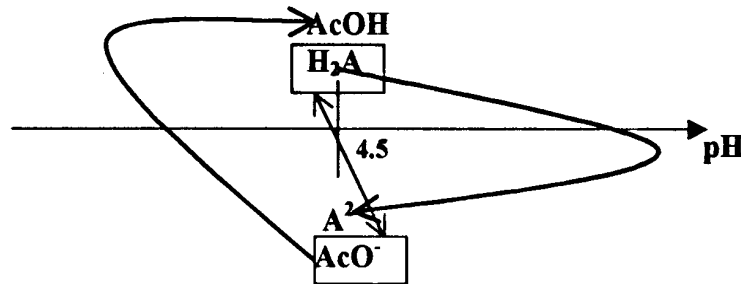
ELECTROQUÍMICA
ANALÍTICA

3E 02 MAY 2003 3E

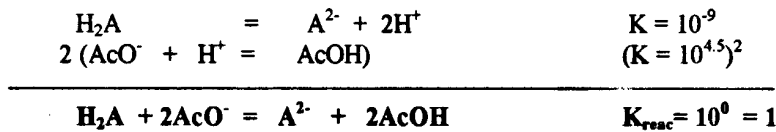
ALEJANDRO BAEZA



Los pares H_2A/A^{2-} y $AcOH/AcO^-$ se colocan sobre una escala de pH en sendos valores de (pK_a/n) , para primer par en $(9.2/2) = 4.5$ y para el acético/acetato directamente en 4.5, quedando ambos pares en el mismo lugar de fuerza relativa sobre una escala de pH que permite predecir la reacción que ocurre al mezclar H_2A y $NaAcO^-$:



Con la ecuación anterior es posible predecir la reacción, balancearla por el método de "ión protón" y calcular su K_{eq} aplicando la Ley de Hess:



El valor de la constante nos sugiere que el equilibrio esta ecuación desplazado hacia productos y hacia reactivos. (una cuantitatividad, q%, cercana al 50%). Para el calculo de q% es necesario primero plantear una tabla de ecuación de especies :

	H_2A	+	$2AcO^-$	=	A^{2-}	+	$2AcOH$
In	Co		Co				
Eq	$Co(1-\frac{1}{2}\alpha)$		$Co(1-\alpha)$		$\frac{1}{2}\alpha Co$		αCo

Se observa que H_2A este en exceso. Para calcular q% es necesrio calcular alfa ya que $\alpha=q$, sustituyendo en la ecuación de K_{reac} :

$$K_{reac} = \frac{(\alpha Co)^2 (0.5\alpha Co)}{[Co(1-\alpha)]^2 [Co(1-0.5\alpha)]} = \frac{0.5\alpha^3}{(1-\alpha)^2 (1-0.5\alpha)}$$

Es necesario resolver el polinomio de tercer grado para conocer α . Para ello se propone ensayar valores cerca de $\alpha=0.5$ hasta encontrar uno que satisfaga la igualdad:

$$\frac{K_{reac}}{0.5} = \frac{(\alpha Co)^2 (0.5\alpha Co)}{[Co(1-\alpha)]^2 [Co(1-0.5\alpha)]} = \frac{\alpha^3}{(1-\alpha)^2 (1-0.5\alpha)} = 2$$

Se ensayan los siguientes valores en el orden presentado:

1°	$\alpha = 0.500$	$(0.125)/(0.25)(0.75) = 0.666$
2°	0.700	5.860
3°	0.600	1.930
4°	0.610	2.150
5°	0.605	2.034

Por tanto la cuantitatividad es aproximadamente: $q\% = 60.5\%$.

Para conocer la cantidad de nitrato de potasio adicionado para fijar la fuerza iónica se consideran las concentraciones de iones Na^+ , A^{2-} , AcO^- al equilibrio después de mezclar 10 mL de cada sal (volumen final total 20 mL):

$$[\text{Na}^+] = 0.1 \text{ mol/L}; [\text{A}^{2-}] = 0.5(0.605)0.1\text{M} = 0.030\text{mol/L}, [\text{AcO}^-] = 0.1\text{M}(1.0.65) = 0.04 \text{ mol/L}$$

la composición anterior sería equivalente a una disolución de $F_{\text{Na2A}} = 0.03 \text{ mol/L}$ y $F_{\text{NaAcO}} = 0.04 \text{ mol/L}$. Los iones anteriores no son suficientes para fijar la fuerza iónica en 0.2 por lo que es necesario adicionar a la suma de fuerza iónica, I, el aporte del nitrato de potasio adicional:

$$I = (1/2)[(1)^2(0.1)+(-2)^2(0.03)+(-1)^2(0.04)+(1)^2(F_{\text{KNO}_3})+(-1)^2(F_{\text{KNO}_3})] = 0.2$$

$$0.4 = 0.26 + 2F_{\text{KNO}_3}; F_{\text{KNO}_3} = 0.07 \text{ mol/L}, \text{ por lo que la masa solicitada de nitrato de potasio es:}$$

$$(0.07 \text{ mmol/mL})(20 \text{ mL})(101.107 \text{ mg/mmol}) = \underline{102.51 \text{ mg}}$$

Respuestas rápidas:





2.0 $q\% = 60.5\%$.

3.0 $\underline{102.51 \text{ mg}}$

Problema 11

Planteamiento del sistema en estudio:

La estructura molecular determina, junto con el disolvente, las propiedades ácido-base de las especies químicas. Tal es el caso de los ácidos carboxílicos y de los fenoles. A continuación se presentan los valores de pKa de dos ácidos carboxílicos y dos fenoles que se comportan como pares del tipo HA/A⁻ en el agua.

Nombre	Fórmula	Símbolo del par conjugado.	pKa
Acido acético	CH ₃ -COOH	AcOH/AcO ⁻	4.8
Acido tricloro acético	CCl ₃ -COOH	TcOH/TcO ⁻	nivelado*
Acido fénico		PhOH/PhO ⁻	10.0
Acido pícrico		PcOH/PcO ⁻	nivelado*

*Recordar que los ácidos nivelados se disocian *totalmente*.

Estudio de las propiedades ácido-base de los pares.

Se preparan las siguientes disoluciones:

- 0.71 ml de ácido acético concentrado (14.1 M), se llevan a un volumen final de 100 ml con agua.
- 1.63 g de TcOH (MM = 163) se disuelven en un volumen final de 100 ml de agua.
- 2.30 g de PhONa (MM = 116.1) se disuelven en un volumen final de 100 ml de agua.
- 5.02 g de PcONa (MM = 229.11) se disuelven en un volumen final de 100 ml de agua.

Con la información proporcionada anteriormente contestar las siguientes preguntas:

- Calcular la formalidad de todas las disoluciones.
- Escribir las reacciones de disolución y los equilibrios que se establecen como consecuencia de éstas. Calcular su pH.

Estudio de la operación química de valoración

Se prepara una disolución mezclando 10 ml de la disolución (C) con 10 ml de la disolución (D) y 20 ml de agua destilada. La disolución resultante se somete a una operación química de valoración para estudiar la evolución del pH durante los procesos de reacción que ocurren al adicionar disolución (B).

- Calcular la concentración inicial de todas las especies en la mezcla.
- Sobre una escala de pH predecir la reacción de valoración. Escribir la reacción y calcular la K_{eq} . Escribir la tabla de variación de especies en función de C_0 y la fracción de reactivo titulante agregado, f . Considerar que C_0 es la concentración de la especie a titular en la mezcla.
- Calcular el pH antes de empezar la valoración.
- Calcular el pH que corresponda al 50% del proceso.
- Calcular el pH al punto de equivalencia.
- Calcular la cuantitatividad de la reacción al punto de equivalencia.
- Calcular el pH que corresponda al 200% del proceso.
- Calcular el error que se cometería si fuese necesario determinar el punto final por medio de un indicador visual de $pH_v = 4.0$.

Problema 12

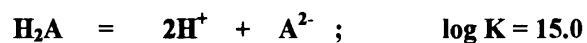
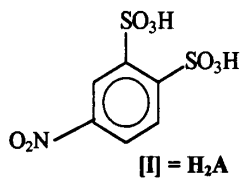
QUIMICA ANALÍTICA II.

Exámen: Equilibrios químicos en solución.

Dr. Alejandro Baeza

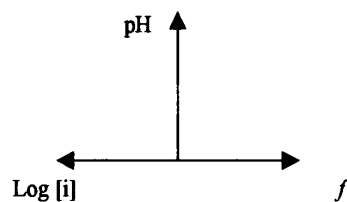
Planteamiento del sistema en estudio

El ácido p-nitrodifenilsulfónico [I] presenta una disociación diprotónica:



Preguntas

- 1.0 Trazar la curva de valoración titulométrica teórica con un diagrama logarítmico acoplado:



si se titula H₂A de concentración total Co = 0.1M por adiciones fCo de NaOH.

- 2.0 Calcular la relación ($\Phi_{\text{H}_2\text{A}} / \Phi_{\text{A}}$) de 25 mL de un amortiguador de pH=7.5 preparado al mezclar HCl con Na₂A suficientes.



11 de septiembre de 1973

no se olvida.

Problema 13

Se valora una alícuota de 10 mL de una solución preparada con una muestra que contiene ácido láctico, HL. El titulante es una disolución normalizada de NaOH cuyo título es 1mL:20.43 mg de patrón primario (biftalato de potasio, $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$). El punto final detectado con fenoftaleína es igual a 6.1 mL.

- 1.0 Si el ácido láctico tiene un $\text{pK}_a = 2.0$, predecir sobre una escala de pH, la reacción de valoración que ocurre.
- 2.0 Calcular la K_{eq} de la reacción de valoración.
- 3.0 Calcular la cuantitatividad de la reacción de la valoración
- 4.0 Elaborar la tabla de variación de especies en función de C_0 y f .
- 5.0 Calcular el pH para $f=0.0$
- 6.0 Calcular el pH para $f=0.5$
- 7.0 Calcular el pH para $f=1.0$
- 8.0 Calcular el pH para $f=2.0$
- 9.0 Si se monitorea el pH con un electrodo selectivo a H^+ , escribir la función de Gran que permita determinar el volumen de punto final con datos de pH y volumen obtenidos *después* del punto final. Demostrar que se anula en el volumen de punto final.
- 10.0 Calcular el error porcentual que se comete con el indicador en la detección del punto final. Considerar $\text{pH}_v = 8.5$.

NOTAS

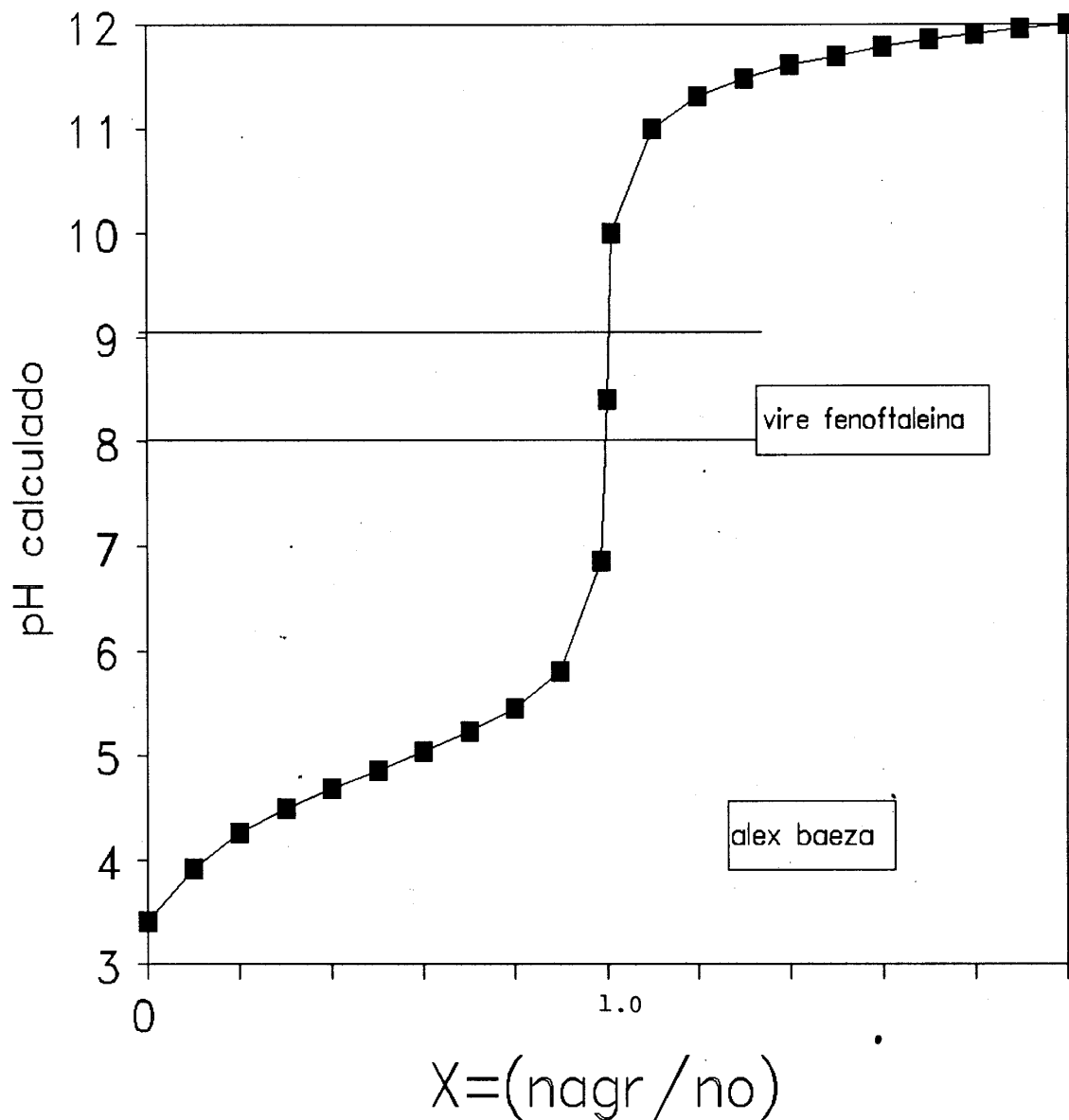
En todos los casos escribir las fórmulas usadas para efectuar los cálculos

.Solo se revisaran exámenes a tinta y redactados

LA FOTOCOPIA DEL EXAMEN ES RETORNABLE
tiempo permitido 2.5 horas

QUIMICA ANALITICA I

VALORACION ACETICO/NaOH

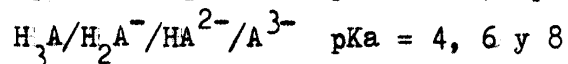


$C_o = 0.01 \text{ mol/L}$

$pK_H^{HA} = 4.8$

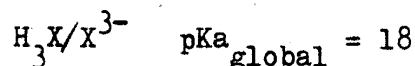
Problema 14

- 1) Traza la curva de valoración teórica mediante un diagrama acoplado $\log C_i = f(\text{pH}) = f(x)$ para el triácido siguiente:



Para ello:

- Predice mediante una escala de pH las reacciones y calcula sus K de reacción.
 - Escribe las tablas de variación de especies partiendo de H_3A $C_0 = 0.01 \text{ M}$ y adiciones de $x C_0$ de NaOH.
 - Con el diagrama traza la curva de valoración (no calcules los valores de pH). Elabora el gráfico hasta $x = 6.0$.
 - Calcula del diagrama el error química en cada punto de equivalencia.
 - Calcula el error si usas un indicador de $\text{pH}_{\text{vire}} = 6.7$ e indica sobre que punto de equivalencia se detecta el volumen de fin de valoración.
- 2) Traza la curva de valoración teórica mediante el calculo algebraico del siguiente sistema:



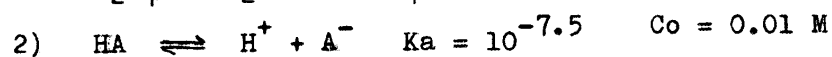
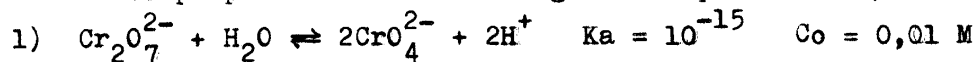
Para ello:

- Predice mediante una escala de pH las reacciones y calcula su K de reacción.
- Escribe la tabla de variación de especies partiendo de H_3X $C_0 = 0.01 \text{ M}$ y adiciones de $x C_0$ de NaOH.
- Calcula el pH para valores de $x = 0.0; 0.5; 1.0; 1.5; 2.0; 2.5; 3.0; 3.5; 4.0; 5.0$ y 6.0
- Con los resultados traza la gráfica $\text{pH} = f(x)$ usando el mismo sistema de coordenadas de la gráfica del problema 1.
- Calcula el error químico y el error por indicador usando el mismo indicador del problema anterior.

TODO DOCUMENTO AUTORIZADO. TIEMPO LIMITE 2 h.

Problema 15

I/ La estequiometria modifica la forma de las curvas de valoración y en el caso de las valoraciones ácido/base esto no es evidente ya que casi siempre se intercambia una partícula por cada punto de equivalencia. Para demostrar la modificación por la estequiometria se propone estudiar los siguientes pares ácido/base:



II/ Traza las curvas de valoración teóricas de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 0.01 M y HA 0.01 M por adiciones xC₀ de NaOH según los siguientes pasos;

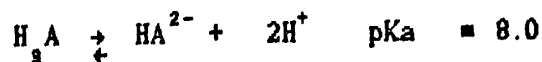
- En dos escalas de pH coloca cada par ácido/base en el lugar adecuado de pK_a y predice la reacción de valoración por OH⁻.
- Calcula la K reacción de cada valoración y comenta si son cuantitativas o nó.
- Elabora dos tablas de variación de especies para C₀ inicial y adiciones xC₀ de OH⁻
- En una hoja de papel milimetrado elabora el diagrama acoplado $\log C_i = f(\text{pH}) = f(x)$ considerando valores de x hasta 4.0. Con este diagrama traza la curva de valoración solamente del par HA/A⁻ (del dicromato nó).
- Ahora calcula el pH de la valoración de dicromato 0.01 M por adiciones xC₀ de OH⁻ para los valores de x = 0.0; 0.2; 0.25; 0.5; 1.0; 1.5; 1.8; 2.0; 2.25; 2.5; 3.0; 4.0. Tus resultados viertelos en una tabla donde se muestre el valor de x, el % valorado y el valor del pH. Encierra en un rectángulo las formulas que empleas para los cálculos del pH respectivos.
- Con los valores de pH y x de la valoración del dicromato elabora la gráfica sobre el diagrama acoplado del inciso (d) i.e. sobre la curva de valoración del par HA/A⁻ obtenida gráficamente.
- Con el diagrama calcula el error químico y el error con un indicador de pH_{vire} = 8.0 para la valoración de HA.
- Algebraicamente calcula el error químico y el error con el indicador anterior para la valoración del dicromato.

TODO DOCUMENTO AUTORIZADO
TIEMPO LIMITE 2 h.

Alex

Problema 16**Planteamiento del problema**

Trazar la curva de valoración teórica $\text{pH} = f(x)$ de un poliacido hipotético H_2A de formalidad $\text{Co} = 0.01\text{M}$ si se titula con NaOH por adiciones "x" de Co . Considerar la siguiente información:

**Preguntas.**

- Predecir las reacciones de valoración.
- Calcular K_{eq} de cada reacción.
- Escribir las tablas de variación de especies en función de la fracción del proceso x.
- Calcular el pH para los porcentajes del proceso siguientes: 0, 10, 50, 100, 125, 200, 250 y 300.

Indicar en cada caso las especies que imponen el pH y la ecuación correspondiente.

- Calcular la cuantitatividad en cada punto.

TODO DOCUMENTO DE CONSULTA AUTORIZADO
TIEMPO DE REALIZACION a h.

NO SE PERMITEN CONSULTAS AL PROFESOR.

Problema 17

1.0 El tris ($(\text{OHCH}_2)_3\text{CNH}_2$) es una base del tipo HB^+/B muy usada en bioquímica para regular el pH en medios ligeramente alcalinos.

Se pesan 756.25 mg de tris en forma B y se mezclan con 1 ml de ácido acético 1.7 M la mezcla se diluye con agua hasta un volumen final de 250 ml

Si la masa molar del tris (B) es de 121 y su $\text{pK}_a = 8.1$, el pK_a de $\text{AcOH}/\text{AcO}^- = 4.8$:

- a) mostrar mediante una escala de pH la reacción que ocurre al mezclar B con AcOH.
 - b) calcular la K_{eq} de tal reacción.
 - c) Calcular la concentración total de B.
 - d) Calcular la concentración total de AcOH.
- 2.0 La mezcla anterior se valora por adiciones de NaOH $x C_0$, donde C_0 es la concentración total de B en la mezcla.
- a) Calcular la concentración de B y de HB^+ al equilibrio así como la concentración de AcO^- al equilibrio en la mezcla a valorar. Expresa estas concentraciones como múltiplos de C_0 .
 - b) Mostrar con una escala de pH las especies en solución y la reacción que ocurre durante la valoración con NaOH.
 - c) Calcular el parámetro $K_{\text{F}} C_0$ y muestra si es la valoración cuantitativa o no.
 - d) Escribir el equilibrio que se establece al inicio de la valoración. Calcular el pH de inicio de valoración.
 - e) Escribir la tabla de variación de especies en función de C_0 y x .
 - f) Plantear la ecuación que permite el cálculo del pH en la zona antes del punto de equivalencia y calcular el pH para el 10, 25, 50, 75 y 90% titulado.
 - g) Escribir el equilibrio que se establece al punto de equivalencia y calcular su K_{eq} .
 - h) Calcular el pH al punto de equivalencia.
 - i) Plantear la ecuación que permite el cálculo del pH después del punto de equivalencia. Calcular el pH para el 110, 125, 150, 175 y 200% titulado.
 - j) Elaborar el gráfico sobre papel milimetrado que corresponde a $\text{pH} = f(x)$. En él indica los pares ácido-base responsables de las zonas amortiguadas del pH.
 - k) Calcular el error químico de valoración y el error que se cometería si se emplea fenoftaleína como indicador del punto final (el intervalo de vire es de 8-9 de pH para tal indicador).

TODO DOCUMENTO AUTORIZADO.

TIEMPO DE REALIZACION 3 h.

No será revisado ningún examen ni gráfico a lápiz.

Problema 18

- 1.0 Se valora una mezcla de anilina, B, y cloruro de anilinio, HBCl, de concentraciones 0.01M y 0.02M respectivamente, con ácido acético 0.05M.
- Escribir el equilibrio de la disolución antes y calcular el pH de la disolución.
 - Escribir la reacción de valoración y calcular su Keq.
 - Escribir la tabla de variación de especies en función de x y de Co (concentración de titulado inicial).
 - Calcular el pH para el 10, 50 y 90 % titulado.
 - Escribir el equilibrio que se establece al punto de equivalencia.
 - Calcular el pH al punto de equivalencia.
 - Calcular los mililitros de titulante que se requieren al punto de equivalencia si se valoran 10 ml de mezcla inicial.
 - Calcular el pH para un exceso de 10, 50 y 100% de exceso.
 - Calcular la cuantitativad al punto de equivalencia.
 - Calcular el error que se comete con un indicador de intervalo de vire igual a 8-9.

DATOS:



$$pK_{\text{a}}_{\text{AcOH}/\text{AcO}} = 4.8; \quad pK_{\text{a}}_{\text{HB}^+/\text{B}} = 10.0$$

TODO DOCUMENTO DE CONSULTA AUTORIZADO.
TIEMPO DE REALIZACION 2h.

*"Si sobrevives, si persistes, canta,
sueña, emborrachate.*

*Es el tiempo del frío: ama,
apresúrate. El viento de las horas
barre las calles, los caminos.*

Los árboles esperan, tú no esperes,

éste es el tiempo de vivir, el único."

Jaime Sabines.

Problema 19

Ejercicio pH18. Valoraciones ácido-base. Métodos algebraicos y funciones de Gran.

Planteamiento del sistema en estudio:

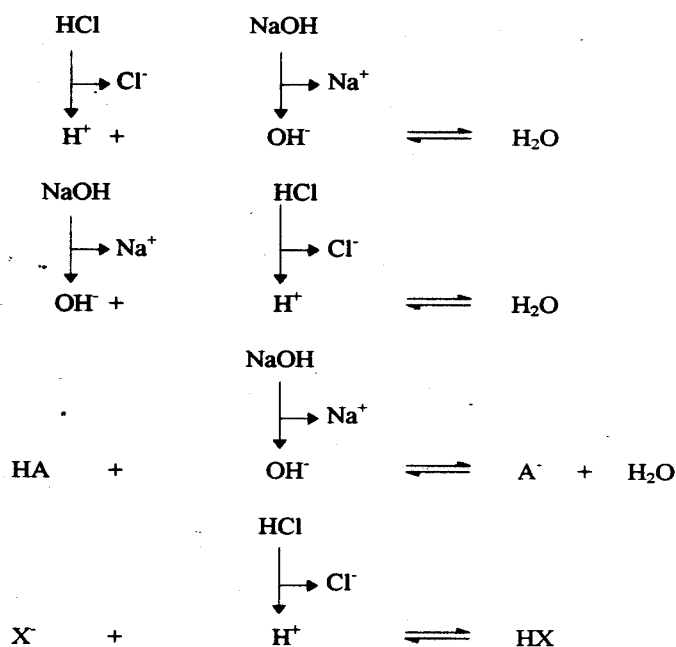
Los métodos algebraicos se han usado para determinar el volumen de punto final en las valoraciones con monitoreo potenciométrico. Tal es el caso de las gráficas de $(\Delta pH/\Delta v) = f(v)$, $(\Delta(\Delta pH)/\Delta v) = f(v)$ y las funciones de Gran.

En efecto, las funciones de Gran son muy útiles para determinar el volumen de punto final, sobre todo cuando se estudia sistemáticamente las valoraciones químicas para rediseñar o poner a punto nuevas operaciones químicas de valoración.

Las funciones de Gran linearizan los datos experimentales para obtener funciones que se anulan cuando el volumen es igual al volumen de punto final, $v_{p.f.}$:

$$[F(v)]_{v=v_{p.f.}} = 0$$

En este ejercicio se estudian las funciones de Gran de los sistemas ácido-base nivelados y no nivelados por el agua:



Preguntas:

- 1.0 Demostrar que para la valoración de HCl por el NaOH las funciones de Gran son:

Antes del punto de equivalencia:

$$[H^+](V_0 + v) = C_0V_0 - vC_t = F(v)$$

Después del punto de equivalencia:

$$\frac{K_w}{[H^+]}(V_0 + v) = -C_0V_0 + vC_t = F(v)$$

donde

- C_0 concentración analítica del titulado.
- V_0 Volumen inicial de la solución de titulado.
- C_t Concentración del titulante.
- v Volumen agregado.

2.0 Demostrar que al volumen de punto final las funciones de Gran anteriores se anulan.

3.0 Para una valoración con las siguientes características:

$$C_0 = 0.1 \text{ M}; \quad V_0 = 10 \text{ ml}; \quad C_t = 0.2 \text{ M};$$

simular las funciones de Gran de una valoración de HCl por el NaOH y elaborar las gráficas obtenidas en la misma hoja de papel milimetrado.

4.0 Encontrar las funciones de Gran de las siguientes valoraciones y demostrar que se anulan para $v = v_{p.f.}$:

- a) NaOH por HCl
- b) CH_3COOH por NaOH
- c) NH_4NO_3 por HCl
- d) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ por NaOH



5.0 Se valora una muestra de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ con NaOH, según el siguiente método: a 25 ml de KNO_3 0.05 F se le adicionan 100 μl de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0.1 F, se valora con NaOH 0.09970 F por adiciones de 100 μl (con una microbureta). Se mide el pH con un potenciómetro de gran precisión. Se obtienen los siguientes resultados:

v (ml)	pH
0.0	4.584
0.1	5.381
0.2	5.734
0.3	5.987
0.4	6.215
0.5	6.454
0.6	6.771

v (ml)	pH
0.7	7.378
0.8	10.315
0.9	10.878
1.0	11.138
1.1	11.291
1.2	11.409
1.3	11.500
1.4	11.574
1.5	11.636

- a) Elaborar la gráfica $\text{pH} = f(v)$.
- b) Elaborar la gráfica:

$$\frac{\Delta \text{pH}}{\Delta v} = f(\bar{v})$$

y determinar el $v_{\text{p.f.}}$ de la gráfica obtenida.

- c) Elaborar la gráfica:

$$\frac{\Delta(\Delta \text{pH})}{\Delta v} = f(\bar{v})$$

y determinar el $v_{\text{p.f.}}$ de la gráfica obtenida.

- d) Calcular las funciones de Gran para a.p.e. y d.p.e. con los *datos de volúmenes y pH* obtenidos experimentalmente y elaborar las gráficas

$$F(v) = f(v)$$

en el mismo papel milimetrado.

- e) Extrapolar las rectas obtenidas hasta la abscisa al origen y determinar el volumen de punto final, $v_{\text{p.f.}}$.
- f) Con el valor de $v_{\text{p.f.}}$ calcular la concentración exacta de la disolución original de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.
- g) Comparar los diferentes métodos algebraicos de determinación del volumen de punto final.

