

QUÍMICA ANALÍTICA I

Solución Examen Febrero 2008

Primera parte

1.- Se pesan 2.0422 g de la sal phtalato ácido de potasio (KHA) y se disuelven en 100.0 ml de agua.

a) Calcule el pH de la disolución aplicando el método sistemático general de resolución de equilibrios. Razone las aproximaciones que proponga.

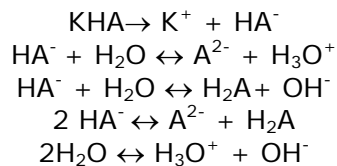
b) Calcule la concentración de los demás compuestos químicos presentes en esa disolución. Verifique las aproximaciones propuestas en el cálculo del pH.

c) Se añade a la disolución, y se disuelven, lentejas de NaOH hasta que la concentración de NaOH es 0.200 M. Estime de forma rápida, sin aplicar el método sistemático, el pH de la disolución resultante.

Datos: $H_2A/HA^-/A^{2-}$ $pK_1 = 2.95$ $pK_2 = 5.41$; H_2O $k_w = 1,00 \cdot 10^{-14}$
P_m HAK = 204.22 g/mol

a) Método sistemático

- Ecuaciones Químicas:



- Identificación de incógnitas:

6 incógnitas : K^+ , A^{2-} , HA^- , H_2A , H_3O^+ , OH^-

Se ha disuelto la sal de un anfolito ácido-base. La concentración total, C_0 , de sal que se disuelve es 0.1000 M.

- Ecuaciones matemáticas:

$$C_0 = [K^+] \quad (1)$$

$$C_0 = [A^{2-}] + [HA^-] + [H_2A] \quad (2)$$

$$k_2 = 10^{-10,40} = \frac{[A^{2-}][H_3O^+]}{[HA^-]} \quad (3)$$

$$k_1 = 10^{-6,30} = \frac{[HA^-][H_3O^+]}{[H_2A]} \quad (4)$$

$$k_w = [H_3O^+][OH^-] \quad (5)$$

$$[H_3O^+] + [K^+] = [OH^-] + [HA^-] + 2 [A^{2-}] \quad (6)$$

-Resolución:

Si combinamos las ecuaciones (1) y (2) : $[K^+] = [A^{2-}] + [HA^-] + [H_2A]$

Si sustituimos $[K^+]$ en (6)

$$[H_3O^+] + [A^{2-}] + [HA^-] + [H_2A] = [OH^-] + [HA^-] + 2 [A^{2-}]$$

$$[H_3O^+] + [H_2A] = [OH^-] + [A^{2-}]$$

y si $[H_3O^+]$ y $[OH^-]$ son pequeños resulta que $[H_2A] = [A^{2-}]$

Si ahora combinamos las ecuaciones (3) y (4) y susituimos lo anterior

QUÍMICA ANALÍTICA I
Solución Examen Febrero 2008

$$k_1 k_2 = \frac{[A^{2-}][H_3O^+]^2}{[H_2A]} = [H_3O^+]^2, \text{ luego } [H_3O^+] = \sqrt{k_1 k_2} = \sqrt{10^{-2,95} \cdot 10^{-5,41}} = 10^{-4,18} \text{ M}$$

b) Cálculo de las concentraciones de los compuestos del sistema ácido-base utilizando fracciones molares:

$$D = [H_3O^+]^2 + k_1 [H_3O^+] + k_1 k_2, \quad C_i = \alpha_i C_0$$

$$\alpha_{H_2A} = [H_3O^+]^2 / D \Rightarrow [H_2A] = 0.00525 \text{ M}$$

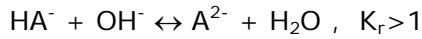
$$\alpha_{HA} = k_1 [H_3O^+] / D \Rightarrow [HA^-] = 0.0891 \text{ M}$$

$$\alpha_A = k_1 k_2 / D \Rightarrow [A^{2-}] = 0.00525 \text{ M}$$

$$\text{Además } [K^+] = 0.1000 \text{ M y } [OH^-] = 10^{-9.82} \text{ M}$$

Aproximaciones: se cumple que $[H_3O^+] < 10^{-2} [K^+]$ y $[OH^-] < 10^{-2} [HA^-]$

c) Se añade NaOH 0.200 M. La base reacciona con el ácido HA^- :



$$0.1 \quad 0.2$$

$$0.1 \quad 0.1$$

Los compuestos mayoritarios de esta nueva disolución son A^{2-} y OH^- , mezcla de base fuerte y base débil, luego de forma rápida y estimativa podemos decir que $[OH^-] = 0.1 \text{ M}$, $pOH = 1$, $pH = 13$.

QUÍMICA ANALÍTICA I

Solución Examen Febrero 2008

Primera parte

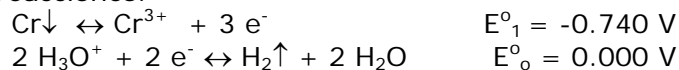
2.- Deduzca a través del cálculo de las constantes de reacción si el cromo metálico, Cr↓, se puede disolver en alguno de los siguientes medios:

- ácido clorhídrico
- ácido nítrico
- ácido nítrico en presencia de fluoruro sódico (NaF).

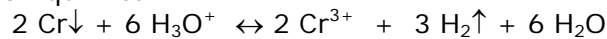
Datos: $2\text{H}_3\text{O}^+ / \uparrow\text{H}_2$ $E_0^0 = 0.000 \text{ V (pH=0)}$; $\text{Cr}\downarrow / \text{Cr}^{3+}$ $E_1^0 = -0.740 \text{ V (pH=0)}$
 $\text{NO}_3^- / \uparrow\text{NO}$ $E_2^0 = 0.960 \text{ V (pH=0)}$; CrF_3 $\log \beta_3 = 10.2$

A) en HCl

Semirreacciones:



Reacción química:



$$K_{R1} = \frac{|\text{Cr}^{3+}|^2 (\text{pH}_2)^3}{|\text{H}_3\text{O}^+|^6}$$

Cálculo de K_{R1}

Aplico la ecuación de Nernst a las semirreacciones iniciales

$$E = E_1^0 + 0.06/3 \log |\text{Cr}^{3+}| \quad ; \quad E = E_0^0 + 0.06/2 \log |\text{H}_3\text{O}^+|^2 / \text{pH}_2$$

Se manipulan los términos prelogarítmicos y se igualan las ecuaciones

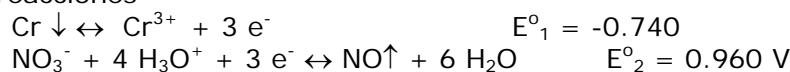
$$E_1^0 + 0.06/3 (2/2) \log |\text{Cr}^{3+}| = E_0^0 + 0.06/2 (3/3) \log |\text{H}_3\text{O}^+|^2 / \text{pH}_2$$

$$0.06/6 \log |\text{Cr}^{3+}|^2 (\text{pH}_2)^2 / |\text{H}_3\text{O}^+|^4 = E_0^0 - E_1^0$$

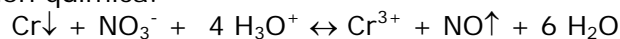
$$\log K_{R1} = (E_0^0 - E_1^0) 6 / 0.06 = 74$$

B) en HNO₃

Semirreacciones



Reacción química:



$$K_{R2} = \frac{|\text{Cr}^{3+}| \text{p}_{\text{NO}}}{|\text{NO}_3^-| |\text{H}_3\text{O}^+|^4}$$

Cálculo de K_{R2}

Aplico la ecuación de Nernst a las semirreacciones

$$E = E_1^0 + 0.06/3 \log |\text{Cr}^{3+}| \quad ; \quad E = E_2^0 + 0.06/3 \log |\text{NO}_3^-| |\text{H}_3\text{O}^+|^4 / \text{p}_{\text{NO}}$$

Igualo las ecuaciones

$$E_1^0 + 0.06/3 \log |\text{Cr}^{3+}| = E_2^0 + 0.06/3 \log |\text{NO}_3^-| |\text{H}_3\text{O}^+|^4 / \text{p}_{\text{NO}}$$

$$0.06/3 \log |\text{Cr}^{3+}| \text{p}_{\text{NO}} / |\text{NO}_3^-| |\text{H}_3\text{O}^+|^4 = E_2^0 - E_1^0$$

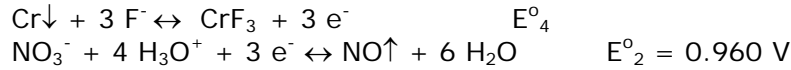
QUÍMICA ANALÍTICA I

Solución Examen Febrero 2008

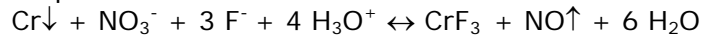
$$\log K_{R2} = (E^{\circ}_2 - E^{\circ}_1) 3 / 0.06 = 85$$

C) En medio HNO₃ + NaF

Semirreacciones

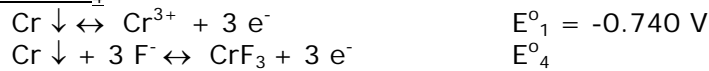


Reacción química



$$K_{R3} = |\text{CrF}_3| p_{\text{NO}} / |\text{NO}_3^-| |\text{F}^-|^3 |\text{H}_3\text{O}^+|^4$$

Cálculo de E₄^o



Aplico la ecuación de Nernst a los dos sistemas

$$E = E^{\circ}_1 + 0.06/3 \log |\text{Cr}^{3+}| \quad ; \quad E = E^{\circ}_4 + 0.06/3 \log |\text{CrF}_3| / |\text{F}^-|^3$$

Igualo las expresiones y reordeno los términos

$$E^{\circ}_4 = E^{\circ}_1 + 0.06/3 \log |\text{Cr}^{3+}| |\text{F}^-|^3 / |\text{CrF}_3| = E^{\circ}_1 - 0.06/3 \log \beta_3 = -0.760$$

Cálculo de K_{R3}

Aplico la ecuación de Nernst a las semirreacciones

$$E = E^{\circ}_4 + 0.06/3 \log |\text{CrF}_3| / |\text{F}^-|^3 \quad ; \quad E = E^{\circ}_2 + 0.06/3 \log |\text{NO}_3^-| |\text{H}_3\text{O}^+|^4 / p_{\text{NO}}$$

$$\log K_{R3} = \log |\text{CrF}_3| p_{\text{NO}} / |\text{NO}_3^-| |\text{F}^-|^3 |\text{H}_3\text{O}^+|^4 = (E^{\circ}_2 - E^{\circ}_4) 3 / 0.06 = 86$$

QUÍMICA ANALÍTICA I

Solución Examen Febrero 2008

Segunda parte

1.- La penicilamina (H_2L) es un metabolito de la penicilina sin propiedades antibióticas y que se utiliza en el tratamiento del envenenamiento por mercurio inorgánico.

- 1) Utilice el método de las constantes condicionales para calcular el valor de la constante condicional de formación del complejo HgL a pH 7,00.
- 2) Calcule el porcentaje de $Hg(II)$ que estaría complejado al alcanzarse el equilibrio en una disolución preparada de manera que contenga $5,00 \cdot 10^{-2}$ moles/L de L y $1,00 \cdot 10^{-3}$ moles/L de $Hg(II)$ a pH = 7,00.

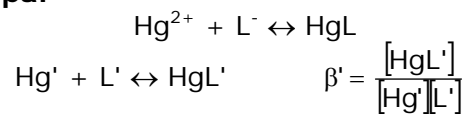
Datos

$$HgL \quad \log \beta = 16,1$$

$$Hg^{2+} - OH^+ \quad \log \beta_1 = 10,30 ; \log \beta_2 = 21,7$$

$$H_3L^+ / H_2L / HL^- / L^{2-} \quad pK_1 = 1,8 ; pK_2 = 7,9 ; pK_3 = 10,6$$

1.1) Reacción principal



$$[HgL'] = [HgL]$$

$$[Hg'] = [Hg^{2+}] + [HgOH^+] + [Hg(OH)_2]$$

$$[L'] = [L^{2-}] + [HL^-] + [H_2L] + [H_3L^+]$$

1.2) Coeficientes de reacciones laterales

$$\alpha_{HgL} = \frac{[HgL']}{[HgL]} = 1$$

$$\alpha_{Hg} = \frac{[Hg']}{[Hg^{2+}]} = \frac{[Hg^{2+}] + [HgOH^+] + [Hg(OH)_2]}{[Hg^{2+}]} = 1 + \beta_1[OH^-] + \beta_2[OH^-]^2$$

$$\alpha_Y = \frac{[L']}{[L^{2-}]} = \frac{[L^{2-}] + [HL^-] + [H_2L] + [H_3L^+]}{[L^{2-}]} = 1 + \frac{[H_3O^+]}{K_3} + \frac{[H_3O^+]^2}{K_3K_2} + \frac{[H_3O^+]^3}{K_3K_2K_1}$$

1.3) Cálculo de β'

$$\beta' = \frac{[HgL']}{[Hg'][L']} = \frac{[HgL] \alpha_{CaY}}{[Hg^{2+}] \alpha_{Hga} [L^{2-}] \alpha_L} = \frac{\beta}{\alpha_{Hg} \alpha_L}$$

Por lo que dando valores resulta

| pH | $[H_3O^+]$ | $[OH^-]$ | α_{Hg} | α_L | β' |
|------|----------------------|----------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| 7,00 | $1,00 \cdot 10^{-7}$ | $1,00 \cdot 10^{-7}$ | $5,01 \cdot 10^7$ | $3,56 \cdot 10^4$ | $7,05 \cdot 10^3$ |

Recordemos que $\beta = 10^{16,1} = 1,26 \cdot 10^{16}$

QUÍMICA ANALÍTICA I

Solución Examen Febrero 2008

2) Porcentaje de Hg(II) complejoado

Tal como hemos definido las concentraciones analíticas $[Hg']$, $[HgL']$ y $[L']$, la concentración de Hg(II) complejoado coincidirá con $[HgL']$ y el porcentaje de Hg(II) complejoado será el cociente

$$\% \text{Hg(II) complejoado} = \frac{[HgL']}{C_{Hg}} \cdot 100$$

donde $C_{Hg} = 1,00 \cdot 10^{-3} \text{ M}$.

Para calcular $[HgL']$ hay que resolver el equilibrio
 $Hg' + L' \leftrightarrow HgL'$

$$C_{Hg} = [Hg'] + [HgL'] = 1,00 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$C_L = [L'] + [HgL'] = 5,00 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

$$\beta' = \frac{[HgL']}{[Hg'][L']} = 7,05 \cdot 10^3$$

de tres ecuaciones con tres incógnitas.

Al restar los balances de materia:

$$C_L - C_{Hg} = [L'] - [Hg'] \Rightarrow [L'] = C_L - C_{Hg} + [Hg']$$

$$[HgL'] = C_{Hg} - [Hg']$$

$$\beta' = \frac{C_{Hg} - [Hg']}{(C_L - C_{Hg} + [Hg'])[Hg']} = \frac{C_{Hg} - [Hg']}{(C_L - C_{Hg})[Hg'] + [Hg']^2}$$

$$\beta' [Hg']^2 + \beta' [Hg'](C_L - C_M) = C_{Hg} - [Hg']$$

$$\beta' [Hg']^2 + [Hg'](\beta' (C_L - C_M) + 1) - C_{Hg} = 0$$

$$[Hg'] = \frac{-(\beta' (C_L - C_M) + 1) + \sqrt{(\beta' (C_L - C_M) + 1)^2 + 4\beta' C_{Hg}}}{2\beta'} = 2,89 \cdot 10^{-6} \text{ M}$$

$$[L'] = C_L - C_{Hg} + [Hg'] = 4,90 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

$$[HgL'] = C_{Hg} - [Hg'] = 9,97 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

$$\% \text{Hg(II) complejoado} = \frac{[HgL']}{C_{Hg}} \cdot 100 = \frac{9,97 \cdot 10^{-4}}{1,00 \cdot 10^{-3}} \cdot 100 = 99,7 \%$$

QUÍMICA ANALÍTICA I

Solución Examen Febrero 2008

Segunda parte

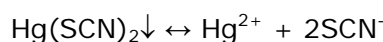
2- Determine la solubilidad del $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ a) en agua b) en presencia de $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 0,1 M.

2.- Determine a través del cálculo de las constantes de reacción si el sulfocianuro mercuríco, $\text{Hg}(\text{SCN})_2$, se disolverá en alguno de los siguientes reactivos: a) KI, b) H_2S y c) $\text{KIO}_3 + \text{HCl}$.

Datos:

| | | | | | |
|--|-----------------------|--------------------------------|--|--------------|--|
| $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ | \downarrow | $\text{pk}_{\text{ps}} = 19,6$ | HgS | \downarrow | $\text{pk}_{\text{ps}} = 51,0$ |
| HgI_4^{2-} | $\log \beta_4 = 29,8$ | | $\text{H}_2\text{S}/\text{HS}^-/\text{S}^{2-}$ | | $\text{pk}_1 = 7,0 ; \text{pk}_2 = 13,0$ |
| $\text{SO}_4^{2-} + \text{HCN}/\text{SCN}^-$ | | | $E_0^\circ = -0,800\text{V}$ | | |
| $\text{IO}_3^- + \text{Cl}^-/\text{ICl}$ | | | $E_1^\circ = 1,235\text{V}$ | | |
| H_2O | | $k_w = 1,00 \cdot 10^{-14}$ | | | |

1.a- Ecuaciones químicas:



Ecuaciones matemáticas:

$$k_{\text{ps}} = [\text{Hg}^{2+}] [\text{SCN}^-]^2$$

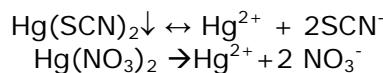
$$s = [\text{Hg}^{2+}] = \frac{[\text{SCN}^-]}{2}$$

Resolviendo

$$k_{\text{ps}} = [\text{Hg}^{2+}] [\text{SCN}^-]^2 = (s)(2s)^2 = 4s^3$$

$$s = \sqrt[3]{k_{\text{ps}}/4} = \sqrt[3]{10^{-19,6}/4} = 1,84 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}$$

1.b.- Ecuaciones químicas:



Ecuaciones matemáticas:

$$k_{\text{ps}} = [\text{Hg}^{2+}] [\text{SCN}^-]^2$$

Definición de solubilidad: $s = \frac{[\text{SCN}^-]}{2}$

Balance de materia al mercurio: $[\text{Hg}^{2+}] = \frac{[\text{SCN}^-]}{2} + 0,1 = s + 0,1 \cong 0,1$

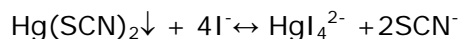
Resolución:

$$k_{\text{ps}} = [\text{Hg}^{2+}] [\text{SCN}^-]^2 = (0,1) (2s)^2$$

$$s = \sqrt{k_{\text{ps}}/0,4} = \sqrt{10^{-19,6}/0,4} = 2,51 \cdot 10^{-10} \text{ mol/L}$$

2.- Cálculo de las constantes de reacción

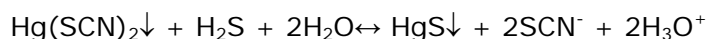
2.a.- Reacción:



Expresión de la constante y cálculo de la misma

$$k_r = \frac{[\text{HgI}_4^{2-}] [\text{SCN}^-]^2}{[\text{I}^-]^4} = \frac{[\text{HgI}_4^{2-}] [\text{SCN}^-]^2}{[\text{I}^-]^4} \times \frac{[\text{Hg}^{2+}]}{[\text{Hg}^{2+}]} = \beta_{\text{HgI}_4^{2-}} k_{\text{ps}}(\text{Hg}(\text{SCN})_2) = 10^{29,8} 10^{-19,6}$$

2.b.- Reacción



QUÍMICA ANALÍTICA I

Solución Examen Febrero 2008

Expresión de la constante y calculo de la misma

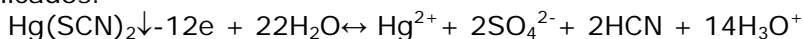
$$k_r = \frac{[\text{SCN}^-]^2 [\text{H}_3\text{O}^+]^2}{[\text{H}_2\text{S}]} = \frac{[\text{SCN}^-]^2 [\text{H}_3\text{O}^+]^2}{[\text{H}_2\text{S}]} \times \frac{[\text{Hg}^{2+}][\text{S}^{2-}]}{[\text{Hg}^{2+}][\text{S}^{2-}]} = \frac{k_{ps(\text{Hg}(\text{SCN})_2)k_1k_2}{k_{ps(\text{HgS})}} = \frac{10^{-19,6}10^{-7,0}10^{-13,0}}{10^{-51,0}}$$

2.c. - Reacción

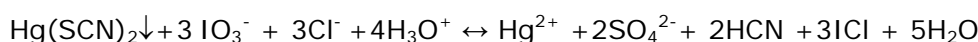
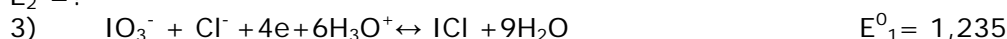


Se trata de una reacción redox:

Sistemas implicados:



$$E_2^0 = ?$$



Expresión de la constante y calculo de la misma

$$k_r = \frac{[\text{Hg}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]^2[\text{HCN}]^2[\text{ICl}]^3}{[\text{IO}_3^-]^3[\text{Cl}^-]^3[\text{H}_3\text{O}^+]^4}$$

En el equilibrio los dos potenciales son iguales:

$$E = E_2^0 + \frac{0,059}{12} \log [\text{Hg}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]^2[\text{HCN}]^2[\text{H}_3\text{O}^+]^4$$

$$E = E_1^0 + \frac{0,059}{4} \log \frac{[\text{IO}_3^-]^3[\text{Cl}^-]^3[\text{H}_3\text{O}^+]^6}{[\text{ICl}]^3}$$

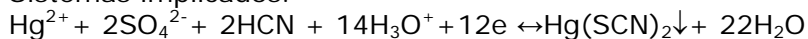
$$E_2^0 + \frac{0,059}{12} \log [\text{Hg}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]^2[\text{HCN}]^2[\text{H}_3\text{O}^+]^4 = E_1^0 + \frac{0,059}{3 \times 4} \log \frac{[\text{IO}_3^-]^3[\text{Cl}^-]^3[\text{H}_3\text{O}^+]^6}{[\text{ICl}]^3}$$

$$k_r = 10^{(E_1^0 - E_2^0)12/0,059}$$

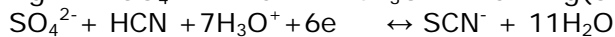
Luego:

Para calcular la constante de la reacción, necesitamos calcular el valor del potencial E_2^0

Sistemas implicados:



$$E_2^0 = ?$$



$$E_0^0 = -0,800\text{V}$$

$$E = E_2^0 + \frac{0,059}{12} \log [\text{Hg}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]^2[\text{HCN}]^2[\text{H}_3\text{O}^+]^4$$

$$E = E_0^0 + \frac{0,059}{6} \log \frac{[\text{SO}_4^{2-}][\text{HCN}][\text{H}_3\text{O}^+]^7}{[\text{SCN}^-]}$$

$$E_2^0 + \frac{0,059}{12} \log [\text{Hg}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]^2[\text{HCN}]^2[\text{H}_3\text{O}^+]^4 = E_0^0 + \frac{0,059}{6} \log \frac{[\text{SO}_4^{2-}][\text{HCN}][\text{H}_3\text{O}^+]^7}{[\text{SCN}^-]}$$

QUÍMICA ANALÍTICA I
Solución Examen Febrero 2008

$$E_2^0 = E_0^0 + \frac{0,059}{2 \times 6} \log \frac{[\text{SO}_4^{2-}]^2 [\text{HCN}]^2 [\text{H}_3\text{O}^+]^4}{[\text{Hg}^{2+} [\text{SO}_4^{2-}]^2 [\text{HCN}]^2 [\text{H}_3\text{O}^+]^4 [\text{SCN}^-]^2} = E_0^0 + \frac{0,059}{2} \log \frac{1}{K_{\text{ps}}(\text{Hg}(\text{SCN})_2)}$$

$$E_2^0 = -0,800 + \frac{0,059}{2} 19,6 = -0,2218\text{V}$$

$$K_r = 10^{(E_1^0 - E_2^0) / 0,059} = 10^{(1,235 - (-0,2218)) / 0,059} = 10^{296,3}$$