

PRIMERA PARTE

1.- Se mezclan 50,00 mL de ácido clorhídrico (HCl) 0,100 M con 50,00 mL de anilina ($C_6H_5NH_2$ abreviadamente B) 0,0500 M

1) Determine la concentración "nominal" o analítica de los sistemas ácido base implicados.

2) A la vista de los datos adjuntos ¿cuál es la reacción que tiene lugar al mezclar los reactivos? Calcule su constante.

3) ¿Cómo es la disolución resultante desde el punto de vista ácido-base?

4) ¿Cuáles serán las aproximaciones más probables que deberá realizar al aplicar el procedimiento general para la determinación de la concentración de todas las especies en disolución?

5) Aplique el método sistemático para resolución de problemas de equilibrio, y justifique adecuadamente las aproximaciones realizadas.

Datos

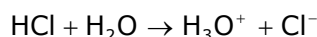
$C_6H_5NH_3^+/C_6H_5NH_2$ $pK_a = 9,0$; H_2O $pK_w = 14,00$

$$c_1 = [HCl] = \frac{0,100 * 50,00}{50,00 + 50,00} = 0,0500 \text{ M}$$

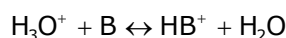
1)

$$c_2 = [B] = \frac{0,050 * 50,00}{50,00 + 50,00} = 0,0250 \text{ M}$$

2) EL HCl es un ácido fuerte por lo tanto sufre la reacción total



apareciendo por tanto una concentración idéntica de H_3O^+ , el ácido más fuerte en agua, que puede reaccionar con la base B:



cuya constante vale:

$$K_r = \frac{[HB^+]}{[H_3O^+][B]} * \frac{[H_3O^+]}{[H_3O^+]} = \frac{[HB^+]}{[B][H_3O^+]} = \frac{1}{K_a} = 10^{9,0}$$

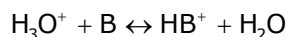
La reacción estará muy desplazada hacia la derecha

3) Desde el punto de vista ácido-base la disolución se describirá dependiendo de las cantidades mezcladas:

H_3O^+ se ponen $50,00 * 0,100 = 5,000$ mmoles

B se ponen $50,00 * 0,0500 = 2,500$ mmoles

Por tanto hay un exceso de H_3O^+ respecto de la cantidad estequiométrica necesaria para la reacción



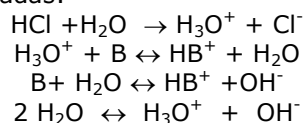
y por tanto se "formarán" 2,500 mmoles de HB^+ (anilinio) y "sobrarán" 2,500 mmoles de H_3O^+ . La disolución resultante puede ser descrita como una MEZCLA DE ACIDO FUERTE (H_3O^+) Y ACIDO DEBIL (HB^+) en concentraciones idénticas. Puesto que el volumen total es de $50,00 + 50,00 = 100,00$ mL, el valor de esas "concentraciones nominales" idénticas es de 0,0250 M.

4) Una disolución de ese tipo contendrá un exceso de H_3O^+ . Por tanto, la primera aproximación será que $[OH^-]$ es despreciable frente a $[H_3O^+]$.

Por otra lado,, y como la constante de acidez de HB^+ es muy pequeña, puede que la contribución de dicho ácido pueda también ser despreciada, por lo que la mezcla podría resolverse como si únicamente contuviera H_3O^+ .

5) Procedimiento general

1) Escribir ecuaciones químicas ajustadas:

2) Identificar y contar las especies químicas: HB^+ , B , Cl^- , OH^- y H_3O^+ (5 especies)

3) Plantear ecuaciones matemáticas:

3.a) Balances de materia:

$$\begin{aligned} c_1 &= [\text{Cl}^-] \\ c_2 &= [\text{HB}^+] + [\text{B}] \end{aligned}$$

3.b) Constantes de equilibrio:

$$\begin{aligned} k_a &= \frac{[\text{B}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HB}^+]} \\ k_w &= [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] \end{aligned}$$

$$k_r = \frac{1}{k_a} \text{ (No aporta nada nuevo)}$$

3.c) Balance de cargas: $[\text{OH}^-] + [\text{Cl}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{HB}^+]$ 4) ¿Nº Ecuaciones \geq Nº Especies? \rightarrow SI, por lo que el sistema es resoluble

5) Sin aproximaciones:

Del balance de cargas

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{k_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]} + c_1 - \frac{c_2[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_3\text{O}^+ + k_a]}$$

Es un polinomio de tercer grado.

5') Con aproximaciones

Como ya vimos antes $[\text{OH}^-] \ll [\text{H}_3\text{O}^+]$
por lo que se puede despreciar el primer sumando, con lo cual todo queda reducido a un polinomio de segundo grado:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = c_1 - \frac{c_2[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_3\text{O}^+ + k_a]}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 + [\text{H}_3\text{O}^+] * (k_a - c_1 + c_2) - k_a c_1 = 0$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{c_1 - c_2 - k_a + \sqrt{(k_a - c_1 + c_2)^2 + 4k_a c_1}}{2}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{0,0500 - 0,0250 - 10^{-9} + \sqrt{(10^{-9} - 0,0500 + 0,0250)^2 + 4 \cdot 10^{-9} \cdot 0,0500}}{2} = 0,0250 \text{ M}$$

$$\text{pH} = 1,60$$

En el caso de que se despreciara la contribución del ácido HB^+ , la $[\text{H}_3\text{O}^+]$ sería

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = c_1 - c_2 = 0,0500 - 0,0250 = 0,0250 \text{ M}$$

y sustituyendo en el resto de las ecuaciones

$$[\text{OH}^-] = \frac{10^{-14}}{0,0250} = 4,00 \cdot 10^{-13} \text{ M}$$

$$[\text{Cl}^-] = 0,0500 \text{ M}$$

$$[\text{HB}^+] = \frac{0,0250 * 0,0250}{(0,0250 + 10^{-9})} = 0,0250 \text{ M}$$

$$[\text{B}] = \frac{0,0250 * 10^{-9}}{(0,0250 + 10^{-9})} = 1,00 \cdot 10^{-9} \text{ M}$$

2.- El iridio es un metal precioso empleado en la fabricación del patrón del metro original ("que se conserva en la Oficina Internacional de Pesas y Medidas de París").

Demuestre por medio del cálculo de las respectivas constantes de reacción si el iridio es soluble o no en:

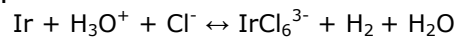
- a) ácido clorhídrico
- b) ácido nítrico
- c) agua regia (mezcla de ácidos nítrico y clorhídrico).

Datos

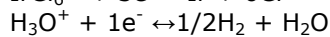
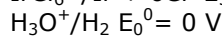
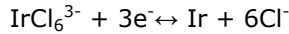
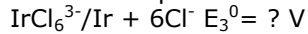
$\text{H}_3\text{O}^+/\uparrow\text{H}_2 \ E_0^0 = 0 \text{ V}$; $\text{NO}_3^-/\uparrow\text{NO} \ E_1^0 = 0,96\text{V}$; $\text{Ir}^{3+}/\downarrow\text{Ir} \ E_2^0 = 1,16\text{V}$;
 $\text{IrCl}_6^{3-} \ \log \beta_6 = 15,3$

a) ácido clorhídrico (HCl)

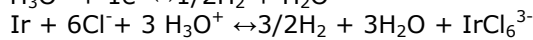
Reacción Química a considerar:



Sistemas implicados:



Reacción ajustada:



Constante de la reacción:

$$k_{r1} = \frac{P_{\text{H}_2}^{3/2} [\text{IrCl}_6^{3-}]}{[\text{Cl}^-]^6 [\text{H}_3\text{O}^+]^3}$$

Cálculo de la constante de la reacción:

$$E_3^0 + \frac{0,059}{3} \log \frac{[\text{IrCl}_6^{3-}]}{[\text{Cl}^-]^6} = 0 + \frac{0,059}{1} \log \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{P_{\text{H}_2}^{1/2}}$$

o lo que es lo mismo:

$$E_3^0 + \frac{0,059}{3} \log \frac{[\text{IrCl}_6^{3-}]}{[\text{Cl}^-]^6} = 0 + \frac{0,059}{3} \log \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^3}{P_{\text{H}_2}^{3/2}}$$

Por lo tanto:

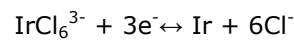
$$\frac{0,059}{3} \log \frac{P_{\text{H}_2}^{3/2} [\text{IrCl}_6^{3-}]}{[\text{Cl}^-]^6 [\text{H}_3\text{O}^+]^3} = \frac{0,059}{3} \log k_{r1} = 0 - E_3^0$$

$$k_{r1} = 10^{(0-E_3^0)3/0,059}$$

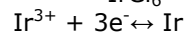
Necesitamos conocer el valor de E_3^0

Cálculo de E_3^0 :

Sistema que nos interesa: $\text{IrCl}_6^{3-}/\text{Ir} + 6\text{Cl}^- \ E_3^0 = ? \text{ V}$



Información que tenemos: $\text{Ir}^{3+}/\text{Ir} \ E_2^0 = 1,16 \text{ V}$



$$E_3^0 + \frac{0,059}{3} \log \frac{[\text{IrCl}_6^{3-}]}{[\text{Cl}^-]^6} = 1,16 + \frac{0,059}{3} \log [\text{Ir}^{3+}]$$

Por lo tanto:

$$E_3^0 = 1,16 + \frac{0,059}{3} \log \frac{[Ir^{3+}][Cl^-]^6}{[IrCl_6^{3-}]} = 1,16 - \frac{0,059}{3} \log \beta_6 = 1,16 - \frac{0,059}{3} (15,3) = 0,8591 = 0,859V \text{ p}$$

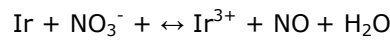
or lo tanto:

$$k_{r1} = 10^{(0-E_3^0)3/0,059} = 10^{(0-0,859)3/0,059} = 10^{-43,678}$$

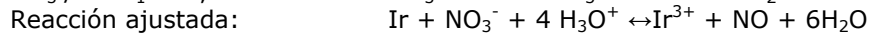
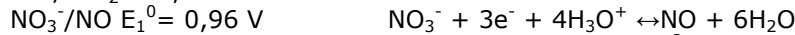
Conclusión: **El iridio es insoluble en ácido clorhídrico**

b) ácido nítrico:

Reacción Química a considerar:



Sistemas implicados:



Constante de la reacción:

$$k_{r2} = \frac{P_{NO} [Ir^{3+}]}{[NO_3^-] [H_3O^+]^4}$$

Cálculo de la constante de la reacción:

$$1,16 + \frac{0,059}{3} \log [Ir^{3+}] = 0,96 + \frac{0,059}{3} \log \frac{[NO_3^-] [H_3O^+]^4}{P_{NO}}$$

Por lo tanto:

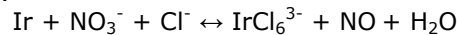
$$\frac{0,059}{3} \log k_{r2} = 0,96 - 1,16$$

$$\text{Luego: } k_{r2} = 10^{(0,96-1,16)3/0,059} = 10^{-10,169}$$

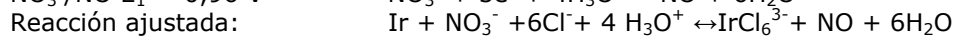
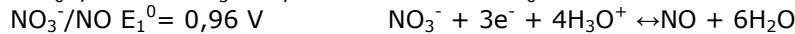
Conclusión: **El iridio es insoluble en ácido nítrico**

c) agua régia: (HCl+HNO₃)

Reacción Química a considerar:



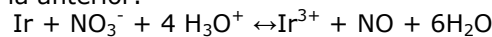
Sistemas implicados:



Constante de la reacción:

$$k_{r3} = \frac{P_{NO} [IrCl_6^{3-}]}{[NO_3^-] [Cl^-]^6 [H_3O^+]^4}$$

Una reacción muy parecida a la anterior:



Cuya constante ya conocemos:

$$k_{r2} = \frac{P_{NO} [Ir^{3+}]}{[NO_3^-] [H_3O^+]^4}$$

La diferencia entre k_{r2} y k_{r3} se debe a que en 3 el iridio está como $IrCl_6^{3-}$, por lo tanto la diferencia entre las constantes hace intervenir el valor de la constante β_6

$$k_{r3} = \frac{P_{NO} [IrCl_6^{3-}]}{[NO_3^-] [Cl^-]^6 [H_3O^+]^4} = \frac{P_{NO} [IrCl_6^{3-}]}{[NO_3^-] [Cl^-]^6 [H_3O^+]^4} \frac{[Ir^{3+}]}{[Ir^{3+}]}$$

$$\text{Como } k_{r2} = \frac{P_{NO} [Ir^{3+}]}{[NO_3^-] [H_3O^+]^4}, \text{ por lo tanto:}$$

$$k_{r3} = \frac{P_{NO} [IrCl_6^{3-}]}{[NO_3^-] [Cl^-]^6 [H_3O^+]^4} = \frac{P_{NO} [IrCl_6^{3-}]}{[NO_3^-] [Cl^-]^6 [H_3O^+]^4} \frac{[Ir^{3+}]}{[Ir^{3+}]} = k_{r2} \beta_6 = 10^{-10,169} 10^{15,3} = 10^{5,13}$$

CONCLUSION: El agua regia es capaz de disolver el iridio

SEGUNDA PARTE

1.- El sulfuro de cadmio es un producto que se utiliza en pintura como pigmento amarillo y en champús como anti-seborreico. Utilizando el concepto de Producto de Solubilidad condicional y los datos adjuntos, calcule la solubilidad condicional o total de dicho compuesto a pH 0 y a pH 7 en mg/L

Datos

↓CdS $\log k_{ps} = -25,76$; Masa molecular = 144,464 g/mol

$Cd^{2+} - OH^-$ $\log \beta_1 = 4,30$; $\log \beta_2 = 7,70$; $\log \beta_3 = 10,30$; $\log \beta_4 = 12,00$

$H_2S/HS^-/S^{2-}$ $pk_1 = 7,00$; $pk_2 = 13,00$

En magnitudes aparentes: $\downarrow CdS \leftrightarrow Cd^{2+} + S^{2-}$
 $k_{ps} = [Cd^{2+}] [S^{2-}]$

En magnitudes condicionales: $\downarrow CdS \leftrightarrow Cd' + S'$

$k'_{ps} = [Cd'] [S']$

La solubilidad condicional molar S^* , se calculará como

$$S^* = \sqrt{k'_{ps}}$$

Los coeficientes de reacciones laterales serán:

$$\alpha_{Cd} = \frac{[Cd]}{[Cd^{2+}]} = \frac{[Cd^{2+}] + [Cd(OH)^+] + [Cd(OH)_2] + [Cd(OH)_3^-] + [Cd(OH)_4^{2-}]}{[Cd^{2+}]} =$$

$$= 1 + \frac{[Cd(OH)^+]}{[Cd^{2+}]} + \frac{[Cd(OH)_2]}{[Cd^{2+}]} + \frac{[Cd(OH)_3^-]}{[Cd^{2+}]} + \frac{[Cd(OH)_4^{2-}]}{[Cd^{2+}]} = 1 + \beta_1 [OH^-] + \beta_2 [OH^-]^2 + \beta_3 [OH^-]^3 + \beta_4 [OH^-]^4$$

$$\alpha_S = \frac{[S']}{[S^{2-}]} = \frac{[S^{2-}] + [HS^-] + [H_2S]}{[S^{2-}]} = 1 + \frac{[HS^-]}{[S^{2-}]} + \frac{[H_2S]}{[S^{2-}]} = 1 + \frac{[H_3O^+]}{k_2} + \frac{[H_3O^+]^2}{k_1 k_2}$$

El k'_{ps} valdrá entonces:

$$k'_{ps} = [Cd'] [S']^3 = \alpha_{Cd} [Cd^{2+}] \alpha_S [S^{2-}] = k_{ps} \alpha_{Cd} \alpha_S$$

A pH = 0,00

$$[H_3O^+] = 1,00 \text{ M y } [OH^-] = k_w / [H_3O^+] = 1,00 \cdot 10^{-14} \text{ M}$$

$$\alpha_{Cd} = 1 + \beta_1 [OH^-] + \beta_2 [OH^-]^2 + \beta_3 [OH^-]^3 + \beta_4 [OH^-]^4 =$$

$$= 1 + 10^{4,30} * 10^{-14} + 10^{7,70} * 10^{-28} + 10^{10,30} * 10^{-42} + 10^{12} * 10^{-56} = 1,00$$

$$\alpha_S = 1 + \frac{[H_3O^+]}{k_2} + \frac{[H_3O^+]^2}{k_1 k_2} = 1 + \frac{1,00}{1,00 \cdot 10^{-13}} + \frac{1,00}{1,00 \cdot 10^{-20}} = 1,00 \cdot 10^{20}$$

$$k'_{ps} = k_{ps} \alpha_{Cd} \alpha_S = 10^{-25,76} 1,00 1,00 \cdot 10^{20} = 1,74 \cdot 10^{-6}$$

$$S^* = \sqrt{k'_{ps}} = \sqrt{1,74 \cdot 10^{-6}} = 1,32 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

En mg/L

$$S^* = 1,32 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L} * 144,464 \text{ g/mol} * 10^3 \text{ mg/g} = 190 \text{ mg/L}$$

A pH = 7,00

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,00 \cdot 10^{-7} \text{ M y } [\text{OH}^-] = k_w / [\text{H}_3\text{O}^+] = 1,00 \cdot 10^{-7} \text{ M}$$

$$\alpha_{\text{Cd}} = 1 + \beta_1 [\text{OH}^-] + \beta_2 [\text{OH}^-]^2 + \beta_3 [\text{OH}^-]^3 + \beta_4 [\text{OH}^-]^4 =$$

$$= 1 + 10^{4,30} * 10^{-7} + 10^{7,70} * 10^{-14} + 10^{10,30} * 10^{-21} + 10^{12} * 10^{-28} = 1,00$$

$$\alpha_S = 1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{k_2} + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{k_1 k_2} = 1 + \frac{1,00 \cdot 10^{-7}}{1,00 \cdot 10^{-13}} + \frac{1,00 \cdot 10^{-14}}{1,00 \cdot 10^{-20}} = 2,00 \cdot 10^6$$

$$K'_{\text{ps}} = k_{\text{ps}} \alpha_{\text{Cd}} \alpha_S = 10^{-25,76} * 1,00 * 2,00 \cdot 10^6 = 3,48 \cdot 10^{-20}$$

$$S^* = \sqrt{K'_{\text{ps}}} = \sqrt{3,48 \cdot 10^{-20}} = 1,87 \cdot 10^{-10} \text{ M}$$

En mg/L

$$S^* = 1,87 \cdot 10^{-10} \text{ mol/L} * 144,464 \text{ g/mol} * 10^3 \text{ mg/g} = 2,70 \cdot 10^{-5} \text{ mg/L}$$

2.- Indique cual de los siguientes reactivos es más adecuado para la disolución del PbSO_4 a partir del cálculo de la correspondiente constante de reacción.

- HClO_4
- Na_4Y
- NaAcO
- HAcO

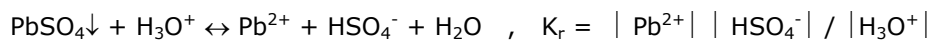
Datos

$$\text{PbSO}_4 \downarrow \quad \text{pk}_{\text{ps}} = 7,0 \quad ; \quad \text{HSO}_4^- / \text{SO}_4^{2-} \quad \text{pk}_2 = 1,8$$

$$\text{PbY}^{2-} \quad \log \beta_1 = 18,0 \quad ; \quad \text{Pb}(\text{AcO})_2 \quad \log \beta_2 = 3,3$$

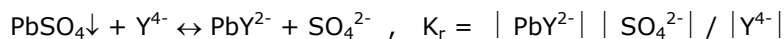
$$\text{HAcO} / \text{AcO}^- \quad \text{pk}_a = 4.5$$

a) HClO_4



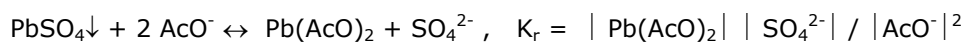
$$K_r = \frac{|\text{Pb}^{2+}| |\text{HSO}_4^-|}{|\text{H}_3\text{O}^+|} \times \frac{|\text{SO}_4^{2-}|}{|\text{SO}_4^{2-}|} = K_{\text{ps}} / k_2 = 10^{-5.2}$$

b) Na_4Y



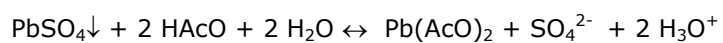
$$K_r = \frac{|\text{PbY}^{2-}| |\text{SO}_4^{2-}|}{|\text{Y}^{4-}|} \times \frac{|\text{Pb}^{2+}|}{|\text{Pb}^{2+}|} = K_{\text{ps}} \beta_1 = 10^{11.0}$$

c) NaAcO



$$K_r = \frac{|\text{Pb}(\text{AcO})_2| |\text{SO}_4^{2-}|}{|\text{AcO}^-|^2} \times \frac{|\text{Pb}^{2+}|}{|\text{Pb}^{2+}|} = K_{\text{ps}} \beta_2 = 10^{-3.7}$$

d) HAcO, como es un ácido débil, el sulfato no se protonará.



$$K_r = \frac{|\text{Pb}(\text{AcO})_2| |\text{SO}_4^{2-}| |\text{H}_3\text{O}^+|^2}{|\text{HAcO}|^2} \times \frac{|\text{Pb}^{2+}| |\text{AcO}^-|^2}{|\text{Pb}^{2+}| |\text{AcO}^-|^2}$$

$$K_r = K_{ps} \beta_2 (k_a)^2 = 10^{-12.7}$$

El reactivo más adecuado para disolver el $\text{PbSO}_4\downarrow$ es el b).