

# QUIMICA ANALITICA I. FEBRERO 2009. SOLUCIÓN

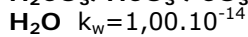
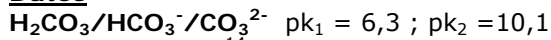
## PRIMERA PARTE

1.- Se mezclan 10,00 mL de carbonato sódico 0,200 M con 20,00 mL de ácido clorhídrico 0,100 M y se enrasa la disolución resultante a 100,00 mL

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

2) ¿Tiene lugar alguna reacción ácido-base al mezclar los reactivos? Calcule su constante. ¿Cómo podríamos calificar la disolución resultante desde el punto de vista ácido-base?

### Datos

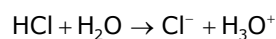
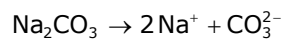


1) Determine la concentración "nominal" o analítica de los sistemas ácido-base implicados.

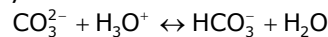
$$\text{Sistema del carbonato sódico} \quad c_1 = \frac{10,00 \cdot 0,200}{100,00} = 2,00 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

$$\text{Sistema del ácido clorhídrico} \quad c_2 = \frac{20,00 \cdot 0,100}{100,00} = 2,00 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

2) ¿Tiene lugar alguna reacción ácido-base al mezclar los reactivos? Calcule su constante. ¿Cómo podríamos calificar la disolución resultante desde el punto de vista ácido-base?



Al mezclarse  $\text{CO}_3^{2-}$  y  $\text{H}_3\text{O}^+$  se produce una reacción entre ambas especies, ya que una es una base y la otra un ácido. Al estar en cantidades equimoleculares, la reacción que se produce es:



$$K_r = \frac{|\text{HCO}_3^-|}{|\text{CO}_3^{2-}| |\text{H}_3\text{O}^+|} = \frac{1}{K_2} = 10^{10,1}$$

Por tanto, la reacción se produce, y la mezcla se comportará como una disolución de  $\text{HCO}_3^-$ , es decir: ANFOLITO ÁCIDO-BASE

3) A la vista de 2), prediga cuáles van a ser las aproximaciones más probables que deberá realizar, al aplicar a la disolución resultante el procedimiento general sistemático para la determinación de la concentración de todas las especies en disolución?

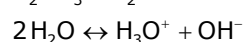
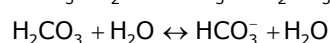
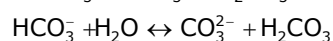
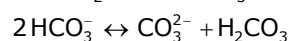
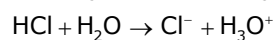
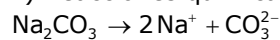
Al ser un anfolito, la reacción más importante que se producirá será



y por tanto, la principal aproximación será  $|\text{CO}_3^{2-}| = |\text{H}_2\text{CO}_3|$

4) Calcule la concentración de  $\text{H}_3\text{O}^+$  mediante dicho procedimiento sistemático, y justifique adecuadamente las aproximaciones realizadas.

1) Reacciones químicas ajustadas



2) Especies:  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{OH}^-$  : Siete especies

3) ecuaciones matemáticas

3.1) Balances de materia

$$2c_1 = |\text{Na}^+| = 0,0400 \text{ M}$$

$$c_1 = |\text{H}_2\text{CO}_3| + |\text{HCO}_3^-| + |\text{CO}_3^{2-}| = 0,0200 \text{ M}$$

$$c_2 = |\text{Cl}^-| = 0,0200 \text{ M}$$

# QUIMICA ANALITICA I. FEBRERO 2009. SOLUCIÓN

3.2) Constantes de equilibrio

$$k_1 = \frac{|\text{HCO}_3^-| |\text{H}_3\text{O}^+|}{|\text{H}_2\text{CO}_3|}$$

$$k_2 = \frac{|\text{CO}_3^{2-}| |\text{H}_3\text{O}^+|}{|\text{HCO}_3^-|}$$

$$k_w = |\text{H}_3\text{O}^+| |\text{OH}^-|$$

3.3) Condición de electroneutralidad

$$|\text{H}_3\text{O}^+| + |\text{Na}^+| = |\text{OH}^-| + |\text{Cl}^-| + |\text{HCO}_3^-| + 2|\text{CO}_3^{2-}|$$

4) N° de incógnitas = N° de ecuaciones. El sistema es resoluble

5) Resolución exacta

$$|\text{H}_3\text{O}^+| = \frac{k_w}{|\text{H}_3\text{O}^+|} + c_2 - 2c_1 + \frac{k_1|\text{H}_3\text{O}^+| + 2k_1k_2}{|\text{H}_3\text{O}^+|^2 + k_1|\text{H}_3\text{O}^+| + k_1k_2} \quad \text{Ecuación de cuarto grado}$$

6) Resolución aproximada

Combinando los balances de materia y la condición de electroneutralidad resulta:

$$|\text{H}_3\text{O}^+| + 2c_1 = |\text{OH}^-| + c_2 + |\text{HCO}_3^-| + 2|\text{CO}_3^{2-}|$$

$$|\text{H}_3\text{O}^+| + 2|\text{H}_2\text{CO}_3| + 2|\text{HCO}_3^-| + 2|\text{CO}_3^{2-}| = |\text{OH}^-| + |\text{H}_2\text{CO}_3| + |\text{HCO}_3^-| + |\text{CO}_3^{2-}| + |\text{HCO}_3^-| + 2|\text{CO}_3^{2-}|$$

$$|\text{H}_3\text{O}^+| + |\text{H}_2\text{CO}_3| = |\text{OH}^-| + |\text{CO}_3^{2-}|$$

y si considermos despreciables  $|\text{H}_3\text{O}^+|$  frente a  $|\text{H}_2\text{CO}_3|$  y  $|\text{OH}^-|$  frente a  $|\text{CO}_3^{2-}|$ , llegamos a la aproximación que habíamos pensado en un principio:

$$|\text{CO}_3^{2-}| = |\text{H}_2\text{CO}_3|$$

Eso permite, que al multiplicar las dos constantes de acidez del anfolito, lleguemos a

$$k_1k_2 = \frac{|\text{CO}_3^{2-}| |\text{H}_3\text{O}^+|^2}{|\text{H}_2\text{CO}_3|} = |\text{H}_3\text{O}^+|^2$$

$$|\text{H}_3\text{O}^+| = \sqrt{k_1k_2} = \sqrt{10^{-6,3}10^{-10,1}} = 10^{-8,2} \text{ M} = 6,31 \cdot 10^{-9} \text{ M}$$

Es decir que, haciendo abstracción de los coeficientes de actividad,  $\text{pH} = 8,20$ .

Comprobación de las aproximaciones

$$|\text{H}_2\text{CO}_3| = \frac{c_1|\text{H}_3\text{O}^+|^2}{|\text{H}_3\text{O}^+|^2 + k_1|\text{H}_3\text{O}^+| + k_1k_2} = 2,45 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

$$|\text{HCO}_3^-| = \frac{c_1k_1|\text{H}_3\text{O}^+|}{|\text{H}_3\text{O}^+|^2 + k_1|\text{H}_3\text{O}^+| + k_1k_2} = 1,95 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

$$|\text{CO}_3^{2-}| = \frac{c_1k_1k_2}{|\text{H}_3\text{O}^+|^2 + k_1|\text{H}_3\text{O}^+| + k_1k_2} = 2,45 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

$$|\text{H}_3\text{O}^+| = 6,31 \cdot 10^{-9} \text{ M}$$

$$|\text{OH}^-| = \frac{k_w}{|\text{H}_3\text{O}^+|} = 1,58 \cdot 10^{-6} \text{ M}$$

## QUIMICA ANALITICA I. FEBRERO 2009. SOLUCIÓN

2.- Se tratan 25,0 mL de una disolución de  $\text{Fe}^{2+}$  0,100M con 25,0 mL de otra de dicromato potásico 0,100M en medio ácido clorhídrico 0,300 M.

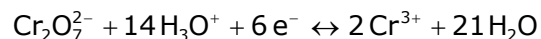
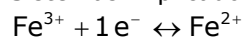
- 1) ¿Qué reacción se produce?. Calcule su constante.
- 2) ¿Cuál es el pH de la disolución final?. Considere aditivos los volúmenes.
- 3) ¿Cuál es la concentración de  $\text{Fe}^{2+}$  en disolución una vez completada la reacción?
- 4) ¿Cuál es el valor del potencial de equilibrio de la disolución final ?

### Datos

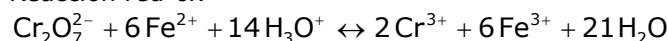
$$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+} \quad E_1^0 = 0,77 \text{ V}; \quad \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+} \quad E_2^0 = 1,33 \text{ V}$$

1) ¿Qué reacción se produce?. Calcule su constante

Sistemas implicados:



Reacción red-ox



$$k_r = \frac{|\text{Cr}^{3+}|^2 |\text{Fe}^{3+}|^6}{|\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}| |\text{Fe}^{2+}|^6 |\text{H}_3\text{O}^+|^{14}}$$

$$E = E_1^0 + 0,059 \log \frac{|\text{Fe}^{3+}|}{|\text{Fe}^{2+}|} = E_1^0 + \frac{0,059}{6} \log \frac{|\text{Fe}^{3+}|^6}{|\text{Fe}^{2+}|^6}$$

$$E = E_2^0 + \frac{0,059}{6} \log \frac{|\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}| |\text{H}_3\text{O}^+|^{14}}{|\text{Cr}^{3+}|^2}$$

$$E_1^0 + \frac{0,059}{6} \log \frac{|\text{Fe}^{3+}|^6}{|\text{Fe}^{2+}|^6} = E_2^0 + \frac{0,059}{6} \log \frac{|\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}| |\text{H}_3\text{O}^+|^{14}}{|\text{Cr}^{3+}|^2}$$

$$E_2^0 - E_1^0 = \frac{0,059}{6} \log \frac{|\text{Fe}^{3+}|^6}{|\text{Fe}^{2+}|^6} \frac{|\text{Cr}^{3+}|^2}{|\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}| |\text{H}_3\text{O}^+|^{14}}$$

$$\log k_r = (E_2^0 - E_1^0) \frac{6}{0,059}$$

$$k_r = 10^{\frac{(E_2^0 - E_1^0) \cdot 6}{0,059}} = 10^{\frac{(1,33 - 0,77) \cdot 6}{0,059}} = 10^{56,95}$$

2) ¿Cuál es el pH de la disolución final?. Considere aditivos los volúmenes.

Reactivo limitante

$$\frac{|\text{Fe}^{2+}|}{6} = \frac{25,00 \cdot 0,100}{25,0 + 25,0} = 8,33 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$\frac{|\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}|}{1} = \frac{25,00 \cdot 0,100}{25,0 + 25,0} = 5,00 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

$$\frac{|\text{H}_3\text{O}^+|}{14} = \frac{25,00 \cdot 0,300}{25,0 + 25,0} = 1,07 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

El reactivo limitante es el  $\text{Fe}^{2+}$  que será el que marque las concentraciones de  $\text{Fe}^{3+}$  y  $\text{Cr}^{3+}$  que parezcan como consecuencia de la reacción, así como las reaccionantes (y por tanto las sobrantes) de  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  y  $\text{H}_3\text{O}^+$ .

# QUIMICA ANALITICA I. FEBRERO 2009. SOLUCIÓN

$$\frac{|\text{Fe}^{2+}|_{\text{reacciona}}}{6} = \frac{|\text{H}_3\text{O}^+|_{\text{reacciona}}}{14}$$

$$|\text{H}_3\text{O}^+|_{\text{reacciona}} = 14 \frac{|\text{Fe}^{2+}|_{\text{reacciona}}}{6} = 14 \frac{25,00 * 0,100}{25,0 + 25,0} = 1,17 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

$$|\text{H}_3\text{O}^+|_{\text{sobrante}} = |\text{H}_3\text{O}^+|_{\text{inicial}} - |\text{H}_3\text{O}^+|_{\text{reacciona}} = \frac{25,00 * 0,300}{25,0 + 25,0} - 1,17 \cdot 10^{-2} = 3,33 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

$$\text{pH} = 1,48$$

3) ¿Cuál es la concentración de  $\text{Fe}^{2+}$  en disolución una vez completada la reacción?  
Habrá que sustituir en la constante de la reacción

$$K_r = \frac{|\text{Cr}^{3+}|^2 |\text{Fe}^{3+}|^6}{|\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}| |\text{Fe}^{2+}|^6 |\text{H}_3\text{O}^+|^{14}}$$

$$|\text{Fe}^{2+}| = \sqrt[6]{\frac{|\text{Cr}^{3+}|^2 |\text{Fe}^{3+}|^6}{K_r |\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}| |\text{H}_3\text{O}^+|^{14}}}$$

$$|\text{Fe}^{3+}| = |\text{Fe}^{2+}|_{\text{reacciona}} = 5,00 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

$$|\text{Cr}^{3+}| = \frac{2}{6} |\text{Fe}^{3+}| = 1,67 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

$$|\text{H}_3\text{O}^+| = |\text{H}_3\text{O}^+|_{\text{sobrante}} = 3,33 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

$$\begin{aligned} |\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}| &= |\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}|_{\text{inicial}} - |\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}|_{\text{reacciona}} = |\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}|_{\text{inicial}} - \frac{|\text{Fe}^{2+}|_{\text{reacciona}}}{6} = \\ &= \frac{25 * 0,100}{25,00 + 25,00} - \frac{25,00 * 0,100}{25,0 + 25,0} = 4,17 \cdot 10^{-2} \text{ M} \end{aligned}$$

$$|\text{Fe}^{2+}| = \sqrt[6]{\frac{|\text{Cr}^{3+}|^2 |\text{Fe}^{3+}|^6}{K_r |\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}| |\text{H}_3\text{O}^+|^{14}}} = \sqrt[6]{\frac{(1,67 \cdot 10^{-2})^2 (5,00 \cdot 10^{-2})^6}{10^{56,95} (4,17 \cdot 10^{-2}) (3,3 \cdot 10^{-2})^{14}}} = 2,00 \cdot 10^{-8} \text{ M}$$

4) ¿Cuál es el valor del potencial de equilibrio de la disolución final ?

$$E = E_2^0 + \frac{0,059}{6} \log \frac{|\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}| |\text{H}_3\text{O}^+|^{14}}{|\text{Cr}^{3+}|^2}$$

$$6E = 6E_2^0 + 0,059 \log \frac{|\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}| |\text{H}_3\text{O}^+|^{14}}{|\text{Cr}^{3+}|^2}$$

$$E = E_1^0 + 0,059 \log \frac{|\text{Fe}^{3+}|}{|\text{Fe}^{2+}|}$$

Sumando

$$7E = E_1^0 + 6E_2^0 + 0,059 \log \frac{|\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}| |\text{H}_3\text{O}^+|^{14} |\text{Fe}^{3+}|}{|\text{Cr}^{3+}|^2 |\text{Fe}^{2+}|}$$

$$\frac{|\text{Cr}^{3+}|}{2} = \frac{|\text{Fe}^{3+}|}{6}$$

$$7E = E_1^0 + 6E_2^0 + 0,059 \log \frac{|\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}| |\text{H}_3\text{O}^+|^{14} 3|\text{Cr}^{3+}|}{|\text{Cr}^{3+}|^2 |\text{Fe}^{2+}|}$$

$$7E = 0,77 + 6 * 1,33 + 0,059 \log \frac{(4,17 \cdot 10^{-2}) (3,33 \cdot 10^{-2})^{14} 3}{1,67 \cdot 10^{-2} 2,00 \cdot 10^{-8}}$$

$$E = \frac{0,77 + 6 * 1,33}{7} + \frac{0,059}{7} \log 7,72 \cdot 10^{-13} = 1,15 \text{ V}$$

# QUIMICA ANALITICA I. FEBRERO 2009. SOLUCIÓN

## SEGUNDA PARTE

1.- El Acido Etilendiamino-N-(o-hidroxifenilacético)-N'-(p-hidroxifenilacético), conocido por sus siglas **o,p-EDDHA** (abreviadamente  $H_4Y$ ), forma parte de los productos de hierro quelatado utilizados en agricultura para remediar la clorosis.

1) Demuestre, mediante magnitudes condicionales, si el anión  $Y^{4-}$  complejará mejor al Fe(III) a pH = 5,00 ó a pH = 7,00.

2) Calcule la concentración de todas las especies que contengan Fe(III) en una disolución preparada mezclando 5,00 mL de nitrato de hierro(III) 0,100 M, 5,00 mL de  $H_4Y$  1,000 M y cantidad suficiente de hidróxido sódico para que, al enrasar a 250 mL, el pH resultante sea 7,00.

### Datos

$$FeY^- \log \beta = 28,72$$

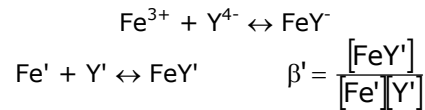
$$Fe(OH)^{2+} \log \beta_1 = 11,0 ; Fe(OH)_2^+ \log \beta_2 = 21,7$$

$$H_4Y/H_3Y^-/H_2Y^{2-}/HY^{3-}/Y^{4-} \quad pK_1 = 6,19 ; pK_2 = 8,65 ; pK_3 = 10,18 ; pK_4 = 11,18$$

$$H_2O \quad K_w = 1,00 \cdot 10^{-14}$$

1) Demuestre, mediante magnitudes condicionales, si el anión  $Y^{4-}$  complejará mejor al Fe(III) a pH = 5,00 ó a pH = 7,00.

### Reacción principal



$$[FeY'] = [FeY^-]$$

$$[Fe'] = [Fe^{3+}] + [FeOH^{2+}] + [Fe(OH)_2^+]$$

$$[Y'] = [Y^{4-}] + [HY^{3-}] + [H_2Y^{2-}] + [H_3Y^-] + [H_4Y]$$

### Coefficientes de reacciones laterales

$$\alpha_{FeY} = \frac{[FeY']}{[FeY^-]} = 1$$

$$\alpha_{Fe} = \frac{[Fe']}{[Fe^{3+}]} = \frac{[Fe^{3+}] + [FeOH^{2+}] + [Fe(OH)_2^+]}{[Fe^{3+}]} = 1 + \beta_1[OH^-] + \beta_2[OH^-]^2$$

$$\alpha_Y = \frac{[Y']}{[Y^{4-}]} = \frac{[Y^{4-}] + [HY^{3-}] + [H_2Y^{2-}] + [H_3Y^-] + [H_4Y]}{[Y^{4-}]} = 1 + \frac{[H_3O^+]}{K_4} + \frac{[H_3O^+]^2}{K_4K_3} + \frac{[H_3O^+]^3}{K_4K_3K_2} + \frac{[H_3O^+]^4}{K_4K_3K_2K_1}$$

### Cálculo de $\beta'$

$$\beta' = \frac{[FeY']}{[Fe'][Y']} = \frac{[FeY^-] \alpha_{FeY}}{[Fe^{3+}] \alpha_{Fe} [Y^{4-}] \alpha_Y} = \frac{\beta}{\alpha_{Fe} \alpha_Y}$$

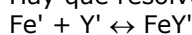
Por lo que dando valores resulta

pH	$[H_3O^+]$	$[OH^-]$	$\alpha_{Fe}$	$\alpha_Y$	$\beta'$
5,00	$1,00 \cdot 10^{-5}$	$1,00 \cdot 10^{-9}$	$5,11 \cdot 10^3$	$1,69 \cdot 10^{16}$	$6,08 \cdot 10^8$
7,00	$1,00 \cdot 10^{-7}$	$1,00 \cdot 10^{-7}$	$5,01 \cdot 10^7$	$1,21 \cdot 10^9$	$8,69 \cdot 10^{11}$

Por tanto, el anión  $Y^{4-}$  complejará mejor al  $Fe^{3+}$  a pH = 7,00

2) Calcule la concentración de todas las especies que contengan Fe(III) en una disolución preparada mezclando 5,00 mL de nitrato de hierro(III) 0,100 M, 5,00 mL de  $H_4Y$  1,000 M y cantidad suficiente de hidróxido sódico para que, al enrasar a 250 mL, el pH resultante sea 7,00.

Hay que resolver el equilibrio



$$C_{Fe} = [Fe'] + [FeY'] = (5,00 * 0,100)/250,0 = 2,00 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$C_Y = [Y'] + [FeY'] = (10,00 * 0,0500)/250,0 = 2,00 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$\beta' = \frac{[FeY']}{[Fe'][Y']} = 8,69 \cdot 10^{11}$$

# QUIMICA ANALITICA I. FEBRERO 2009. SOLUCIÓN

Como las concentraciones de Fe' e Y' son iguales, se cumple que  $[Fe'] = [Y']$   
 Dado el elevado valor de la constante  $\beta'$ , se cumplirá que  $[FeY'] = C_{Fe} - [Fe'] \approx C_{Fe}$   
 Por tanto

$$\beta' = \frac{[FeY']}{[Fe'][Y']} = \frac{C_{Fe}}{[Fe']^2} =$$

$$8,69 \cdot 10^{11} = \frac{2,00 \cdot 10^{-3}}{[Fe']^2}$$

$$[Fe'] = \sqrt{\frac{2,00 \cdot 10^{-3}}{8,69 \cdot 10^{11}}} = 4,80 \cdot 10^{-8} \text{ M}$$

Cumpléndose la aproximación supuesta

Las concentraciones de las especies que contiene  $Fe^{3+}$  son

$$[Fe^{3+}] = \frac{[Fe']}{\alpha_{Fe}} = \frac{4,80 \cdot 10^{-8}}{5,01 \cdot 10^7} = 9,58 \cdot 10^{-16} \text{ M}$$

$$[FeY'] = [FeY] = 2,00 \cdot 10^{-3} - 9,58 \cdot 10^{-16} = 2,00 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$[FeOH^{2+}] = \beta_1 [Fe^{3+}] [OH^-] = 10^{11} \cdot 9,58 \cdot 10^{-16} \cdot 1,00 \cdot 10^{-7} = 9,58 \cdot 10^{-12} \text{ M}$$

$$[Fe(OH)_2^+] = \beta_2 [Fe^{3+}] [OH^-]^2 = 10^{21,7} \cdot 9,58 \cdot 10^{-16} \cdot 1,00 \cdot 10^{-14} = 4,80 \cdot 10^{-8} \text{ M}$$

2.- Se pretende disolver un precipitado de oxalato cálcico ( $CaC_2O_4 \downarrow$ ). Calcule la constante de la correspondiente reacción química de disolución al añadir un exceso de los siguientes reactivos:

- 1)  $KMnO_4$  en medio ácido.
- 2)  $HAcO$  concentrado.

¿Es posible disolver el oxalato cálcico al añadir alguno de esos reactivos?

### Datos

$CaC_2O_4 \downarrow$   $pK_{ps} = 8,64$

$MnO_4^- / Mn^{2+}$   $E^0 = 1,51 \text{ V (pH=0)}$  ;  $CO_2 \uparrow / C_2O_4^{2-}$   $E^0 = -0,76 \text{ V (pH=14)}$

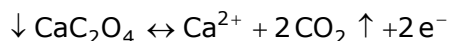
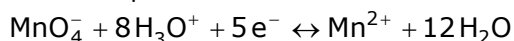
$Ca(AcO)^-$   $\log \beta = 0,50$

$H_2C_2O_4 / HC_2O_4^- / C_2O_4^{2-}$   $pK_1 = 1,1$  ;  $pK_2 = 4,0$

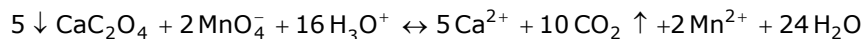
$HAcO / AcO^-$   $pK_{HAcO} = 4,5$

1)  $KMnO_4$  en medio ácido.

Sistemas implicados



Reacción red-ox



$$K_r = \frac{[Ca^{2+}]^5 [p_{CO_2}]^{10} [Mn^{2+}]}{[MnO_4^-]^2 [H_3O^+]^{16}}$$

$$E = E_0^0 + \frac{0,059}{5} \log \frac{[MnO_4^-] [H_3O^+]^8}{[Mn^{2+}]}$$

$$E = E_2^0 + \frac{0,059}{2} \log [Ca^{2+}] [p_{CO_2}]^2$$

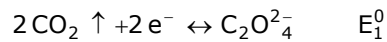
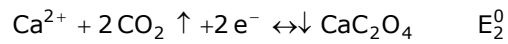
$$E = E_0^0 + \frac{0,059}{5 \cdot 2} \log \frac{[MnO_4^-]^2 [H_3O^+]^{16}}{[Mn^{2+}]^2} = E_2^0 + \frac{0,059}{2 \cdot 5} \log [Ca^{2+}]^5 [p_{CO_2}]^{10}$$

$$E_0^0 - E_2^0 = \frac{0,059}{10} \log \frac{[Ca^{2+}]^5 [p_{CO_2}]^{10} [Mn^{2+}]^2}{[MnO_4^-]^2 [H_3O^+]^{16}} = \frac{0,059}{10} \log K_r$$

$$K_r = 10^{\frac{(E_0^0 - E_2^0) \cdot 10}{0,059}}$$

# QUIMICA ANALITICA I. FEBRERO 2009. SOLUCIÓN

Necesitamos conocer  $E_2^0$



$$E = E_2^0 + \frac{0,059}{2} \log [\text{Ca}^{2+}] p_{\text{CO}_2}^2$$

$$E = E_1^0 + \frac{0,059}{2} \log \frac{p_{\text{CO}_2}^2}{[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]}$$

$$E_2^0 + \frac{0,059}{2} \log [\text{Ca}^{2+}] p_{\text{CO}_2}^2 = E_1^0 + \frac{0,059}{2} \log \frac{p_{\text{CO}_2}^2}{[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]}$$

$$E_2^0 = E_1^0 + \frac{0,059}{2} \log \frac{1}{[\text{Ca}^{2+}] p_{\text{CO}_2}^2} \frac{p_{\text{CO}_2}^2}{[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]} = E_1^0 + \frac{0,059}{2} \log \frac{1}{[\text{Ca}^{2+}] [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]} = E_1^0 + \frac{0,059}{2} \log \frac{1}{k_{ps}}$$

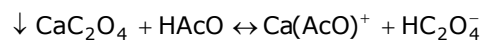
$$E_2^0 = E_1^0 + \frac{0,059}{2} \log \frac{1}{10^{-8,64}} = -0,76 + \frac{0,059}{2} * 8,64 = -0,505 \text{ V}$$

La constante vale:

$$k_r = 10^{(1,51 - (-0,505)) \frac{10}{0,059}} = 10^{341,53}$$

**Luego el precipitado se disuelve**

2) *HAcO concentrado.*



$$k_r = \frac{[\text{Ca}(\text{AcO})^+][\text{HC}_2\text{O}_4^-]}{[\text{HAcO}]} * \frac{[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]}{[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]} * \frac{[\text{Ca}^{2+}]}{[\text{Ca}^{2+}]} * \frac{[\text{AcO}^-]}{[\text{AcO}^-]} * \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{k_{ps} \beta_{\text{Ca}(\text{AcO})^+} k_{\text{HAcO}}}{k_2}$$

$$k_r = \frac{10^{-8,64} 10^{0,50} 10^{-4,5}}{10^{-4,0}} = 10^{-8,64}$$

**El precipitado no se disuelve**