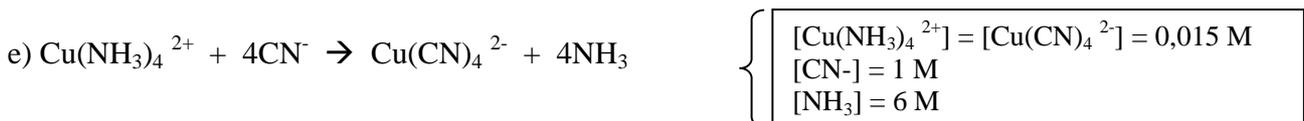
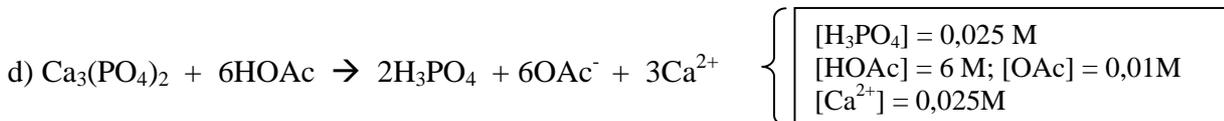
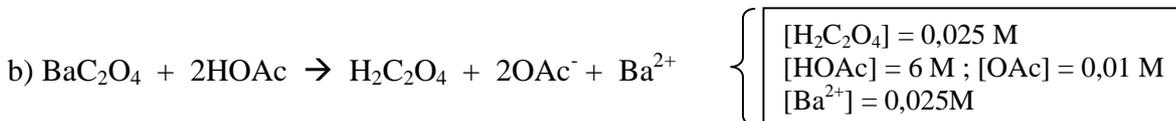
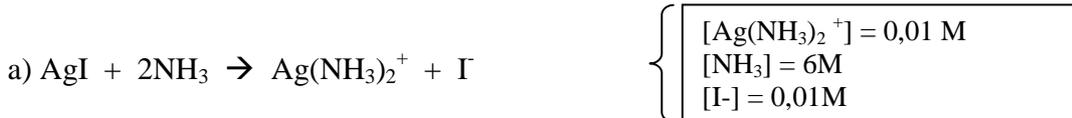


## Guía de ejercicios equilibrio químico

Profesor Edwar Fuentes  
Química Analítica I  
Semestre primavera 2011

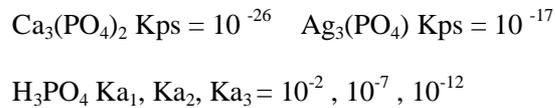
1.- Conociendo el valor de las constantes de equilibrio para las reacciones individuales, calcule la constante de equilibrio para las reacciones propuestas y prediga la dirección de la reacción de acuerdo al valor del cociente de reacción para los valores de concentración dados (Q):



Datos constantes:

$\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$	$K_c = 10^{-7,2}$	$\text{CdS}$	$K_{ps} = 10^{-28}$	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	$K_{ps} = 10^{-26}$
$\text{AgI}$	$K_{ps} = 10^{-16}$	$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	$K_c = 10^{-13,3}$		
$\text{BaC}_2\text{O}_4$	$K_{ps} = 10^{-6}$	$\text{Cu}(\text{CN})_4^{2-}$	$K_c = 10^{-22}$		
$\text{HOAc}$	$K_a = 10^{-4,6}$	$\text{H}_2\text{S}$	$K_{a1} = 10^{-7}, K_{a2} = 10^{-13}$		
$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	$K_{a1} = 10^{-2}$ $K_{a2} = 10^{-4}$	$\text{H}_3\text{PO}_4$	$K_{a1} = 10^{-2}$ $K_{a2} = 10^{-7}$ $K_{a3} = 10^{-12}$		

2.- Determine la solubilidad condicional ( $S_i'$ ) de los fosfatos de calcio y plata a pH 5. ¿Es posible separar Ca(II) 0,001 M de Ag(I) 0,001 M mediante una precipitación selectiva con fosfato a ese pH?

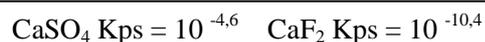


Respuesta:

No es posible separarlos bajo esta condición ya que la  $S_i'$  de ambas sales es mayor que la concentración inicial. Es decir, los dos cationes son solubles en un medio con fosfato a pH 5.

$$S_i' \text{ Ca}_3(\text{PO}_4)_2 = 10^{-2} \text{ M} > 0,001 \text{ M} \quad / \quad S_i' \text{ Ag}_3(\text{PO}_4) = 10^{-2,4} \text{ M} (0,004 \text{ M}) > 0,001 \text{ M}$$

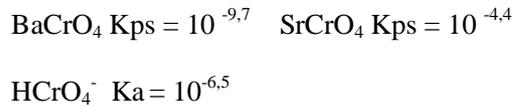
3.- Se añade lentamente una solución de Ca(II) a una mezcla que contiene 0,02 M de  $\text{SO}_4^{2-}$  y 0,03 M de F<sup>-</sup> ¿Qué concentración de Ca(II) en el medio se requiere para que se produzca la precipitación de cada uno de los aniones? De acuerdo a esto ¿Cuál precipita primero? Determine el porcentaje de precipitación del anión que precipita en primer lugar, cuando empieza a precipitar el segundo anión. A su juicio ¿Es posible la separación de estos aniones a través de la precipitación con Ca(II)?



Respuesta:

- Para pp de  $\text{SO}_4^{2-}$  ;  $[\text{Ca(II)}] = 10^{-2,9} \text{ M}$
- Para pp de F<sup>-</sup> ;  $[\text{Ca(II)}] = 10^{-7,4} \text{ M}$  ; pp primero este anión ya que requiere menor  $[\text{Ca(II)}]$
- % de F<sup>-</sup> precipitado = 99,41% cuando empieza a pp el sulfato. Entonces si es posible separarlos

4.- Determinar el intervalo de pH en el que se puede precipitar cuantitativamente Ba(II) (99,9%) sin precipitar más del 0,1% de Sr(II) (ambos a una concentración inicial de 0,01 M) usando una solución de  $K_2CrO_4$  0,1 M.



Respuesta:

$$2,8 \leq \text{pH} \leq 5,1$$

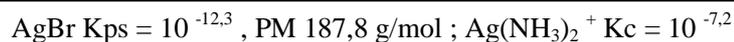
5.- Una determinada cantidad de sulfato de plata se encuentra disuelta en equilibrio con una solución 0,1 M de  $HNO_3$ . Sabiendo que el pH final de la solución es 1,15, calcule el producto de solubilidad del sulfato de plata en estas condiciones. Si el volumen de la solución fuesen 250 mL ¿Cuántos gramos de la sal podrían disolverse en ese volumen?



Respuesta:

$$\text{Kps}' \text{ a pH } 1,15 = 10^{-3,89}$$
$$2,4788 \text{ g}$$

6.- ¿Cuántos miligramos de AgBr se disolverán en 2 litros de agua? ¿Cuántos se disolverán en 2 litros de solución de amoníaco 0,25M? ¿Cuántas veces se ve incrementada la solubilidad de la sal en este último medio?



Respuesta:

0,2659 mg en agua  
266 mg en amoníaco 0,25 M  
Incremento de 1000 veces

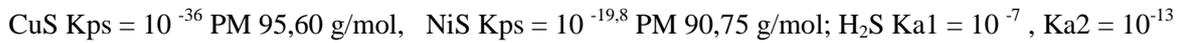
7.- Calcular la concentración de amoníaco total necesaria para evitar la precipitación de cromato de plata en una solución que es 0,01 M en cromato y 0,05 M en iones plata.



Respuesta:

$$C \text{ NH}_3 \geq 0,1178 \text{ M}$$

8.- Determine cuántos gramos de CuS y cuántos de NiS pueden disolverse en 100 mL de una solución que se mantiene a pH 10 y otra que se mantiene a pH 0. ¿Sería posible hacer una separación de una mezcla de 1,00 g de ambas sales mediante redisolución selectiva usando alguna de estas soluciones?

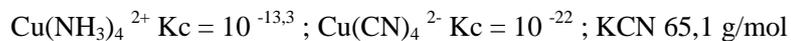


Respuesta:

pH 10 se disuelven  $3,0 \times 10^{-16}$  g de CuS y  $3,6 \times 10^{-8}$  g de NiS. En este medio las dos sales permanecen precipitadas.

pH 1 se disuelven  $9,6 \times 10^{-8}$  g de CuS y 1,14 g de NiS. Ello indica que en este medio se disuelve cuantitativamente el NiS, mientras que el CuS permanece precipitado.

9.- 100 mL de una solución amoniacal 6M contiene el complejo de Cu(II) a una concentración 0,01 M. Este complejo se puede romper al añadir KCN a la solución con la formación de cianuro cúprico ¿Qué masa de KCN se debe agregar a la solución para que el complejo amoniacal de Cu(II) se transforme en un 99,9% en el complejo incoloro  $\text{Cu}(\text{CN})_4^{2-}$ ?



Respuesta:

Masa KCN = 1,7258 g

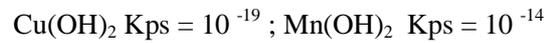
10.- ¿Qué concentración de  $\text{CN}^-$  total debe tener 100 mL de una solución para disolver completamente 0,235 g de AgI? Si a la solución anterior se acidifica para re-precipitar el AgI en un 99,9% ¿Qué pH máximo debe tener la solución para alcanzar este objetivo?



Respuesta:

$[\text{CN}^-] \geq 0,05 \text{ M}$   
 $\text{pH} \leq 7,2$

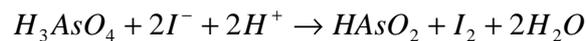
11.- ¿Entre que valores de pH se debe mantener una solución que es 0,1 M en Cu(II) y 0,01 M en Mn(II) para lograr la separación cuantitativa por precipitación de hidróxidos poco solubles? ¿Qué catión precipita y cuál se mantiene disuelto?



Respuesta:

Para  $6,5 < \text{pH} < 8,0$  precipita Cu(II) y se mantiene en solución Mn(II)

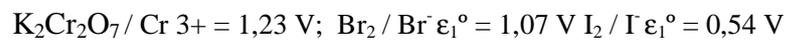
12.- La reacción de reducción de As(V) a As(III) con KI sólo se hace efectiva en un medio ácido. Calcule el pH máximo que debe existir en la solución para que la reducción de As(V) se produzca efectivamente.



Respuesta:

$\text{pH} < 0,33$

13.- ¿Entre que valores de pH debe mantenerse una solución para que  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  oxide selectivamente el  $\text{I}^-$  a  $\text{I}_2$  sin oxidar  $\text{Br}^-$  a  $\text{Br}_2$ ?



Respuesta:

$1,14 < \text{pH} < 4,93$

14.- Comparar qué ocurre en términos de reacción al sumergir un alambre de plata en una solución de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  0,5 M en comparación con sumergirlo en una solución de  $\text{CuCl}_2$  0,5 M. Calcular las constantes de equilibrio en ambos casos.

Datos:

$$\varepsilon^0 \text{Cu}^{2+} / \text{Cu}^0 = 0,34 \text{ volt}$$

$$\varepsilon^0 \text{Ag}^+ / \text{Ag}^0 = 0,80 \text{ volt}, K_{\text{ps}} \text{AgCl} = 10^{-10}$$

Respuesta:

En medio de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$   $K_{\text{eq}} = 10^{-15}$  no reacciona la plata con  $\text{Cu}(\text{II})$

En medio de  $\text{CuCl}_2$   $K_{\text{eq}} = 10^{4,7}$  plata reacciona con  $\text{Cu}(\text{II})$

15.- El catión  $\text{Cu}(\text{I})$  es inestable en solución acuosa debido a que dismuta (los iones  $\text{Cu}(\text{I})$  reaccionan entre sí para formar  $\text{Cu}(\text{II})$  y  $\text{Cu}(\text{0})$ ). Sin embargo, cuando a la solución se le añade ioduro el  $\text{Cu}(\text{I})$  puede estabilizarse. Determine el valor de la  $K_{\text{eq}}$  para la dismutación. Calcule los nuevos potenciales de los sistemas  $\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}^{1+}$  y  $\text{Cu}^{1+} / \text{Cu}^0$  en medio de  $\text{KI}$  y le nueva  $K_{\text{eq}}$  para la posible dismutación.

¿Por qué cuando se añade ioduro a una solución de  $\text{Cu}(\text{II})$  se produce formación de yodo y la aparición de  $\text{CuI}$ ? (ioduro cuproso, un precipitado de color blanco) Escriba la ecuación redox balanceada y determine el valor de la constante de equilibrio de la reacción mencionada.

$\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}^{1+} \varepsilon_1^0 = 0,15 \text{ V}; \text{Cu}^{1+} / \text{Cu}^0 \varepsilon_2^0 = 0,52 \text{ V}; \text{CuI } K_{\text{ps}} = 10^{-12} \text{ I}_2 / \text{I}^- \varepsilon_3^0 = 0,54 \text{ V}$
---

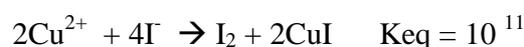
Respuestas:

Sin  $\text{I}^-$  en el medio se produce la dismutación de  $\text{Cu}^{1+}$  ya que  $\varepsilon_2^0 > \varepsilon_1^0$

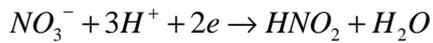


Al añadir  $\text{I}^-$  se puede producir la precipitación de  $\text{Cu}(\text{I})$  como  $\text{CuI}$  con lo cual  $\varepsilon_1^0$  aumenta de 0,15 a 0,87 V; mientras que  $\varepsilon_2^0$  disminuye de 0,52 V a -0,20 V. Ello permite estabilizar al  $\text{Cu}(\text{I})$ , ya que la nueva constante para la dismutación tiene un valor de  $10^{-17,8}$ .

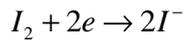
De acuerdo al valor de los potenciales,  $\text{I}^-$  no debería reducir a  $\text{Cu}(\text{II})$  ya que  $\varepsilon_3^0 > \varepsilon_1^0$ . Sin embargo, con el aumento de  $\varepsilon_1^0$  por formación de  $\text{CuI}$  se tiene que  $\varepsilon_3^0 < \varepsilon_1^0$ , con lo cual el  $\text{Cu}(\text{II})$  es efectivamente reducido a  $\text{Cu}(\text{I})$ , el que además precipita como  $\text{CuI}$ , y se genera yodo en cantidad equivalente según la siguiente reacción.



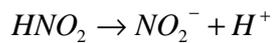
16.- El nitrito en medio ácido pH = 0 (presente como ácido nitroso HNO<sub>2</sub>) puede actuar como reductor frente a KMnO<sub>4</sub> oxidándose a NO<sub>3</sub><sup>-</sup>. Sin embargo, en ese mismo medio no tiene la suficiente fuerza reductora para reaccionar con I<sub>2</sub>. Al aumentar el pH el potencial del sistema nitrato-nitrito disminuye pudiendo entonces reducir al yodo.



$$\epsilon^{\circ} = 0,94 \text{ V}$$



$$\epsilon^{\circ} = 0,54 \text{ V}$$



$$K_a = 10^{-3,2}$$

- a) Deducir las expresiones que permitan calcular el  $\epsilon^{\circ}$  en función del pH para el sistema NO<sub>3</sub><sup>-</sup> / HNO<sub>2</sub>. ¿Qué valor de  $\epsilon^{\circ}$  tiene el sistema a pH 3,2?
- b) Determinar el valor de pH a partir del cual el nitrito efectivamente puede actuar como reductor frente a yodo.
- c) Escriba la ecuación de oxido-reducción ajustada correspondiente a la reducción de yodo a yoduro por parte de nitrito y calcular la constante de equilibrio de esta reacción a pH 7.

Respuestas:

a) a pH  $\leq 3,2$   $\epsilon^{\circ} = 0,94 - 0,09 \text{ pH}$ . A pH 3,2  $\epsilon^{\circ} = 0,65 \text{ V}$

a pH  $> 3,2$   $\epsilon^{\circ} = 0,94 - 0,03 \text{ pKa} - 0,06 \text{ pH} = 0,84 - 0,06 \text{ pH}$

b) Se requiere que  $\epsilon^{\circ} \text{ yodo} > \epsilon^{\circ} \text{ nitrito}$ .  $0,54 > 0,84 - 0,06 \text{ pH}$  Es decir pH  $> 5$

c)  $H_2O + NO_2^- + I_2 \rightarrow NO_3^- + 2I^- + 2H^+$  ;  $\log K_{eq} \text{ reacción} = \frac{(0,54 - 0,42)2}{0,06}$ ;  $K_{eq} = 10^4$

17.- La detección de la presencia de aniones con características oxidantes o reductoras se puede realizar al hacer reaccionar la muestra problema (solución) con diferentes reactivos:

En el trabajo del laboratorio una muestra salina, cuya disolución en agua tiene un pH alcalino (entre 10 y 11) debido a la **presencia de carbonato**, generó el siguiente resultado en los test redox.

Test con  $\text{KMnO}_4$  un oxidante en medio ácido (para detectar reductores). Resultado: **negativo**

Test con  $\text{I}^-$  un reductor en medio ácido (para detectar oxidantes). Resultado: **negativo**

Test con  $\text{I}_2$  un oxidante en medio ácido (para detectar presencia de reductores fuertes). Resultado: **positivo luego de añadir cerca de 20 gotas de la muestra problema.**

Desde el punto de vista de las reacciones de óxido-reducción este resultado sería imposible, puesto que si el primer test para reductores general resultó negativo, el último para reductores fuertes debió serlo igualmente.

Sin embargo, lo más probable es que el incremento del pH en el medio de reacción, producido por la adición de la muestra generó este “falso positivo”. El pH final del test con  $\text{I}_2$  fue muy cercano a 10.

Teniendo en cuenta los siguientes sistemas

$\text{IO}_3^- / \text{I}_2$        $E^\circ$  1,19 volt (**depende del pH**)

$\text{I}_2 / \text{I}^-$        $E^\circ$  0,54 volt (**independiente del pH**)

Proponga una explicación al hecho observado en el laboratorio, de acuerdo al efecto que el pH tiene sobre los sistemas redox del yodo.