



# Equilibrios químicos en solución acuosa

QUÍMICA ANALÍTICA I  
Ejercicios resueltos

---

# Presentación

Se dice que para aprender Química Analítica hay que hacer muchos ejercicios.

Si bien los autores creemos que esta premisa es cierta, también consideramos de gran importancia revisar las respuestas de los ejercicios que se hagan para confirmar lo correcto o corregir lo incorrecto.

Este cuaderno de apuntes pretende apoyar en ese sentido, además de dar una opción de resolución como punto de partida para los estudiantes que muchas veces nos han solicitado apoyo al respecto.

Los ejercicios son sólo una pequeña muestra, elegidos por parecernos representativos con base en la experiencia docente.

Se utilizan indicaciones mínimas durante la resolución dando preferencia a un formato sencillo, cercano al que utilizaría cualquier alumno al tratar de explicarle a otro.

Los fundamentos teóricos pueden buscarse en otras fuentes y complementar los conocimientos requeridos. Esperamos sea de utilidad.

**DRA. BERENICE GÓMEZ ZALET A**

**UNAM**  
FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN

# Agradecimientos

Agradecemos el apoyo financiero otorgado por  
la Dirección General de Asuntos del Personal Académico  
(DGAPA) de la UNAM a través del proyecto PAPIME  
PE212020 para la realización de este libro electrónico.



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

A white square box containing the letters 'In' in a bold, teal, sans-serif font. The 'I' is a simple vertical bar, and the 'n' has a rounded top and a vertical stem.

ÍNDICE

TEMA 1

**Equilibrios ácido-base**

**4**

TEMA 2

**Equilibrios de formación de complejos**

**11**

TEMA 3

**Equilibrios de solubilidad y precipitación**

**19**

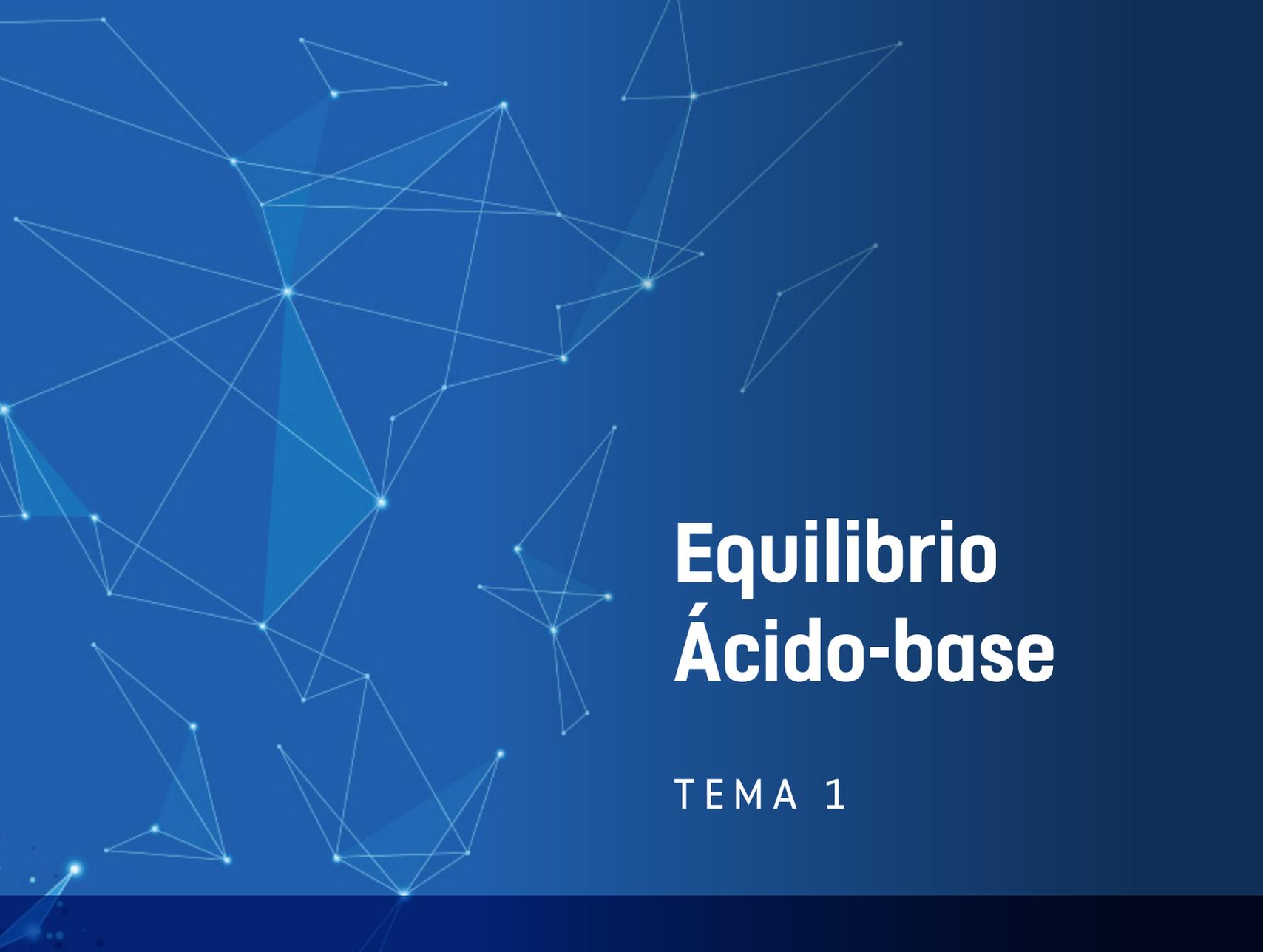
TEMA 4

**Equilibrios de óxido-reducción**

**25**

**Conclusión y referencias**

**30**



# Equilibrio Ácido-base

TEMA 1

## 1.1 Comparación de la acidez entre dos soluciones; ácido láctico y ácido fluorhídrico.

Considere dos soluciones independientes: 15 ml de ácido láctico 0.015M y 15 ml de ácido fluorhídrico 0.015M.

Datos:

$$K_a \text{ HF} = 3.5 \times 10^{-4}$$

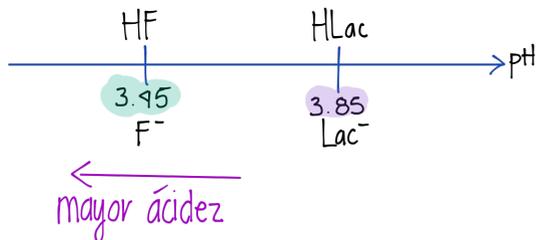
$$K_a \text{ HLac} = 1.4 \times 10^{-4}$$

a) ¿Cuál de las dos soluciones es más ácida?

Ya que ambas soluciones se encuentran a igual de concentración, para determinar el grado de acidez es necesario poner ambas especies en una escala de pH para compararlas.

$$pK_a \text{ HLac} = -\log(1.4 \times 10^{-4}) = 3.85$$

$$pK_a \text{ HF} = -\log(3.5 \times 10^{-4}) = 3.45$$



La acidez depende del pH, es decir, de la concentración de iones  $H^+$  en solución, en este caso como el valor de  $pK_a$  es menor para  $HF$ , indica que este se disocia más, y por lo tanto dará mayor concentración de iones.

Por lo tanto, la solución más ácida es **(HF)** ácido fluorhídrico.

b) Si se diluye la primera solución (ácido láctico) tomando 5 ml que se llevan aún aforo de 25 ml ¿la solución resultante es más ácida que la primera?

$$0.015M \left( \frac{5mL}{25mL} \right) = 0.003M$$

La concentración una vez aplicado el efecto de dilución es de 0.003M, con esta nueva concentración se recalcula el pH de la solución:

$$\text{Si } \alpha = \frac{K_a}{C_0} \quad \text{pH} = -\log(\alpha)$$

$$\text{Para la solución:} \\ \text{sin dilución: } \alpha_1 = \frac{10^{-3.85}}{0.05} = 10^{-2.026}$$

$$\therefore \text{pH}_1 = -\log(10^{-2.026}) = 2.86$$

Para la solución:  
con dilución:

$$\alpha_2 = \frac{10^{-3.86}}{0.003} = 10^{-1.327}$$

$$\text{pH} = -(\log 10^{-1.327}) = 3.24$$

En una escala  
de pH

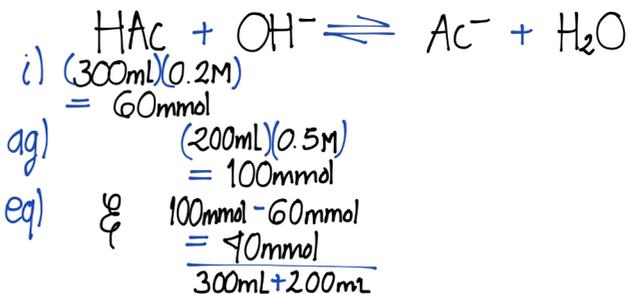


Al diluirse el pH de la solución 2 aumenta, y al aumentar el pH la acidez disminuirá en dicha solución.

## 1.2 Cálculo de pH en solución de ácido acético e hidróxido de sodio.

En el laboratorio hay soluciones de ácido acético que se quieren desechar, por ello se neutralizan con NaOH. El volumen total de ácido es de 300 ml y la concentración calculada es 0.02M, un alumno agregó 200 ml de NaOH que preparó a 0.5M y las mezcló. Él dice que ya puede ser desecheda la solución resultante.

a) ¿Esto es cierto? Justifique su respuesta.



$$[\text{OH}^-] = \frac{40\text{mmol}}{500\text{ml}} = 0.08\text{M}$$

A partir de la concentración se obtiene el pH.

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH}$$

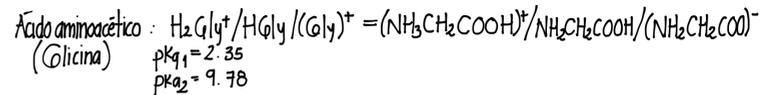
$$\text{pH} = 14 - (-\log(0.08\text{M})) = 12.9$$

Para que una solución pueda ser desechara debe tener un pH que se encuentre en un rango de  $6 \leq \text{pH} \leq 8$  el pH de la solución de ácido acético y NaOH tiene un pH de 12.9, dicho valor es mayor al rango, por lo tanto, no se puede desechar.

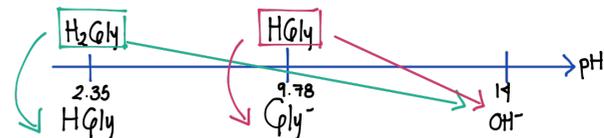
### 1.3 Preparación de una solución amortiguadora por reacción de ácido aminoacético con base fuerte.

Si se tienen 200 ml de una solución de ácido aminoacético de concentración 0.1M, indique cuantos gramos de NaOH habrá que agregar a esta solución para formar una solución amortiguadora de pH=9.5.

Datos:



Primero establecemos la reacción que se daría para obtener el par conjugado adecuado: porque el pH requerido es 9.5.



Si el pH que se busca es 9.5, se requiere que se lleve a cabo la siguiente reacción, ya que el producto de la misma genera  $\text{HGly}$

Es necesario que se agote  $\text{H}_2\text{Gly}^+$  por lo cual, se requiere añadir 20 mmol de hidróxido.



Que al considerar el volumen de la solución, se obtiene la concentración en mmol:

$$0.3442M (200mL) = 6.884mmol$$

Si inicialmente se tenían 20mmol, estos se deben considerar:

$$6.884mmol + 20mmol = 26.884mmol OH^-$$

Por último, mediante un análisis dimensional se obtiene:

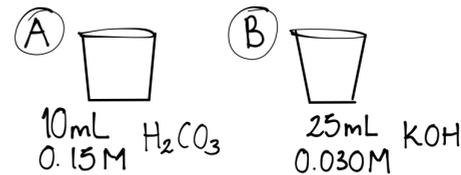
$$\frac{26.884mmol}{OH^-} \left| \frac{40mg RP}{1mmol} \right| \left| \frac{100mg PA}{98.5mg RP} \right| \left| \frac{1g}{1000mg} \right| = 1.0917g$$

De acuerdo con lo anterior se deben agregar 1.0917 g de NaOH para realizar la solución amortiguadora.

## 1.4 Cálculo de pH para una mezcla de ácido carbónico con base fuerte.

Se mezclan 10 ml de una solución que contiene ácido carbónico de concentración 0.15M (solución A) con 25 ml de una solución de Hidróxido de Potasio de concentración 0.030 M (solución B).

a) Indique la fuerza del ácido y el valor del pH de la solución A, antes de mezclar.



Considerando que el pka del ácido carbónico es de 6.23, tenemos:

$$\text{Si } \alpha = \sqrt{\frac{K_a}{C_0}}$$

$$\alpha = \sqrt{\frac{10^{-6.35}}{0.15}} = 1.72 \times 10^{-3}$$

$$\alpha' = 1.72 \times 10^{-3} (100) = 0.172\%$$

Al comparar el valor del  $\alpha$  con los siguientes intervalos de valores de  $\alpha$ :

$$\begin{array}{l} \text{Fuerte} \\ \text{Fuerza media} \\ \text{Débil} \end{array} \quad \begin{array}{l} 97 \leq \alpha \% \leq 100 \\ 3 \leq \alpha \% \leq 97 \\ 0 \leq \alpha \% \leq 3 \end{array}$$

El ácido es de tipo: débil Para obtener el valor del pH: de valores de  $\alpha$ :

$$\text{Si } \text{pH} = -\log \alpha C_0$$

$$\begin{aligned} \text{pH} &= -\log(1.72 \times 10^{-3} \cdot 0.15) \\ &= 3.588 \approx 3.59 \end{aligned}$$



b) Establecer el estado de equilibrio de la mezcla indicando las concentraciones de las especies presentes

$$\begin{aligned} &(10\text{mL})(0.15\text{M}) \\ &= \frac{1.5\text{mmol}}{35\text{mL}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{ag)} \quad &(25\text{mL})(0.030\text{M}) \\ &= \frac{0.75\text{mmol}}{35\text{mL}} \end{aligned}$$

$$\text{eg)} \quad \frac{0.75\text{mmol}}{35\text{mL}} \quad \neq \quad \frac{0.75\text{mmol}}{35\text{mL}} \quad 1$$

$$\begin{aligned} \text{Por lo tanto: } [\text{H}_2\text{CO}_3] &= [\text{HCO}_3^-] = \frac{0.75\text{mmol}}{35\text{mL}} = 0.0214\text{M} \\ [\text{OH}^-] &= \emptyset \end{aligned}$$

c) Señalé el valor de pH de equilibrio en la mezcla.

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

Utilizando la ecuación de Henderson-Hasselbach se tiene:

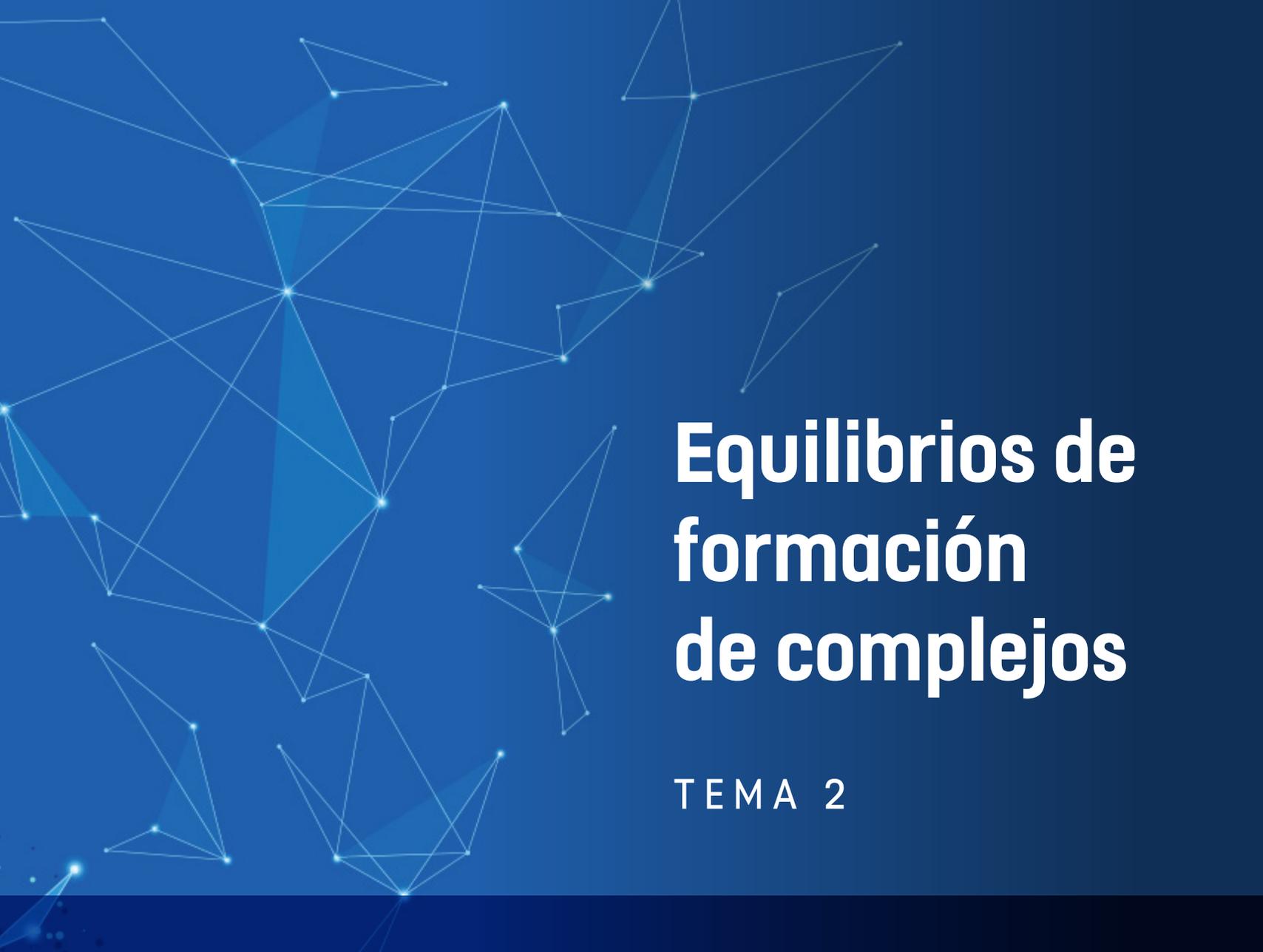
$$\therefore \text{pH} = 6.35 + \log \frac{[0.0214]}{[0.0214]}$$

Al ser iguales las concentraciones del ácido y la base el término se anula

Obteniendo un pH igual al pKa

$$\text{pH} = 6.35$$

El pH de la mezcla de la solución A y B es 6.35

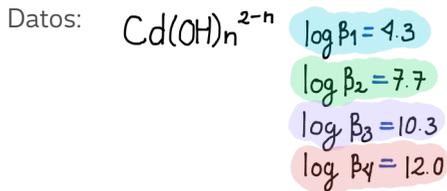


# Equilibrios de formación de complejos

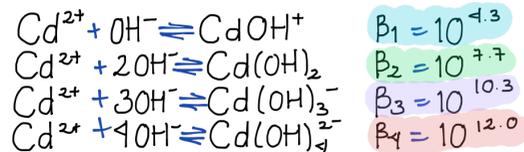
TEMA 2

## 2.1 Escala de Zonas de Predominio para complejos de Cadmio-OH.

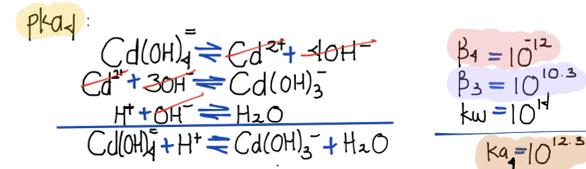
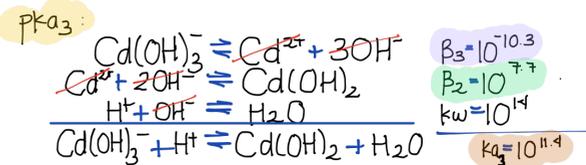
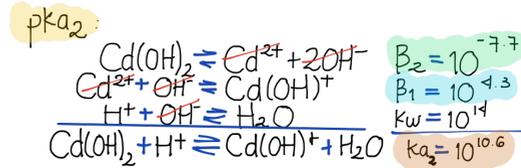
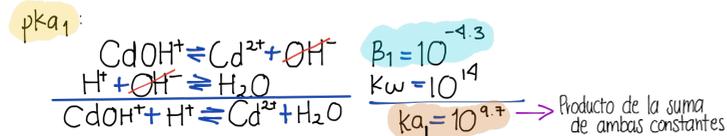
Establezca una escala de zonas de predominio, de pH para los complejos de cadmio (II) con el ion hidroxilo.



Estableciendo la reacción correspondiente a cada valor, se tiene:



Para poder ubicarlo en una escala de pH, se debe obtener el correspondiente valor de P para cada reacción; mediante el uso de la ley de Hess.



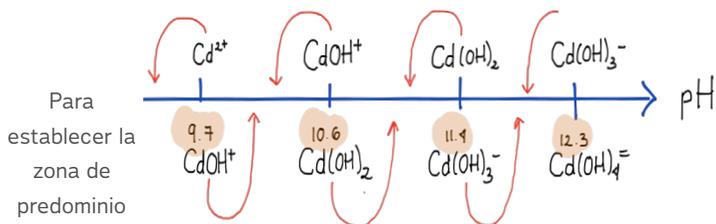
Una vez analizada la ley de Hess particular para cada reacción, podemos emplear otro método para obtener el valor del  $pK_a$ ; el cual involucra el  $K_w$  para relacionar la influencia de los iones OH.

$$\begin{aligned} pK_{a2} &= 14 - (\log \beta_2 - \log \beta_1) \\ &= 14 - (7.7 - 4.3) \\ &= 10.6 \end{aligned}$$

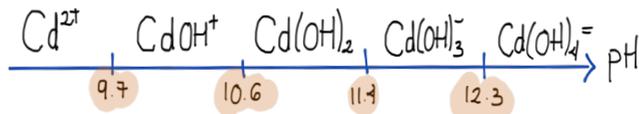
$$\begin{aligned}
 pK_{a3} &= 14 - (\log \beta_3 - \log \beta_2) \\
 &= 14 - (10.3 - 7.7) \\
 &= 11.4
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 pK_{a4} &= 14 - (\log \beta_4 - \log \beta_3) \\
 &= 14 - (12 - 10.3) \\
 &= 12.3
 \end{aligned}$$

Teniendo los valores de pka, se acomoda en una escala de pH



Obteniendo así la escala de zonas de predominio:



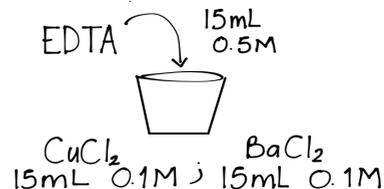
## 2.2 Cálculo del estado de equilibrio y pP para una mezcla de cationes con EDTA.

Se colocan en un vaso de precipitados 15 ml cloruro de cobre(II) y 15 ml de cloruro de bario, ambos a 0.1M, si se agregan 15 ml de EDTA 0.5M.

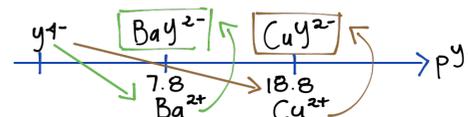
a) Dar la composición molar de la solución al equilibrio

Datos:  
 $BaY^{2-}$   $pK_c = 7.8$   
 $CuY^{2-}$   $pK_c = 18.8$

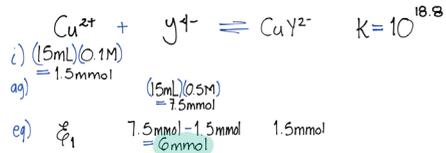
EDTA =  $Y^{4-}$   
 $Y' =$  EDTA como especie generalizada



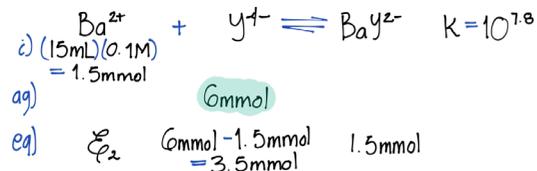
La reacción que se lleva a cabo primero es la más cuantitativa, para determinar ¿Cuál es?, se ubican las especies involucradas en una escala de pEDTA con los respectivos valores de pKc



Con lo anterior, se puede observar que la reacción entre EDTA y cloruro de cobre (II) es la más cuantitativa, por lo que es la primera que se analizará



Posteriormente la reacción de EDTA con Cloruro de Bario, considerando el gasto de EDTA en la reacción anterior



Con lo anterior y sabiendo que el volumen total de la mezcla es igual a 45 mL se tienen las siguientes concentraciones:

$$\begin{aligned}
 [\text{CuY}^{2-}] &= [\text{BaY}^{2-}] = \frac{1.5\text{mmol}}{45\text{mL}} = 0.033\text{M} \\
 [\text{y}^{4-}] &= \frac{3.5\text{mmol}}{45\text{mL}} = 0.0778\text{M}
 \end{aligned}$$

$$[\text{Cu}^{2+}] = \xi_1 \quad ; \quad [\text{Ba}^{2+}] = \xi_2$$

Para obtener el valor de epsilon, se requiere el siguiente análisis:

$$\text{Para } \xi_1: \quad K = \frac{[\text{CuY}^{2-}]}{[\text{y}^{4-}][\text{Cu}^{2+}]} = \frac{[\text{CuY}^{2-}]}{[\text{y}^{4-}]\xi_1}$$

Sustituyendo

$$10^{18.8} = \frac{0.033}{(0.0778)\xi_1}$$

$$\xi_1 = \frac{0.033}{(0.0778)(10^{18.8})}$$

$$\xi_1 = 6.6372 \times 10^{-20}\text{M}$$

Para  $\xi_2$ :

$$K = \frac{[\text{BaY}^{2-}]}{[\text{y}^{4-}][\text{Ba}^{2+}]} = \frac{[\text{BaY}^{2-}]}{[\text{y}^{4-}]\xi_2}$$

Sustituyendo

$$10^{7.8} = \frac{0.033}{(0.0778)\xi_2}$$

$$\xi_2 = \frac{0.033}{(0.0778)10^{7.8}}$$

$$\xi_2 = 6.722 \times 10^{-9}\text{M}$$

**b) Calcular  $pCu'$  ;  $pBa'$  ;  $pY'$** 

Para calcular el valor de  $pP$ , se requiere hacer uso de las concentraciones previamente obtenidas

Para  $Cu'$ :  $pP = -\log[P]$

$$pCu' = -\log[Cu^{2+}]$$

$$pCu' = -\log(6.6372 \times 10^{-20})$$

$$pCu' = 19.17$$

Para  $Ba'$ :  $pBa' = -\log[Ba^{2+}]$

$$pBa' = -\log(6.722 \times 10^{-9})$$

$$pBa' = 8.172$$

Para  $pY'$ :

$$pY' = -\log[Y^{4-}]$$

$$pY' = -\log(0.0788M)$$

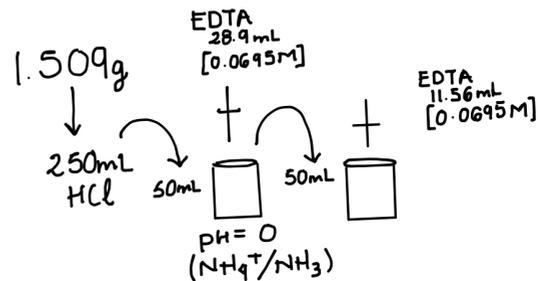
$$pY' = 1.1090$$

**2.3 Valoración por retroceso, ejemplo 1**

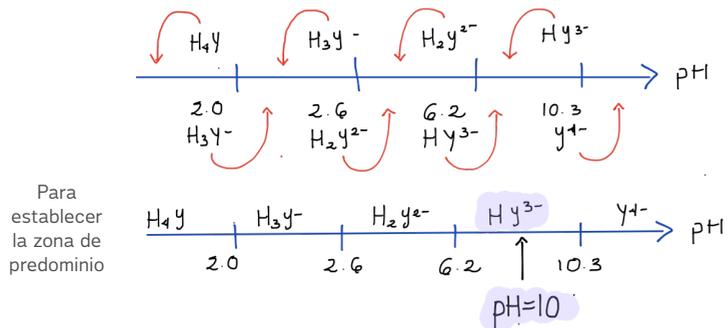
Una muestra de 1.509g de una aleación de Pb-Cd se disolvió en ácido y se diluyó exactamente a 250 ml en un matraz aforado. Una alícuota de 50ml de esta solución se llevó a un pH de 10 con una solución amortiguadora de Amonio/amoniaco; la valoración conjunta de los cationes necesitó 28.9 ml de EDTA 0.0695 M.

Una segunda alícuota de 50ml se llevó a un pH de 10 con 5 ml de una solución amortiguadora 0.5 M de HCl/ NaCN que sirvió para enmascarar al Cd (II) y se necesitaron 11.56ml de la solución de EDTA para valorar al plomo en esta segunda titulación.

a) Escriba la reacción de valoración correspondiente al plomo a  $pH=10$ , calcule el valor de la constante de equilibrio termodinámica y la constante de equilibrio condicional.



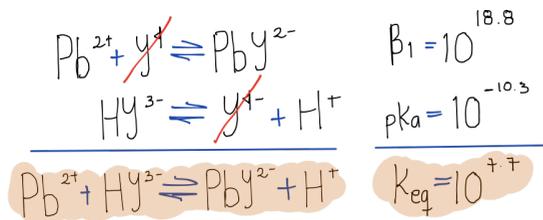
Primero se plantea una escala de zonas de predominio para EDTA y se ubica el valor de pH de trabajo:



Conociendo la especie que predomina al pH de trabajo se plantea la reacción



Para conocer el valor de la constante termodinámica se hace uso de la ley de Hess:



La constante de equilibrio termodinámica es:

$$K_{eq} = 10^{7.7}$$

Para obtener la constante de equilibrio condicional se utiliza el siguiente análisis:

$$K_{eq} = \frac{[\text{PbY}^{2-}][\text{H}^+]}{[\text{HY}^{3-}][\text{Pb}^{2+}]}$$

$$\text{Si: } K_{eq} = \frac{[\text{PbY}^{2-}][\text{H}^+]}{[\text{HY}^{3-}]} \quad \text{entonces: } K_{eq}' = \frac{K_{eq}}{[\text{H}^+]}$$

$$\text{Por lo tanto: } K_{eq}' = \frac{K_{eq}}{10^{-\text{pH}}}$$

$$K_{eq}' = \frac{10^{7.7}}{10^{-10}}$$

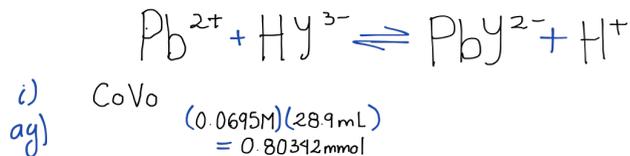
$$K_{eq}' = 10^{17.7}$$

La constante de equilibrio condicional es:

$$K_{eq}' = 10^{17.7}$$

**b) Determine el porcentaje de p/p de plomo (II) y cadmio (II) en la muestra.**

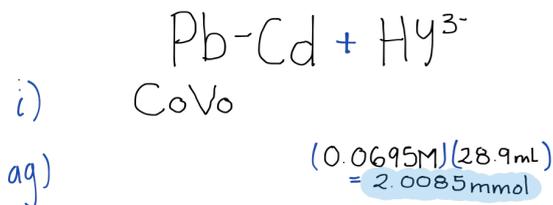
Reacción de Pb(II)-EDTA:



Por lo tanto:

$$\frac{0.80342\text{mmol HY}^{3-}}{1\text{mmol HY}^{3-}} = \frac{0.80342\text{mmol Pb}^{2+}}{1\text{mmol Pb}^{2+}}$$

Reacción de Pb-Cd con EDTA:



Por lo tanto:

$$2.0085 - 0.80342 = 1.20513\text{mmol Cd}^{2+}$$

$$\frac{1.20513\text{mmol Cd}^{2+}}{1\text{mmol Cd}^{2+}} = \frac{135.46\text{mg Cd}^{2+}}{1\text{mmol Cd}^{2+}}$$

Una vez conociendo la cantidad de miligramos de cada metal en la muestra, se termina el porcentaje relacionando la cantidad de miligramos totales, con lo particular para cadmio y plomo:

$$\begin{aligned} \text{mg}_{\text{Total}} &= 166.47\text{mg Pb}^{2+} + 135.46\text{mg Cd}^{2+} \\ &= 301.928\text{mg totales} \end{aligned}$$

Para  $\text{Cd}^{2+}$ :

$$\frac{135.46\text{mg Cd}^{2+}}{301.928\text{mg tot.}} = 0.4486 \times 100 = 44.86\%$$

Para  $\text{Pb}^{2+}$ :

$$\frac{166.47\text{mg Pb}^{2+}}{301.928\text{mg tot.}} = 0.5514 \times 100 = 55.14\%$$

El porcentaje p/p para Cd (II): 44.86%

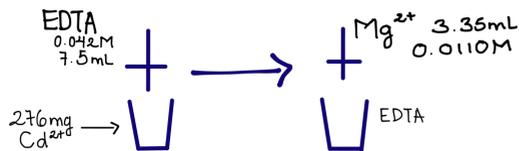
El porcentaje p/p para Pb(II): 55.14%

## 2.4 Valoración por retroceso, ejemplo 2

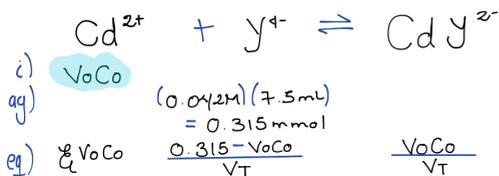
En el laboratorio se quiere establecer la cantidad de cadmio en un lote de residuos tratados. Una muestra de 276.35 mg del lote se valoró con EDTA 0.042 M después de disolverla y ajustar pH adecuadamente, se gastaron 7.5ml del valorante pero se rebasó por error el punto final de la valoración, por lo que se tituló el exceso de EDTA con 3.35 ml de una solución de magnesio estandarizada a 0.0110 M.

Indicar el porcentaje (p/p) de cadmio en la muestra.

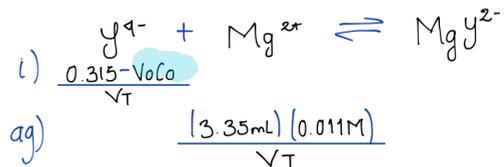
Datos:



La primera reacción de titulación:



La segunda reacción de titulación:



Por tanto, al analizar ambas reacciones se puede deducir:

$$[\text{Y}^{4-}] = [\text{Mg}^{2+}]$$

$$\left( \frac{0.315\text{mmol} - \text{VoCo}}{V_T} = \frac{(3.35\text{ml})(0.011\text{M})}{V_T} \right) \times V_T$$

$$0.315\text{mmol} - \text{VoCo} = 0.03685\text{mmol}$$

$$-\text{VoCo} = 0.03685 - 0.315$$

$$\text{VoCo} = 0.27815\text{mmol}$$

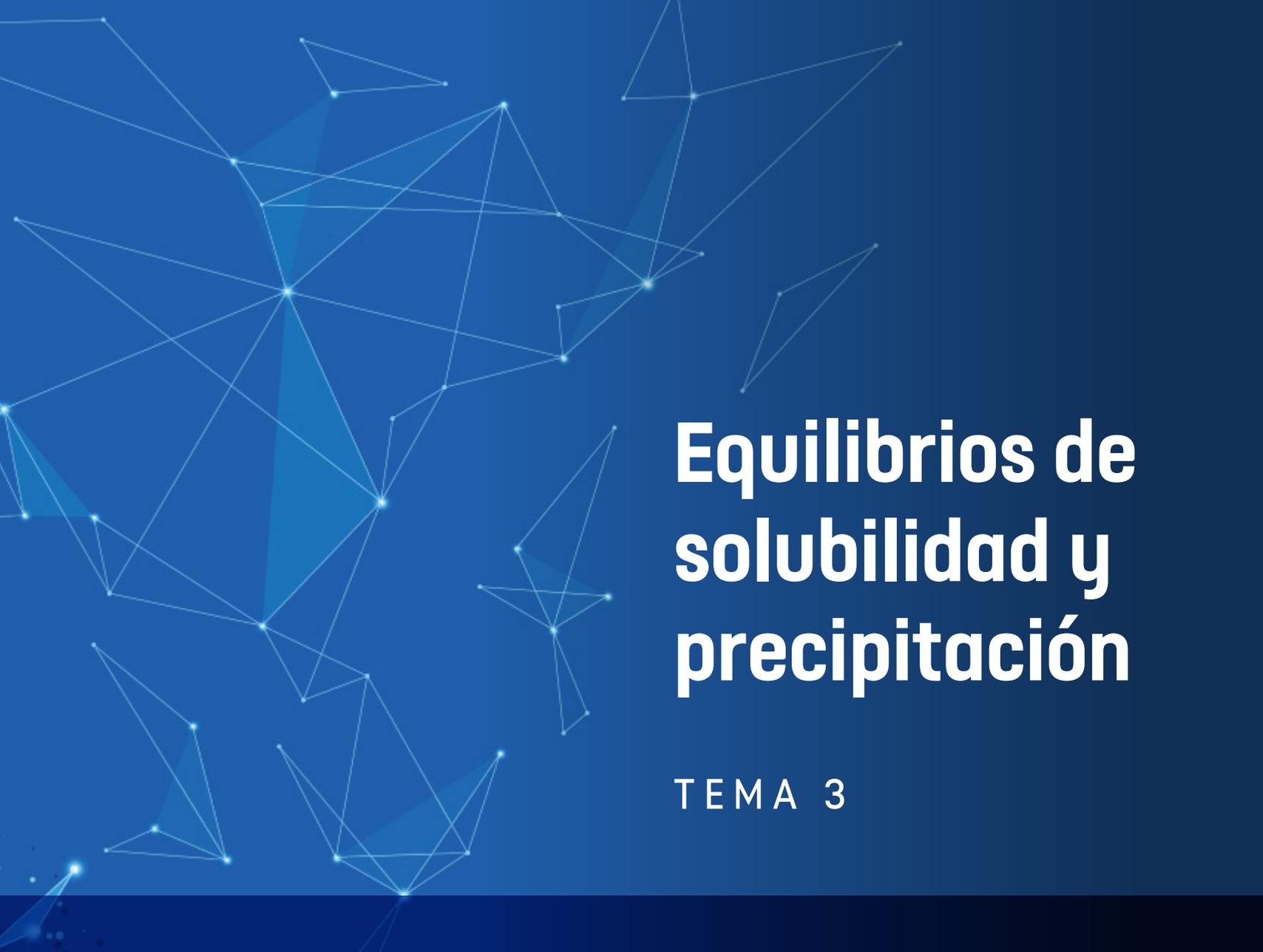
A partir de lo obtenido, mediante un análisis dimensional se obtiene:

$$0.27815\text{mmol de Cd}^{2+} \left| \frac{112.4\text{mg}}{1\text{mmol}} \right| = 31.264\text{mg Cd}^{2+}$$

Dichos mg de cadmio deben relacionarse con la muestra original para obtener el porcentaje p/p, de la siguiente forma:

$$\left( \frac{31.264\text{mg Cd}^{2+}}{276.35\text{mg Cd}^{2+}} \right) \times 100 = 11.31\%$$

El porcentaje p/p de cadmio en la muestra es: 11.31%

The background features a complex network of white lines connecting various points, creating a series of overlapping triangles and polygons. Some of these shapes are filled with a lighter shade of blue, while others are just outlines. The overall effect is a dynamic, interconnected geometric structure.

# Equilibrios de solubilidad y precipitación

TEMA 3

### 3.1 Análisis de la solubilidad y precipitación

Seleccione la afirmación que sea cierta. Si se sabe que para cromato de plata la solubilidad en agua puede expresarse como

Eso quiere decir que:  $S = 3.0 \times 10^{-3} \text{ g}/100 \text{ mL}$

A) Si se agregan 6.0 mg de cromato de plata en 50 ml de agua se podrá disolver todo el reactivo.

B) Si se agregan 3.0 g de cromato de plata en 1.0 L de agua no se podrá disolver todo el reactivo.

C) Si se agregan 30.0 mg de cromato de plata en 100 ml de agua se podrá disolver todo el reactivo.

Analizando inciso A:

Considerando la solubilidad ¿Cuántos gramos será el máximo soluble en 50 ml?

$$\begin{array}{cc} \text{g} & \text{mL} \\ 3.0 \times 10^{-3} & 100 \\ \chi & 50 \end{array}$$

$$\chi = \frac{(50 \text{ mL}) (3.0 \times 10^{-3} \text{ g})}{100 \text{ mL}} = 1.5 \times 10^{-3} \text{ g}$$

$$6.0 \times 10^{-3} \text{ g} > 1.5 \times 10^{-3} \text{ g}$$

Al ser mayor la cantidad que se agregará a la solución en comparación con la solubilidad en 50 ml, dicha cantidad no podrá disolverse por completo en agua, por lo tanto, la afirmación es incorrecta.

Analizando inciso B:

Considerando la solubilidad ¿Cuántos gramos será el máximo soluble en 1 L?

$$\begin{array}{cc} \text{g} & \text{mL} \\ 3.0 \times 10^{-3} & 100 \\ \chi & 1000 \end{array}$$

$$\chi = \frac{(1000 \text{ mL}) (3.0 \times 10^{-3} \text{ g})}{100 \text{ mL}} = 3.0 \times 10^{-2} \text{ g}$$

$$3 \text{ g} > 3.0 \times 10^{-2} \text{ g}$$

Al ser mayor la cantidad que se agregará a la solución en comparación con la solubilidad en 100 ml, dicha cantidad NO podrá disolverse por completo en agua, por lo tanto, la afirmación es correcta.

Analizando inciso C:

Considerando la solubilidad ¿Cuántos mg habrá en 100 ml?; si se sabe que 1000mg es equivalente a 1g.

$$3 \times 10^{-3} \text{ g} \left| \frac{1000 \text{ mg}}{1 \text{ g}} \right| = 3 \text{ mg en } 100 \text{ mL}$$

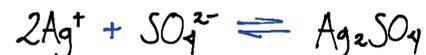
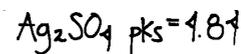
$$30 \text{ mg} > 3 \text{ mg}$$

Al ser mayor la cantidad que se agregará a la solución en comparación con la solubilidad en 50 ml, dicha cantidad no podrá disolverse por completo en agua, por lo tanto, la afirmación es incorrecta.

### 3.2 Predicción de la formación de precipitado en una mezcla.

Predecir y justificar si se observará la presencia de precipitado al mezclar 2 ml de una solución de nitrato de plata 0.003M con 1 ml de una solución de sulfato de sodio 0.0045.

Datos:



$$i) \quad (2 \text{ mL})(0.003 \text{ M})$$

$$ag) \quad (1 \text{ mL})(0.0045 \text{ M})$$

$$reac) \quad \frac{(2 \text{ mL})(0.003)}{3 \text{ mL}} \quad \frac{(1 \text{ mL})(0.0045 \text{ M})}{3 \text{ mL}}$$

Si...

$$PI = [\text{Ag}^+]^2 [\text{SO}_4^{2-}]$$

$$PI = \left[ \frac{(2 \text{ mL})(0.003 \text{ M})}{3 \text{ mL}} \right]^2 \left[ \frac{(1 \text{ mL})(0.0045 \text{ M})}{3 \text{ mL}} \right]$$

$$PI = 6 \times 10^{-9} = 10^{-8.22}$$

Existirá la presencia de precipitado si PI es más respecto a la constante de solubilidad.

$$pK_s = 1.81 \quad \therefore K_s = 10^{-1.81}$$

$$PI = 10^{-8.22}$$

Al comparar:

$$PI < K_s$$

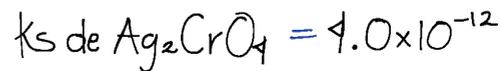
$$10^{-8.22} < 10^{-1.81}$$

No existirá precipitación debido a que la constante de solubilidad es mayor que el producto iónico.

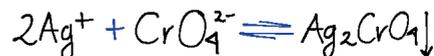
### 3.3 Constante de solubilidad y cálculo de la concentración mínima para la formación de precipitado.

Considere una solución de cromato de sodio (electrolito fuerte en agua) de cierta concentración inicial molar (Co M) la cual se mezclará con una solución de nitrato de plata 0.1 M.

a) Escriba el equilibrio de solubilidad correspondiente y el valor de la constante de equilibrio:



La reacción de precipitación es la siguiente:



Por lo tanto:  $K_s = \log(K_s)$

$$K_s = \log(4.0 \times 10^{-12}) = 10^{-11.4}$$

El valor de la constante de solubilidad es:

$$K_s = 10^{-11.4}$$

b) Señale cuál será el valor mínimo de  $C_0$  para que inicie la precipitación del cromato de plata:

$$\text{Si: } K_s = [\text{Ag}^+][\text{CrO}_4^{2-}]$$

Sustituyendo valores:

$$K_s = (0.1)^2 [\text{CrO}_4^{2-}]$$

$$10^{-11.4} = (0.1)^2 [\text{CrO}_4^{2-}]$$

$$[\text{CrO}_4^{2-}] = \frac{10^{-11.4}}{(0.1)^2} = 3.98 \times 10^{-10} \text{ M}$$

La concentración mínima de cromato para que inicie la precipitación es:

$$3.98 \times 10^{-10} \text{ M}$$

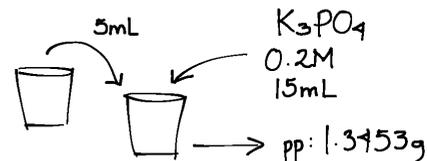
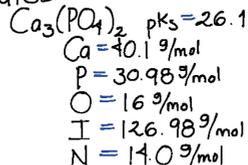
### 3.4 Concentración de calcio en solución problema por gravimetría.

Para determinar la concentración de calcio en una solución problema, se tomaron 5 ml de dicha solución y se le adicionaron 15 ml de fosfato de potasio a 0.2 M, tras lo cual se obtuvo un precipitado que se filtró, se secó y se llevó a peso constante.

El sólido en el vidrio de reloj con el papel filtró pesó: 1.355g.

Calcule la concentración inicial de calcio en la solución problema considerando que el peso del sistema vidrio de reloj-papel filtró es de 1.3453g.

Datos:

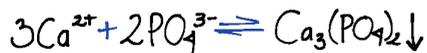


Para determinar la concentración, se requiere determinar el peso exacto del precipitado:

$$\begin{array}{l} \text{Peso solido} \\ + \text{papel fitro} \\ + \text{vidrio reloj} \end{array} - \begin{array}{l} \text{Peso papel fitro} \\ + \text{vidrio de} \\ \text{reloj} \end{array} = \text{Peso solido}$$

$$1.3550\text{g} - 1.3453\text{g} = 9.7 \times 10^{-3}\text{g}$$

La reacción que se llevó a cabo es:



Con lo anterior se tiene el siguiente análisis dimensional:

$$\frac{9.7 \times 10^{-3} \text{ g}}{\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2} \left| \frac{1 \text{ mol Ca}_3(\text{PO}_4)_2}{310 \text{ g}} \right| \frac{3 \text{ mol Ca}^{2+}}{1 \text{ mol Ca}_3(\text{PO}_4)_2} \left| \frac{1}{0.005 \text{ L}} \right| = 0.0188 \text{ M}$$

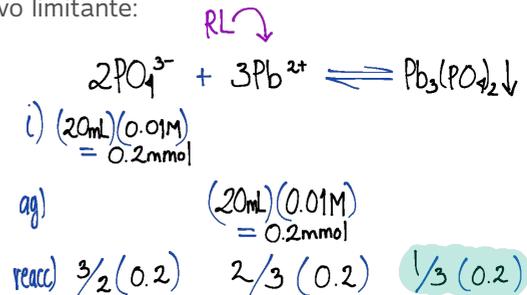
La concentración inicial de calcio es 0.0188 M.

### 3.5 Formación de precipitado en una mezcla de nitrato de plomo con fosfato de sodio

Calcular los gramos de precipitado que se forman cuando se mezclan 20ml de una solución de fosfato de sodio 0.01M, con 20ml de una solución de nitrato de plomo 0.01 M.

Datos:  $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$   $pK_s = 44.54$   $PM: 810.54 \text{ g/mol}$

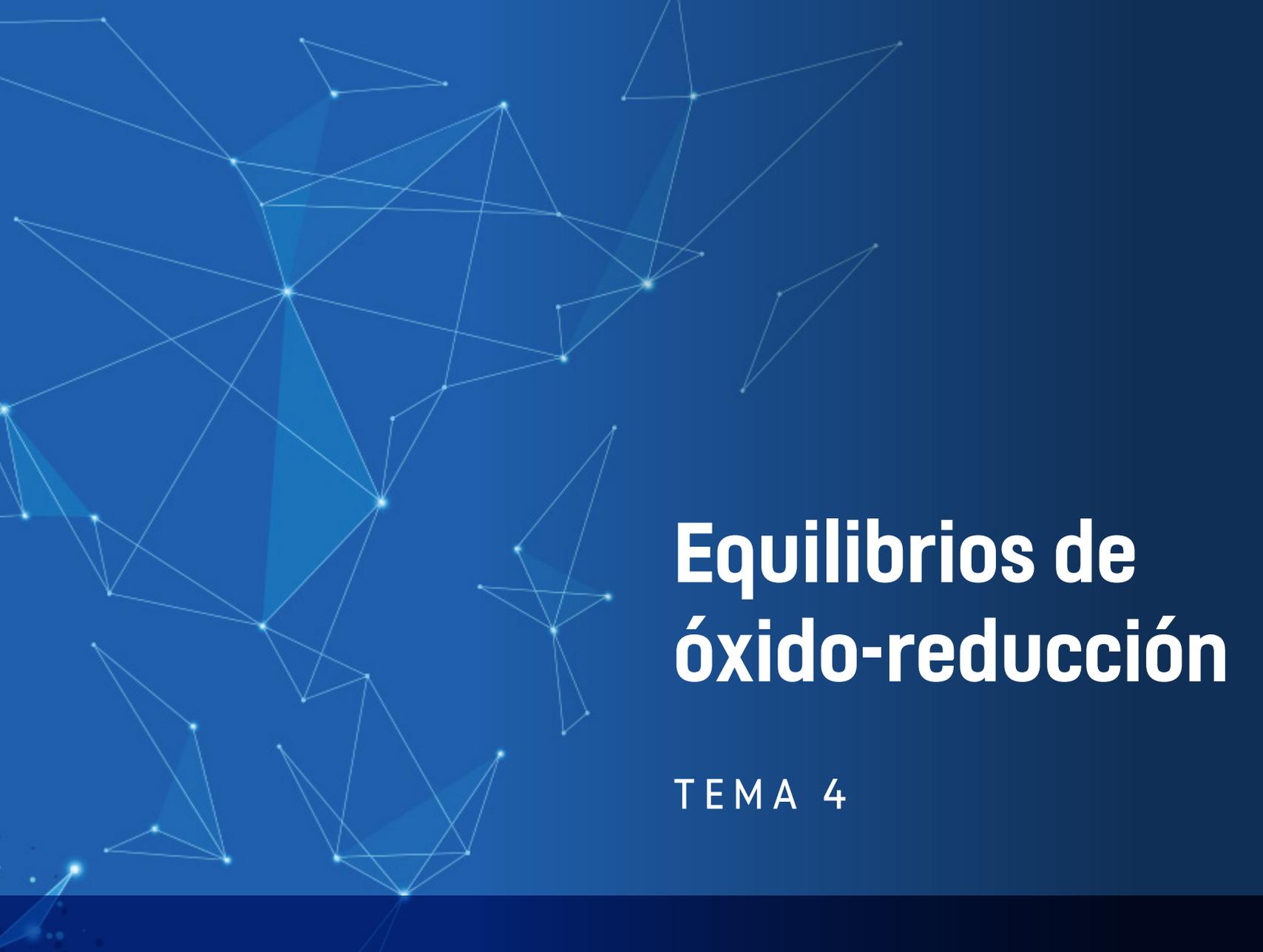
Primero se plantea la reacción, para identificar el reactivo limitante:



Siendo plomo el reactivo limitante de la reacción, la cantidad de producto formado estará en función del mismo.

$$0.2\text{mmol} \left( \frac{1}{3} \right) \left( \frac{810.54 \text{ mg}}{1 \text{ mmol}} \right) = 54.036 \text{ mg}$$

La cantidad de precipitado formado es 54.036mg de Fosfato de plomo.

The background features a complex network of white lines connecting various points, creating a series of overlapping triangles and polygons. Some of these shapes are filled with a lighter shade of blue, while others are just outlines. The overall effect is a dynamic, interconnected geometric structure.

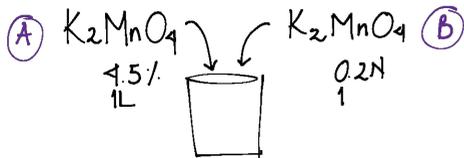
# Equilibrios de óxido-reducción

TEMA 4

## 4.1 Mezcla de soluciones de permanganato con magnesio.

Se tiene un litro de solución de permanganato de potasio al 4.5% y un litro de otra solución también de permanganato pero 0.2N, si se mezclan ambas soluciones.

a) ¿Cuál será la normalidad y la molaridad de la solución resultante?



Ambos sistemas se ponen en molaridad:

Para A:

$$\frac{4.5\text{g}}{100\text{mL}} \left| \frac{1\text{mmol}}{158.03\text{g}} \right| \left| \frac{1000\text{mL}}{1\text{L}} \right| = 0.284756\text{M}$$

Para B:

$$\frac{0.2\text{eq}}{1\text{L}} \left| \frac{1\text{mmol}}{5\text{eq}} \right| = 0.04\text{M}$$

Por lo tanto:

$$\frac{0.284756 + 0.04}{2} = 0.1624\text{M}$$

La concentración molar de la solución resultante es:

0.1624 M

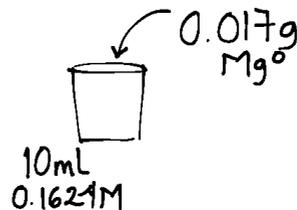
Para obtener la normalidad se parte de lo anterior:

$$0.1624\text{M} \left| \frac{5\text{eq}}{1\text{L}} \right| = 0.8119\text{N}$$

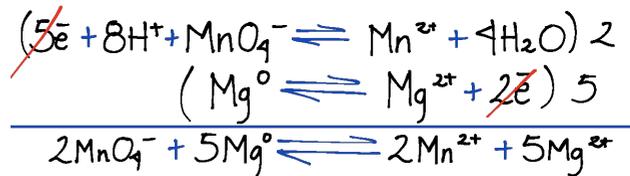
La concentración normal de la solución es: 0.8119 N

Si se toma una alícuota de 10 ml de dicha mezcla y se le agregan 0.017g de magnesio metálico:

b) Escriba la expresión de Nernst para cada par redox.



La reacción que se lleva a cabo es:



Por lo tanto:

Para permanganato:

$$E = E^{\circ}_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} + \frac{0.05916}{5} \log \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

Para magnesio:

$$E = E^{\circ}_{\text{Mg}^0/\text{Mg}^{2+}} + \frac{0.05916}{2} \log [\text{Mg}^{2+}]$$

c) Calcule el potencial de la solución al equilibrio:

Para permanganato:  $(10\text{mL})(0.1624\text{M}) = 1.624\text{mmol}$

Para magnesio:

$$0.017\text{g} \left| \frac{1\text{mol}}{24.03\text{g}} \right| = 0.7075\text{mmol}$$

Por lo tanto:



i)  $1.624\text{mmol} \quad 0.7075\text{mmol}$

eq)  $1.624 - \frac{2}{5} \cdot 0.7075 = 1.311\text{mmol} \quad \& \quad 0.283\text{mmol} \quad 0.7075\text{mmol}$

$$[\text{MnO}_4^-] = \frac{1.311\text{mmol}}{10\text{mL}} = 0.1311\text{M}$$

$$[\text{Mn}^{2+}] = \frac{0.283\text{mmol}}{10\text{mL}} = 0.0283\text{M}$$

$$[\text{Mg}^{2+}] = \frac{0.7075\text{mmol}}{10\text{mL}} = 0.07075\text{M}$$

La concentración de permanganato al equilibrio es 0.1341 M

La concentración de manganeso al equilibrio es 0.0283 M

La concentración de magnesio (II) al equilibrio es 0.07075M

c) Calcule el potencial de la solución al equilibrio a pH=0

Considerando que al equilibrio quedan las especies:



El potencial lo impone el par conjugado:



Por lo tanto:

$$E = E^{\circ}_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} + \frac{0.05916}{5} \log \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

$$E = 1.51 + \frac{0.05916}{5} \log \frac{0.1341}{0.0283} = 1.5179\text{v} \approx 1.52\text{v}$$

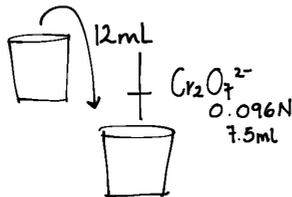
El potencial de la solución al equilibrio es : 1.52v

## 4.2 Cuantificación de estaño (II) por medio de una valoración redox.

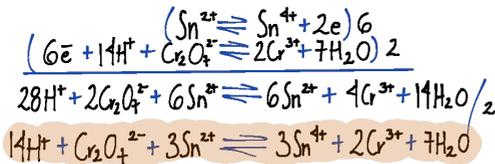
Para determinar el contenido de estaño (II) en una muestra previamente tratada se tomaron 12 ml de la solución problema y se valoraron con dicromato de potasio a 0.096N a pH=0, gastándose 7.5 ml para alcanzar el punto de equivalencia.

a) Escribir la reacción de valoración y calcular el valor de la constante de equilibrio.

Datos:  $MnO_4^-/Mn^{2+} E^{\circ} = 1.51$   
 $Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+} E^{\circ} = 1.33$



La reacción de valoración:



$$K_{eq} = 10^{\frac{n(E^{\circ}_{ox} - E^{\circ}_{red})}{0.05916}} \quad \therefore \quad K_{eq} = 10^{\frac{6(1.33 - 0.14)}{0.05916}} = 10^{120.69}$$

Donde:  
 n = número de e<sup>-</sup> intercambiadas

La constante de equilibrio es:  $10^{120.69}$

b) Calcular la concentración normal y el porcentaje (p/v) del estaño en la muestra problema.

$$\begin{aligned} & i) \quad 3Sn^{2+} + Cr_2O_7^{2-} \rightleftharpoons 3Sn^{4+} + 2Cr^{3+} \\ & ag) \quad Co(12ml) \quad (0.096N)(7.5ml) \\ & reac) \quad (0.096N)(7.5ml) \\ & Co = \frac{(0.096N)(7.5ml)}{12ml} = 0.06N \\ & \quad \quad \quad (3.561 \times 10^{-3}) 100 \\ & \quad \quad \quad = 0.3561 \% \text{ p/v} \end{aligned}$$

La concentración normal de estaño (II) es 0.06N

Conociendo dicha concentración, se obtiene el porcentaje de estaño mediante un análisis dimensional.

$$\begin{aligned} & 0.06 \frac{eq}{L} \left| \frac{1mol}{2eq} \right| \left| \frac{118.7g}{1mol} \right| \left| \frac{1L}{1000mL} \right| = 3.561 \times 10^{-3} \frac{g}{mL} \\ & (3.561 \times 10^{-3})(100) \\ & = 0.3561 \% \text{ p/v} \end{aligned}$$

Se obtiene g/mL ya que el porcentaje está en (p/v) peso/volumen

El porcentaje p/v de estaño (II) en la muestra problema es: 0.3561%

---

# Conclusión

Los ejercicios ilustran apenas una pequeña porción de un mundo muy vasto de problemas a revisar en QA 1, pero se ha buscado que sean representativos.

Esperamos haber contribuido en los andamios del aprendizaje.

# Referencias

La mayoría de los ejercicios han sido tomados y/o adaptados de problemarios que se utilizan en la Sección de Química Analítica.

Agradecemos a los profesores en general y pedimos disculpas por la omisión de autoría particular.

RESPONSABLE DE LA PUBLICACIÓN: **Dra. Berenice Gómez Zaleta**

EJERCICIOS Y CONTENIDO: **Sofía Dorali Cruz Álvarez**

DISEÑO: **Marcela Morales Pérez**

ILUSTRACIÓN DE PORTADA Y PORTADILLAS: **Shutterstock**



**Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM).** Todos los derechos reservados © 2020.

Este material puede ser reproducido sin fines de lucro, citando la fuente completa y la dirección web. De conformidad con el artículo 148 de la Ley Federal de Derechos de Autor. Cualquier otro tipo de publicación requiere permiso previo y por escrito de la UNAM.

---

Las sugerencias o errores encontrados en este material, agradeceremos sea notificado a: [bgz.fesc@gmail.com](mailto:bgz.fesc@gmail.com)