

# Físico Química

APUNTES DE SOLUCIONES

AGOSTO 2003

Autores

Ximena Schultz  
Andrés Soto

### Concepto de Solución.

Una solución es un sistema en el cual un soluto es disuelto en un solvente. En general se suele pensar que el soluto es aquel que se encuentra en menor cantidad respecto al solvente. Sin embargo por convención se suele definir como solvente universal al agua obviando lo anterior. El soluto no es necesariamente único. El mismo solvente puede a la vez disolver varios solutos. Existen 3 clasificaciones generales para las soluciones:

- a) Insaturada: el solvente puede disolver mas cantidad de soluto.
- b) Saturada: el solvente a disuelto todo el soluto que puede.
- c) Sobresaturada: Es un caso inestable y el soluto probablemente precipite o bien no se disuelva en el solvente el exceso.

Lo anterior se relaciona con la solubilidad, y la solubilidad tiene una dependencia de variables termodinámicas como la composición, la temperatura y la presión. Se entiende por solubilidad la capacidad que posee un solvente de disolver un soluto. En el caso de dos líquidos se habla de miscibilidad.

### Unidades de concentración de las disoluciones.

Las unidades de concentración tiene por objeto establecer una relación cuantitativa entre soluto y solvente. Existen diversos tipos de unidades de concentración. Esto se debe a la conveniencia que se tenga de acuerdo a las variables comprometidas. A continuación se presentan algunas de uso corriente:

- a) Porcentaje peso – peso [%p/p]: Gramos de soluto en 100 gramos de disolución.
- b) Porcentaje peso – volumen [% p/v]: Gramos de soluto en volumen de disolución.
- c) Molaridad [ ] o ‘M’: moles de soluto en un litro de solución.
- d) Molaridad ‘m’: moles de soluto en un Kilogramo de disolvente.
- e) Normalidad ‘N’: equivalente gramo de soluto en un litro de solución.
- f) Fracción molar ‘ $x_i$ ’: moles de cada componente en un mol de disolución.
- g) Partes por millón ‘ppm’ y partes por billón ‘ppb’, muy usadas cuando uno se refiere a trazas.
- h) Presión parcial ‘ $P_i$ ’: muy usada en gases es el equivalente a la presión total del sistema ponderada por la fracción molar del gas en cuestión que es componente del sistema (es cierto en el caso ideal).

### Punto de ebullición y de congelación de soluciones.

Existe una directa relación entre molalidad y punto de ebullición y fusión de soluciones diluidas.

La elevación de punto de ebullición del solvente es proporcional a la molalidad de la disolución:

$$\Delta T_e = m \cdot K_e$$

donde  $K_e$  es una constante que depende a su vez de otros parámetros y es específico para cada solvente.

De la misma forma el punto de congelación disminuirá si se agrega soluto:

$$\Delta T_c = m \cdot K_c$$

### Constante de equilibrio.

Se define la constante de equilibrio para una reacción reversible del siguiente modo:

Sea la reacción:



la constante de equilibrio está dada por:

$$K_{eq} = \frac{a_C^c \cdot a_D^d \cdot \dots}{a_A^a \cdot a_B^b \cdot \dots}$$

donde ' $a_X$ ' es la actividad de la especie ' $X$ '. La actividad puede definirse como el producto entre el coeficiente de actividad ' $\gamma$ ' y la concentración molar:

$$a_X = \gamma[X]$$

En cátedra se dará mayores detalles del coeficiente de actividad. Respecto a el puede considerarse que si todas las concentraciones son menores a  $10^{-2}$  molar, la solución es diluida y los coeficientes de actividad son cercanos a la unidad. Esto se conoce como idealidad y por tanto la actividad de una especie se iguala a la concentración.

La Constante de equilibrio depende de la energía libre de gibbs y la temperatura según:

$$K = \exp\left(-\frac{\Delta F^\circ}{RT}\right)$$

### Acidos y Bases:

Un ácido es una sustancia que capta iones hidroxilo ( $\text{OH}^-$ ) o bien libera protones ( $\text{H}^+$ ) a la solución.

Una base por su parte actúa de forma inversa y por tanto libera iones hidroxilo o bien capta protones.

### Clasificación de ácidos y su nomenclatura.

Se pueden clasificar en ácidos orgánicos e inorgánicos.

#### Ácidos inorgánicos:

- a) Del tipo HX con 'X' un elemento no metálico. En general halógeno (Cl, F, Br, I) y algunos otros. Excepciones son el 'N' y el 'O' (o sea el NH<sub>3</sub> y el H<sub>2</sub>O).

Ejemplos de estos ácidos son:

Ácido Clorhídrico: HCl  
Fluorhídrico: HF  
Cianhídrico: HCN  
Sulfhídrico: H<sub>2</sub>S  
Bromhídrico: HBr  
Etc.

Notar que se nombran del siguiente modo: ácido + no metal + hídrico.

- b) Del tipo H<sub>x</sub>X<sub>y</sub>O<sub>z</sub> con 'X' un no metal. Los ácidos mas conocidos son:

Acido

Nítrico: HNO<sub>3</sub>  
Sulfúrico: H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>  
Sulfuroso: H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>  
Carbónico: H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>  
Fosfórico: H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>  
Hipocloroso: HClO  
Cloroso: HClO<sub>2</sub>  
Clórico: HClO<sub>3</sub>  
Perclórico: HClO<sub>4</sub>

Por su puesto hay muchos otros más.....

### Acidos Orgánicos:

Poseen el grupo funcional  $\text{-COOH}$ .

Uno de los ácidos más conocidos es el ácido acético. Hay otros como el aspártico y el glutámico que son aminoácidos.

### Bases.

También pueden clasificarse en inorgánicas y orgánicas.

### Bases Inorgánicas:

Responden a una estructura del tipo  $\text{M(OH)}_x$  donde M es un metal. Son conocidos como hidróxidos.

Entre ellas están:

Hidróxidos de:

Sodio:  $\text{NaOH}$  (soda cáustica)

Potasio:  $\text{KOH}$

Calcio:  $\text{Ca(OH)}_2$

Aluminio:  $\text{Al(OH)}_3$

Etc.

### Bases Orgánicas:

Responden al grupo funcional "amino". Las hay primarias, secundarias y terciarias.

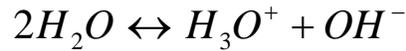
Una amina primaria es el grupo funcional:  $\text{-NH}_2$

Por su puesto hay una infinidad de otras sustancias que pueden ser consideradas como ácidos o bases, pero explicar esto, escapa la finalidad de este apunte (y del curso). Se recomienda ver apuntes o libros relativos a los cursos de química orgánica e inorgánica para ampliar conocimientos relativos a estas materias.

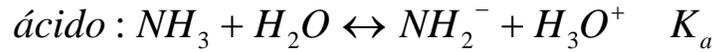
### Anfóteros.

Un anfótero es una sustancia que presenta carácter dual en solución, o sea, puede actuar como ácido y como base. Existen dos anfóteros muy populares: el agua y el amoníaco.

El agua reacciona de acuerdo a:



Por su parte el amoníaco reacciona de acuerdo a:



donde :

$$K_b > K_a$$

Los subíndices 'a' y 'b' denotan que en la reacción el compuesto se comporta en el primer caso como un ácido y en el segundo caso como una base. Esta notación es general para otros casos.

### El Agua.

El agua es considerado un solvente universal. Sus principales propiedades son su alto punto de fusión y ebullición (debido a su polaridad y a la presencia de puentes de hidrogeno). Como molécula polar es altamente probable que disuelva moléculas polares o bien interactúe con ellas electrostáticamente. Dadas sus propiedades y a ser un anfótero y por tanto comportarse como ácido y como base, no es raro que la escala de pH esté ligada al agua. El pH es una variable que da una referencia numérica de la acidez o basicidad de una solución.

Por definición pH se define como:

$$pH = -\log_{10} a_{H_3O^+}$$

En condiciones ideales se calcula como:

$$pH = -\log_{10} [H_3O^+]$$

Análogamente para la concentración del hidroxilo existe una ecuación y se define el pOH como:

$$pOH = -\log_{10} a_{OH^-}$$

o en la idealidad:

$$pOH = -\log_{10} [OH^-]$$

Para la constante de equilibrio también es posible definir una variable de este estilo y surge el pK:

$$pK = -\log_{10} K$$

#### Escala de pH y $K_w$ .

La constante de equilibrio del agua en condiciones normales es conocida y tiene un valor de  $10^{-14}$ . Es lo que se conoce como “K sub water “ y se denomina por ‘ $K_w$ ’. Esta es la constante de equilibrio del agua.

Para la reacción:



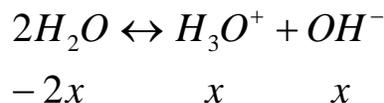
Se denota la constante de equilibrio por medio de:

$$K_w = 10^{-14} = \frac{a_{H_3O^+} \cdot a_{OH^-}}{a_{H_2O}^2} \xrightarrow{\text{ideal}} \frac{[H_3O^+][OH^-]}{[H_2O]^2} \cong [H_3O^+][OH^-]$$

Se debe tener presente que el  $H^+$  no existe en solución y por tanto el protón debe hidratarse para dar lugar al  $H_3O^+$  (hidronio) lo que si se observa experimentalmente.

Otro aspecto relevante es obviar como parámetro la concentración de agua. En adelante, esta concentración se considerará para todos los casos idéntica a la unidad.

Si se tiene un sistema en el cual existe en condiciones normales sólo agua pura (y absolutamente nada más), uno puede considerar que si se descompone ‘2x’ moles de agua, se tiene:



Aparece ‘x’ moles de iones  $H_3O^+$  y  $OH^-$  respectivamente.

Por tanto en idealidad:

$$K_w = [H_3O^+][OH^-] = x \cdot x = 10^{-14}$$

de este modo se despeja:

$$x = 10^{-7}$$

Por tanto se sabe que en estas condiciones,  $[OH^-] = [H_3O^+] = 10^{-7}$ .

Luego se sabe también que:

$$pH = pOH = 7$$

, y por tanto se determina el punto neutro en la escala de pH.

Valores de pH menores que '7' para soluciones corresponden a soluciones ácidas y en caso contrario se habla de bases. El máximo valor de basicidad dada por la escala de pH es 14.

Siempre se cumple que:

$$pH + pOH = 14$$

#### Algunas consideraciones respecto a constantes de equilibrio.

Hasta ahora se a descrito el caso de constantes de equilibrio para soluciones. Esto puede extenderse para gases simplemente definiendo en la idealidad en lugar de concentraciones molares, presiones parciales para las especies gaseosas.

En el caso de no ideal debe trabajarse con fugacidades en el caso de gases.

Hay una relación interesante que viene dada por ecuación de gases ideales:

Ecuación de gases ideales:  $PV = nRT$

donde:

P: Presión

V: volumen

n: número de moles  
R: constante de los gases  
T: temperatura

Por tanto arreglando la ecuación se tiene:

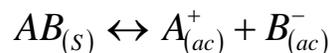
$$\frac{n}{V} = \frac{P}{RT}$$

pero  $n/V$  es un término de concentración molar.

Por tanto si uno escribe una constante de equilibrio respecto a presiones, puede reescribir en términos de concentraciones usando la relación anterior.

### Constante de producto de solubilidad ( $K_{ps}$ ).

Se define la constante de producto de solubilidad como la constante de equilibrio que hay entre un sólido (en general iónico) y los iones en solución que lo conforman:



donde en la idealidad:

$$K_{ps} = [A^{+}] [B^{-}]$$

El término sólido no se incorpora en la constante de equilibrio en cuestión, precisamente por ser un sólido.

Si el producto resultante de la concentración de los iones  $A^{+}$  y  $B^{-}$  es mayor que el valor de la constante de producto de solubilidad, habrá precipitado del sólido.

### Indicadores y peachímetros.

Un indicador ácido base es una sustancia que presenta variaciones de color en cierto rangos de pH permitiendo conocer la acidez de una cierta solución en ciertos valores determinados. Hay muchos indicadores y por tanto trabajan en distintos rangos lo cual permite abordar problemas con cierta especificidad. Una herramienta interesante es el papel pH, el cual genera un registro de color al sumergirse en una solución y comparando con un patrón, es posible identificar la acidez de la muestra. Otra herramienta conocida como peachímetro, permite registrar valores del pH, por ejemplo en un computador, en forma prácticamente continua y de este modo realizar por ejemplo control automático de un proceso o tener un registro en el estado transiente de una solución.

## Titulación o valoración de una solución.

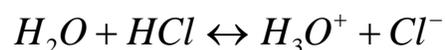
La idea de una titulación es la adición de una especie a una solución de modo de variar el pH ya sea para que no sobrepase un valor dado o por el interés de obtener un valor de trabajo para esta variable. En general se adiciona un ácido si se desea acidificar o bajar el valor de pH o una base si se desea aumentar este valor. Esto se debe a que la adición de estas especies cambian la cantidad o relación que existe entre hidronio e hidróxilo en la solución.

Si se lleva la solución a pH igual a siete, se habla de neutralización.

Es posible utilizar las herramientas señaladas anteriormente para realizar una titulación de una solución. Como en toda medición siempre existe un error asociado y se habla de error de titulación en este caso.

### Algunos cálculos interesantes.

Suponga que Usted tiene una solución con concentración  $10^{-30}$  Molar de HCl y desea calcular el pH. Usted conoce lo siguiente:

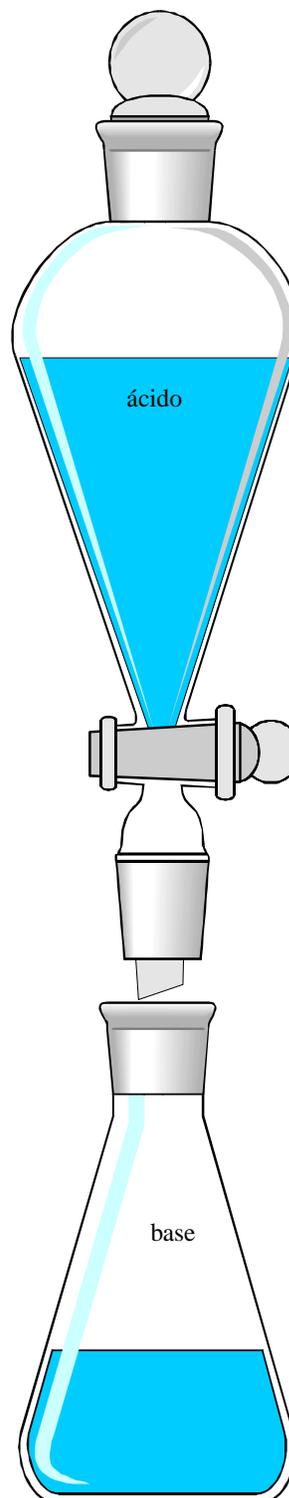


Este ácido es fuerte lo cual se traduce en que la constante de equilibrio tienda a infinito. (Si fuese muy débil uno puede asumir que la constante de equilibrio tiende a cero).

Por tanto uno espera que todo el reactivo pase a producto. Uno podría pensar que corresponde una concentración para el ion hidronio de  $10^{-30}$  e inferir que por tanto el pH valdría 30. Por supuesto es absurdo pensar que agregar un ácido, basificaría la solución a un punto incluso de romper la escala con una concentración tan insignificante. Además es ridículo romper la escala!!!!

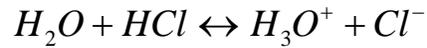
Lo único que uno puede concluir de esto es que se cometió un error o bien se ha omitido algo. La verdad, suceden ambas cosas.

Figura: Título de una solución.(En la práctica se titula con una bureta que es un instrumenta algo distinto al presentado en el dibujo)

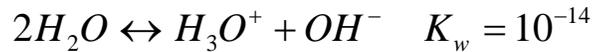


Rehagamos el problema:

Se tiene:



pero además el sistema está en agua, por tanto existe:



Además se debe notar que la concentración es muy diluida y por tanto trabajaremos en el caso ideal. Ya que se disocia por completo la concentración al equilibrio del HCl (esto por ser un ácido fuerte) tiende a cero y la de  $Cl^-$  tiende a  $10^{-30}$ . Uno no puede decir lo mismo del hidronio ya que su concentración también depende del equilibrio con agua. Este es un criterio de balance de masa.

Por tanto  $Cl^- = 10^{-30}$

A continuación debe incorporarse una ecuación adicional de balance de carga la cual señala que la cantidad de cargas negativas en solución debe igualarse con la cantidad de cargas positivas y de este modo se establece:

$$[H_3O^+] = [OH^-] + [Cl^-]$$

De la constante de equilibrio del agua se extrae siempre la ecuación:

$$K_w = [OH^-] \cdot [H_3O^+] = 10^{-14} \text{ (en condiciones normales)}$$

Reemplazando las ecuaciones se tiene:

$$[H_3O^+] = \frac{K_w}{[H_3O^+]} + [Cl^-]$$

luego se debe resolver:

$$[H_3O^+] = \frac{10^{-14}}{[H_3O^+]} + 10^{-30}$$

lo cual debería dar un valor de pH en torno a '7'. Es tarea suya revisar esto (o levemente ácido, 6,9.....).

Se debe observar que para realizar estos cálculos, solo es necesario conocer las concentraciones, los valores de las constantes de equilibrio, establecer los balances de masa y finalmente establecer un balance de carga.

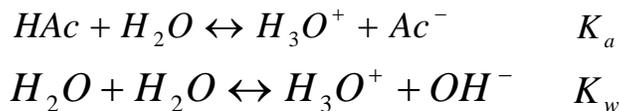
En general existirán tantos balances de masa como especies. Habrá tan solo un balance de carga. Se escribirán constantes de equilibrio si y sólo si la especie asociada no es fuerte o débil.

A continuación se presentan algunos problemas tipo. En general se asumen conocidas las constantes de equilibrio y los volúmenes y concentraciones de las especies.

P1) Considere una disolución de ácido acético ( $C_o$ ,  $K_a$ ) en agua. Determine el pH de la solución.

Sol:

- Reacciones:



- Balance de masas:

$$1. [HAc] + [Ac^-] = C_o$$

- Balance de cargas:

$$2. [H_3O^+] = [Ac^-] + [OH^-]$$

- Constantes de equilibrio:

$$3. K_a = \frac{[Ac^-] * [H_3O^+]}{[HAc]}$$

$$4. K_w = [H_3O^+] * [OH^-]$$

Con 1. y 3. obtenemos:

$$\frac{[Ac^-] * [H_3O^+]}{K_a} + [Ac^-] = C_o$$

$$\Rightarrow [Ac^-] = \frac{C_o K_a}{[H_3O^+] + K_a}$$

Esta ecuación en 2. nos da:

$$\boxed{[H_3O^+] = \frac{C_o K_a}{[H_3O^+] + K_a} + \frac{K_w}{[H_3O^+]}}$$

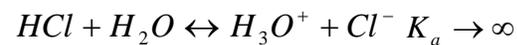
Ecuación con la cual podemos calcular el pH de la forma:

$$\boxed{pH = -\log([H_3O^+])}$$

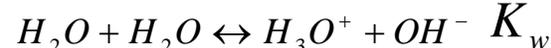
P2) Considere una mezcla de dos componentes en agua HCl ( $C_1, V_1$ ) y  $NH_3$  ( $C_2, V_2$ ). Determinar el pH de la solución.

Sol:

- Reacciones:



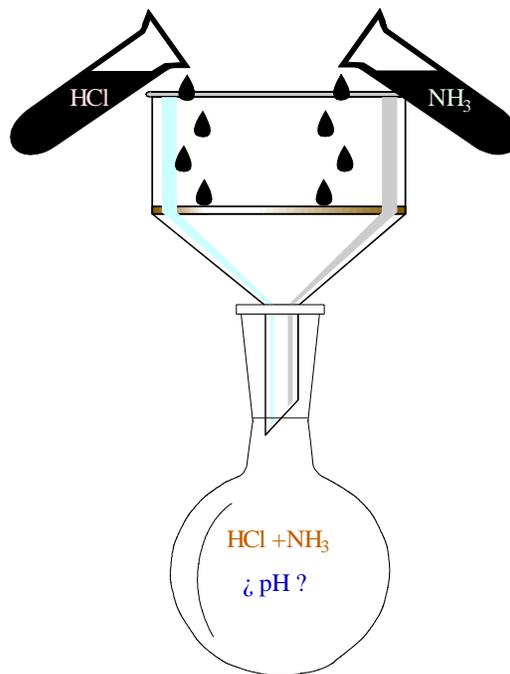
(Pues HCl es ácido fuerte)



- Balances de masas:

$$1. \quad [Cl^-] = \frac{C_1 V_1}{V_1 + V_2}$$

$$2. \quad [NH_4^+] + [NH_3] = \frac{C_2 V_2}{V_1 + V_2}$$



- Balance de cargas:

$$3. \quad [NH_4^+] + [H_3O^+] = [Cl^-] + [OH^-]$$

- Constantes de equilibrio:

$$4. \quad K_b = \frac{[NH_4^+] * [OH^-]}{[NH_3]}$$

$$5. \quad K_w = [H_3O^+] * [OH^-]$$

Con 2. y 4. obtenemos:

$$[NH_4^+] + \frac{[NH_4^+][OH^-]}{K_b} = \frac{C_2 V_2}{V_1 + V_2}$$

$$\Rightarrow [NH_4^+] = \frac{C_2 V_2 K_b}{(V_1 + V_2)([OH^-] + K_b)}$$

pero de 5. vemos que:

$$[OH^-] = \frac{K_w}{[H_3O^+]}$$

$$\Rightarrow [NH_4^+] = \frac{C_2 V_2 K_b [H_3O^+]}{(V_1 + V_2)(K_w + K_b [H_3O^+])}$$

Esta ecuación en 3. nos da:

$$\boxed{[H_3O^+] = \frac{C_1 V_1}{V_1 + V_2} - \frac{C_2 V_2 K_b [H_3O^+]}{(V_1 + V_2)(K_w + K_b [H_3O^+])} + \frac{K_w}{[H_3O^+]}}$$

Ecuación con la cual podemos calcular el pH de la forma:

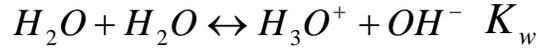
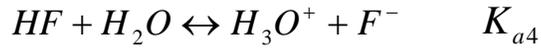
$$\boxed{pH = -\log([H_3O^+])}$$

P3) Considere una situación en la cual existe en un medio acuoso una mezcla como la que indicamos a continuación: HCl ( $C_1, V_1$ ), HCN ( $C_2, V_2$ ),  $NH_3$  ( $C_3, V_3$ ),  $HNO_2$  ( $C_4, V_4$ ) y HF ( $C_5, V_5$ ). Del listado de componentes de la mezcla, solo el ácido clorhídrico HCl es fuerte. Al respecto, diseñe una estrategia de trabajo para determinar las distintas concentraciones de las especies en disolución y el pH de la solución.

Sol:

- Reacciones:





- Balances de masas:

$$1. [Cl^-] = \frac{C_1 V_1}{V_T}$$

$$2. [HCN] + [CN^-] = \frac{C_2 V_2}{V_T}$$

$$3. [NH_4^+] + [NH_3] = \frac{C_3 V_3}{V_T}$$

$$4. [HNO_2] + [NO_2^-] = \frac{C_4 V_4}{V_T}$$

$$5. [HF] + [F^-] = \frac{C_5 V_5}{V_T}$$

- Balance de cargas:

$$6. [NH_4^+] + [H_3O^+] = [Cl^-] + [CN^-] + [OH^-] + [NO_2^-] + [F^-]$$

- Constantes de equilibrio:

$$7. K_{a2} = \frac{[H_3O^+] * [CN^-]}{[HCN]}$$

$$8. K_{a3} = \frac{[H_3O^+] * [NO_2^-]}{[HNO_2]}$$

$$9. K_{a4} = \frac{[H_3O^+] * [F^-]}{[HF]}$$

$$10. K_b = \frac{[NH_4^+] * [OH^-]}{[NH_3]}$$

$$11. K_w = [H_3O^+] * [OH^-]$$

Para la facilidad del cálculo, asignamos variables a las concentraciones:

$$\begin{array}{lll}
 a = [HCl] & e = [NH_3] & i = [HF] \\
 b = [Cl^-] & f = [NH_4^+] & j = [F^-] \\
 c = [HCN] & g = [HNO_2] & x = [H_3O^+] \\
 d = [CN^-] & h = [NO_2^-] & y = [OH^-]
 \end{array}$$

Nuestras ecuaciones quedan entonces de la forma:

B.C.:

$$1. \quad x = b + d + h + j + y - f$$

B.M.:

$$\begin{array}{ll}
 2. \quad \boxed{b = \frac{C_1 V_1}{V_T}} & 5. \quad g + h = \frac{C_4 V_4}{V_T} \\
 3. \quad c + d = \frac{C_2 V_2}{V_T} & 6. \quad i + j = \frac{C_5 V_5}{V_T} \\
 4. \quad e + f = \frac{C_3 V_3}{V_T} &
 \end{array}$$

C.E.:

$$\begin{array}{ll}
 7. \quad K_{a2} = \frac{x \cdot d}{c} & 10. \quad K_b = \frac{f \cdot y}{e} \\
 8. \quad K_{a3} = \frac{x \cdot h}{g} & 11. \quad K_w = x \cdot y \\
 9. \quad K_{a4} = \frac{x \cdot j}{i} &
 \end{array}$$

Con 3. y 7. obtenemos:

$$\boxed{d = \frac{C_2 V_2}{V_T} \left( \frac{K_{a2}}{x + K_{a2}} \right)} \quad y \quad \boxed{c = \frac{C_2 V_2}{V_T} \left( \frac{x}{x + K_{a2}} \right)}$$

Con 4. y 10. obtenemos:

$$f = \frac{C_3 V_3}{V_T} \left( \frac{K_b}{y + K_b} \right) \quad y \quad e = \frac{C_3 V_3}{V_T} \left( \frac{y}{y + K_b} \right)$$

pero con 11.:

$$y = \frac{K_w}{x}$$

obtenemos:

$$f = \frac{C_3 V_3}{V_T} \left( \frac{K_b \cdot x}{K_w + K_b \cdot x} \right) \quad y \quad e = \frac{C_3 V_3}{V_T} \left( \frac{K_w}{K_w + K_b \cdot x} \right)$$

Con 5. y 8. obtenemos:

$$h = \frac{C_4 V_4}{V_T} \left( \frac{K_{a3}}{x + K_{a3}} \right) \quad y \quad g = \frac{C_4 V_4}{V_T} \left( \frac{x}{x + K_{a3}} \right)$$

Con 5. y 8. obtenemos:

$$j = \frac{C_5 V_5}{V_T} \left( \frac{K_{a4}}{x + K_{a4}} \right) \quad y \quad i = \frac{C_5 V_5}{V_T} \left( \frac{x}{x + K_{a4}} \right)$$

Con estas ecuaciones en 1. obtenemos:

$$x = \frac{C_1 V_1}{V_T} + \frac{C_2 V_2}{V_T} \left( \frac{K_{a2}}{x + K_{a2}} \right) + \frac{C_4 V_4}{V_T} \left( \frac{K_{a3}}{x + K_{a3}} \right) + \frac{C_5 V_5}{V_T} \left( \frac{K_{a4}}{x + K_{a4}} \right) + \frac{K_w}{x} - \frac{C_3 V_3}{V_T} \left( \frac{K_b \cdot x}{K_w + K_b \cdot x} \right)$$

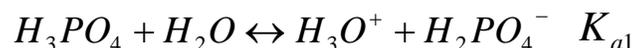
Ecuación con la cual podemos calcular el pH de la forma:

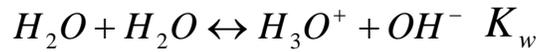
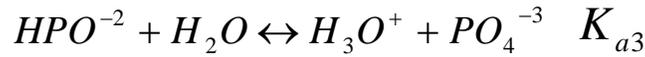
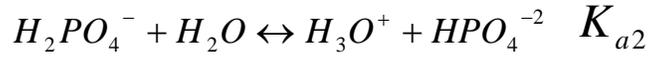
$$pH = -\log([H_3O^+]) = -\log(x)$$

P4) Considere una situación en la cual se mezclan en un medio acuoso  $H_3PO_4$  ( $C_0, V_0$ ) y  $NH_3$  ( $C, V$ ). Calcule el error de valoración.

Sol:

- Reacciones:





- Balance de masas:

$$1. [H_3PO_4] + [H_2PO_4^-] + [HPO_4^{-2}] + [PO_4^{-3}] = \frac{C_0 V_0}{V + V_0}$$

$$2. [NH_4^+] + [NH_3] = \frac{CV}{V + V_0}$$

- Balance de cargas:

$$3. [NH_4^+] + [H_3O^+] = [OH^-] + [H_2PO_4^-] + 2 \cdot [HPO_4^{-2}] + 3 \cdot [PO_4^{-3}]$$

- Constantes de equilibrio:

$$4. K_{a1} = \frac{[H_3O^+] * [H_2PO_4^-]}{[H_3PO_4]}$$

$$5. K_{a2} = \frac{[H_3O^+] * [HPO_4^{-2}]}{[H_2PO_4^-]}$$

$$6. K_{a3} = \frac{[H_3O^+] * [PO_4^{-3}]}{[HPO_4^{-2}]}$$

$$7. K_b = \frac{[NH_4^+] * [OH^-]}{[NH_3]}$$

$$8. K_w = [H_3O^+] * [OH^-]$$

Para la facilidad del cálculo, asignamos variables a las concentraciones:

$$a = [H_3PO_4]$$

$$b = [H_2PO_4^-]$$

$$c = [HPO_4^{-2}]$$

$$d = [PO_4^{-3}]$$

$$e = [NH_3]$$

$$f = [NH_4^+]$$

$$x = [H_3O^+]$$

$$y = [OH^-]$$

Nuestras ecuaciones quedan entonces de la forma:

B.C.:

$$1. \quad x = y + b + 2c + 3d - f$$

B.M.:

$$2. \quad a + b + c + d = \frac{C_0 V_0}{V + V_0}$$

$$3. \quad e + f = \frac{CV}{V + V_0}$$

CE.:

$$4. \quad K_{a1} = \frac{x \cdot b}{a}$$

$$5. \quad K_{a2} = \frac{x \cdot c}{b}$$

$$6. \quad K_{a3} = \frac{x \cdot d}{c}$$

$$7. \quad K_b = \frac{f \cdot y}{e}$$

$$8. \quad K_w = x \cdot y$$

Con 4., 5., 6. en 2. obtenemos:

$$c = \frac{C_0 V_0}{V + V_0} \left( \frac{x \cdot K_{a1} K_{a2}}{x^3 + x^2 \cdot K_{a1} + x \cdot K_{a1} K_{a2} + K_{a1} K_{a2} K_{a3}} \right)$$

Que en 6. implica:

$$d = \frac{C_0 V_0}{V + V_0} \left( \frac{K_{a1} K_{a2} K_{a3}}{x^3 + x^2 \cdot K_{a1} + x \cdot K_{a1} K_{a2} + K_{a1} K_{a2} K_{a3}} \right)$$

y en 5.

$$b = \frac{C_0 V_0}{V + V_0} \left( \frac{x^2 \cdot K_{a1}}{x^3 + x^2 \cdot K_{a1} + x \cdot K_{a1} K_{a2} + K_{a1} K_{a2} K_{a3}} \right)$$

Que en 4. implica:

$$a = \frac{C_0 V_0}{V + V_0} \left( \frac{x^2}{x^3 + x^2 \cdot K_{a1} + x \cdot K_{a1} K_{a2} + K_{a1} K_{a2} K_{a3}} \right)$$

Con 8. obtenemos:

$$y = \frac{K_w}{x}$$

Que con 7 en 3 queda:

$$f = \frac{CV}{V + V_0} \left( \frac{K_b \cdot x}{K_w + K_b \cdot x} \right) \quad y \quad e = \frac{CV}{V + V_0} \left( \frac{K_w}{K_w + K_b \cdot x} \right)$$

Con estas ecuaciones en 1. obtenemos:

$$x = \frac{K_w}{x} + \frac{C_0 V_0}{V + V_0} \left( \frac{(x^2 + 2 \cdot x \cdot K_{a2} + 3 \cdot K_{a2} K_{a3}) \cdot K_{a1}}{x^3 + x^2 \cdot K_{a1} + x \cdot K_{a1} K_{a2} + K_{a1} K_{a2} K_{a3}} \right) - \frac{CV}{V + V_0} \left( \frac{K_b \cdot x}{K_w + K_b \cdot x} \right)$$

El error de valoración es:  $\Phi - 1$

Donde:

$$\Phi = \frac{CV}{C_0 V_0}$$

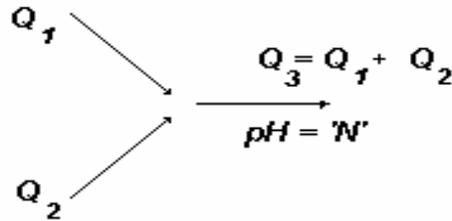
Queda propuesto desarrollar la expresión reordenando términos de modo de construir  $\Phi - 1$ .

P5. Un ril de una empresa que posee un caudal  $Q_1$  [lt/min] contiene concentraciones de algunos ácidos que se han detectado como componentes. Ellos son  $\text{HNO}_3$  ( $C_0$ ),  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ( $C_1$ ), ácido acético (HAc) ( $C_2$ ) y  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $C_3$ ).

La empresa que causa esta contaminación decide tratar esta corriente controlando el pH ya que los flujos son pequeños. Para esto decide agregar KOH usando un caudal  $Q_2$  [lt/min]. Se desea con esta mezcla  $Q_1 + Q_2$ , obtener un  $pH = 'N'$ .

¿Cuál debe ser la concentración molar de KOH respecto a  $Q_2$ ?

Solución:



Ya que es desconocida la concentración de KOH, el dato de pH completa el sistema de ecuaciones, por lo tanto se sabe a priori que el sistema tiene solución ya que el número de incógnitas se iguala al número de ecuaciones que deben plantearse.

Debe tenerse en cuenta que las concentraciones a considerar en las ecuaciones son las del estado de mezcla y no las relativas a las líneas individualmente.

Por tanto es necesario dar cuenta de esto:

$$C_0' = \frac{C_0 Q_1}{Q_1 + Q_2} \quad C_1' = \frac{C_1 Q_1}{Q_1 + Q_2} \quad C_2' = \frac{C_2 Q_1}{Q_1 + Q_2} \quad C_3' = \frac{C_3 Q_1}{Q_1 + Q_2}$$

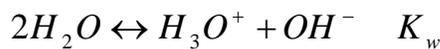
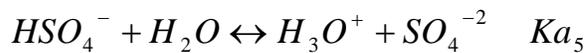
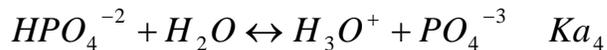
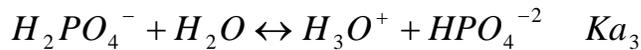
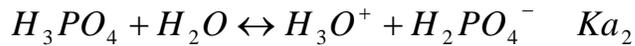
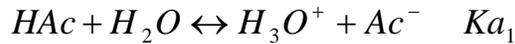
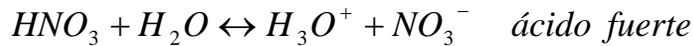
$$C_{KOH}' = \frac{C_{KOH} Q_2}{Q_1 + Q_2}$$

Lo anterior es válido si y sólo si los volúmenes son aditivos. Esto dista un poco de la realidad ya que algunas especies experimentan cambios al diluir o concentrar producto de la interacción soluto solvente. Ejemplo de esto tenemos al ácido sulfúrico que presenta variaciones. Sin embargo los errores asociados son pequeños y puede obviarse en una primera aproximación este tipo de errores ya que no supera al 5%.

Se adicionalmente con la ecuación de pH, asumiremos idealidad y por tanto:

$$pH = -\log[H_3O^+] = N \rightarrow 10^{-N} = [H_3O^+]$$

A continuación se presentan las principales reacciones:



Se construyen los balances de Masa:

$$C_0' = \frac{C_0 Q_1}{Q_1 + Q_2} = [HNO_3]_i = [HNO_3] + [NO_3^-]$$

$$C_1' = \frac{C_1 Q_1}{Q_1 + Q_2} = [H_3PO_4]_i = [H_3PO_4] + [H_2PO_4^-] + [HPO_4^{2-}] + [PO_4^{3-}]$$

$$C_2' = \frac{C_2 Q_1}{Q_1 + Q_2} = [HAc]_i = [HAc] + [Ac^-]$$

$$C_3' = \frac{C_3 Q_1}{Q_1 + Q_2} = [H_2SO_4]_i = [H_2SO_4] + [HSO_4^-] + [SO_4^{2-}]$$

$$C_{KOH}' = \frac{C_{KOH} Q_2}{Q_1 + Q_2} = [KOH]_i = [KOH] + [K^+]$$

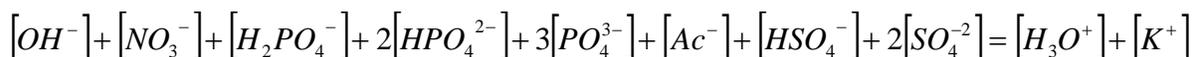
De los datos de ácidos y base fuertes se deduce que:

$$[HNO_3] = 0; \quad [H_2SO_4] = 0; \quad [KOH] = 0$$

Notar que existe un balance de masa por especie (soluto).

Luego se construye el balance de carga, el cual establece que en solución deben equilibrarse las concentraciones de cargas positivas y negativas:

Balance de cargas:



El balance de cargas es único.

Por último falta establecer las ecuaciones que corresponden a las constantes de equilibrio:

$$Ka_5 = \frac{[H_3O^+][SO_4^{2-}]}{[HSO_4^-]}; \quad Ka_1 = \frac{[H_3O^+][Ac^-]}{[HAc]}; \quad Ka_2 = \frac{[H_3O^+][H_2PO_4^-]}{[H_3PO_4]};$$

$$Ka_3 = \frac{[H_3O^+][HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]}; \quad Ka_4 = \frac{[H_3O^+][PO_4^{3-}]}{[HPO_4^{2-}]}; \quad K_w = [H_3O^+][OH^-] = 10^{-14}$$

Esta planteado todo el sistema de ecuaciones y solo falta resolver. Eso queda propuesto al alumno de modo que practique el despeje de estos sistemas.

P6: El producto de solubilidad del sulfato de plomo a 25°C es igual a  $2,25 \cdot 10^{-8}$ . Calcular la concentración de iones  $SO_4^{2-}$  en una disolución en la que existe en forma iónica 1 mg de plomo por litro (Problema 25 de equilibrio iónico, "Problemas de química general", José Ibarz, 2ª edición, Barcelona, 1965, pág 284).

Solución:

$$[Pb^{2+}][SO_4^{2-}] = K_{PbSO_4} = 2,25 \cdot 10^{-8}$$

$$[Pb^{2+}] = \frac{0,001gPb^{+2}}{1lt} \cdot \frac{1molPb^{+2}}{207,2gPb^{+2}} = 4,83 \cdot 10^{-6} moles \frac{Pb^{+2}}{lt}$$

$$[SO_4^{2-}] = \frac{K_{PbSO_4}}{[Pb^{+2}]} = \frac{2,25 \cdot 10^{-8}}{4,83 \cdot 10^{-6}} = 4,66 \cdot 10^{-3} moles/lt$$

P7. El producto de solubilidad del hidróxido magnésico a 25°C es  $1,2 \cdot 10^{-11}$ . Calcular si en 1 litro de una disolución 2 molar de cloruro amónico se podrá disolver 0,1 mol de  $Mg(OH)_2$ . La constante de ionización del amoníaco es  $1,75 \cdot 10^{-5}$ . (Problema 26 Ibarz, pag 284).

Solución:

$$[Mg^{+2}] = 0,1 \frac{mol}{lt}$$



$$[NH_3] = 0,2 \frac{mol}{lt}$$

$$[NH_4^+] = 2 - 0,2 = 1,8 \frac{mol}{lt}$$

$$K_{NH_3} = \frac{[OH^-][NH_4^+]}{[NH_3]}$$

$$[OH^-] = K_{NH_3} \frac{[NH_3]}{[NH_4^+]} = 1,75 \cdot 10^{-5} \frac{0,2}{1,8} = 1,94 \cdot 10^{-6}$$

$$[Mg^{+2}][OH^-]^2 = 0,1 \cdot [1,94 \cdot 10^{-6}]^2 = 3,78 \cdot 10^{-13} < K_{Mg(OH)_2}$$

Como no sobrepasa el producto, el valor de la constante de producto de solubilidad, puede disolverse 0,1 moles de este compuesto.

Existe en el libro mencionado (Ibarz) una gran cantidad de problemas asociados a la materia, ya sea propuestos o resueltos por lo tanto se recomienda leer el capítulo 14 (Equilibrio iónico).

P8. (En si no es un problema y sólo se muestra el manejo de las unidades de concentración).

Sea una solución de  $H_2SO_4$  con densidad de  $1,802 \frac{g}{ml}$  que contiene un 88% en peso.

Calcular la Molaridad y la Molalidad de la solución.

$$\text{Gramos de } H_2SO_4 \text{ por } 100 \text{ gr soln: } \frac{88 \text{ g } H_2SO_4}{100 \text{ gr soln}} = 880 \text{ g } H_2SO_4 / \text{Kg de soln}$$

Molalidad: m:

Se tiene:

$$\frac{880 \text{ g } H_2SO_4 / \text{Kg soln}}{98,1 \frac{\text{g } H_2SO_4}{\text{mol}}} = 8,97 \left[ \frac{\text{mol}}{\text{Kg soln}} \right] \rightarrow m = 8,97 \left[ \frac{\text{mol}}{1 \text{Kg} - 0,88 \text{Kg}} \right] = 74,75 \frac{\text{mol } H_2SO_4}{\text{Kg agua}}$$

Molalidad: M:

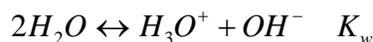
$$M = \frac{\frac{8,97 \text{ mol } H_2SO_4}{880 \text{ g de } H_2SO_4} + \frac{120 \text{ g de } H_2O}{1 \text{ g/cc}}}{1,802 \text{ g/cc}} = 14,74 \left[ \frac{\text{mol}}{\text{lt soln}} \right]$$

P9. Se conoce como solución tampón a una solución que tiene por objetivo controlar variaciones de pH al adicionar un ácido o una base. Otro nombre es el de Buffers. Se construyen a partir de una solución concentrada de un ácido débil y su sal conjugada. Se tiene por ejemplo 0,01 M de HAc y 0,01 M de NaAc.

Solución:

El ion acetato proviene de 2 fuentes ( $Ac^-$ ) por lo tanto:

Reacciones:



Balances de masa:

$$\begin{aligned} [HAc] + [Ac^-] &= 2 \cdot 0,01 \\ [Na^+] &= 0,01 \end{aligned}$$

Balance de cargas:

$$[H_3O^+] + [Na^+] = [Ac^-] + [OH^-]$$

Constantes de equilibrio:

$$K_a = \frac{[H_3O^+][Ac^-]}{[HAc]}; \quad K_w = [H_3O^+][OH^-]$$

Luego:

$$\begin{aligned} [HAc] &= \frac{[H_3O^+][Ac^-]}{K_a} = 2 \cdot 0,01 - [Ac^-] \\ [Ac^-] &= \frac{2 \cdot 0,01 \cdot K_a}{K_a + [H_3O^+]} \end{aligned}$$

Así:

$$[H_3O^+] + 0,01 = \frac{0,02 \cdot Ka}{Ka + [H_3O^+]} + \frac{K_w}{[H_3O^+]}$$

Evaluando las constantes de equilibrio y despejando se llega a un pH de 4,75.  
( $Ka = 1,77 \cdot 10^{-5}$ )

b) Suponga ahora que se agregan  $10^{-3}$  molar de HCl a la solución anterior:

Balance de carga:

$$[H_3O^+] + [Na^+] = [Ac^-] + [OH^-] + [Cl^-]$$

Lo demás permanece igual salvo que:

$$[H_3O^+] + 0,01 = \frac{0,02 \cdot Ka}{Ka + [H_3O^+]} + \frac{K_w}{[H_3O^+]} + 10^{-3}$$

Esto genera un pH de 4,67. Prácticamente no varía!!!

Apliquemos una solución computacional al problema anterior:

Este problema puede resolverse usando el programa MATHEMATICA, el cual permite calcular la solución de la ecuación anterior parametrizando en función de [HCl] = p. Para esto es necesario resolver el polinomio anterior expresado en el interior de la función "NSolve", lo cual entrega las tres raíces del polinomio (para ejecutar la instrucción debe apretar en conjunto la tecla mayúscula y Enter). El encabezado del problema sería el siguiente:

$$Kw = 10^{(-14)} ;$$

$$Ka = 1.77 * 10^{(-5)} ;$$

NSolve[

$$x^3 + (Ka + 0.01 - p) * x^2 + x * (0.01 * Ka - p * Ka - 0.02 * Ka - Kw) ==$$
$$Ka * Kw, x, 100]$$

**Las raíces que MATHEMATICA entrega como solución son:**

$$\left\{ \left\{ x \rightarrow 0.333333 (-0.0100177 + 1. p) + ((0.209987 - 0.363708 i) (-0.000100885 + 0.0199823 p - 1. p^2)) / \right. \right.$$

$$\left. \left( -2.0266 \times 10^{-6} + 0.000602123 p - 0.0599469 p^2 + 2. p^3 + 0.0000919719 \sqrt{(-1.01062 \times 10^{-8} - 2.47855 \times 10^{-8} p + 0.00019823 p^2 - 0.0000353989 p^3 - 1. p^4)}^{1/3} - \right. \right.$$

$$\left. (0.132283 + 0.229122 i) (-2.0266 \times 10^{-6} + 0.000602123 p - 0.0599469 p^2 + 2. p^3 + 0.0000919719 \sqrt{(-1.01062 \times 10^{-8} - 2.47855 \times 10^{-8} p + 0.00019823 p^2 - 0.0000353989 p^3 - 1. p^4)}^{1/3} \right\},$$

$$\left\{ x \rightarrow 0.333333 (-0.0100177 + 1. p) + ((0.209987 + 0.363708 i) (-0.000100885 + 0.0199823 p - 1. p^2)) / \right.$$

$$\left. \left( -2.0266 \times 10^{-6} + 0.000602123 p - 0.0599469 p^2 + 2. p^3 + 0.0000919719 \sqrt{(-1.01062 \times 10^{-8} - 2.47855 \times 10^{-8} p + 0.00019823 p^2 - 0.0000353989 p^3 - 1. p^4)}^{1/3} - \right. \right.$$

$$\left. (0.132283 - 0.229122 i) (-2.0266 \times 10^{-6} + 0.000602123 p - 0.0599469 p^2 + 2. p^3 + 0.0000919719 \sqrt{(-1.01062 \times 10^{-8} - 2.47855 \times 10^{-8} p + 0.00019823 p^2 - 0.0000353989 p^3 - 1. p^4)}^{1/3} \right\},$$

$$\left\{ x \rightarrow 0.333333 (-0.0100177 + 1. p) - \right.$$

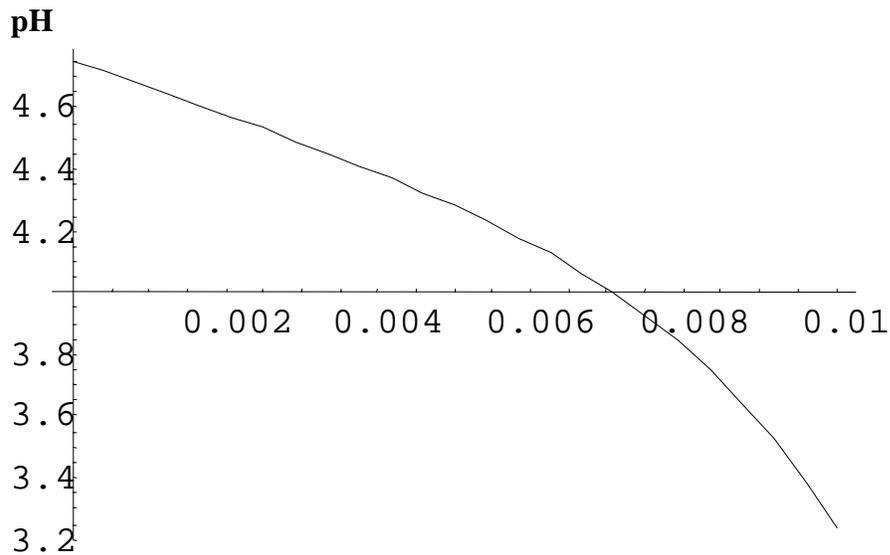
$$\left. (0.419974 (-0.000100885 + 0.0199823 p - 1. p^2)) / \right.$$

$$\left. \left( -2.0266 \times 10^{-6} + 0.000602123 p - 0.0599469 p^2 + 2. p^3 + 0.0000919719 \sqrt{(-1.01062 \times 10^{-8} - 2.47855 \times 10^{-8} p + 0.00019823 p^2 - 0.0000353989 p^3 - 1. p^4)}^{1/3} + \right. \right.$$

$$\left. 0.264567 (-2.0266 \times 10^{-6} + 0.000602123 p - 0.0599469 p^2 + 2. p^3 + 0.0000919719 \sqrt{(-1.01062 \times 10^{-8} - 2.47855 \times 10^{-8} p + 0.00019823 p^2 - 0.0000353989 p^3 - 1. p^4)}^{1/3} \right\} \}$$

Finalmente es posible mostrar gráficamente los valores de pH versus concentración de [HCl] en un rango de 0 a  $10^{-2}$  (o sea el rango diluido de trabajo, y válido para nuestro problema). La instrucción `-Log[10,b]` indica calcular el 'logaritmo en base 10 de b', en este caso `%12` indica la línea de resultados de las raíces del problema y `[[3]]` indica graficar la tercera raíz, al aplicar la instrucción 'Plot'.

```
Plot[-Log[10, x /. %12[[3]]], {p, 0, 10^(-2)}]
```



El eje 'x' representa la concentración de ácido clorhídrico agregado al buffer.

Se debe notar que si se agrega una concentración muy grande de ácido el buffer ya no es tan eficiente pero la caída de pH es de algún modo amortiguada, sin embargo a concentraciones moderadas menores a 0,006 molar se comporta en forma casi lineal al caer.