

VOLUMETRIAS DE PRECIPITACIÓN

1.- Calcular el cambio de pAg que se produce durante la valoración de 50 mL de NaI 0.100 N con AgNO_3 0.100 N cuando se añaden 49.95, 50.00 y 50.05 mL del agente precipitante. $p_s(\text{AgI}) = 16$.

Repetir el problema para concentraciones fijas de amoníaco en ambas disoluciones de 1 y 0.1 M. ¿Qué conclusiones se pueden sacar?

2.- Se valoran 50 mL de una disolución 0.100 N de Cl^- con AgNO_3 0.100 N según la técnica de Möhr, usando K_2CrO_4 como indicador. Si la concentración total de cromato es 0.02 M y el pH es de 4. ¿Cuál es el error de valoración? $K_a(\text{H}_2\text{CrO}_4) = 3.2 \times 10^{-7}$, $P_s(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 2 \times 10^{-12}$.

3.- Una muestra sólida contiene solamente NaOH, NaCl y H_2O . Se pesan 6.700 g de la muestra, se disuelven y se diluyen a 250 mL. 25.0 mL de esta disolución requieren 22.5 mL de HCl 0.4976 N para su valoración con fenolftaleína. Otros 25.0 mL gastan 35.0 mL de AgNO_3 0.1117 N y 4.63 mL de KSCN 0.0962 M para su valoración por el método de Volhard. Calcular el porcentaje de sodio en la muestra.

4.- En el análisis de una muestra de 0.800 g de silicato se obtiene una mezcla de NaCl y KCl cuyo peso es de 0.240 g. Se disuelven los cloruros en agua y se agregan 50.0 mL de AgNO_3 0.100 N. El exceso de plata consume 14.46 mL de SCN^- cuya normalidad es superior a la del AgNO_3 en un 0.30%. ¿Cuál es la riqueza, expresada como porcentaje, de K_2O y Na_2O en la mezcla?

5.- Una muestra de LiCl y Br_2Ba que pesa 0.500 g se trata con 37.60 mL de AgNO_3 0.200 N y el exceso de esta última consume en su valoración 18.50 mL de KSCN 0.1111 N. Calcular el % de Ba en la mezcla.

6.- Una muestra que pesa 0.300 g contiene Na_3AsO_4 , NaBr y materia inerte se trata con 50 mL de AgNO_3 0.100 N en medio neutro, se filtra y se lava el precipitado:

- El filtrado y lavados, acidificados con nítrico, consumen 20.00 mL de KSCN 0.115 N
- El precipitado, puesto en suspensión con HNO_3 1 M, consume 15.0 mL del KSCN.

Calcular los porcentajes de NaBr y Na_3AsO_4 en la muestra.

7.- ¿Cuál es el porcentaje de Br y de sustancias inertes en una muestra de 1.60 g constituida por una mezcla de $\text{CaBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y de impurezas inertes si se agrega a la disolución acuosa de la muestra 52.00 mL de AgNO_3 0.200 N y el exceso de Ag^+ requiere 4.0 mL de KSCN 0.100 N?

1.- Calcular el cambio de pAg que se produce durante la valoración de 50 mL de NaI 0.100 N con AgNO₃ 0.100 N cuando se añaden 49.95, 50.00 y 50.05 mL del agente precipitante. $p_s(\text{AgI}) = 16$.

Repetir el problema para concentraciones fijas de amoníaco en ambas disoluciones de 1 y 0.1 M. ¿Qué conclusiones se pueden sacar?

- En medio acuoso

La reacción de valoración es: $\text{I}^- + \text{Ag}^+ \rightleftharpoons \text{AgI} \downarrow$ (precipitado amarillo)

$$p_s = 16 = -\log([\text{Ag}^+][\text{I}^-]) = -\log [\text{Ag}^+] + -\log[\text{I}^-] = p\text{Ag}^+ + p\text{I}^-$$

Como partimos de 50.0 mL de NaI 0.100 N, gastaremos 50.0 mL de Ag⁺ 0.100 N para llegar al punto de equivalencia.

- a) antes del punto de equivalencia, se añaden 49.95 mL:

$$\text{porcentaje de I}^- \text{ valorado} = \frac{49.95}{50.00} * 100 = 99.9\% \text{ (error de valoración del 0.1\%)}$$

La concentración de I⁻ que queda sin valorar es el 0.1% de la inicial teniendo en cuenta además la corrección por dilución:

$$[\text{I}^-] = \frac{50}{50 + 49.95} * \frac{0.1}{100} * 0.100 = \frac{1}{2} * \frac{0.1}{100} * 0.100 = 5.0 \times 10^{-5}$$

$$p\text{I}^- = -\log[\text{I}^-] = 4.3 \quad \therefore \quad p\text{Ag}^+ = p_s - p\text{I}^- = 16 - 4.3 = 11.7$$

- b) en el punto de equivalencia, se añaden 50.0 mL:

por la estequiometría de la reacción $[\text{Ag}^+] = [\text{I}^-]$ por lo que:

$$p\text{Ag}^+ = p\text{I}^- = \frac{p_s}{2} = 8$$

- c) pasado el punto de equivalencia, se añaden 50.05 mL:

El exceso de la concentración de plata, despreciando la solubilización del precipitado:

$$[\text{Ag}^+] = \frac{(50.05 - 50) * 0.100}{50 + 50.05} = \frac{1}{2} * \frac{0.1}{100} * 0.100 = 5.0 \times 10^{-5}$$

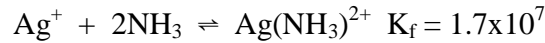
ya que tenemos un porcentaje de valoración del 100.1 % (error de valoración del 0.1%)

$$p\text{Ag}^+ = 4.3 \quad \therefore \quad p\text{I}^- = 11.7$$

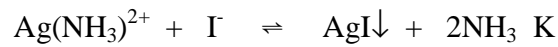
La variación del pAg^+ es de 11.7 a 4.3, es decir de 7 órdenes de magnitud, con $pAg^+_{ep} = 8$.
 La variación del pI^- es de 4.3 a 11.7 con $pI^-_{eq} = 8$.

- En medio amoniacal 1 M.

Existe la reacción lateral de la plata con el amoníaco:



La plata, en medio amoniacal se encontrará formando complejo y reaccionará con el I^- según la siguiente reacción:



$$K = \frac{[NH_3]^2}{[Ag(NH_3)_2^+][I^-]} = \frac{[NH_3]^2[Ag^+]}{[Ag(NH_3)_2^+][I^-][Ag^+]} = \frac{1}{K_f K_s} = \frac{1}{1.7 \times 10^7 * 10^{-16}} = 5.88 \times 10^8$$

Reacción que es favorable, haciendo que la reacción de valoración sea menos cuantitativa.

Para solucionar el problema se ha de calcular α_{Ag} y K_s' :

$$K_s' = [Ag^+]'[I^-]' = \frac{[Ag^+]}{\alpha_{Ag}}[I^-] = \frac{K_s}{\alpha_{Ag}}$$

$$\alpha_{Ag} = \frac{[Ag^+]}{[Ag^+]' } = \frac{[Ag^+]}{[Ag^+] + [Ag(NH_3)_2^+]} = \frac{[Ag^+]}{[Ag^+] + K_f [Ag^+][NH_3]^2} = \frac{1}{1 + K_f [NH_3]^2}$$

A concentración constante 1 M de amoníaco:

$$\alpha_{Ag} = \frac{[Ag^+]}{[Ag^+]' } = \frac{1}{1 + K_f [NH_3]^2} = \frac{1}{1 + 1.7 \times 10^7 * 1^2} = 5.88 \times 10^{-8} \quad p\alpha_{Ag^+} = 7.23$$

$$K_s' = \frac{K_s}{\alpha_{Ag}} = \frac{10^{-16}}{5.88 \times 10^{-8}} = 1.7 \times 10^{-9} \quad \therefore -\text{Log} K_s' = p_s' = pAg^+' + pI^- = 8.77$$

$$\alpha_{Ag^+} = \frac{[Ag^+]}{[Ag^+]' } \quad \therefore [Ag^+] = [Ag^+]' \alpha_{Ag^+} \quad \therefore pAg^+ = pAg^+' + p\alpha_{Ag^+}$$

a) antes del punto de equivalencia, se añaden 49.95 mL:

$$\text{porcentaje de } \Gamma \text{ valorado} = \frac{49.95}{50.00} * 100 = 99.9\% \text{ (error de valoración del } 0.1\%)$$

La concentración de Γ que queda sin valorar es el 0.1% de la inicial teniendo en cuenta además la corrección por dilución:

$$[I^-] = \frac{50}{50 + 49.95} * \frac{0.1}{100} * 0.100 = \frac{1}{2} * \frac{0.1}{100} * 0.100 = 5.0 \times 10^{-5}$$

$$pI^- = -\log[I^-] = 4.3 \quad \therefore \quad pAg^+ = p_s' - pI^- = 8.77 - 4.3 = 4.47 \quad \therefore \quad pAg^+ = 11.7 \text{ (} 4.47 + 7.23 \text{)}$$

como además $pAg^+ + pI^- = 16$, debe cumplirse que $pAg^+ = 16 - pI^- = 16 - 4.3 = 11.7$

b) en el punto de equivalencia, se añaden 50.0 mL:

por la estequiometría de la reacción $[Ag^+]_s' = [I^-]$ por lo que:

$$pAg^+ = pI^- = \frac{p_s'}{2} = 4.385 \quad \therefore \quad pAg^+ = 11.615 \text{ (} 4.385 + 7.23 \text{)}$$

O bien: $pAg^+ = 16 - 4.385 = 11.615$

c) pasado el punto de equivalencia, se añaden 50.05 mL:

El exceso de la concentración de plata, despreciando la solubilización del precipitado:

$$[Ag^+]_s' = \frac{(50.05 - 50) * 0.100}{50 + 50.05} = \frac{1}{2} * \frac{0.1}{100} * 0.100 = 5.0 \times 10^{-5}$$

ya que, tenemos un porcentaje de valoración del 100.1 % (error de valoración del 0.1%)

$$pAg^+ = 4.3 \quad \therefore \quad pI^- = 4.47 \\ pAg^+ = 11.5 \text{ (} 4.3 + 7.23 \text{)}$$

La variación del pAg^+ ha sido de 11.7 a 11.5, es decir de 0.2 órdenes de magnitud. No es posible la valoración debido al exceso de amoníaco.

La variación del pAg^+ es de 11.7 a 11.53, es decir de 0.2 órdenes de magnitud, con $pAg^+_{ep} = 11.615$.

La variación del pI^- es de 4.3 a 4.47 con $pI^-_{eq} = 4.385$.

- en medio amoniacal 0.1M (cambia el valor de α_{Ag^+} y de K_s)

$$\alpha_{Ag} = \frac{[Ag^+]}{[Ag^+]'} = \frac{1}{1 + K_f [NH_3]^2} = \frac{1}{1 + 1.7 \times 10^7 * 0.1^2} = 5.88 \times 10^{-6} \quad p\alpha_{Ag^+} = 5.23$$

$$K_s' = \frac{K_s}{\alpha_{Ag}} = \frac{10^{-16}}{5.88 \times 10^{-6}} = 1.7 \times 10^{-11} \quad \therefore -\text{Log} K_s' = p_s' = pAg^{+'} + pI^- = 10.77$$

- a) antes del punto de equivalencia, se añaden 49.95 mL:

$$\text{porcentaje de } \Gamma \text{ valorado} = \frac{49.95}{50.00} * 100 = 99.9\% \text{ (error de valoración del 0.1\%)}$$

La concentración de Γ que queda sin valorar es el 0.1% de la inicial teniendo en cuenta además la corrección por dilución:

$$[I^-] = \frac{50}{50 + 49.95} * \frac{0.1}{100} * 0.100 = \frac{1}{2} * \frac{0.1}{100} * 0.100 = 5.0 \times 10^{-5}$$

$$pI^- = -\log[I^-] = 4.3 \quad \therefore pAg^{+'} = p_s' - pI^- = 10.77 - 4.3 = 6.47 \quad \therefore pAg^{+'} = 11.7$$

o $pAg^{+'} = 16 - 4.3 = 11.7$.

- b) en el punto de equivalencia, se añaden 50.0 mL:

$$pAg^{+'} = pI^- = \frac{p_s'}{2} = 5.385 \quad \therefore pAg^{+'} = 10.615 \text{ (5.385+5.23)}$$

$$pAg^{+'} = 16 - 5.385 = 10.615$$

- c) pasado el punto de equivalencia, se añaden 50.05 mL:

$$[Ag^+]'] = \frac{(50.05 - 50) * 0.100}{50 + 50.05} = \frac{1}{2} * \frac{0.1}{100} * 0.100 = 5.0 \times 10^{-5}$$

$$pAg^{+'} = 4.3 \quad \therefore pAg^{+'} = 9.53 \text{ (4.3+5.23)} \quad pI^- = 10.77 - 4.3 = 6.47$$

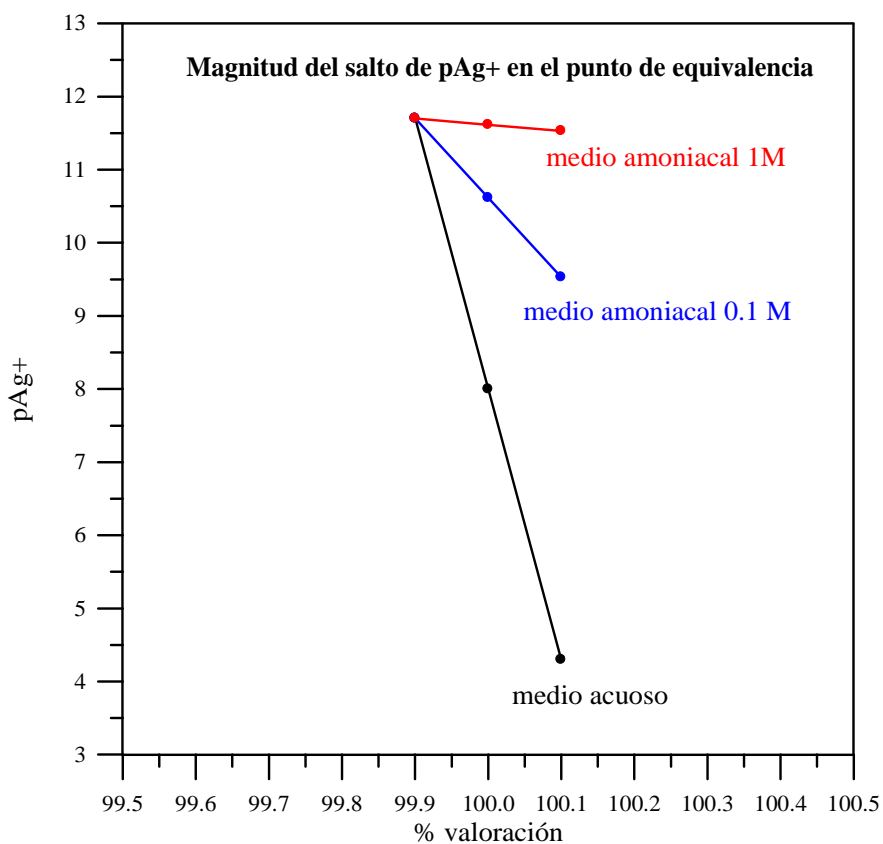
La variación del $pAg^{+'}$ es de 11.7 a 9.53, es decir de 2 órdenes de magnitud, con $pAg^{+'}_{ep} = 10.615$.

La variación del pI^- es de 4.3 a 6.47 con $pI^-_{eq} = 5.385$.

	% valoración	pAg ⁺ '	pAg ⁺	pI ⁻
Medio acuoso	99.9 (Antes P.EQ)	11.7		4.3
	100.0(P.EQ)	8		8
	100.1(Después P.EQ)	4.3		11.7
Medio amoniacal 0.1 M	99.9(Antes P.EQ)	6.47	11.7	4.3
	100.0(P.EQ)	5.385	10.615	5.385
	100.1(Después P.EQ)	4.3	9.53	6.47
Medio amoniacal 1.0 M	99.9(Antes P.EQ)	4.47	11.7	4.3
	100.0(P. EQ)	4.385	11.615	4.385
	100.1(Después P.EQ)	4.3	11.53	4.47

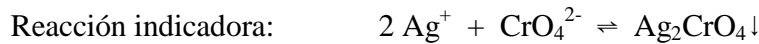
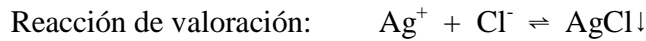
La región antes del punto de equivalencia no se ve afectada. Al aumentar la concentración de amoníaco el salto que se produce es cada vez menor.

Las curvas para pAg⁺ y pI⁻ son (sin tener en cuenta la dilución) imágenes especulares, no así las de pAg⁺ y pI⁻ en presencia de amoníaco, que cuanto mayor es la concentración de amoníaco, más elevado es pAg⁺ en el punto de equivalencia, igualándose a pAg⁺ antes del punto de equivalencia a elevadas concentraciones de amoníaco debido a la poca plata en disolución que deja libre el complejo. Este efecto produce saltos en el punto de equivalencia poco nítidos complicándose la detección y disminuyendo el número posible de indicadores para un error de valoración aceptable.

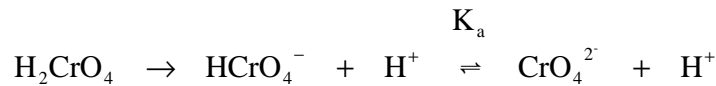


2.-Se valoran 50 mL de una disolución 0.100 N de Cl^- con AgNO_3 0.100 N según la técnica de Möhr, usando K_2CrO_4 como indicador. Si la concentración total de cromato es 0.02 M y el pH es de 4. Cuál es el error de valoración? $K_a(\text{H}_2\text{CrO}_4) = 3.2 \times 10^{-7}$, $P_s(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 2 \times 10^{-12}$.

El exceso de agente valorante consumido en la valoración es el volumen de Ag^+ necesario para que comience la precipitación del indicador:



Especies del ácido crómico:



$$K_a = \frac{[\text{CrO}_4^{2-}][\text{H}^+]}{[\text{HCrO}_4^-]} \quad \therefore [\text{HCrO}_4^-] = \frac{[\text{CrO}_4^{2-}][\text{H}^+]}{K_a}$$

El coeficiente de reacción lateral del cromato con los protones:

$$\alpha_{\text{CrO}_4^{2-}} = \frac{[\text{CrO}_4^{2-}]}{[\text{CrO}_4^{2-}]'} = \frac{[\text{CrO}_4^{2-}]}{[\text{CrO}_4^{2-}] + [\text{HCrO}_4^-]} = \frac{[\text{CrO}_4^{2-}]}{[\text{CrO}_4^{2-}] + \frac{[\text{CrO}_4^{2-}][\text{H}^+]}{K_a}} = \frac{K_a}{K_a + [\text{H}^+]}$$

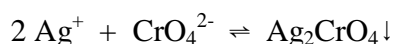
A pH = 4, $[\text{H}^+] = 10^{-4}$ y $K_a = 3.2 \times 10^{-7}$

$$\alpha_{\text{CrO}_4^{2-}} = \frac{K_a}{K_a + [\text{H}^+]} = \frac{3.2 \times 10^{-7}}{3.2 \times 10^{-7} + 10^{-4}} = 3.19 \times 10^{-3}$$

La concentración de cromato libre será:

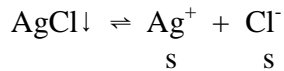
$$[\text{CrO}_4^{2-}] = \alpha_{\text{CrO}_4^{2-}} \cdot [\text{CrO}_4^{2-}]' = 0.02 \cdot 3.19 \times 10^{-3} = 6.38 \times 10^{-5}$$

Para alcanzar la precipitación del cromato de plata y por lo tanto la indicación, la concentración de plata necesaria es:



$$[\text{Ag}^+] = \sqrt{\frac{K_s}{[\text{CrO}_4^{2-}]}} = \sqrt{\frac{2 \times 10^{-12}}{6.38 \times 10^{-5}}} = 1.77 \times 10^{-4}$$

La concentración de plata en el punto de equivalencia:



$$[\text{Ag}^+] = \sqrt{K_s} = \sqrt{1.8 \times 10^{-10}} = 1.34 \times 10^{-5}$$

Luego para que el indicador vire, es necesario pasar el punto de equivalencia, se cometerá un error por exceso.

Para llegar a la indicación, el exceso de plata necesario es: $1.77 \times 10^{-4} - 1.34 \times 10^{-5} = 1.64 \times 10^{-4}$ que se relación con el volumen en exceso de plata:

Para llegar al punto de equivalencia el volumen de Ag^+ 0.100 N que se precisa es 50 mL ya que se valoran 50 mL de Cl^- 0.100 N. El volumen de disolución en el punto de equivalencia es 100 mL. Los moles que suponen el exceso provienen del ión plata proveniente de la bureta. Por tanto:

$$V_{\text{ex}} (\text{mL}) * 0.100 = 100 * 1.64 \times 10^{-4}$$

$V_{\text{ex}} = 0.1636$ mL que debemos aproximar a 0.2 mL por la precisión de la bureta (se habrán añadido 50.2 mL)

El error de valoración:

$$\% E = \frac{V_{\text{ex}}}{V_{\text{pe}}} * 100 = \frac{0.2}{50.0} * 100 = 0.4\%$$

- con $[\text{CrO}_4^{2-}] = 2 \text{ M}$, $\% E = 8.5 \times 10^{-3}$.

- Calcular la concentración de cromato para que el cromato de plata precipite justo en el punto de equivalencia
- Dada una concentración de cromato total conocida, calcular el pH para un porcentaje de error dado.

3.- Una muestra sólida contiene solamente NaOH, NaCl y H₂O. Se pesan 6.700 g de la muestra, se disuelven y se diluyen a 250 mL. 25.0 mL de esta disolución requieren 22.5 mL de HCl 0.4976 N para su valoración con fenolftaleína. Otros 25.0 mL gastan 35.0 mL de AgNO₃ 0.1117 N y 4.63 mL de KSCN 0.0962 M para su valoración por el método de Volhard. Calcular el porcentaje de sodio en la muestra.

Con HCl se valora la parte correspondiente de NaOH:

$$V_{\text{muestra}} * N_{\text{NaOH}} = V_{\text{HCl}} * N_{\text{HCl}} \rightarrow 25 * N_{\text{NaOH}} = 22.5 * 0.4976 \rightarrow N_{\text{NaOH}} = 0.44784$$

Con AgNO₃ se valora la parte correspondiente de NaCl:

$$V_{\text{muestra}} * N_{\text{NaCl}} = V_{\text{Ag}^+} * N_{\text{Ag}^+} - V_{\text{SCN}^-} * N_{\text{SCN}^-} \rightarrow 25 * N_{\text{NaCl}} = 35.0 * 0.1117 - 4.63 * 0.0962 \rightarrow N_{\text{NaCl}} = 0.13865$$

Teniendo en cuenta que la muestra se ha disuelto en 250 mL y que pesa 6.700 g, el porcentaje de sodio vendrá dado por:

$$\% Na = \frac{(N_{\text{NaOH}} + N_{\text{NaCl}})(\text{mol} / L) * 0.25(L) * 23(\text{g} / \text{mol})}{6.700(\text{g})} * 100 = 50.3\%$$

4.- En el análisis de una muestra de 0.800 g de silicato se obtiene una mezcla de NaCl y KCl cuyo peso es de 0.240 g. Se disuelven los cloruros en agua y se agregan 50.0 mL de AgNO₃ 0.100 N. El exceso de plata consume 14.46 mL de SCN⁻ cuya normalidad es superior a la del AgNO₃ en un 0.30%. Cuál es la riqueza, expresada como porcentaje, de K₂O y Na₂O en la mezcla?

Por pesada se tiene que: gramos de NaCl + gramos de KCl = 0.24 g (1)

Por el método Volhard se valoran los cloruros, es decir el cloruro proveniente de NaCl y el proveniente de KCl:

$$\text{moles NaCl} + \text{moles KCl} = V_{\text{Ag}^+} * N_{\text{Ag}^+} - V_{\text{SCN}^-} * N_{\text{SCN}^-}$$

$$\text{moles NaCl} + \text{moles KCl} = 50.0 \times 10^{-3} * 0.100 - 14.46 \times 10^{-3} * 0.100 * (1 + 0.30/100) = 3.5497 \times 10^{-3} \quad (2)$$

ahora se puede trabajar bien con los moles, pasando los gramos a moles o al revés, trabajando con gramos, pasando los moles a gramos. En cualquiera de los casos la transformación se hace con el peso molecular.

Si pasamos todo a moles: los gramos son los moles * Peso molecular, por tanto la expresión (1) queda como:

$$\text{moles NaCl} * 58.45 + \text{moles KCl} * 74.55 = 0.24 \quad (1)$$

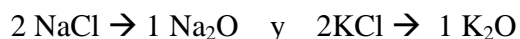
que junto a :

$$\text{moles NaCl} + \text{moles KCl} = 3.5497 \times 10^{-3} \quad (2)$$

suponen un sistema de dos ecuaciones con dos incógnitas que resulta:

$$\text{moles NaCl} = 1.530 \times 10^{-3} \text{ y moles de KCl} = 2.020 \times 10^{-3}$$

los moles de Na₂O y K₂O son la mitad ya que se requieren dos moles de NaCl y dos de KCl para formar un mol de Na₂O y un mol de K₂O respectivamente:



Por tanto, las riquezas en Na₂O y K₂O pueden expresarse como:

$$\% \text{ Na}_2\text{O} = \frac{\text{moles NaCl}}{2} \frac{\text{Pm Na}_2\text{O}}{\text{Peso muestra(g)}} * 100 = \frac{1.530 \times 10^{-3}}{0.8} \frac{62}{0.8} * 100 = 5.93\%$$

$$\% \text{ K}_2\text{O} = \frac{\text{moles KCl}}{2} \frac{\text{Pm K}_2\text{O}}{\text{Peso muestra(g)}} * 100 = \frac{2.020 \times 10^{-3}}{0.8} \frac{94.2}{0.8} * 100 = 11.89\%$$

5.- Una muestra de LiCl y Br₂Ba que pesa 0.500 g se trata con 37.60 mL de AgNO₃ 0.200 N y el exceso de esta última consume en su valoración 18.50 mL de KSCN 0.1111 N. Calcular el % de Ba en la mezcla.

De la pesada: gramos LiCl + gramos Br₂Ba = 0.500 (1)

con la plata se valora Cl⁻ proveniente de LiCl y Br⁻ proveniente de Br₂Ba. Se ha de tener en cuenta que mientras 1 mol de LiCl genera un mol de Cl⁻, un mol de Br₂Ba genera 2 moles de Br⁻ a la hora de calcular los pesos equivalentes.

equivalentes LiCl + equivalentes Br₂Ba = equivalentes Ag⁺ - equivalentes SCN⁻

equivalentes LiCl + equivalentes Br₂Ba = 37.60x10⁻³*0.200 - 18.50x10⁻³*0.1111 = 5.465x10⁻³ (2)

teniendo en cuenta que los gramos son los equivalentes por el peso equivalente, la expresión (1) queda como:

eq LiCl * Peq LiCl + eq Br₂Ba * Peq Br₂Ba = 0.500 (1)

El peso equivalente del LiCl es su peso molecular = 42.39

El peso equivalente del Br₂Ba es su peso molecular/2 = 297.14/2 = 148.57

Por tanto:

eq LiCl * 42.39 + eq Br₂Ba * 148.57 = 0.500 (1)

además:

eq LiCl + eq Br₂Ba = 5.465x10⁻³ (2)

de donde: eq LiCl = 2.938x10⁻³ y eq Br₂Ba = 2.527x10⁻³

Para calcular el porcentaje de Ba en la muestra es mejor rehacer los cálculos en moles, ya que los equivalentes de Br₂Ba los hemos calculado por la parte del Br que reaccionan con la plata, y ahora los cálculos van por la parte del Ba. Los moles de Br₂Ba y por tanto, los de Ba, es la mitad de los equivalentes, es decir:

moles Ba = moles Br₂Ba = $\frac{\text{equivalentes Br}_2\text{Ba}}{2} = \frac{2.527 \times 10^{-3}}{2} = 1.264 \times 10^{-3}$

Por tanto la riqueza en Ba:

$$\% \text{Ba} = \frac{\text{moles Ba} * \text{Pat Ba}}{\text{gramos muestra}} * 100 = \frac{1.264 \times 10^{-3} * 137.33}{0.5} * 100 = 34.71\%$$

Para resolver el problema en moles:

$$\text{De la pesada: gramos LiCl} + \text{gramos Br}_2\text{Ba} = 0.500 \quad (1)$$

En la valoración, se valora Cl⁻ proveniente de LiCl (1 mol de LiCl genera un mol de Cl⁻) y Br⁻ proveniente de Br₂Ba (1 mol de Br₂Ba genera 2 moles de Br⁻)

$$\text{moles LiCl} + 2 * \text{moles Br}_2\text{Ba} = \text{moles Ag}^+ - \text{moles SCN}^-$$

$$\text{moles LiCl} + 2 * \text{moles Br}_2\text{Ba} = 37.60 \times 10^{-3} * 0.200 - 18.50 \times 10^{-3} * 0.1111 = 5.465 \times 10^{-3} \quad (2)$$

teniendo en cuenta que los gramos son los moles por el peso molecular, la expresión (1) queda como:

$$\text{moles LiCl} * P_{\text{mol LiCl}} + \text{moles Br}_2\text{Ba} * P_{\text{mol Br}_2\text{Ba}} = 0.500 \quad (1)$$

$$\text{Peso molecular de LiCl} = 42.39$$

$$\text{Peso molecular de Br}_2\text{Ba} = 297.14$$

Por tanto:

$$42.39 * \text{moles LiCl} + 297.14 * \text{moles Br}_2\text{Ba} = 0.500 \quad (1)$$

además:

$$\text{moles LiCl} + 2 * \text{moles Br}_2\text{Ba} = 5.465 \times 10^{-3} \quad (2)$$

$$\text{que resulta: moles LiCl} = 2.938 \times 10^{-3} \text{ y moles Br}_2\text{Ba} = 1.263 \times 10^{-3} (= \text{moles Ba}^{2+})$$

Riqueza en Ba²⁺:

$$\% \text{Ba} = \frac{\text{moles Ba} * P_{\text{at Ba}}}{\text{gramos muestra}} * 100 = \frac{1.264 \times 10^{-3} * 137.33}{0.5} * 100 = 34.71\%$$

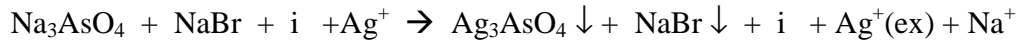
6.- Una muestra que pesa 0.300 g contiene Na_3AsO_4 , NaBr y materia inerte se trata con 50 mL de AgNO_3 0.100 N en medio neutro, se filtra y se lava el precipitado:

a) El filtrado y lavados, acidificados con nítrico, consumen 20.00 mL de KSCN 0.115 N

b) El precipitado, puesto en suspensión con HNO_3 1 M, consume 15.0 mL del KSCN .

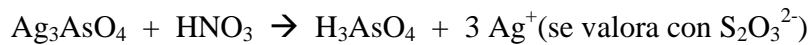
Calcular los porcentajes de NaBr y Na_3AsO_4 en la muestra.

a) La plata precipita como mezcla de arseniato y bromuro, quedando un exceso de plata, ya que el filtrado consume sulfocianuro:



$$\text{eq Na}_3\text{AsO}_4 + \text{eq NaBr} = 50.0 \times 10^{-3} \times 0.100 - 20.0 \times 10^{-3} \times 0.115 = 2.7 \times 10^{-3}$$

b) Al poner el filtrado en suspensión con ácido nítrico, los arseniatos de plata se disuelven liberando una cantidad equivalente de plata que se valora con sulfocianuro:



$$\text{eq Na}_3\text{AsO}_4 = 15.0 \times 10^{-3} \times 0.115 = 1.725 \times 10^{-3}$$

$$\text{por tanto: eq NaBr} = (\text{eq NaBr} + \text{eq Na}_3\text{AsO}_4) - \text{eq NaBr} = 2.7 \times 10^{-3} - 1.725 \times 10^{-3} = 9.75 \times 10^{-4}$$

Para obtener las riquezas de NaBr y Na_3AsO_4 , tenemos en cuenta la valencia 3 del arseniato, en el caso del bromuro sódico, el peso equivalente coincide con el molecular.

$$\% \text{NaBr} = \frac{\text{eq NaBr} * \text{Peq NaBr}}{\text{gramos muestra}} * 100 = \frac{9.75 \times 10^{-4} * 102}{0.3} * 100 = 33.15\%$$

$$\% \text{Na}_3\text{AsO}_4 = \frac{\text{eq Na}_3\text{AsO}_4 * \text{Peq Na}_3\text{AsO}_4}{\text{gramos muestra}} * 100 = \frac{1.725 \times 10^{-3} * \frac{207.9}{3}}{0.3} * 100 = 39.83\%$$

7.- Cuál es el porcentaje de Br y de sustancias inertes en una muestra de 1.60 g constituida por una mezcla de $\text{CaBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y de impurezas inertes si se agrega a la disolución acuosa de la muestra 52.00 mL de AgNO_3 0.200 N y el exceso de Ag^+ requiere 4.0 mL de KSCN 0.100 N?

Se trata de una valoración por retroceso del bromuro contenido en $\text{CaBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Puesto que la plata reacciona mol a mol con el bromuro y con el sulfocianuro, se tiene:

$$\text{moles Br}^- = \text{moles Ag}^+ - \text{moles SCN}^- = 52.0 \times 10^{-3} \times 0.200 - 4.0 \times 10^{-3} \times 0.100 = 10^{-2}.$$

$$\% \text{Br} = \frac{\text{moles Br} \cdot \text{PatBr}}{\text{gramos muestra}} \cdot 100 = \frac{10^{-2} \cdot 79.9}{1.60} \cdot 100 = 49.94\%$$

Para obtener el porcentaje de impurezas inertes es necesario previamente calcular el porcentaje de $\text{CaBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, que se puede obtener a partir del %Br teniendo en cuenta el factor gravimétrico (en cada mol de $\text{CaBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ hay 2 de Br):

$$\% \text{CaBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = \% \text{Br} \frac{\text{PmCaBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{2 \text{ Pm Br}} = 49.94 \frac{307.9}{2 \cdot 79.9} = 96.22\%$$

El porcentaje de impurezas inertes es por diferencia:

$$\% i = 100 - \% \text{CaBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 100 - 96.22 = 3.78\%$$