

## QUIMICA ANALITICA. VOLUMETRIAS: FORMACION DE COMPLEJOS

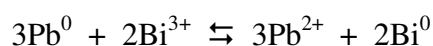
1.- 0.2574 g de una muestra de piedra caliza se disuelve en HCl y se diluye con agua a 100.0 mL (disolución A). Se toma una alícuota de 25 mL de la disolución A y se valora a pH 13 gastándose 30.04 mL de una disolución de EDTA, la cual equivale a 1.60 mg de  $\text{CaCO}_3$  /mL en presencia de Calcón como indicador. Otra alícuota de 25.0 mL es valorada a pH = 10 con 32.75 mL de la misma disolución de EDTA, en presencia de NET como indicador. Calcular el porcentaje de Ca y Mg en la muestra.

2.- Calcular el porcentaje de  $\text{Ni}^{2+}$  en un mineral que después de tratarlo convenientemente se valora con 20.0 mL KCN, (teniendo en cuenta que pesamos 0.2500 g) cuya concentración es 0.100 mmol por mL y el exceso de KCN consume 1.5 mL de  $\text{AgNO}_3$  cuya concentración es 0.200 moles por litro hasta aparición de turbidez permanente.

3.- 2.325 g de una muestra constituida por  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  y  $\text{K}_2\text{SO}_4$  se disuelven en agua y se diluyen a 500.0 mL. A 50.0 mL de esta disolución se le añaden 25.0 mL de una disolución de  $\text{BaCl}_2$  0.103 M. El exceso de  $\text{Ba}^{2+}$  necesita 10.75 mL de EDTA 0.0932 M para su valoración. Hallar el porcentaje de ambas especies en la muestra.

4.- Se toman 25.0 mL de una disolución de  $\text{Ag}^+$  y  $\text{Cu}^{2+}$ , se fija el pH con tampón  $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_3$ , se valora con 30 mL de EDTA 0.01 M y murexida como indicador. A continuación se añade  $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$  en exceso y se sigue valorando, gastándose 18.0 mL de EDTA hasta aparición del color rojo. ¿Cuáles son las concentraciones de ambos iones en la disolución?

5.- Una disolución contiene  $\text{Pb}^{2+}$  y  $\text{Bi}^{3+}$ , se valoran 50.0 mL con EDTA  $10^{-3}$  M y se gastan 25.0 mL. Otros 50.0 mL se reducen con Pb según la reacción:



y se valora de nuevo con EDTA consumiéndose ahora 30.0 mL. Calcular las concentraciones molares de Pb y Bi en la disolución original.

6.- 10.0 mL de una disolución que contiene ClK y CNK necesitan 16.0 mL de una disolución de  $\text{AgNO}_3$  0.0985 M para que aparezca una turbidez persistente. Se añaden 40.0 mL más de la disolución de plata y se filtra el precipitado. El filtrado necesitó 15.0 mL de disolución de KSCN 0.1025 M para la aparición de un color rojo en presencia de Fe(III). Calcular los gramos de ClK y CNK que contienen 100.0 mL de la disolución.

7.- Una porción de 50.0 mL de una disolución A, la cual contiene  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Zn}^{2+}$ , requiere 46.78 mL de EDTA 0.01046 M para valorar ambos iones. Otra porción de 50.0 mL de disolución A es tratada con KCN para enmascarar el  $\text{Zn}^{2+}$  y se valora el  $\text{Ca}^{2+}$  con 26.39 mL de la misma disolución de EDTA. Calcular la concentración molar de Ca y Zn en la disolución A.

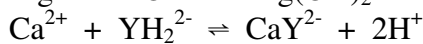
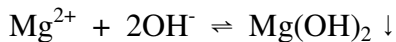
1.- 0.2574 g de una muestra de piedra caliza se disuelve en HCl y se diluye con agua a 100.0 mL (disolución A). Se toma una alícuota de 25 mL de la disolución A y se valora a pH 13 gastándose 30.04 mL de una disolución de EDTA, la cual equivale a 1.60 mg de CaCO<sub>3</sub> / mL en presencia de Calcón como indicador. Otra alícuota de 25.0 mL es valorada a pH = 10 con 32.75 mL de la misma disolución de EDTA, en presencia de NET como indicador. Calcular el porcentaje de Ca y Mg en la muestra.

Lo primero calcular la molaridad del EDTA:

1 mL EDTA equivale a 1.6 mg CaCO<sub>3</sub>

$$M_{\text{EDTA}} = 1.60 \text{ (mg)} / 100 / 1 \text{ (mL)} = 0.016 \text{ M}$$

Disolución A. Se valora únicamente el Ca<sup>2+</sup> ya que Mg<sup>2+</sup> se encuentra precipitado como hidróxido:



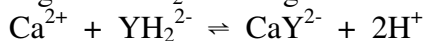
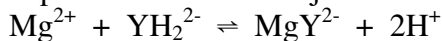
Los moles de Ca<sup>2+</sup> complejados equivalen a los de EDTA gastados:

$$V_m M_{\text{Ca}} = V_{\text{EDTA}} M_{\text{EDTA}} \therefore 25 M_{\text{Ca}} = 30.04 * 0.016$$

$$M_{\text{Ca}} = 0.019456 \text{ mM}$$

$$\% \text{Ca} = g_{\text{Ca}} / g_{\text{Totales}} * 100 = 0.019456 * 40.08 * 100 \text{ (mL)} 10^{-3} \text{ (L)} / 0.2574 = 30.3 \% \\ \text{(75.6\% CaCO}_3\text{)}$$

A pH 10 se valoran conjuntamente Ca<sup>2+</sup> y Mg<sup>2+</sup>:



Los moles de Ca<sup>2+</sup> + Mg<sup>2+</sup> complejados equivalen a los de EDTA gastados:

$$V_m M_{(\text{Ca}+\text{Mg})} = V_{\text{EDTA}} M_{\text{EDTA}} \therefore M_{(\text{Ca}+\text{Mg})} = 32.75 * 0.016 / 25$$

$$M_{(\text{Ca}+\text{Mg})} = 0.02096 \text{ M}$$

Por diferencia de molaridades o de volúmenes se halla Mg<sup>2+</sup>:

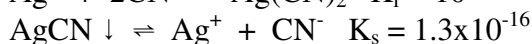
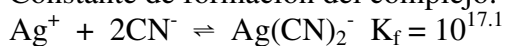
$$M_{\text{Mg}} = M_{(\text{Ca}+\text{Mg})} - M_{\text{Ca}} = 0.001504 \text{ M}$$

$$\% \text{Mg} = g_{\text{Mg}} / g_{\text{Totales}} * 100 = 0.001504 * 24.03 * 100 \text{ (mL)} 10^{-3} \text{ (L)} / 0.2574 = 1.42 \% \\ \text{(4.93\% MgCO}_3\text{)}$$

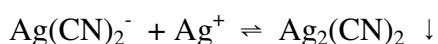
2.- Calcular el porcentaje de  $Ni^{2+}$  en un mineral que después de tratarlo convenientemente se valora con 20.0 mL KCN, (teniendo en cuenta que pesamos 0.2500 g) cuya concentración es 0.100 mmol por mL y el exceso de KCN consume 1.5 mL de  $AgNO_3$  cuya concentración es 0.200 moles por litro hasta aparición de turbidez permanente.



Constante de formación del complejo:



Consideremos los siguientes equilibrios:



$$K_{eq} = \frac{1}{[Ag^+][Ag(CN)_2^-]} = \frac{1}{[Ag^+][Ag(CN)_2^-]} \times \frac{[Ag^+][CN^-]^2}{[Ag^+][CN^-]^2} = \frac{1}{K_f K_{sp}^2} = 4.7 \times 10^{14}$$

La constante del equilibrio es muy elevada, por lo que la reacción es cuantitativa.

Como se ha comentado, este equilibrio estará desplazado a la derecha en exceso de cianuro. Al ir aumentando la cantidad de plata presente en la disolución aparecerá una turbidez debida a la precipitación de  $Ag_2(CN)_2 \downarrow$ , momento en el cual se considera finalizada la valoración del cianuro en exceso.

Volviendo a la determinación de  $Ni^{2+}$ :



$$\text{moles de } Ni^{2+} = \frac{1}{4} \text{ moles de } CN^- \text{ que reaccionan formando complejo } Ni(CN)_4^{2-}$$

$$\text{moles de } CN^- \text{ que forman } Ni(CN)_4^{2-} = \text{moles de } CN^- \text{ totales} - \text{moles de } CN^- \text{ en exceso}$$

$$\text{moles de } CN^- \text{ totales} = \text{son los moles de } CN^- \text{ añadidos} = 20 \times 10^{-3} \times 0.1$$

$$\text{moles de } CN^- \text{ en exceso} = \text{dos veces los moles de plata} = 2 \times 1.5 \times 10^{-3} \times 0.2$$

$$\text{moles de } CN^- \text{ que forman } Ni(CN)_4^{2-} = 1.4 \times 10^{-3}$$

$$\% Ni^{2+} = \frac{1.4 \times 10^{-3}}{4} \times \frac{58.71}{0.250} = 8.21\%$$

3.- 2.325 g de una muestra constituida por  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  y  $\text{K}_2\text{SO}_4$  se disuelven en agua y se diluyen a 500.0 mL. A 50.0 mL de esta disolución se le añaden 25.0 mL de una disolución de  $\text{BaCl}_2$  0.103 M. El exceso de  $\text{Ba}^{2+}$  necesita 10.75 mL de EDTA 0.0932 M para su valoración. Hallar el porcentaje de ambas especies en la muestra.

Por una parte, se tiene el dato de lo que pesan conjuntamente ambos sulfatos

$$2.325 = \text{g Na}_2\text{SO}_4 + \text{g K}_2\text{SO}_4$$

De otra parte se tienen los datos procedentes de la precipitación con  $\text{Ba}^{2+}$  del sulfato y la determinación del exceso de  $\text{Ba}^{2+}$ .



El exceso de  $\text{Ba}^{2+}$  se valora con EDTA.

Moles de  $\text{Ba}^{2+}$  precipitados = moles de  $\text{SO}_4^{2-}$  = moles de  $\text{Ba}^{2+}$  totales – moles de EDTA.

$$\text{Moles de Ba}^{2+} \text{ totales} = 25.0 \times 10^{-3} \times 0.103$$

$$\text{Moles de EDTA} = 10.75 \times 10^{-3} \times 0.0932$$

$$\text{Moles de Ba}^{2+} \text{ precipitados} = 0.0015731$$

Para referirlos a toda la disolución es necesario multiplicar por 10 (500 mL totales / 50 mL de muestra)

$$\text{Moles de Ba}^{2+} \text{ precipitados} = 0.015731$$

Ahora se plantea un sistema de dos ecuaciones con dos incógnitas. Para ellos se ha de trabajar bien en moles o en gramos utilizando el peso molecular.

En moles:

$$\text{Pm Na}_2\text{SO}_4 = 142$$

$$\text{Pm K}_2\text{SO}_4 = 172$$

$$x = \text{moles de Na}_2\text{SO}_4$$

$$y = \text{moles de K}_2\text{SO}_4$$

en moles:

$$x + y = 0.015731$$

$$142x + 172y = 2.325$$

$$x = 1.27 \times 10^{-2} \text{ moles de Na}_2\text{SO}_4$$

$$y = 3.03 \times 10^{-3} \text{ moles de K}_2\text{SO}_4$$

$$\%Na_2SO_4 = \frac{1.27 \times 10^{-2} \cdot 142}{2.325} \times 100 = 77.57\%$$

$$\%K_2SO_4 = \frac{3.03 \times 10^{-3} \cdot 172}{2.325} \times 100 = 22.43\%$$

En gramos:

x = gramos de  $Na_2SO_4$

y = gramos de  $K_2SO_4$

$$\frac{x}{142} + \frac{y}{172} = 0.015731$$

$$x + y = 2.325$$

x = 1.8034 gramos de  $Na_2SO_4$

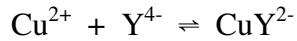
y = 0.52116 gramos de  $K_2SO_4$

$$\%Na_2SO_4 = \frac{1.8034}{2.325} \times 100 = 77.57\%$$

$$\%K_2SO_4 = \frac{0.52116}{2.325} \times 100 = 22.43\%$$

4.- Se toman 25.0 mL de una disolución de  $\text{Ag}^+$  y  $\text{Cu}^{2+}$ , se fija el pH con tampón  $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_3$ , se valora con 30 mL de EDTA 0.01 M y murexida como indicador. A continuación se añade  $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$  en exceso y se sigue valorando, gastándose 18.0 mL de EDTA hasta aparición del color rojo. ¿Cuáles son las concentraciones de ambos iones en la disolución?

a) con los primeros 30 mL de EDTA se valora el  $\text{Cu}^{2+}$



$K_f$  = para ver la estabilidad de  $\text{CuY}^{2-}$  respecto al  $\text{CN}^-$ .

$$V_{\text{Cu}^{2+}} \times M_{\text{Cu}^{2+}} = V_{\text{EDTA}} \times M_{\text{EDTA}} \quad \therefore 25 \times M_{\text{Cu}^{2+}} = 30 \times 0.01 \quad \therefore M_{\text{Cu}^{2+}} = 1.2 \times 10^{-2} \text{ M}$$

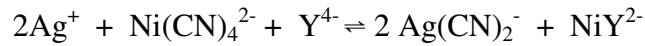
b) al añadir  $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$  ocurre una reacción de desplazamiento que libera  $\text{Ni}^{2+}$  que se valora con EDTA:



Moles  $\text{Ag}^+$  = 2 moles de  $\text{Ni}^{2+}$  = 2 moles de EDTA

$$V_{\text{Ag}^+} \times M_{\text{Ag}^+} = 2 \times (V_{\text{EDTA}} \times M_{\text{EDTA}}) \quad \therefore 25 \times M_{\text{Ag}^+} = 2 \times (18 \times 0.01) \quad \therefore M_{\text{Ag}^+} = 1.44 \times 10^{-2} \text{ M}$$

Veamos la posibilidad de que se de esta reacción: desplazamiento + valoración.

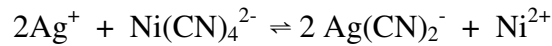


$$K_{eq} = \frac{[\text{Ag}(\text{CN})_2^-][\text{NiY}^{2-}]}{[\text{Ag}^+]^2[\text{Y}^{4-}][\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}]} = \frac{[\text{Ag}(\text{CN})_2^-][\text{NiY}^{2-}]}{[\text{Ag}^+]^2[\text{Y}^{4-}][\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}]} \frac{[\text{CN}^-]^4[\text{Ni}^{2+}]}{[\text{CN}^-]^4[\text{Ni}^{2+}]}$$

$$K_{eq} = \frac{Kf_{\text{Ag}(\text{CN})_2^-}^2 Kf_{\text{NiY}^{2-}}}{Kf_{\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}}} = \frac{(10^{21})^2 \cdot 4.2 \times 10^{18}}{10^{30}} = 4.2 \times 10^{30}$$

Además, siempre hay un aporte de EDTA que desplaza el equilibrio hacia la derecha.

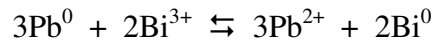
En cuanto a la viabilidad del desplazamiento de níquel por plata:



$$K_{eq} = \frac{[\text{Ag}(\text{CN})_2^-][\text{Ni}^{2+}]}{[\text{Ag}^+]^2[\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}]} = \frac{[\text{Ag}(\text{CN})_2^-][\text{Ni}^{2+}]}{[\text{Ag}^+]^2[\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}]} \frac{[\text{CN}^-]^4}{[\text{CN}^-]^4}$$

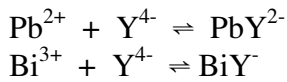
$$K_{eq} = \frac{Kf_{\text{Ag}(\text{CN})_2^-}^2}{Kf_{\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}}} = \frac{(10^{21})^2}{10^{30}} = 10^{12}$$

5.- Una disolución contiene  $\text{Pb}^{2+}$  y  $\text{Bi}^{3+}$ , se valoran 50.0 mL con EDTA  $10^{-3}$  M y se gastan 25.0 mL. Otros 50.0 mL se reducen con Pb según la reacción:



y se valora de nuevo con EDTA consumiéndose ahora 30.0 mL. Calcular las concentraciones molares de Pb y Bi en la disolución original.

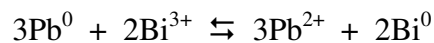
En la primera valoración se tiene:



Los moles de EDTA consumidos se corresponden con los moles de  $\text{Pb}^{2+} + \text{Bi}^{3+}$ , es decir:

$$(\text{M}_{\text{Pb}^{2+}} + \text{M}_{\text{Bi}^{3+}}) V_{\text{muestra}} = \text{M}_{\text{EDTA}} \times V_{\text{EDTA}} \therefore (\text{M}_{\text{Pb}^{2+}} + \text{M}_{\text{Bi}^{3+}}) = 25 \times 10^{-3} / 50 = 5 \times 10^{-4} \text{ M.}$$

Trás la reacción con Pb metálicos se tiene que **2 moles de  $\text{Bi}^{3+}$  generan 3 de  $\text{Pb}^{2+}$**  que luego se valoran con EDTA:



Según la estequiometría de la reacción:

$$(\text{M}_{\text{Pb}^{2+}} + 3/2\text{M}_{\text{Bi}^{3+}}) V_{\text{muestra}} = \text{M}_{\text{EDTA}} \times V_{\text{EDTA}} \therefore (\text{M}_{\text{Pb}^{2+}} + 3/2\text{M}_{\text{Bi}^{3+}}) = 30 \times 10^{-3} / 50 = 6 \times 10^{-4} \text{ M.}$$

Por diferencia:

$$6 \times 10^{-4} - 5 \times 10^{-4} = 1/2\text{M}_{\text{Bi}^{3+}} \therefore [\text{Bi}^{3+}] = 2 \times 10^{-4}; [\text{Pb}^{2+}] = 3 \times 10^{-4} \text{ M.}$$



6.- 10.0 mL de una disolución que contiene ClK y CNK necesitan 16.0 mL de una disolución de AgNO<sub>3</sub> 0.0985 M para que aparezca una turbidez persistente. Se añaden 40.0 mL más de la disolución de plata y se filtra el precipitado. El filtrado necesitó 15.0 mL de disolución de KSCN 0.1025 M para la aparición de un color rojo en presencia de Fe(III). Calcular los gramos de ClK y CNK que contienen 100.0 mL de la disolución.

Hasta que no se añaden los 16 mL no hay precipitación ya que la única especie que se forma es Ag(CN)<sub>2</sub><sup>-</sup>.

De donde:

Moles de CN<sup>-</sup> = moles de KCN = 2 moles de Ag<sup>+</sup>, por la estequiometría de la reacción.

$$\text{Moles de KCN} = 2 * 16.0 \times 10^{-3} * 0.0985 = 3.152 \times 10^{-3}$$

$$\text{Moles de Ag(CN)}_2^- = 3.152 \times 10^{-3} / 2 = 1.576 \times 10^{-3}$$

Gramos de KCN = moles \* Pm =  $3.152 \times 10^{-3} * 65.1 = 0.2052$  g en los 10 mL, 2.052 g en 100 mL.

Por otra parte, se añade un exceso de Ag<sup>+</sup> que precipita Ag<sub>2</sub>(CN)<sub>2</sub> y AgCl.

Moles de AgCl = moles Ag<sup>+</sup> totales – moles Ag<sup>+</sup> filtrado - moles Ag<sub>2</sub>(CN)<sub>2</sub>

$$\text{Moles de AgCl} = 40 \times 10^{-3} * 0.0985 - 15.0 * 0.1025 - 1.576 \times 10^{-3} = 8.265 \times 10^{-4}$$

Gramos de KCl =  $8.265 \times 10^{-4} * 74.55 = 0.0616$  g en 10 mL, 0.616 g en 100 mL.

7.- Una porción de 50.0 mL de una disolución A, la cual contiene  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Zn}^{2+}$ , requiere 46.78 mL de EDTA 0.01046 M para valorar ambos iones. Otra porción de 50.0 mL de disolución A es tratada con KCN para enmascarar el  $\text{Zn}^{2+}$  y se valora el  $\text{Ca}^{2+}$  con 26.39 mL de la misma disolución de EDTA. Calcular la concentración molar de Ca y Zn en la disolución A.

a) en la primera valoración con 46.78 mL de EDTA se valoran  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$  conjuntamente:

$$V_{\text{EDTA}} \times M_{\text{EDTA}} = V_m (M_{\text{Ca}^{2+}} + M_{\text{Zn}^{2+}}) \quad \therefore 46.78 \times 0.01046 = 50 \times (M_{\text{Ca}^{2+}} + M_{\text{Zn}^{2+}})$$

b) después de enmascarar  $\text{Zn}^{2+}$  se valora solamente  $\text{Ca}^{2+}$ :

$$V_{\text{EDTA}} \times M_{\text{EDTA}} = V_m \times M_{\text{Ca}^{2+}} \quad \therefore 26.39 \times 0.01046 = 50 \times M_{\text{Ca}^{2+}} \quad \therefore M_{\text{Ca}^{2+}} = 5.52 \times 10^{-3}$$

El  $\text{Zn}^{2+}$  equivale a un volumen de EDTA de  $46.78 - 26.39 = 20.39$  mL

$$V_{\text{EDTA}} \times M_{\text{EDTA}} = V_m \times M_{\text{Zn}^{2+}} \quad \therefore 20.39 \times 0.01046 = 50 \times M_{\text{Zn}^{2+}} \quad \therefore M_{\text{Zn}^{2+}} = 4.26 \times 10^{-3}$$