

## RESOLUCIÓN DE EJERCICIOS: Valoraciones Directas y No directas

- 1) Se desea valorar 15,00 mL de una disolución preparada a partir de 1,0 mL de ácido nítrico (63,02 g/mol) concentrado (68% m-m, d=1,4 g/mL) en 100,00 mL de agua destilada. Calcule el gasto de NaOH 0,1000 M requerido para valorar la disolución de ácido nítrico.

**RESOLUCIÓN:**

Preparación de una solución de HNO<sub>3</sub> (C<sub>f</sub>) a partir de HNO<sub>3</sub> concentrado (C<sub>o</sub>).

C (HNO<sub>3</sub>) concentrado:

$$C_{HNO_3 \text{ concentrado}} = \frac{\%_{m-m} \cdot d \cdot 10}{MM} = \frac{68\% \cdot 1,4 \frac{g}{mL} \cdot 10}{63,02 \frac{g}{mol}} = 15,11 M$$

$$C_o \cdot V_t = C_f \cdot V_M \Rightarrow C_f = C_o \cdot \frac{V_t}{V_M} = 15,11 M * \frac{1,00mL}{100,00mL} = 0,1511 M$$

Reacción de la valoración:



$$PEq: n_{HNO_3}(MVD) = n_{NaOH}(bureta)$$

$$C_f \cdot V_t' = C_{NaOH} \cdot G_b$$

$$G_b = \frac{C_f \cdot V_t'}{C_{NaOH}} = \frac{0,1511 M \cdot 15,00 mL}{0,10000 M} = 22,67 mL$$

Si deseásemos usar una bureta de 10,00 mL  $\Rightarrow G_b = 8,00 mL$ , recalculamos la toma de la solución:

$$V_t = \frac{C_{NaOH} \cdot G_b}{C_f} = \frac{0,10000 M \cdot 8,00 mL}{0,1511 M} = 5,30 mL \approx 5,00 mL$$

- 2) Se disuelve 0,1142 g de carbonato de sodio (105,99 g/mol) puro en agua y se realiza una valoración con solución de HCl hasta la formación de ácido carbónico. Para llegar a dicho punto final se consumen 8,23 mL del ácido.
- Plantear la ecuación de la reacción química que ocurre en esta valoración.
  - Calcular la concentración molar del ácido, expresando el resultado con 5 cifras significativas.

---

**RESOLUCIÓN:****Reacción de valoración:****En el PEq se cumple que:**

$$\frac{n_{\text{HCl}}}{2} = n_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$$

**Expresando la ecuación anterior en función de las variables experimentales:**

$$\frac{C_{\text{HCl}}(M) \cdot G_b(L)}{2} = \frac{m_{\text{Na}_2\text{CO}_3} \cdot \left(\frac{P}{100}\right)}{MM_{\text{Na}_2\text{CO}_3}}$$

**Asumimos que P = 100% (no dice nada en la letra),  $m_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 0,1142$  g y  $G_b = 8,23 \times 10^{-3}$  L:**

$$\frac{C_{\text{HCl}}(M) \cdot 8,23 \times 10^{-3} L}{2} = \frac{0,1142 \text{ g} \cdot \left(\frac{100}{100}\right)}{105,99 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}$$

$$\frac{C_{\text{HCl}}(M) \cdot 8,23 \times 10^{-3} L}{2} = \frac{0,1142 \text{ g} \cdot \left(\frac{100}{100}\right)}{105,99 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}$$

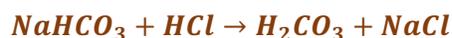
$$C_{\text{HCl}}(M) = \frac{2 \cdot 0,1142 \text{ g} \cdot \left(\frac{100}{100}\right)}{105,99 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \cdot 8,23 \times 10^{-3} L} = 0,26184 \frac{\text{mol}}{L}$$

- 3) La valoración de 0,1083 g de un antiácido conteniendo bicarbonato de sodio (84,01 g/mol) consumió 9,56 mL de HCl patrón 0,1004 M.
- Plantear la ecuación de la reacción de valoración.
  - Calcular el porcentaje en masa de bicarbonato de sodio en la muestra (expresar el resultado con 3 cifras significativas).

---

**RESOLUCIÓN:**

Reacción de valoración:



La igualdad que se cumple en el PEq:

$$n_{\text{NaHCO}_3} = n_{\text{HCl}}$$

Expresando en función de las variables experimentales:

$$\frac{m_{\text{NaHCO}_3}}{MM_{\text{NaHCO}_3}} = C_{\text{HCl}} \cdot G_b$$

Sustituyendo:

$$\frac{m_{\text{NaHCO}_3}}{84,01 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 0,1004 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot 9,56 \times 10^{-3} \text{L} \Rightarrow m_{\text{NaHCO}_3} = 0,0806 \text{ g}$$

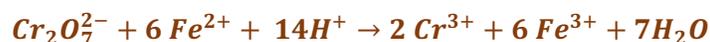
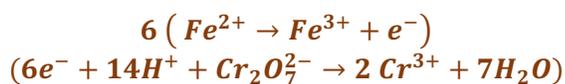
La masa de la muestra,  $m_0$ , es 0,1083 g, por lo tanto:

$$\%_{m-m} = \frac{m_{\text{NaHCO}_3}}{m_0} \cdot 100 = \frac{0,0806 \text{ g}}{0,1083 \text{ g}} \cdot 100 = 74,5\%$$

- 4) Se disuelven en ácido 0,6428 g de una muestra que contiene hierro ( $PA_{Fe} = 55,85 \text{ g/mol}$ ). Posteriormente el hierro disuelto se reduce cuantitativamente a hierro (II) y se titula con 16,30 mL de una solución de dicromato de potasio 0,1050 M.
- Plantee la reacción de valoración (sabiendo que la reacción se lleva a cabo en medio ácido, y sus productos son  $Cr^{3+}$  y  $Fe^{3+}$ ).
  - Calcule el %m-m de hierro en la muestra.
  - Expresar el contenido de hierro como % de  $Fe_2O_3$  (159,70 g/mol).

### RESOLUCIÓN:

Conviene repasar igualación de ecuaciones redox:



La igualdad que se cumple en el PEq:

$$n_{Cr_2O_7^{2-}} = \frac{n_{Fe^{2+}}}{6}$$

Expresando en función de las variables experimentales:

$$C_{Cr_2O_7^{2-}} \cdot G_b = \frac{1}{6} \cdot \frac{m_{Fe^{2+}}}{MM_{Fe}}$$

$$0,1050 \text{ M} \cdot 16,30 \times 10^{-3} \text{ L} = \frac{1}{6} \cdot \frac{m_{Fe^{2+}}}{55,85 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}$$

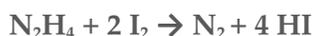
$$6 \cdot 0,1050 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot 16,30 \times 10^{-3} \text{ L} \cdot 55,85 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = m_{Fe^{2+}} = 0,5735 \text{ g}$$

$$\%_{m-m} Fe = \frac{0,5735 \text{ g}}{0,6428 \text{ g}} \cdot 100 = 89,2\%$$

$$m_{Fe_2O_3} = \left( \frac{MM_{Fe_2O_3}}{2 \cdot MM_{Fe}} \right) \cdot m_{Fe} = \left( \frac{159,70 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{2 \cdot 55,8 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} \right) \cdot 0,5735 \text{ g} = 0,8200 \text{ g}$$

$$\%_{m-m} Fe_2O_3 = \frac{0,8200 \text{ g}}{0,6428 \text{ g}} \cdot 100 = 127,6 \%$$

- 5) A su laboratorio llega una muestra que contiene hidracina ( $N_2H_4$ , 32,06 g/mol). La misma se puede valorar con una solución estándar de  $I_2$ . La reacción entre la hidracina y el  $I_2$  es la siguiente:



Una alícuota de muestra de hidracina de 10,00 mL se colocó en un matraz aforado de 100,00 mL y se llevó a volumen con agua destilada. De la solución resultante, se tomaron 5,00 mL que se valoraron con solución de  $I_2$  0,50012 M, obteniéndose un gasto de 6,76 mL. Calcule el %m-v (masa en 100 mL de solución) de hidracina en la muestra. Exprese el resultado con 3 cifras significativas.

### RESOLUCIÓN:

La igualdad que se cumple en el PEq:

$$n_{N_2H_4} = \frac{n_{I_2}}{2}$$

$$C_{N_2H_4}(\text{diluida}) \cdot V_t = \frac{C_{I_2} \cdot G_b}{2}$$

$$C_{N_2H_4}(\text{diluida}) \cdot 5,00 \text{ mL} = \frac{0,50012 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot 7,67 \text{ mL}}{2}$$

$$C_{N_2H_4}(\text{diluida}) = 0,3381 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

La disolución original de hidrazina (10,00 mL) se llevó a 100,00 mL y de allí se realizó la toma valorada. La disolución original se diluye al 1/10 ( $V_t = 10,00 \text{ mL}$ ,  $V_m = 100,00 \text{ mL}$ ), por lo tanto:

$$C_{N_2H_4}(\text{concentrada}) = C_{N_2H_4}(\text{diluida}) \cdot (V_m/V_t) = 3,381 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

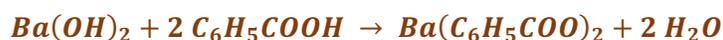
$$C_{N_2H_4}(\text{g/L}) = C_{N_2H_4}(\text{mol/L}) \cdot MM_{N_2H_4}(\text{g/mol}) = 3,381 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot 32,06 \text{ g/mol} = 108,39 \text{ g/L}$$

$$\%_{m-v} = C(\text{g/L}) * 0,001 \text{ L/mL} * 100 \text{ mL} = 10,84 \text{ g cada 100 mL}$$

- 6) Una disolución de  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  se estandarizó contra 0,1215 g de ácido benzoico ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ , 122,13 g/mol) grado patrón primario (pureza declarada por el fabricante: 99,8%). El punto final se observó después de añadir 47,25 mL de la solución de  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ . Calcule la concentración molar del  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ , expresando el resultado con 5 cifras significativas.

### RESOLUCIÓN:

#### Reacción de valoración



La igualdad que se cumple en el PEq:

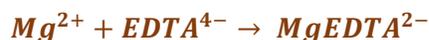
$$n_{\text{Ba}(\text{OH})_2} (\text{bureta}) = \frac{n_{\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}} (\text{MDV})}{2}$$

$$C_{\text{Ba}(\text{OH})_2} \cdot G_b (\text{L}) = \frac{1}{2} \cdot \frac{m_{\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}} \cdot \left(\frac{P}{100}\right)}{MM_{\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}}}$$

$$C_{\text{Ba}(\text{OH})_2} = \frac{1}{2} \cdot \frac{m_{\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}} \cdot \left(\frac{P}{100}\right)}{MM_{\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}} \cdot G_b (\text{L})} = \frac{0,1215 \text{ g} \cdot 0,998}{2 * 122,13 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \cdot 47,25 \cdot 10^{-3} \text{L}} = 0,010506 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

- 7) Una muestra de 0,2011 g de un mineral que contiene Mg se disuelve en HCl 1 M hasta un volumen de 500,00 mL. Una alícuota de 25,00 mL esta solución se trata con buffer amoniacal de pH = 10 y se valora con EDTA 0,02000 M, obteniéndose un gasto de 10,46 mL. Plantee la reacción de valoración y calcule el %m-m de Mg en la muestra. ( $PA_{Mg} = 24,31 \text{ g/mol}$ ).

**RESOLUCIÓN:**



La igualdad que se cumple en el PEq:

$$n_{Mg^{2+}} = n_{EDTA}$$

$$\%_{m-m} = \frac{m_{Mg^{2+}}}{m_o} \cdot 100$$

$$m_o = 0,2011 \text{ g}$$

$$n_{Mg^{2+}} (\text{en la toma de 25 mL}) = n_{EDTA}$$

$$n_{Mg^{2+}} = n_{Mg}$$

(todo el Mg se encuentra en forma iónica)

$$\frac{m_{Mg}}{MM_{Mg}} (\text{en la toma de 25 mL}) = C_{EDTA} \cdot G_b$$

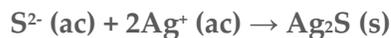
$$m_{Mg} (\text{en la toma de 25 mL}) = C_{EDTA} \cdot G_b \cdot MM_{Mg} = 0,02000 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot 10,46 \cdot 10^{-3} \text{ L} \cdot 24,31 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

$$= 5,09 \cdot 10^{-3} \text{ g}$$

$$m_{Mg} (\text{en el total de 500 mL}) = m_{Mg} (\text{en la toma de 25 mL}) \cdot \frac{500 \text{ mL}}{25 \text{ mL}} = 0,1018 \text{ g}$$

$$\%_{m-m} = \frac{m_{Mg^{2+}}}{m_o} \cdot 100 = \frac{0,1018 \text{ g}}{0,2011 \text{ g}} \cdot 100 = 50,6 \%$$

- 8) Una muestra de agua residual de 100,0 mL fue tratada con  $\text{NH}_3$  y el sulfuro presente en la misma se tituló con 16,47 mL de solución patrón de  $\text{AgNO}_3$  0,02310 M. La reacción de titulación es:



Calcule la concentración de sulfuro en el agua, expresada en ppm de  $\text{H}_2\text{S}$  (34,09 g/mol).

### RESOLUCIÓN:

La igualdad que se cumple en el PEq:

$$n_{\text{S}^{2-}} = \frac{n_{\text{Ag}^+}}{2}$$

$$n_{\text{S}^{2-}} = \frac{C_{\text{Ag}^+} \cdot G_b}{2} = \frac{0,02310 \text{ M} \cdot 16,47 \cdot 10^{-3} \text{ L}}{2} = 1,902 \cdot 10^{-4} \text{ mol (en 100 mL de muestra)}$$

¿Cómo relacionar los moles de  $\text{S}^{2-}$  con los moles de  $\text{H}_2\text{S}$ ?



$$n_{\text{S}^{2-}} = n_{\text{H}_2\text{S}}$$

$$1,902 \cdot 10^{-4} \text{ mol} = n_{\text{H}_2\text{S}}$$

$$\begin{aligned} 1,902 \cdot 10^{-4} \text{ mol} &= \frac{m_{\text{H}_2\text{S}}}{\text{MM}_{\text{H}_2\text{S}}} \Rightarrow m_{\text{H}_2\text{S}} = 1,902 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot 34,09 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \\ &= 6,48 \cdot 10^{-3} \text{ g H}_2\text{S (100 mL de muestra)} \end{aligned}$$

$$C (\text{ppm}) = \frac{m_{\text{soluta}} (\text{g})}{m_{\text{solucion}} (\text{g})} \cdot 10^6 \approx \frac{m_{\text{soluta}} (\text{mg})}{V_{\text{solucion}} (\text{L})}$$

$$C (\text{ppm}) = \frac{6,48 \cdot 10^{-3} \text{ g} \cdot \left(\frac{1000 \text{ mg}}{\text{g}}\right)}{0,1 \text{ L}} = \frac{6,48 \text{ mg}}{0,1 \text{ L}} = 64,8 \text{ ppm}$$

- 9) Se desea valorar HCl con una disolución patrón de NaOH de concentración 0,2500 mol/L. Para una alícuota de 50,00 mL de HCl, se obtuvo un gasto de solución de NaOH de 10,00 mL.
- Calcule la concentración de la solución de HCl, expresando el resultado con 3 cifras significativas.
  - Complete la siguiente tabla:

Instante	Especies presentes además del H <sub>2</sub> O	V en el matraz de titulación (mL)	pH
Antes de comenzar la titulación	H <sup>+</sup> , Cl <sup>-</sup> , OH <sup>-</sup>	50 mL	1,3
Al agregar 5,00 mL de NaOH	H <sup>+</sup> , Cl <sup>-</sup> , OH <sup>-</sup> , Na <sup>+</sup>	55 mL	1,6
En el punto equivalente	H <sup>+</sup> , Cl <sup>-</sup> , OH <sup>-</sup> , Na <sup>+</sup>	60 mL	7,0
Al agregar 15,00 mL de NaOH	H <sup>+</sup> , Cl <sup>-</sup> , OH <sup>-</sup> , Na <sup>+</sup>	65 mL	12,3

### RESOLUCIÓN:

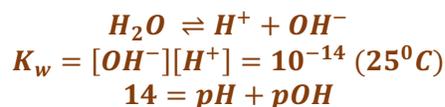
- a) PEq:  $n(\text{HCl}) = n(\text{NaOH})$

$$C_{\text{HCl}} \cdot V_t = C_{\text{NaOH}} \cdot G_b$$

$$C_{\text{HCl}} \cdot 50,00 \text{ mL} = 0,2500 \text{ M} \cdot 10,00 \text{ mL}$$

$$C_{\text{HCl}} = 0,0500 \text{ M}$$

- b) Recordar que en agua siempre se cumple:



I) *Antes de comenzar la titulación:*

- *Especies presentes en el MDV:  $H_2O$ ,  $H^+$ ,  $Cl^-$  (ambos en igual concentración),  $OH^-$  (muy baja concentración, dada por el equilibrio de autoionización del  $H_2O$ )*
- *Volumen en el MDV: 50,00 mL*
- *pH:*

Para todo ácido fuerte:  $[H^+] = C_{HX} \Rightarrow [H^+] = 0,0500 M$ ,  $pH = -\log \log 0,0500 = 1,3$

II) *Al agregar 5,00 mL de NaOH 0,2500 M*

- *Especies presentes en el MDV:  $H_2O$ ,  $H^+$  (ha disminuido respecto al instante anterior),  $Cl^-$  (igual que en el instante anterior),  $OH^-$  (un poco mayor que en el caso anterior, ya que hemos neutralizado parte del ácido),  $Na^+$  (de lo que hemos agregado de NaOH)*
- *Volumen en el MDV: 55,00 mL*
- *pH:*

$$n_{HCl,o} = C_{HCl,o} \cdot V_{HCl} = 0,0500 M \cdot 0,050 L = 2,50 \times 10^{-3} mol$$

$$f_{titulada, HCl} (5 mL de NaOH) = 0,5$$

$$f_{remanente, HCl} = 0,5$$

$$n_{HCl}(5 mL NaOH) = n_{HCl,o} \cdot f_{remanente} = 1,25 \times 10^{-3} mol$$

$$C_{HCl}(5 mL de NaOH) = \frac{1,25 \cdot 10^{-3} mol}{0,055 L} = 0,0227 M$$

(¡considerar la dilución!)

$$[H^+] = 0,0227 M, pH = -\log \log 0,0227 = 1,6$$

III) Al agregar 10,00 mL de NaOH 0,2500 M (PEq)

- Especies presentes en el MDV:  $H_2O$ ,  $Na^+$  (en igual concentración que cloruro),  $Cl^-$  (igual que en el instante anterior),  $H^+$  y  $OH^-$  (en igual concentración ya que estamos en el punto equivalente)
- Volumen en el MDV: 60,00 mL
- pH:



$$K_w = [H^+][OH^-] = 10^{-14}$$

$$[H^+] = [OH^-]$$

$$[H^+] = [OH^-] = 10^{-7} M$$

$$pH \text{ (PEq)} = 7,0$$

IV) Al agregar 15,00 mL de NaOH 0,2500 M

- Especies presentes en el MDV:  $H_2O$ ,  $Na^+$  (mayor concentración que cloruro),  $Cl^-$  (igual que en el instante anterior),  $OH^-$  (en exceso dado por el exceso de NaOH),  $H^+$  (menor que la concentración de  $OH^-$ )
- Volumen MDV: 65 mL
- pH: En esta situación es como si hubiésemos agregado 5,00 mL de NaOH 0,2500 M sobre 60 mL de agua ("neutra")

$$n_{NaOH} = C_{NaOH} \cdot V(\text{exceso}) = 0,2500 M \cdot 0,005 L = 1,25 \cdot 10^{-3} mol$$

$$[OH^-] = \frac{1,25 \cdot 10^{-3} mol}{0,065 L} = 0,019 M$$

$$pOH = -\log [OH^-] = -\log 0,019 M = 1,7$$

$$pH = 14 - pOH = 12,3$$

- 10) Una muestra de 10,00 mL de vinagre (densidad a la temperatura de trabajo: 1,06 g/mL) se coloca en un matraz aforado de 100,00 mL. Una alícuota de 10,00 mL de la solución diluida se trata con 20 mL de NaOH 0,50501 M (exceso), y se retrovalora con HCl 0,6054 M, obteniéndose un gasto de 15,00 mL.
- Plantear todas las reacciones químicas involucradas en el proceso analítico.
  - Calcular la acidez de dicha muestra de vinagre expresada como %m-m de CH<sub>3</sub>COOH (60,1 g/mol).

### RESOLUCIÓN:

#### Protagonistas

- CH<sub>3</sub>COOH = analito
- NaOH = valorante 1
- HCl = valorante 2

#### Reacciones químicas:



(reacción entre analito y valorante 1: se lleva a cabo en el matraz de valoración)



(reacción entre el exceso de valorante 1 y el valorante 2, que se coloca en la bureta)

#### Balance de moles para el valorante 1:

$$n_{\text{NaOH}}(\text{total}) = n_{\text{NaOH}}(\text{analito}) + n_{\text{NaOH}}(\text{val 2})$$

#### Dado que por la estequiometría:

$$n_{\text{NaOH}}(\text{analito}) = n_{\text{CH}_3\text{COOH}} \text{ y } n_{\text{NaOH}}(\text{val 2}) = n_{\text{HCl}}$$

#### Entonces:

$$n_{\text{NaOH}}(\text{total}) = n_{\text{CH}_3\text{COOH}} + n_{\text{HCl}}$$

$$C_{\text{NaOH}} \cdot V_t = \frac{m_{\text{CH}_3\text{COOH}}}{MM_{\text{CH}_3\text{COOH}}} + 0,6054 \text{ g/mol} \cdot G_b$$

$$0,50501 \text{ mol/L} \cdot 20,00 \times 10^{-3} \text{ L} = \frac{m_{\text{CH}_3\text{COOH}}}{60,1 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} + 0,6054 \text{ mol/L} \cdot 15,00 \times 10^{-3} \text{ L}$$

$$(0,50501 \text{ mol/L} \cdot 20,00 \times 10^{-3} - 0,6054 \text{ mol/L} \cdot 15,00 \times 10^{-3} \text{ L}) \cdot 60,1 \text{ g/mol} = m_{\text{CH}_3\text{COOH}}$$

$$m_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 0,0613 \text{ g}$$

Dicha masa está contenida en la alícuota de 10,00 mL que se toma de la solución diluida. Como dicha solución se encuentra en un matraz de 100,00 mL, la masa de ác. acético contenida en dicho matraz es:

$$0,0613 \text{ g} \dots\dots\dots 10,00 \text{ mL}$$

$$m_{\text{total}} \dots\dots\dots 100,00 \text{ mL}$$

$$m_{\text{total}} = 0,6125 \text{ g}$$

Esa masa de ácido acético proviene de la toma de 10,00 mL de vinagre, y como tenemos su densidad (1,06 g/mL), la podemos expresar en masa de vinagre:

$$m_{\text{vinagre},0} = V_{\text{vinagre}} \cdot d_{\text{vinagre}} = 10,00 \text{ mL} \cdot 1,06 \text{ g/mL} = 10,6 \text{ g}$$

Por lo tanto:

$$\%_{m-m} = \frac{m_{\text{CH}_3\text{COOH}}}{m_0} \cdot 100 = \frac{0,6125 \text{ g}}{10,6 \text{ g}} \cdot 100 = 5,8 \%$$

---

11) Se desea determinar la pureza de una muestra de  $\text{NiCl}_2$  (129,59 g/mol) por retrovaloración con EDTA /  $\text{MgSO}_4$ . 0,1200 g de la muestra de  $\text{NiCl}_2$  se disolvieron en 10 mL de agua, y se agregó sobre dicha disolución, un exceso de 50,00 mL de EDTA 0,02000 M. El exceso de EDTA se valoró con 13,25 mL de una solución preparada a partir de 0,4310 g de  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (246,52 g/mol) en 250,00 mL de agua bidestilada. Con estos datos, calcule la pureza de la muestra de  $\text{NiCl}_2$ . La estequiometría de la reacción metal:EDTA en ambos casos es 1:1.

### RESOLUCIÓN:

#### Protagonistas:

- $\text{NiCl}_2$  = analito
- EDTA = valorante 1
- $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  = valorante  $2\text{NiCl}_2 + \text{EDTA} \rightarrow \text{productos}$

$$\Rightarrow n_{\text{NiCl}_2} = n_{\text{EDTA}}(\text{NiCl}_2)$$



$$\Rightarrow n_{\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}} = n_{\text{EDTA}}(\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O, exceso})$$

Balance de moles para el val 1:

$$n_{\text{totales, EDTA}} = n_{\text{EDTA}}(\text{NiCl}_2) + n_{\text{EDTA}}(\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O})$$

$$n_{\text{totales, EDTA}} = n_{\text{NiCl}_2} + n_{\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}}$$

$$n_{\text{NiCl}_2} = n_{\text{totales, EDTA}} - n_{\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}}$$

$$n_{\text{NiCl}_2} = C_{\text{EDTA}} \cdot V_t - C_{\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}} \cdot G_b$$

$$C_{\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}} = \frac{n_{\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}}}{V_{\text{sol}}(\text{L})} = \frac{\left(\frac{m}{MM}\right)}{V_{\text{sol}}(\text{L})} = \frac{\left(\frac{0,4310 \text{ g}}{246,52 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}\right)}{0,2500 \text{ L}} = 0,00699 \text{ M}$$

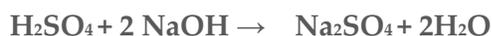
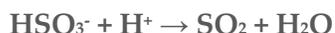
$$n_{NiCl_2} = 0,02000 \text{ M} \cdot 0,05000 \text{ L} - 0,00699 \text{ M} \cdot 0,01325 \text{ L} = 0,000907 \text{ mol}$$

$$m_{NiCl_2} = 0,000907 \text{ mol} * 129,59 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 0,1176 \text{ g}$$

$$\% \text{ pureza} = \frac{m_{NiCl_2}(\text{puro})}{m_{total}} \cdot 100 = \frac{0,1176 \text{ g}}{0,1200 \text{ g}} \cdot 100 = 97,98 \%$$

---

- 12) Para determinar sulfitos ( $\text{HSO}_3^-$ ) en vinos, se utiliza el método Rankine. El mismo consiste en acidular una alícuota de vino con  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , lo cual convierte cuantitativamente los sulfitos en  $\text{SO}_2$ . Este último se hace barbotar en  $\text{H}_2\text{O}_2$ , que oxida al  $\text{SO}_2$  a  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , que luego se valora con  $\text{NaOH}$  patrón secundario. El proceso se puede esquematizar como sigue:



Una alícuota de 50,00 mL de vino se trató según el método Rankine. El sulfúrico generado se valoró 14,32 mL de  $\text{NaOH}$  0,01023 M. Determine la concentración de sulfitos expresada en mg/L de  $\text{SO}_2$  (64,07 g/mol).

### RESOLUCIÓN:

$\text{HSO}_3^- (\text{SO}_2) = \text{analito}$

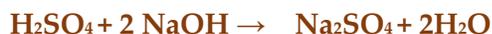


$$n_{\text{HSO}_3^-} = n_{\text{SO}_2}$$

- $\text{H}_2\text{O}_2$  = reactivo que está en exceso, que cumple la función de oxidar a TODO el  $\text{SO}_2$  en  $\text{H}_2\text{SO}_4$
- $\text{H}_2\text{SO}_4$  = "intermediario entre el analito y el valorante"
- $\text{NaOH}$  = valorante



$$n_{\text{H}_2\text{SO}_4} = n_{\text{SO}_2}$$



En el PEq:

$$\frac{n_{\text{NaOH}}}{2} = n_{\text{H}_2\text{SO}_4}$$

Pero además:

$$\frac{n_{NaOH}}{2} = n_{SO_2}$$
$$\frac{C_{NaOH} \cdot G_b}{2} = n_{SO_2}$$
$$\frac{0,01023 M \cdot 14,32 \cdot 10^{-3} L}{2} = 7,3 \cdot 10^{-5} mol$$

$$C \left( \frac{mg}{L} \right) = \frac{m_{SO_2}(mg)}{V_{sol}(L)} = \frac{n_{SO_2}(mol) \cdot MM_{SO_2} \left( \frac{g}{mol} \right) \cdot 10^3 \left( \frac{mg}{g} \right)}{V_{sol}(L)}$$

$$C \left( \frac{mg}{L} \right) = \frac{7,3 \cdot 10^{-5} mol \cdot 64,07 \frac{g}{mol} \cdot 10^3 \frac{mg}{g}}{0,05 L} = 93,86 \frac{mg}{L}$$

---

- 13) El fósforo (30,97 g/mol) en una muestra de 4,2580 g de fertilizante se convirtió a  $PO_4^{3-}$  y se precipitó como  $Ag_3PO_4$  al añadirle 50.00 mL de  $AgNO_3$  0,0820 M. El exceso de  $AgNO_3$  se tituló por retroceso con 4,06 mL de  $KSCN$  0,0625 M (el producto de la reacción entre  $AgNO_3$  y  $KSCN$  es  $AgSCN$ ).
- Escriba las reacciones químicas involucradas en el proceso analítico
  - Expresa la concentración de P en la muestra en términos de %m-m de  $P_2O_5$  (141,94 g/mol).

**RESOLUCIÓN:**

Protagonistas:

- $PO_4^{3-}$ : analito
- $Ag^+$ : valorante 1 (proviene de  $AgNO_3$ ,  $n Ag^+ = n AgNO_3$ )
- $SCN^-$ : valorante 2 (proviene de  $KSCN$ ,  $n SCN^- = n KSCN$ )



La relación estequiométrica entre fosfato y catión Ag es:

$$n PO_4^{3-} = \frac{n Ag^+}{3}$$

La relación estequiométrica entre catión Ag y  $SCN^-$  es:

$$n SCN^- = n Ag^+$$

Balance de moles para el val 1:

$$n Ag^+ (\text{total}) = n Ag^+ (PO_4^{3-}) + n Ag^+ (SCN^-)$$

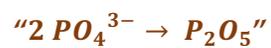
$$n Ag^+ (\text{total}) = 3 \cdot n PO_4^{3-} + n SCN^-$$

$$C Ag^+ \cdot V_t = 3 \cdot n PO_4^{3-} + C SCN^- \cdot G_b$$

$$0,0820 \text{ mol/L} \cdot 0,05L = 3 \cdot n PO_4^{3-} + 0,0625 \text{ mol/L} \cdot 0,00406 L$$

$$(0,0820 \text{ mol/L} \cdot 0,05L - 0,0625 \text{ mol/L} \cdot 0,00406 L) \frac{1}{3} = n PO_4^{3-} = 0,001282 \text{ mol } PO_4^{3-} (P)$$

**Conversión entre  $\text{PO}_4^{3-}$  y  $\text{P}_2\text{O}_5$ :**



$$\frac{n \textit{PO}_4^{3-}}{2} = n \textit{P}_2\text{O}_5$$

$$n \textit{P}_2\text{O}_5 = 0,000641 \textit{ mol}$$

$$m \textit{P}_2\text{O}_5 = 0,000641 \textit{ mol} \cdot 141,94 \textit{ g/mol} = 0,0910 \textit{ g}$$

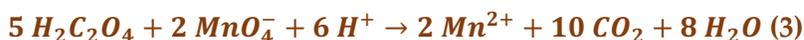
$$\%_{m-m} \textit{P}_2\text{O}_5 = \frac{0,0910 \textit{ g}}{4,2580 \textit{ g}} \cdot 100 = 2,14\%$$

---

- 14) El  $\text{Ca}^{2+}$  contenido en una alícuota de 100,00 mL de una leche vegetal se precipitó cuantitativamente como  $\text{CaC}_2\text{O}_4$ . Dicho sólido se aisló, lavó, y se disolvió en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  para convertir el  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  en  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ . Este último, se valoró con 17,2 mL de  $\text{KMnO}_4$  0,0200 M.
- Plantee las reacciones involucradas en el proceso, sabiendo que el producto de oxidación del oxalato en medio ácido es  $\text{CO}_2$  y de reducción del permanganato es  $\text{Mn(II)}$ .
  - Determine la concentración molar de Ca en la leche vegetal.
  - ¿Es esta valoración una retrovaloración? ¿Una valoración directa? ¿Una valoración indirecta?

---

**RESOLUCIÓN:**



De las ecuaciones 1 y 2:

$$n_{\text{Ca}^{2+}} = n_{\text{CaC}_2\text{O}_4} = n_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}$$

De la ecuación 3:

$$\frac{n_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}}{5} = \frac{n_{\text{MnO}_4^-}}{2}$$

$$\frac{n_{\text{Ca}^{2+}}}{5} = \frac{n_{\text{MnO}_4^-}}{2}$$

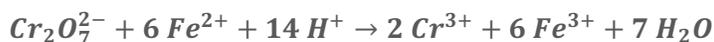
$$n_{\text{Ca}^{2+}} = \frac{5 \cdot C_{\text{MnO}_4^-} \cdot G_b}{2} = \frac{5 * 0,0200 \text{ M} * 17,2 \cdot 10^{-3} \text{ L}}{2} = 0,00086 \text{ mol}$$

$$[\text{Ca}^{2+}] = \frac{0,00086 \text{ mol}}{0,1 \text{ L}} = 0,0086 \text{ M}$$

Es una valoración indirecta ya que se valora una sustancia que es producida por el analito, y no el analito mismo.

15) Se desea cuantificar la concentración de etanol ( $C_2H_5OH$ , 46,07 g/mol) en una bebida alcohólica por microdifusión. Una alícuota de 20,00 mL de dicha bebida se diluye con agua hasta 250,00 mL. De esta disolución se toma 1,00 mL y se coloca en un sistema donde el etanol se evaporará completamente y reaccionará con un exceso conocido de  $K_2Cr_2O_7$  (0,020000 M, 5.00 mL). El exceso de dicromato, se valora posteriormente con una solución patrón de sal de Mohr ( $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ ) de concentración 0,015334 M, obteniéndose un gasto de 10,54 mL. Calcular la concentración de etanol en la bebida alcohólica expresada en %m-v.

Las reacciones que tienen lugar son las siguientes:



### RESOLUCIÓN:

Antes de comenzar tener en cuenta que  $n_{K_2Cr_2O_7} = n_{Cr_2O_7^{2-}}$  y  $n_{SDM} = n_{Fe^{2+}}$

Planteamos el balance de moles para valorante 1:

$$n_{Cr_2O_7^{2-}, total} = n_{Cr_2O_7^{2-}}(C_2H_5OH) + n_{Cr_2O_7^{2-}}(Fe^{2+})$$

Vinculamos estequiométricamente los participantes:

$$\frac{n_{Cr_2O_7^{2-}}(C_2H_5OH)}{2} = \frac{n_{C_2H_5OH}}{3}$$

$$n_{Cr_2O_7^{2-}}(Fe^{2+}) = \frac{n_{Fe^{2+}}}{6}$$

Por lo tanto el balance nos queda:

$$n_{Cr_2O_7^{2-}, total} = \frac{2}{3} \cdot n_{C_2H_5OH} + \frac{1}{6} n_{Fe^{2+}}$$

$$C_{Cr_2O_7^{2-}} \cdot V_t = \frac{2}{3} \cdot \left( \frac{m_{C_2H_5OH}}{MM_{C_2H_5OH}} \right) + \frac{1}{6} C_{Fe^{2+}} \cdot G_b$$

Despejando la variable que nos interesa:

$$\frac{3}{2} \left( C_{Cr_2O_7^{2-}} \cdot V_t - \frac{1}{6} C_{Fe^{2+}} \cdot G_b \right) \cdot MM_{C_2H_5OH} = m_{C_2H_5OH}$$

$$\frac{3}{2} \left( 0,02000 M * 5,00 \times 10^{-3} L - \frac{1}{6} \cdot 0,015334 M * 10,54 \times 10^{-3} L \right) \cdot 46,07 g/mol = m_{C_2H_5OH}$$

$$m_{C_2H_5OH} = 0,005049 g = 5,05 mg$$

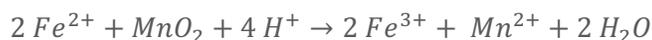
en la alícuota de 1.00 mL de la dilución

$$m'_{C_2H_5OH}(\text{matraz de } 250,00 \text{ mL}) = m_{C_2H_5OH} \cdot \frac{250,00 \text{ mL}}{1,00 \text{ mL}} = 1,2623 g$$

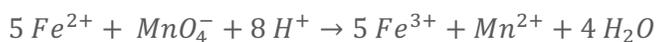
Que a su vez estaban presentes en 20,00 mL

$$\%_{m-v} \text{ etanol} = \frac{m'_{C_2H_5OH}(g)}{V_{solucion}(mL)} \cdot 100 = \frac{1,2623 g}{20,00 mL} \cdot 100 = 6,3\%$$

- 16) Se analiza una muestra de 0.2000 g de un mineral conteniendo  $MnO_2$  para determinar el contenido de Mn. Se agregan 50.00 mL de una solución 0.1000 M de sal de Mohr ( $Fe^{2+}$ ) para reducir el  $MnO_2$  a  $Mn^{2+}$ .



Después de que se completa la reducción, el exceso de ion ferroso se titula en solución ácida con  $KMnO_4$  0.02000 M, que consume 15.00 mL.



Calcular el porcentaje de manganeso en la muestra como  $Mn_3O_4$  (sólo puede haber una parte del manganeso, o ninguna, en esta forma, pero se puede hacer el cálculo sobre la suposición de que existe).

---

### RESOLUCIÓN:

El balance de moles para el valorante 1:

$$n_{Fe^{2+}, totales} = n_{Fe^{2+}(MnO_2)} + n_{Fe^{2+}(MnO_4^-)}$$

De las reacciones entre los participantes, se deducen las siguientes relaciones estequiométricas:

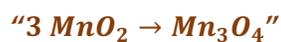
$$\frac{n_{Fe^{2+}(MnO_2)}}{2} = n_{MnO_2} \qquad \frac{n_{Fe^{2+}(MnO_4^-)}}{5} = n_{MnO_4^-}$$

$$n_{Fe^{2+}, totales} = 2 \cdot n_{MnO_2} + 5 \cdot n_{MnO_4^-}$$

$$n_{MnO_2} = \frac{1}{2} (n_{Fe^{2+}, totales} - 5 \cdot n_{MnO_4^-})$$

$$n_{MnO_2} = \frac{1}{2} (C_{Fe^{2+}} \cdot V_t - 5 \cdot C_{MnO_4^-} \cdot G_b)$$

$$n_{MnO_2} = \frac{1}{2} (0,1000 M \cdot 0,0500 L - 5 \cdot 0,02000 M \cdot 0,01500 L) = 0,00175 mol$$



$$\frac{n_{\text{MnO}_2}}{3} = n_{\text{Mn}_3\text{O}_4}$$

$$n_{\text{Mn}_3\text{O}_4} = \frac{0,00175 \text{ mol}}{3} = 0,000583 \text{ mol}$$

$$m_{\text{Mn}_3\text{O}_4} = n_{\text{Mn}_3\text{O}_4} \cdot MM_{\text{Mn}_3\text{O}_4} = 0,000583 \text{ mol} \cdot 228,8 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 0,1334 \text{ g}$$

$$\%_{m-m} = \frac{m_{\text{Mn}_3\text{O}_4}}{m_o} \cdot 100 = \frac{0,1334 \text{ g}}{0,2000 \text{ g}} \cdot 100 = 66,7 \%$$

(también se puede resolver mediante factor gravimétrico entre  $\text{MnO}_2$  y  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ )

$$m_{\text{Mn}_3\text{O}_4} = \left( \frac{MM_{\text{Mn}_3\text{O}_4}}{3 \cdot MM_{\text{MnO}_2}} \right) \cdot m_{\text{MnO}_2}$$

---

17) Se desea diagramar una retrovaloración. Se considera lo siguiente:

La estequiometría entre Analito (A) y Valorante 1 (Val 1) es 1:1, así como también la estequiometría entre Valorante 1 y Valorante 2 (Val 2).

Se cuenta con una disolución de Val 2 de concentración 0,010000 M.

La toma de Val 1 será de 10,00 mL.

El %m-m de A en la muestra es de aprox. 50%, de la misma se hará una toma en masa de como mínimo 0,1 g.

La masa molar de A es de 150 g/mol.

¿De cuánto debería ser la concentración molar de Val 1, para obtener un gasto de Val 2 de 8,00 mL?

---

### RESOLUCIÓN

Como en toda retrovaloración, planteamos el balance de moles para valorante 1:

$$n_{val1}(totales) = n_{val1}(A) + n_{val1}(Val\ 2)$$

Dada la estequiometría de ambas reacciones (1:1) podemos plantear:

$$n_{val1}(A) = n_A \quad \text{y} \quad n_{val1}(Val\ 2) = n_{val2}$$

$$C_{val1} \cdot V_t = n_A + C_{val2} \cdot G_b$$

Supongamos  $m_0 = 0,1\ g$  (mínimo), como %m-m  $\approx 50\%$ ,  $\Rightarrow m_A = 0,5 * m_0 = 0,05\ g$

$$\text{Como } MM_A = 150 \frac{g}{mol} \Rightarrow n_A = \frac{m_A}{MM_A} = \frac{0,05\ g}{150\ g/mol} = 3,33 \times 10^{-4}\ mol$$

Entonces:

$$C_{val1} \cdot 0,01000\ L = 3,33 \times 10^{-4}\ mol + 0,010000\ M \cdot 0,008\ L$$

$$C_{vat1} = \frac{(3,33 \times 10^{-4} \text{ mol} + 0,010000 \text{ M} \cdot 0,008 \text{ L})}{0,01000 \text{ L}} = 0,0413 \text{ M}$$