



QUÍMICA

2.- Una muestra formada por hidróxido de bario, carbonato de bario y carbonato sódico se analiza de la siguiente manera: 0,870 g de la misma se disuelven en 25 ml de ácido clorhídrico 1 M, completando hasta un volumen de 250 ml con agua destilada, formando así la disolución A. 25 ml de A se valoran consumiendo 13 ml de disolución de hidróxido sódico 0,1 M, empleando naranja de metilo como indicador. Por otro lado, a otros 25 ml de A se añaden 50 cc de Na_2CO_3 0,05 M, y después de calentar a 70 °C para prevenir la formación de bicarbonatos, y dejar enfriar, consumen 15,5 ml de HCl 0,1 M en su valoración utilizando fenolftaleína. Calcular los gramos de cada componente en 0,870 g de muestra.

Asumimos que tenemos datos de masas atómicas y con un decimal:

Ba=137,3; C=12,0; O=16,0; Na=23,0; H=1,0

Aunque enunciado no lo da como dato, hay que saber que el BaCO_3 es una sal muy poco soluble, $K_{ps}=2,58 \cdot 10^{-9}$

http://chemwiki.ucdavis.edu/Reference/Reference_Tables/Equilibrium_Constants/E3._Solubility_Constants_for_Compounds_at_25%C2%B0C

Según nomenclatura IUPAC no se debe usar bicarbonato sino hidrógenocarbonato, no se debe usar carbonato sódico sino carbonato de sodio, no se debe usar hidróxido sódico sino hidróxido de sodio.

Referencias:

Comentado por Basileia, Nereida y Opositora en <http://docentesconeducacion.es/viewtopic.php?f=92&t=3569&p=18958#p18958>

Resuelto en

http://www.didacta21.com/documentos/Cuerpos_Docentes/Profesores_de_Secundaria/Fisica_y_Quimica/D21_EJERCICIOS_PRUEBAS_FYQ.pdf

Cierta similitud con 2012-Madrid-Q1 donde hay sales con carbonatos y valoración con fenolftaleína.

Se tratan de valoraciones ácido base, planteamos e igualamos los equivalentes.

La muestra contiene $\text{Ba}(\text{OH})_2$, BaCO_3 y Na_2CO_3 que al disolverse se disocian completamente en sus iones y son bases. No se dan constantes, pero el ión carbonato produce hidrólisis.

Llamamos x, y, z a los moles de $\text{Ba}(\text{OH})_2$, BaCO_3 y Na_2CO_3 , respectivamente, que hay en la muestra de 0,870 g.

Las masas molares son

$\text{Ba}(\text{OH})_2 = 137,3 + 2 \cdot (16 + 1) = 171,3 \text{ g/mol}$

$\text{BaCO}_3 = 137,3 + 12 + 3 \cdot 16 = 197,3 \text{ g/mol}$

$\text{Na}_2\text{CO}_3 = 2 \cdot 23 + 12 + 3 \cdot 16 = 106 \text{ g/mol}$

Planteamos ecuaciones con la información dada:

-Masa total de la muestra

$$171,3 \cdot x + 197,3 \cdot y + 106 \cdot z = 0,870 \text{ (Primera ecuación)}$$

-1ª Valoración (25 mL de A con 13 mL de NaOH 0,1 M)

Naranja de metilo indicador pH bajo (ácido), vira con pH en rango 4-5

Si estamos valorando añadiendo base quiere decir que en los 25 mL el ácido hizo pasar a todos los iones carbonatos a ácido y hubo un exceso de ácido que luego es neutralizado con la base.

n° equivalentes ácido = n° equivalentes base



$$n^{\circ} \text{ eq ácido} = 0,025 \text{ L disoluc } 1 \text{ M HCl} \cdot \frac{1 \text{ mol HCl}}{1 \text{ L disoluc } 1 \text{ M}} \cdot \frac{1 \text{ eq ácido}}{1 \text{ mol HCl}} \cdot \frac{0,025 \text{ L tomados}}{0,25 \text{ L totales}}$$

$$n^{\circ} \text{ eq base} = \frac{x \text{ mol Ba(OH)}_2}{0,25 \text{ L}} \cdot \frac{2 \text{ eq base}}{1 \text{ mol Ba(OH)}_2} \cdot 0,025 \text{ L} +$$

$$\frac{y \text{ mol BaCO}_3}{0,25 \text{ L}} \cdot \frac{2 \text{ eq base}}{1 \text{ mol BaCO}_3} \cdot 0,025 \text{ L} +$$

$$\frac{z \text{ mol Na}_2\text{CO}_3}{0,25 \text{ L}} \cdot \frac{2 \text{ eq base}}{1 \text{ mol Na}_2\text{CO}_3} \cdot 0,025 \text{ L} +$$

$$0,013 \text{ L} \cdot \frac{0,1 \text{ eq base}}{1 \text{ L}}$$

Operando $0,025 \cdot 1 \cdot 0,1 = (2x + 2y + 2z) \cdot 0,1 + 0,013 \cdot 0,1$

$$2x + 2y + 2z = 0,012 \text{ (Segunda ecuación)}$$

-2ª Valoración (25 mL de A + 0,050 mL Na₂CO₃ 0,05 M + 0,0155 mL HCl 0,1 M)

Fenolftaleína indicador pH alto (básico), vira con pH en rango 8-9

Si estamos valorando añadiendo ácido quiere decir que tras añadir el Na₂CO₃ el ácido en los 25 mL iniciales ha sido neutralizado y tenemos carbonatos, es un pH básico asociado al indicador utilizado.

Enunciado indica que se previene la formación de hidrógenocarbonatos, así que consideramos que todos los iones están en carbonatos, aunque luego en su valoración **al usar fenolftaleína**

consideremos que pasan a hidrógenocarbonatos. Eso implica que en la valoración tenemos que plantear la igualdad de equivalentes en dos fases; cuando los carbonatos suponen dos equivalentes neutralizando HCl al pasar a carbonato, y cuando los carbonatos suponen 1 equivalente neutralizando HCl al pasar a hidrógeno carbonato.

Enunciado no lo indica, pero **hay que saber que el BaCO₃ es una sal muy poco soluble**, por lo que aunque con la 1ª valoración se ha disuelto completamente ya que hemos desplazado el equilibrio de solubilidad por neutralizar los carbonatos, en una situación en la que queden carbonatos podemos considerar que todos los iones Ba²⁺ presentes se van a combinar con carbonatos y van a precipitar, lo que reduce la cantidad de carbonatos a neutralizar en la valoración. La cantidad de iones Ba²⁺ a considerar son los asociados a Ba(OH)₂, que es una sal que se disocia completamente y los asociados al BaCO₃ neutralizado.

Planteamos primero la cantidad de ácido de la valoración con fenolftaleína donde se pasa de carbonato a hidrógenocarbonato (los carbonatos en este caso supondrán un equivalente); el ácido de la disolución inicial lo utilizamos en los cálculos del número de carbonatos presentes que pasarán a ácido (los carbonatos en este caso supondrán dos equivalentes)

El planteamiento es

$$n^{\circ} \text{ eq ácido} = \frac{1 \text{ eq base caso HCO}_3^-}{2 \text{ eq base caso CO}_3^{2-}} (n^{\circ} \text{ eq base caso CO}_3^{2-}, \text{ antes evitar formación HCO}_3^{2-})$$

$$n^{\circ} \text{ eq ácido} = 0,0155 \text{ L disoluc } 0,1 \text{ M HCl} \cdot \frac{0,1 \text{ mol HCl}}{1 \text{ L disoluc } 0,1 \text{ M}} \cdot \frac{1 \text{ eq ácido}}{1 \text{ mol HCl}}$$



$$\begin{aligned}
 n^{\circ} \text{ eq base antes evitar bicarbonatos} &= \frac{x \text{ mol Ba(OH)}_2}{0,25 \text{ L}} \cdot \frac{2 \text{ eq base}}{1 \text{ mol Ba(OH)}_2} \cdot 0,025 \text{ L} + \\
 &\quad \frac{y \text{ mol BaCO}_3}{0,25 \text{ L}} \cdot \frac{2 \text{ eq base}}{1 \text{ mol BaCO}_3} \cdot 0,025 \text{ L} + \\
 &\quad \frac{z \text{ mol Na}_2\text{CO}_3}{0,25 \text{ L}} \cdot \frac{2 \text{ eq base}}{1 \text{ mol Na}_2\text{CO}_3} \cdot 0,025 \text{ L} + \\
 &\quad 0,050 \text{ L disoluc } 0,05 \text{ M Na}_2\text{CO}_3 \cdot \frac{0,05 \text{ mol Na}_2\text{CO}_3}{1 \text{ L disoluc } 0,05 \text{ M Na}_2\text{CO}_3} \cdot \frac{2 \text{ eq base}}{1 \text{ mol Na}_2\text{CO}_3} + \\
 &\quad - \frac{x \text{ mol Ba(OH)}_2}{0,25 \text{ L}} \cdot \frac{1 \text{ iones Ba}^{2+}}{1 \text{ mol Ba(OH)}_2} \cdot 0,025 \text{ L} \cdot \frac{2 \text{ eq base eliminados}}{1 \text{ iones Ba}^{2+}} + \\
 &\quad - \frac{y \text{ mol BaCO}_3}{0,25 \text{ L}} \cdot \frac{1 \text{ iones Ba}^{2+}}{1 \text{ mol BaCO}_3} \cdot 0,025 \text{ L} \cdot \frac{2 \text{ eq base eliminados}}{1 \text{ iones Ba}^{2+}} + \\
 &\quad - 0,025 \text{ L disoluc } 1 \text{ M HCl} \cdot \frac{1 \text{ mol HCl}}{1 \text{ L disoluc } 1 \text{ M}} \cdot \frac{1 \text{ eq ácido}}{1 \text{ mol HCl}} \cdot \frac{0,025 \text{ L tomados}}{0,25 \text{ L totales}}
 \end{aligned}$$

Operando $(2x+y+2z) \cdot 0,1 + 0,050 \cdot 0,05 \cdot 2 - 2x \cdot 0,1 - 2y \cdot 0,1 - 0,025 \cdot 0,1 = 0,2z - 0,005 - 0,025 = 0,025 - 0,2z$

Combinando operaciones

$$0,0155 \cdot 0,1 = \frac{1}{2}(0,025 - 0,2z)$$

$$z = 0,003 \text{ (Tercera ecuación)}$$

Combinamos las tres ecuaciones y resolvemos

$$171,3 \cdot x + 197,3 \cdot y + 106 \cdot z = 0,870$$

$$2x + 2y + 2z = 0,012$$

$$z = 0,003$$

$$x = 0,0015346, y = 0,0014654$$

Pasando a porcentajes

$$0,0015346 \text{ mol Ba(OH)}_2 \cdot \frac{173,3 \text{ g Ba(OH)}_2}{1 \text{ mol Ba(OH)}_2} = 0,2629 \text{ g Ba(OH)}_2$$

$$0,0014654 \text{ mol BaCO}_3 \cdot \frac{197,3 \text{ g BaCO}_3}{1 \text{ mol BaCO}_3} = 0,2891 \text{ g Ba(OH)}_2$$

$$0,003 \text{ mol Na}_2\text{CO}_3 \cdot \frac{106 \text{ g Na}_2\text{CO}_3}{1 \text{ mol Na}_2\text{CO}_3} = 0,318 \text{ g Na}_2\text{CO}_3$$

$$\text{Validación: } 0,2629 + 0,2891 + 0,318 = 0,87$$