

# Pauta Auxiliar N°1

P1. A modo de resumen, la Tabla 1 contiene los valores a partir de los que hay que trabajar

Tabla 1. Resultados ya trabajados

Parámetro	Concentración másica (C)[mg/L]	PM [g/mol]	z [eq/mol]	PE [g/eq]	N [meq/L]	M [mM]
Ca	280	40	2	20	14.0	7
Mg	175	24.3	2	12.15	14.4	7
Na	160	23	1	23	7.0	7
Cl	440	35.5	1	35.5	12.4	12
NO <sub>3</sub>	350	62	1	62	5.6	6
HCO <sub>3</sub>	389*	61	1	61	7.8	8
SO <sub>4</sub> **	457.9	96	2		9.5	4.8

\*en mg/L como CaCO<sub>3</sub>

\*\*calculado en (b)

Donde utilizamos las relaciones

$$PE = \frac{PM}{z}, \quad M = \frac{C}{PM}, \quad N = \frac{C}{PE}, \quad N = M \cdot z$$

a) A partir de la diferencia porcentual entre aniones y cationes.

$$Dif (\%) = \frac{\sum N_{cationes} - \sum N_{aniones}}{\sum N_{cationes} + \sum N_{aniones}} \cdot 100$$

$$Dif (\%) = \frac{35.4 - 25.8}{35.4 + 25.8} \cdot 100$$

$$Dif (\%) = 15.6$$

Para evaluar si esta diferencia es aceptable o no, se consulta la Tabla 2 (clases).

Tabla 2. Tolerancia de resultados según normalidad de aniones

$\sum N_{aniones}$ [meq/L]	Diferencia aceptable
0-3	$\pm 0.2$ [meq/L]
3-10	$\pm 2\%$
10-800	$\pm 5\%$

Se puede observar que para cualquiera de los rangos la diferencia obtenida es muy alta, por lo que la medición no es válida o está incompleta. Posibles causas son la falta de medición de otros electrolitos, falta de rigurosidad en laboratorio, entre otros.

- b) Un supuesto razonable para determinar la concentración de sulfato es atribuirle toda la diferencia calculada en la parte (a). Por comodidad, podemos proponer:

$$Dif (\%) = 0 \rightarrow \sum N_{cationes} - \sum N_{aniones} + N_{SO_4} = 0$$

$$\rightarrow N_{SO_4} = 9.5 \left[ \frac{meq}{L} \right]$$

Luego, dado que su  $z=2$ , la molaridad del sulfato sería  $[SO_4^{-2}] = 4.8 [mM]$ . Considerando su peso molecular (PM=96 [g/mol]) su concentración másica es de 457.9 [mg/L]

- c) La fuerza iónica se calcula como

$$\mu = \frac{1}{2} \sum_i M_i \cdot z_i^2$$

La cual tendrá unidades de concentración molar (mM en este caso). Extendiendo los datos de la Tabla 1, podemos obtener la siguiente tabla:

Parámetro	M	$z^2$
Ca	7	4
Mg	7	4
Na	7	1
Cl	12	1
NO <sub>3</sub>	6	1
HCO <sub>3</sub>	8	1
SO <sub>4</sub> **	4.8	4

Por lo que  $\mu = 54.3 [mM]$  o  $\mu = 0.054 [M]$

- d) Por ahora, hay dos formas de hacerlo. Una consiste en tomar un supuesto razonable y desarrollar desde ahí. La segunda forma es a partir de coeficientes fraccionales.
- Forma 1: El supuesto razonable es decir que a pH=7 todo el sistema carbonato se encuentra como bicarbonato ( $HCO_3^-$ ). Esto es equivalente a decir  $C_{T,CO_3} \cong [HCO_3^-] = 7.8 mM$
  - Forma 2: Coeficientes fraccionales. Esta es una solución más precisa (la anterior sigue siendo una forma válida), la cual no necesita supuestos. El coeficiente fraccional del bicarbonato se define como:

$$\alpha_1 = \frac{[HCO_3^-]}{C_{T,CO_3}} = \frac{1}{1 + \frac{[H^+]}{K_{a1}} + \frac{K_{a2}}{[H^+]}}$$

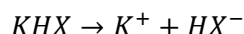
Y para un pH=7, este tiene un valor de 0.83 (para el sistema carbonato,  $K_{a1}=10^{-6.3}$ ,  $K_{a2}=10^{-10.3}$ ), por lo tanto,  $C_{T,CO_3} = 9.3 [mM]$ .

- e) ¡PROPUESTO! (materia por pasar)

**P2.** El ejercicio se divide en tres fases. La primera consiste en definir el sistema de ecuaciones, la segunda en la confección del gráfico a partir de estas ecuaciones, y, por último, la tercera consiste en utilizar la condición protónica para encontrar la solución.

Fase 1:

Antes de comenzar, cabe notar que  $KHX$ , el reactivo agregado, es una sal, por lo que se disocia completamente (no existirá fracción que quede como tal). Este se disocia como



Donde  $HX^-$  es la especie ácido base con la que se trabaja.

### 1- Balance de masa

La suma de todas las especies del sistema X debe ser igual a lo que fue agregado inicialmente (no hay más fuentes ni sumideros del reactivo)

$$C_{T,X} = [H_2X] + [HX^-] + [X^{-2}] = 10^{-2}[M]$$

Aplicando el operador  $p = -\log_{10}()$  se obtiene

$$pC_{T,X} = 2 \quad (1)$$

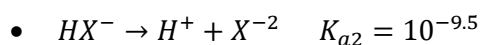
Este operador se aplica dado que más adelante se trabajará en un gráfico pC-pH, es decir, con logaritmos.

### 2- Equilibrio químico

A continuación, se definen las ecuaciones de disociación del sistema ácido base en estudio



$$K_{a1} = \frac{[H^+][HX^-]}{[H_2X]} \quad /p \rightarrow pK_{a1} = pH + p[HX^-] - p[H_2X] \quad (2)$$



$$K_{a2} = \frac{[H^+][X^{-2}]}{[HX^-]} \quad /p \rightarrow pK_{a2} = pH + p[X^{-2}] - p[HX^-] \quad (3)$$

Y se puede obtener otra ecuación a partir de las últimas dos

$$(2) + (3) \rightarrow pK_{a2} + pK_{a1} = 2pH + p[X^{-2}] - p[H_2X] \quad (4)$$

### 3- Condición protónica

La referencia corresponde a la especie **ácido base** que se **agrega**, en este caso,  $HX^-$  (no la sal)

$$CP: [H_2X] + [H^+] = [OH^-] + [X^{-2}] \quad (5)$$

Fase 2:

Para la construcción del gráfico, y dado que es un sistema cerrado, se debe realizar un estudio para rangos de pH de interés y utilizar supuestos razonables. Los intervalos se definen a partir de las constantes del sistema ácido base ( $K_{a1}$  y  $K_{a2}$ ).

- Para  $pH < pK_{a1} < pK_{a2}$

En este rango, el supuesto razonable corresponde a que  $C_{T,X} = [H_2X] = 10^{-2}[M]$  o  $p[H_2X] = 2$ .

$$\begin{aligned} (2) \rightarrow pK_{a1} &= pH + p[HX^-] - p[H_2X] \\ \rightarrow 5.5 &= pH + p[HX^-] - 2 \\ \rightarrow p[HX^-] &= 7.5 - pH \end{aligned} \quad (6)$$

$$\begin{aligned} (4) \rightarrow pK_{a2} + pK_{a1} &= 2pH + p[X^{-2}] - p[H_2X] \\ \rightarrow 15 &= 2pH + p[X^{-2}] - 2 \\ \rightarrow p[X^{-2}] &= 17 - pH \end{aligned} \quad (7)$$

- Para  $pK_{a1} < pH < pK_{a2}$

Supuesto:  $C_{T,X} = [HX^-] \rightarrow p[HX^-] = 2$

$$(2) \rightarrow p[H_2X] = pH - 3.5 \quad (8)$$

$$(3) \rightarrow p[X^{-2}] = 11.5 - pH \quad (9)$$

- Para  $pK_{a1} < pK_{a2} < pH$

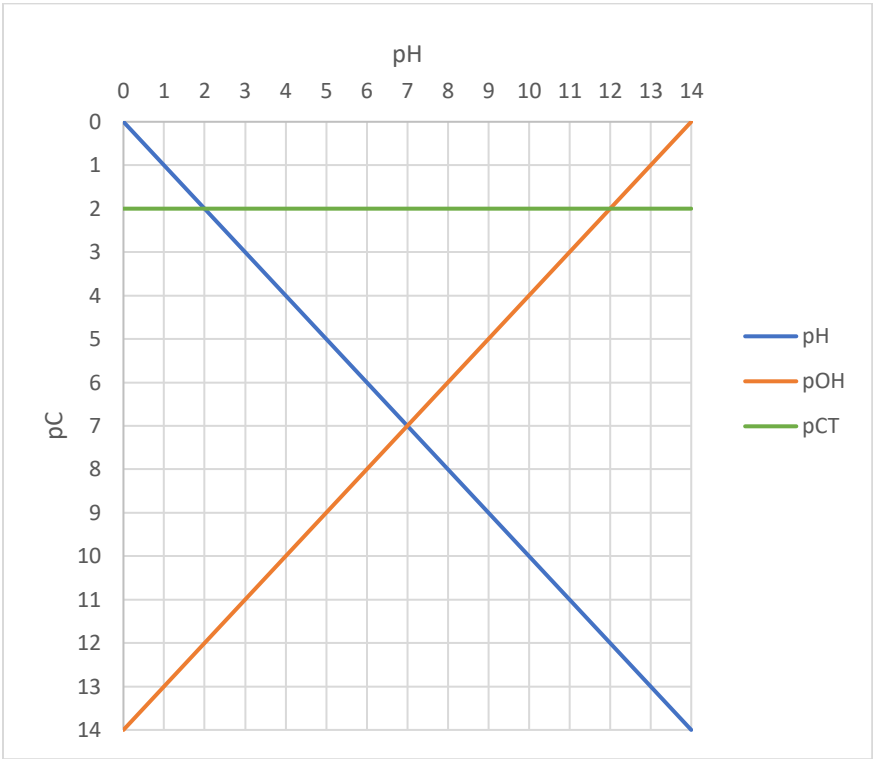
Supuesto:  $C_{T,X} = [X^{-2}] \rightarrow p[X^{-2}] = 2$

$$(3) \rightarrow p[HX^-] = pH - 7.5 \quad (10)$$

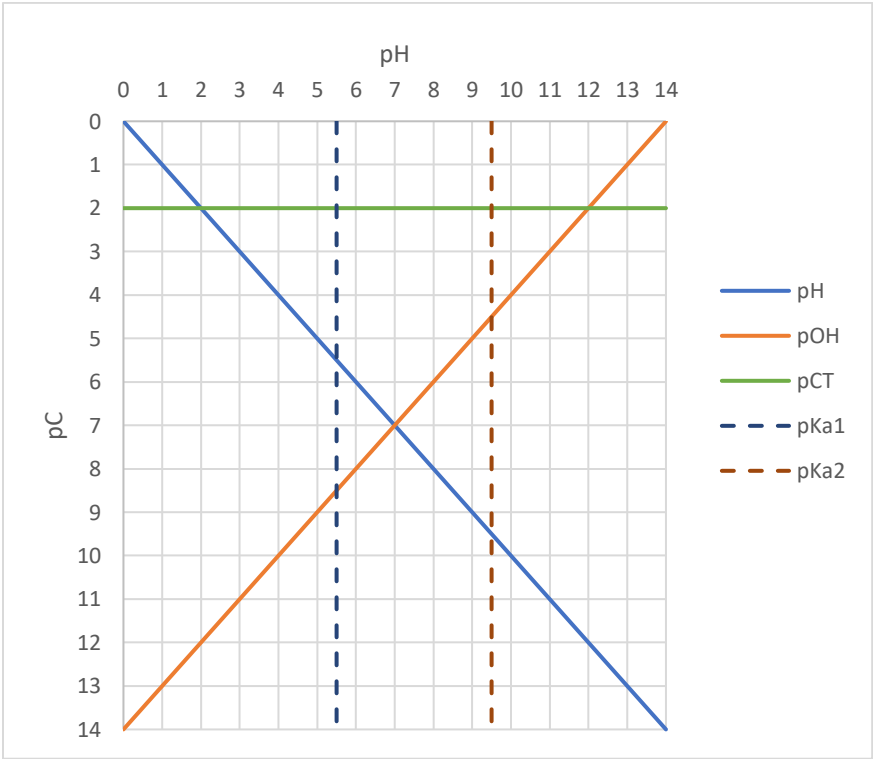
$$(4) \rightarrow p[H_2X] = 2pH - 13 \quad (11)$$

A estas rectas se deben agregar las de  $[H^+]$  y  $[OH^-]$ . Ahora graficando:

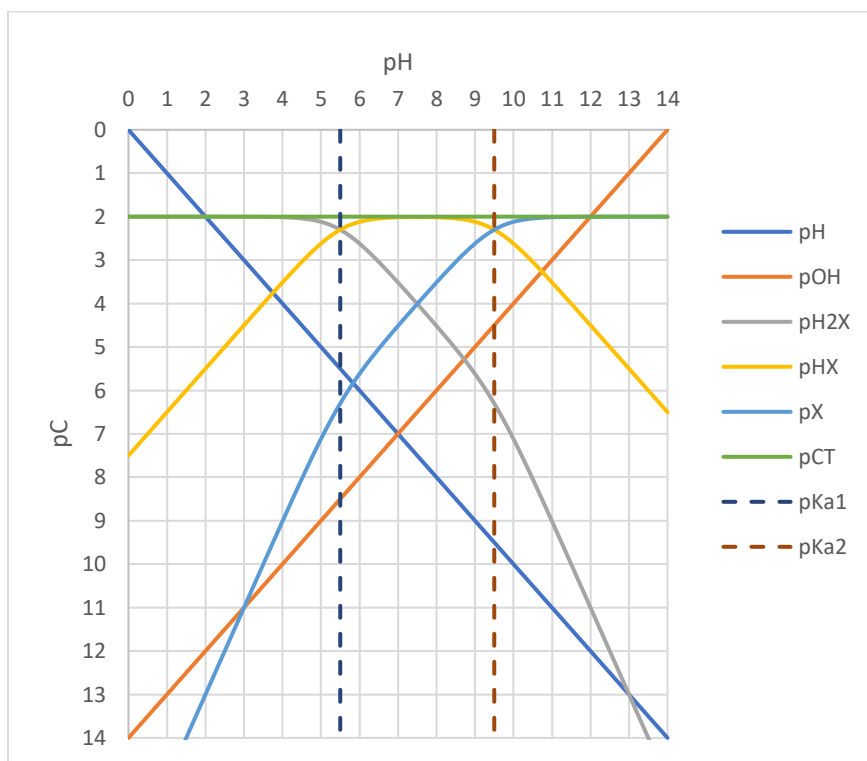
Comenzando con las rectas básicas (1),  $[H^+]$  y  $[OH^-]$ .



Luego, agregamos las constantes del sistema



Ahora agregando según rango, tenemos el gráfico final



Notando que, en pH cercanos a los pK, las curvas se interceptan en 0.3 unidades por debajo de la concentración total, dado que  $-\log\left(\frac{CT}{2}\right) = pCT + 0.3$

### Fase 3: Solución

La solución se obtiene a partir de la condición protónica (5) la cual nos indica las posibles intersecciones

$$CP: [H_2X] + [H^+] = [OH^-] + [X^{-2}] \quad (5)$$

Analizando cada caso, una posible solución podría ser  $[H^+] = [OH^-]$ , despreciando el resto de las concentraciones. Viendo el gráfico, este punto corresponde a  $pH=7$ , pero ahí la concentración de  $[X^{-2}]$  ni la de  $[H_2X]$  son realmente despreciables, por lo que no corresponde a la solución.

Otra opción es que  $[H_2X] = [OH^-]$ , la cual indica un  $pH=8.6$ , pero ahí  $[X^{-2}]$  no cumple con ser despreciable. Se sigue buscando.

$[H^+] = [X^{-2}]$  podría ser otra solución, pero  $[H_2X]$  no es despreciable en el  $pH=5.9$ .

Por descarte, aunque inicialmente deducible, la solución corresponde a  $[H_2X] = [X^{-2}]$ , con un  $pH=7.5$ , cumpliendo que el resto de los términos es despreciable (recordar que en este diagrama las diferencias son órdenes de magnitud). Cabe destacar que este punto es la intersección "más alta" de todas las soluciones evaluadas. Esto podría ser un buen indicador para problemas similares, aunque la comprobación de los supuestos es recomendable de todas formas.