

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
Facultad de Química. Química Analítica I.
Profesor. M. en C. Everardo Tapia Mendoza
EXAMEN DE APLICACIONES

Nombre: _____

INSTRUCCIONES: Lea con atención el siguiente cuestionario y conteste cada una de las secciones de ejercicios con tinta negra o azul en hojas anexas, cuestionarios contestados con lápiz no tendrán validez. El desarrollo de este trabajo es de carácter individual. Espero disfruten su cuestionario, y logren comenzar a dimensionar el alcance de la Química Analítica, su correlación con otras áreas y su impacto en la vida profesional. Deberán imprimir todas las hojas de los textos por ambos lados y colocarlo como carátula de su trabajo. Tiempo de resolución: 6 horas. Administre su tiempo y ¡Éxito!

EJERCICIO I. Aplicación para IQM's

La **esfalerita** o **blenda** es un mineral del sulfuro de zinc (ZnS). Se conoce desde antaño, aunque en Europa no se sabía extraer ningún metal de él. Entre 1735 y 1756, los estudios químicos permitieron determinar la presencia de zinc como constituyente esencial de este mineral e incluso diseñar métodos para su extracción.

Para determinar que la mina tiene un valor monetario la blenda debe tener una pureza del 90 %. Para determinar la pureza de una Blenda extraída de una mina de México, se realizó lo siguiente:

Una muestra de blenda de 1.0728 g se trata con HNO_3 , se elimina el H_2S y la disolución resultante se lleva a marca de aforo a 250.0 mL. Una alícuota de 25.0 mL de ésta se valora con una disolución de ferrocianuro potásico, gastándose 16.5 mL de la misma. La concentración de la disolución valorante fue previamente determinada pesando 0.0490 g de Zn metálico, solubilizándolos en H_2SO_4 diluido y valorando seguidamente la disolución de ferrocianuro, que gastó 12.1 mL.

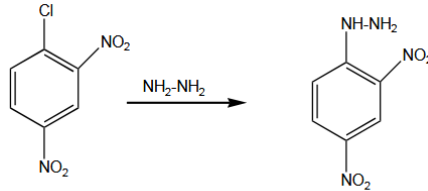
- a) Calcule el porcentaje de sulfuro de cinc en la blenda y tome una decisión sobre seguir con la extracción de la blenda de esa mina o no.
- b) Considere de la blenda que el porcentaje de impurezas corresponden a carbonato de calcio. Usted solubiliza una porción de blenda teniendo en disolución Zn^{2+} y Ca^{2+} . ¿Cómo podría realizar la determinación de la concentración del Ca^{2+} usando EDTA en presencia de Zn^{2+} ? Describa y justifique su respuesta. No es necesario que muestre cantidades, pero si la descripción detallada y justificada de lo que realizará.

AYUDA: Asuma que todas las reacciones efectuadas son cuantitativas. Es decir, no debe demostrarlo.

EJERCICIO II. Aplicación para Q's

Como **Químico sintético**, quiere sintetizar 2,4-dinitrofenilhidrazina. La síntesis se realiza con 2,4-dinitroclorobenceno e hidrato de hidracina como se cita a continuación:

a) En un matraz de 25 mL (ó en un vial de reacción de 5 mL), disolver 0.325 g de 2,4-dinitroclorobenceno en 3 mL de etanol de 96° tibio (40-50 °C). Con agitación constante agregar, gota a gota, 0.078 mL de hidrato de hidracina (densidad = 1.032 g/mL). Al terminar la adición, calentar la mezcla en baño de agua (sin que hierva) por 5 minutos. Enfriar y filtrar al vacío. El precipitado se lava en el mismo filtro con 1 mL de agua caliente y posteriormente con 1 mL de alcohol tibio. Se seca al vacío, se pesa y se calcula rendimiento práctico, punto de fusión y cromatoplaca

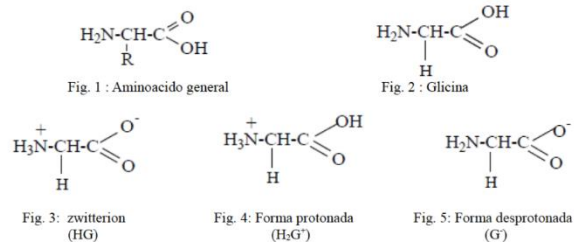


Usted realizó la síntesis anterior y obtuvo un rendimiento del 40 %, cuando en la literatura se reportan rendimientos de casi el 98 %. Dé explicaciones del bajo rendimiento y qué haría como químico sintético para aumentar el rendimiento, si su respuesta es aumentar la cantidad de alguna especie, indicar a cuánto. Justifique su respuesta.

Si cree conveniente puede escribir el mecanismo de reacción

b) Considere que ahora la reacción la quiere realizar con el 2,4-dinitroclorobenceno y la glicina. Los aminoácidos son sustancias de gran importancia biológica que tienen la fórmula general de la figura 1, y difieren entre sí en el grupo R. Al formar una unión peptídica entre dos aminoácidos distintos, se originan moléculas de elevado peso molecular denominadas proteínas. El aminoácido más sencillo es la glicina, con R = H (figura 2). Se ha determinado experimentalmente que los aminoácidos existen en disolución acuosa en el estado de sal interna o “*zwitter-ion*” (HG) (figura 3). En disoluciones ácidas, la sal interna se protona (H₂G⁺) y en disoluciones básicas pierde un protón (G⁻), originando, respectivamente, las especies de las figuras.

Determine los valores de pH en los que predomina la forma protonada (H₂G⁺), la forma “*zwitter-ion*” (HG) y la forma desprotonada (G⁻). DATOS: Glicina: $K_{a1} = 4.5 \times 10^{-3}$; $K_{a2} = 1.7 \times 10^{-10}$



c) ¿Qué pH deberá tener el medio de reacción, de tal forma que se asegura una reacción CUANTITATIVA? Justifique su respuesta.

EJERCICIO III. Aplicación para QA's

El ácido oxálico es el diácido orgánico más pequeño, $(\text{COOH})_2$, y se encuentra ampliamente distribuido en la naturaleza; muchas plantas, como la acelga, la espinaca y en particular la acedrilla (*oxalis acetosella*) lo contienen en porcentajes relativamente altos. El ser humano también lo produce en su tracto digestivo y se encuentra presente (de manera patológica) en cálculos biliares.

Un estudio reciente busca como método sencillo de cuantificación de ácido oxálico en plantas de diferentes familias, la valoración con permanganato de potasio. Para probar el método se procedió de la siguiente manera:

Estandarización de la disolución de permanganato de potasio

Un estudiante de nuestra Facultad del laboratorio de alimentos pesó 3.4208 g de hierro electrolítico, le dio el tratamiento ácido adecuado (H_2SO_4 1.5 M), lo colocó en un matraz volumétrico de 250.0 mL y llevó a la marca con una disolución ácida para tener así una disolución de Fe^{2+} (material de referencia primario). Colocó 10.00 mL de una disolución de KMnO_4 en un Matraz Erlenmeyer y observó que el color violeta desapareció cuando hubo agregado 14.9 mL de la disolución patrón de Fe^{2+} .

Predicción de la aplicación a una determinación doble.

Al trabajar con hojas de espinaca es posible determinar con una sola valoración tanto el contenido de fierro (como Fe^{2+}) como el de ácido oxálico.

Conteste:

- En clase se demostró que la normalización de permanganato con hierro (II) es cuantitativa. Asuma que es cuantitativa y calcule la concentración en mol/L del permanganato de potasio. Muestre la ecuación en forma iónica balanceada y el algoritmo del cálculo.
- Para el análisis de espinaca, trace la curva de valoración teórica de la titulación con permanganato de potasio de la mezcla de hierro (II) con ácido oxálico. Muestre la tabla y ecuaciones que le ayudaron a construir el gráfico. Discuta sobre la cuantitatividad de la determinación de ambos analitos en la mezcla.
- Con la información que tiene hasta el momento plantee una forma para realizar la determinación de ambos analitos en espinaca. Describa a continuación su metodología. Considere que la digestión ácida de una muestra espinaca el extracto será de color verde por las clorofilas.

NO OLVIDE BALANCEAR TODO

Electrones intercambiados	E° (V / ENH)
$\text{CO}_2 / (\text{COOH})_2$	- 0.43
$\text{Fe (III)} / \text{Fe (II)}$	+ 0.77
$(\text{MnO}_4)^- / \text{Mn}^{2+}$	+ 1.51

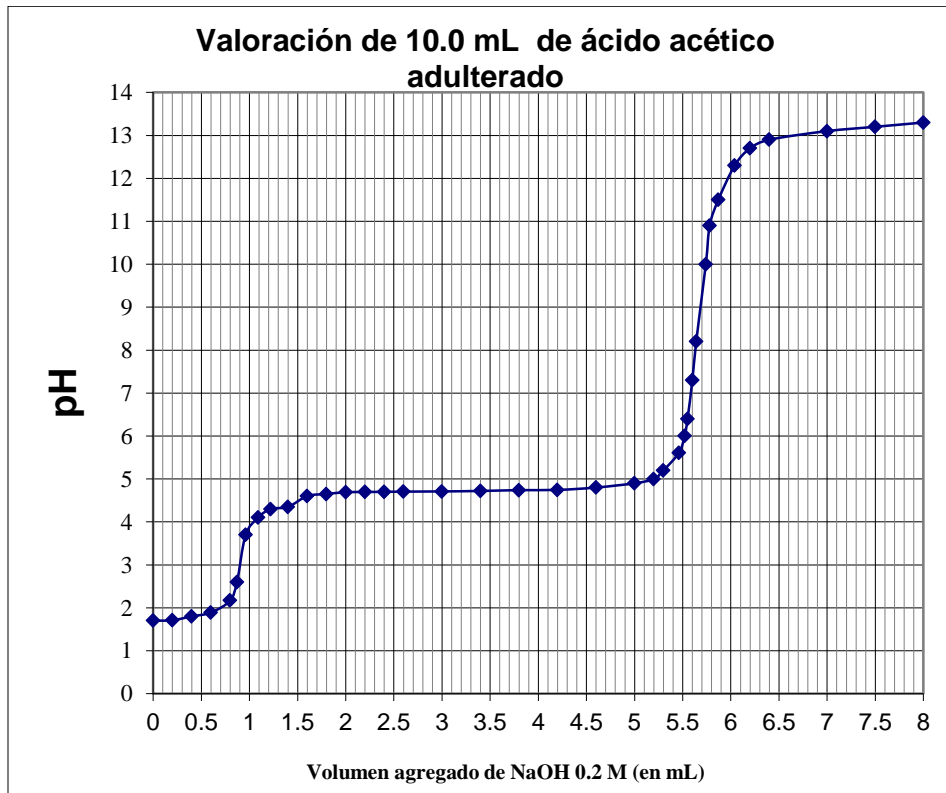
	Masas molares (u.m.a)
Fe	55.85
HOOC-COOH	90.00

EJERCICIO IV. Aplicación para IQ's

Usted recibe un lote de ácido acético que le regresaron sus clientes por que comentan que está contaminado con HCl.

a) ¿Qué prueba o pruebas se le ocurrirían realizar al ácido acético para saber si está contaminado con ácido clorhídrico?

Una vez confirmada la presencia del HCl en el ácido acético, le piden que le diga la concentración del HCl. Para realizar esto, usted como IQ experto que sí sabe química analítica decide realizar un monitoreo potenciométrico. A continuación se presenta la curva de valoración potenciométrica obtenida cuando 10.00 mL del ácido acético (muestra VI-428, pKa: 4.7) se titularon con hidróxido de sodio 0.200 mol/L.



b) Calcule la concentración en mol/L del ácido acético y el ácido clorhídrico en la mezcla.

c) ¿Se podría realizar la cuantificación del HCl en el ácido acético contaminado con indicadores coloreados ácido-base? Justifique su respuesta ampliamente.

d.i) Si su respuesta en el inciso c es afirmativa seleccione un indicador para este efecto que no rebase el 0.5 % de error.

d.ii) Si su respuesta en el inciso c es negativa calcule el error que se cometería si detectara con azul de timol (8.0-9.6) el segundo salto. Asuma que sí es cuantitativo

EJERCICIO V. Aplicación para QFB's

Suponga que usted trabaja en un laboratorio de inseminación asistida, y usted se encuentra laborando en el área de control de calidad del semen.

El análisis de semen es una prueba de evaluación de la fertilidad masculina humana y la medición del volumen de semen es un parámetro importante. El volumen eyaculado por el hombre en etapa fértil es de 5 mL (media de 2-6 mL por eyaculación), lo que en términos relativos de peso supone **cerca de 50% de proteínas en peso**.

El semen, como continente de espermatozoides, contiene tanto albúmina como aminoácidos libres. Las proteínas proceden de la próstata, mientras que los aminoácidos provienen de las vesículas seminales. Una revisión de varios estudios encontró que la cantidad promedio de proteína es la indicada anteriormente para un hombre adulto saludable, sin embargo, es imposible calcular con exactitud en cada etapa de la vida de un hombre pues hay numerosos factores influyentes.

Usted recibe la muestra de semen (2.3456 g), y lo somete a un análisis Kjeldahl para conocer la cantidad de nitrógeno proteico y el porcentaje de proteína en el semen del "donador". En caso de no tener la cantidad promedio de proteína en peso, se rechaza al paciente como proveedor del material biológico.

Usted como analista toma toda la muestra recibida y la lleva en un matraz volumétrico de 50.0 mL, llevando a marca de aforo con agua desionizada y destilada (**disolución A**). De la disolución A recién preparada usted toma una alícuota de 5.0 mL y lo lleva a un matraz de 20.0 mL (**disolución B**); de esta última disolución (B) se tomaron alícuotas de 2.0 mL, y se sometió a la digestión ácida, el amoníaco se condensó y burbujeó en 20.0 mL de HCl 0.0103 M y el exceso se valoró con una disolución de NaOH 0.0090 M consumiendo 5.3 mL.

- Escriba las ecuaciones químicas involucradas para este análisis.
- Calcule la concentración en mol/L de amoníaco en la disolución B.
- Calcule la concentración en mol/L de amoníaco en la disolución A.
- Calcule el contenido de nitrógeno proteico (% m/m) en la muestra de semen.
- Si el factor de conversión de Nitrógeno en proteína es 5.20, ¿Qué cantidad de proteínas contiene la masa de muestra analizada?
- Con lo anterior discuta si la persona que suministró la muestra de semen, puede continuar con las pruebas o se debe descartar.

El pH del semen normalmente oscila entre 7.26 a 7.8, valor donde se asegura una movilidad adecuada de los espermatozoides. El instrumento que introduce los espermatozoides al cuello uterino debe tener el pH adecuado para asegurar la movilidad del espermatozoide.

Su trabajo es preparar una disolución amortiguadora de pH 7.5 para poder aplicarla con el gel en el tubo encargado de la introducción del material genético. El volumen que se desea preparar es de 100 mL 0.01 M de un buffer a pH 7.5, pH donde existe buena movilidad de los espermatozoides.

- Para ello indique que especies utilizarías. Justifique su respuesta.

En tu anaquel cuentas con los siguientes reactivos:

- Cloruro de amonio sólido
- Disolución de ácido acético 0.1 M
- Acetato de sodio sólido
- Bicarbonato de sodio sólido
- Hidróxido de sodio 1 M y lentejas de NaOH
- Ácido clorhídrico 1 M y concentrado (densidad: 1.18 g/mL y 36. % m/m).
- Ácido fosfórico 0.1 M y concentrado (densidad: 1.17 g/mL y 85 % m/m)
- Fosfato monosódico sólido
- Ácido crístico en sólido

- Mediante cálculos estime las cantidades que debe medir o pesar para tener 100 mL 0.01 M del buffer al pH indicado.

DATOS:

$pK_a \text{ NH}_4^+/\text{NH}_3 = 9.4$ $pK_{a1} \text{ HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-} = 10.3$ $pK_a \text{ HAc}/\text{Ac}^- = 4.7$ Donde HAc = Ácido acético y Ac^- = acetato
 $pK_{a1} \text{ H}_3\text{PO}_4: 2.14, 7.2 \text{ y } 12.4$ $pK_{a2} \text{ H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^- = 6.3$ $pK_{a1} \text{ H}_3\text{Cit} = 3.09, 4.75 \text{ y } 5.41$

EJERCICIO VI. Aplicación para TODOS. Análisis cualitativo.

1. Se realizó un estudio cualitativo a una disolución de un efluente industrial de una siderúrgica. Tú como responsable sanitario fuiste a inspeccionar sus instalaciones y tomas una respectiva muestra de sus efluentes. Por lo que trabaja la siderúrgica la muestra de efluente contiene una alta concentración de amoníaco y alguno o algunos de los posibles cationes que se muestran a continuación.

Especie	E° (V)/ENH
Ag ²⁺ /Ag ⁺	2.00
Co ³⁺ /Co ²⁺	1.84
Cr ³⁺ /Cr ²⁺	-0.41
Cu ²⁺ /Cu ⁺	0.15
Fe ³⁺ /Fe ²⁺	0.77
Cu ⁺ /Cu ⁰	0.52

En tu laboratorio tercero autorizado de control ambiental, se realizó lo siguiente a la muestra tomada. Se prepararon dos disoluciones de cloruro de vanadio (III) y cloruro de vanadio (II) de concentración 0.005 M respectivamente. Se tomó una alícuota de 10.0 mL de la disolución desconocida y se comenzó a titular con el V³⁺, tras la adición de varios mililitros no se observó ningún vire. Se tomó otra alícuota de 10.0 mL de la disolución desconocida y se procedió a titular con V²⁺ pero se observó un precipitado, tras la adición del titulante, por lo que el análisis se decidió desecharlo.

a) Con ayuda del DUZP y la información que tiene hasta el momento. ¿Cuántas especies tiene en la muestra del efluente siderúrgico? ¿Qué especie o especies cree que sean? Justifique su respuesta.

Para tener mayor precisión y exactitud en los resultados se procedió a valorar potenciométricamente con el electrodo de calomel saturado otra alícuota de 10.0 mL de la muestra con cloruro de vanadio (II). Los datos obtenidos se presentan a continuación.

mL añadidos	E(mV)/ECS
0	-318
0.2	-319
0.4	-320
0.6	-321
0.8	-322
1	-323
1.2	-324
1.4	-325
1.6	-326
1.8	-327
2	-328
2.2	-329
2.4	-330
2.6	-330
2.8	-331
3	-332
3.2	-333
3.4	-334
3.6	-335
3.8	-336
4	-337
4.2	-338
4.4	-339
4.6	-340

4.8	-341
5	-342
5.2	-342
5.4	-343
5.6	-344
5.8	-345
6	-346
6.2	-347
6.4	-348
6.6	-349
6.8	-350
7	-351
7.2	-352
7.4	-353
7.6	-354
7.8	-354
8	-355
8.2	-359
8.4	-357
8.6	-358
8.8	-359
9	-360
9.2	-361
9.4	-361
9.6	-361

9.8	-363
10	-380
10.2	-650
10.4	-680
10.6	-691
10.8	-690
11	-691
11.2	-692
11.4	-693
11.6	-694
11.8	-695
12	-695
12.2	-696
12.4	-697
12.6	-698
12.8	-699
13	-699
13.2	-700
13.4	-701
13.6	-702
13.8	-703
14	-703
14.2	-704
14.4	-705
14.6	-706

- b) Coloque los siguiente gráficos: curva de titulación, primera y segunda derivada. Y diga cuál es volumen requerido para el punto final.
- c) Con el análisis potenciométrico confirme o rechace su hipótesis realizada como respuesta del inciso a. Explique su respuesta.
- d) Realice en no más de 5 renglones un análisis del problema planteado. (Lo que guste decir)

INFORMACIÓN

$$E^{\circ}(\text{ECS}) = 0.222 \text{ V} / \text{ENH}$$

$$E^{\circ}(\text{V}^{3+}/\text{V}^{2+}) = - 0.26 \text{ V} / \text{ENH}$$

Tip. Realice la discusión y análisis con los conocimientos que tiene, piense lógicamente, razone, y conteste con seguridad científica.