

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

Nombre: \_\_\_\_\_

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 o por pareja, ustedes lo deciden. 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. Este trabajo puede aportar hasta 15 puntos. Tiempo de resolución: 6 horas. Administre su tiempo y ¡Éxito!

**EJERCICIO I. Aplicación para IQM's**

El mineral de uranio que se obtiene de una mina de la provincia de Xiangshan en China, consiste principalmente de uraninita ( $\text{UO}_2$ ) y contiene además los siguientes iones como parte de diversas sales inorgánicas:  $\text{Ga}^{3+}$  y  $\text{Sc}^{3+}$ .

a) Describa como podría separar el uranio ( $\text{U}^0$ ) de las diferentes especies químicas por electrodeposición (mínimo 99 %), controlando el potencial aplicado y que se obtenga puro sin coprecipitación de otras especies. Si cree necesario considere una concentración 0.1 M de cada especie.

**Datos vs. ENH :**  $E^0[\text{Ga}^{3+}/\text{Ga}^0] = -0.53 \text{ V}$ ;  $E^0[\text{Sc}^{3+}/\text{Sc}^0] = -2.08 \text{ V}$ ;  $E^0[\text{Re}^{3+}/\text{Re}^0] = +0.30 \text{ V}$ ;  
 $E^0[\text{Mo}^{3+}/\text{Mo}^0] = -0.20 \text{ V}$ ;  $E^0[\text{UO}_2/\text{U}^0] = -2.39 \text{ V}$ .

En 1986 apareció en el *J. Radioanal. Nucl. Chem. Lett.* 107, 297-305 (1986) un artículo en que se propone la valoración de Plutonio (VI) y Uranio (VI) a  $\text{pH} = 0$  con  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ . ( $E^0_{\text{pH}=0} \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+} = 1.33 \text{ V /ENH}$ )

b) Con base en los potenciales normales (reportados en el artículo) ¿Es posible realizar una valoración directa de Pu(VI) y U(VI) con dicromato de potasio? Justifique su respuesta.

5 kg de un mineral rico en plutonio y uranio fueron atacados y disueltos con ácidos, una vez disueltos se llevaron a marca de aforo en un matraz volumétrico de 1 L con una disolución acuosa a  $\text{pH} = 0$  (fosfatos). De la disolución anterior se tomaron 25.0 mL y se le adicionaron 1.0 mL de una disolución de hierro (II) 0.10 M (se encuentra en exceso); la mezcla resultante se valoró con dicromato de potasio 0.001 M, el primer punto de equivalencia se alcanzó con 8.5 mL y el segundo con 12.5 mL.

c) Escriba las ecuaciones involucradas y estime sus respectivas constantes de equilibrio.

d) Exprese en ppm el contenido de uranio y pluton en el mineral. Asuma que son cuantitativas las reacciones.

Datos:

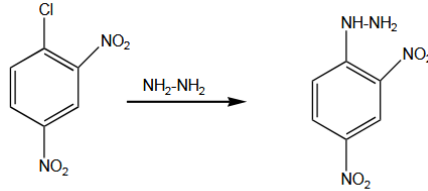
Sistema	$E^0 \text{ (V)}^*$
Pu (VI) / Pu (IV)	1.40
Cr (VI) / Cr (III)	1.30
U (VI) / U (IV)	0.80
Fe (III) / Fe (II)	0.62
U (IV) / U (II)	0.40

\*Valores de potencial normal en el medio considerado

## 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 o disminuir 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 (H<sub>2</sub>G<sup>+</sup>) y en disoluciones básicas pierde un protón (G<sup>-</sup>), originando, respectivamente, las especies de las figuras.

Determine los valores de pH en los que predomina la forma protonada (H<sub>2</sub>G<sup>+</sup>), la forma “*zwitter-ion*” (HG) y la forma desprotonada (G<sup>-</sup>). DATOS: Glicina:  $K_{a1} = 4.5 \times 10^{-3}$ ;  $K_{a2} = 1.7 \times 10^{-10}$

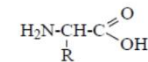


Fig. 1 : Aminoácido general

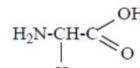


Fig. 2 : Glicina

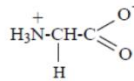


Fig. 3: zwitterion (HG)

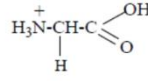


Fig. 4: Forma protonada (H<sub>2</sub>G<sup>+</sup>)

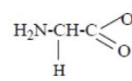


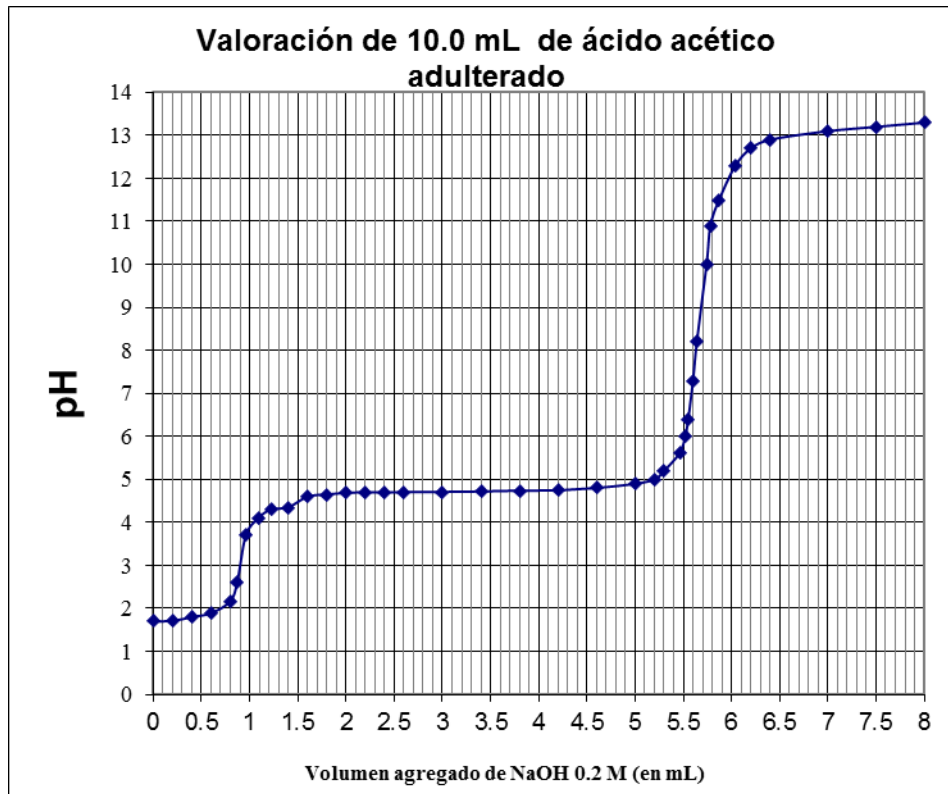
Fig. 5: Forma desprotonada (G<sup>-</sup>)

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

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

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 QA 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.



- Trace la curva de valoración teórica de la mezcla, para ello considera un  $C_0$  de 0.2 mol/L. En la bureta está en hidróxido de sodio. Debe presentar la tabla que le ayudó a construir el gráfico. Y realice el estudio de cuantitatividad de cada salto
- Calcule la concentración en mol/L del ácido acético y el ácido clorhídrico en la mezcla.
- ¿Se podría realizar la cuantificación del HCl en el ácido acético grado alimenticio contaminado con indicadores coloreados ácido-base? Justifique su respuesta ampliamente.
  - Si su respuesta en el inciso c es afirmativa seleccione un indicador para este efecto que no rebase el 0.5 % de error.
  - 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 IV. Aplicación para IQ's

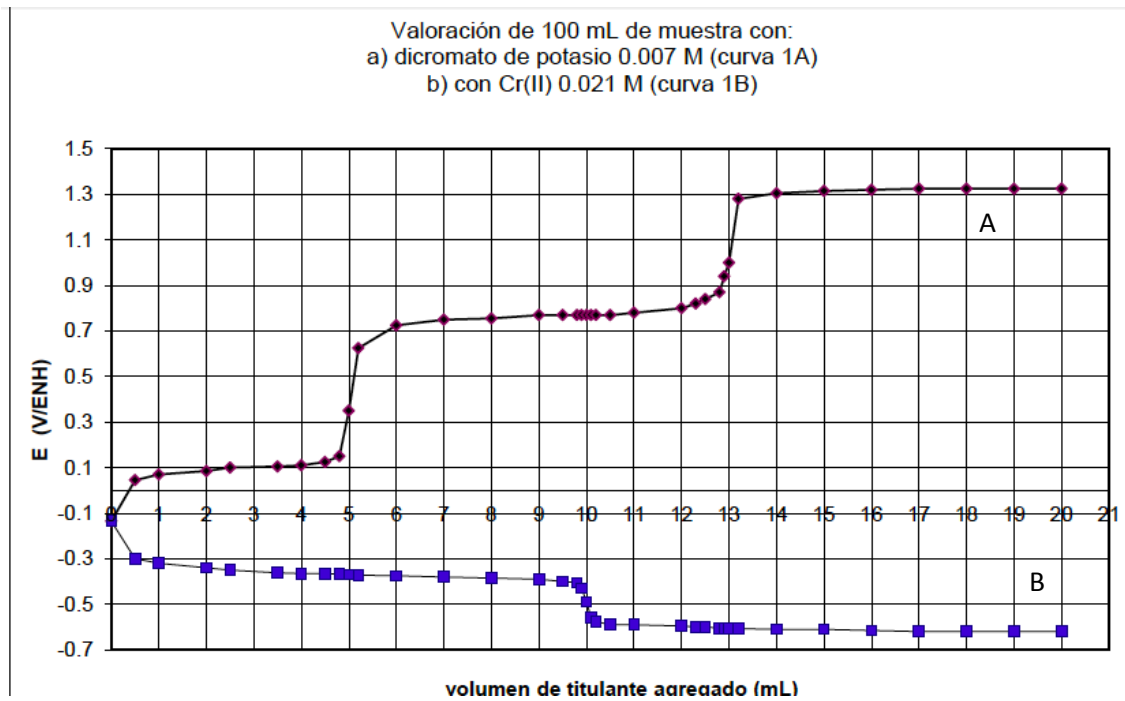
Un químico ambientalista, preocupado por la ecología de la región en que vive, decidió analizar las aguas de desecho de una industria metalúrgica de su localidad. Por el tipo de industria, puede esperarse en las aguas de desecho especies metálicas como titanio, hierro, vanadio, zinc y cobalto. Los potenciales de reducción de los pares REDOX involucrados se muestran a continuación.

Zn(II) / Zn(0) $E^\circ = -0.76$	Cr(III) / Cr(II) $E^\circ = -0.65$	Ti(III) / Ti(II) $E^\circ = -0.37$
V(III) / V(II) $E^\circ = -0.25$	Ti(IV) / Ti(III) $E^\circ = +0.10$	V(IV) / V(III) $E^\circ = +0.36$
Co(III) / Co(II) $E^\circ = +1.30$	Fe(III) / Fe(II) $E^\circ = +0.77$	Co(II) / Co(0) $E^\circ = -0.28$
Cr(VI) / Cr(III) $E^\circ = +1.33$	(cromo (VI) como dicromato)	

El joven estudiante realizó el muestreo adecuado, logrando obtener 200.0 mL del agua residual como muestra representativa. Tomó de dicha muestra una alícuota de 10.0 mL y la llevó en un matraz volumétrico de 100.0 mL (disolución A) con agua destilada, de esta disolución tomó una alícuota de 10.0 mL y lo valoró con dicromato de sodio de concentración de  $7 \times 10^{-3}$  M.

Después de la misma disolución (A) se tomó otra alícuota de 10.0 mL y se valoró con Cr(II) de concentración  $2.1 \times 10^{-2}$  M (Curva B)

A continuación se da el gráfico que representa las curvas de titulación de ambos sistemas, curva A y curva B.



a) ¿Qué especies están en las aguas residuales? Justifique su respuesta

## EJERCICIO V. Aplicación para QFB's

El azarcón es un remedio medicina usado para dolores de estómago y problemas digestivos. Tu recibes una muestra y se sabe que está contaminado con los siguientes metales: plomo, zinc, cobre y estaño. Se siguió el protocolo siguiente que se encontraba en el laboratorio para cuantificar dichos metales.

1. Pesar aproximadamente 0.3 g de la aleación.
2. Adicionar 10 mL de ácido nítrico concentrado y calentar suavemente.
3. Realizar una filtración. Considerar 4 aguas de hidratación en la fórmula del sólido. Sólo un catión precipita.
4. Las aguas madres obtenidas de la filtración llevarlas a un volumen de 500.0 mL en un matraz volumétrico (Disolución A)
5. Tomar una alícuota de 10.0 mL de la disolución A y depositarla en un matraz Erlenmeyer.
6. Adicionar al matraz anterior 5 mL de un buffer de amonio-amoniaco 6 M pH 10.
7. Valorar con EDTA normalizado 0.0025 mol/L. (titulación 1)
8. Tomar otra alícuota de 25.0 mL de la disolución A y depositarla en un matraz Erlenmeyer. Adicionar la misma cantidad del mismo buffer.
9. Adicionar en exceso 1,3-diaminopropano (L). Valorar esta alícuota con el mismo EDTA normalizado. (titulación 2)
10. Por último tomar otra alícuota de 100.0 mL de la disolución A y depositarla en un matraz Erlenmeyer.
11. Adicionar 50 mL de 1,10-fenantrolina (P) a la mezcla anterior.
12. Valorar la mezcla anterior con el mismo EDTA normalizado. (titulación 3)

Este método está basado en la (ASTM B 21).

### DATOS

$$\log\beta_{Cu^{2+}/Y^{4-}} = 10.8$$

$$\log\beta_{Pb^{2+}/Y^{4-}} = 18.0$$

$$\log\beta_{Sn^{2+}/Y^{4-}} = 22.1$$

$$\log\beta_{Zn^{2+}/Y^{4-}} = 16.5$$

$$\log\beta_3_{Cu^{2+}/P} = 21.0$$

$$\log\beta_3_{Pb^{2+}/P} = 9.0$$

$$\log\beta_{Sn^{2+}/P} = \text{No reportado}$$

$$\log\beta_3_{Zn^{2+}/P} = 17.0$$

$$\log\beta_3_{Cu^{2+}/L} = 17.17$$

$$\log\beta_{Pb^{2+}/L} = \text{No reportado}$$

$$\log\beta_{Sn^{2+}/L} = \text{No reportado}$$

$$\log\beta_{Zn^{2+}/L} = \text{No reportado}$$

Lo resultados obtenidos en el laboratorio se muestran a continuación.

Masa pesada de azarcón: 0.3284 g

Volumen gastado en la titulación 1: 37.56 mL

Volumen gastado en la titulación 2: 27.67 mL

Volumen gastado en la titulación 3: 10.80 mL

Realice la cuantificación de cada uno de los metales en el remedio tradicional. Considere que todas las reacciones efectuadas son cuantitativas. Justifique como fue que cada valoración le ayudó para saber la concentración de cada metal e indique cuál es el metal que precipitó.