

QUÍMICA ANALÍTICA I (1402)
Ejercicio de control: Equilibrios redox.
Dr. Alejandro Baeza

Sem 2008-I

Planteamiento del sistema en estudio.

Se mezclan 1mmol de Ti^{3+} en 25 mL de una solución a $pH = 0$. Se sabe que:

$$E^\circ Ti^{IV}/Ti^{3+} = 0.1V/ENH \text{ y } E^\circ Ti^{3+}/Ti^{2+} = -0.37V/ENH$$

Preguntas:

- 1.0 En una escala de E mostrar si el anfolito disuelto es estable.
- 2.0 En una escala de pe corroborar la demostración anterior.
- 3.0 Expresar el equilibrio de *dismutación* del anfolito, K_{dismut} .
- 4.0 Calcular K_{dismut} con sendos valores de $K_{d_{redox}}$.
- 5.0 Repetir el cálculo con sendos valores de E° .
- 6.0 Calcular el pe de equilibrio con sendos valores de pKd.
- 7.0 Calcular el E de equilibrio con sendos valores de E° .
- 8.0 Calcular el pe de equilibrio con un diagrama logarítmico $\log [i] = f(pe)$.
- 9.0 Con el diagrama calcular el valor de ϵ .
- 10.0 ¿Qué porcentaje del anfolito Ti^{3+} dismuta?

Notas: Entregar la respuesta redactada en tinta y limpia en hoja tamaño carta, INCLUYENDO gráficos en papel milimetrado y cálculos a tinta

QUIMICA ANALITICA I
 EXAMEN: Reactividad redox.
 Dr. Alejandro Baeza. 2008-II

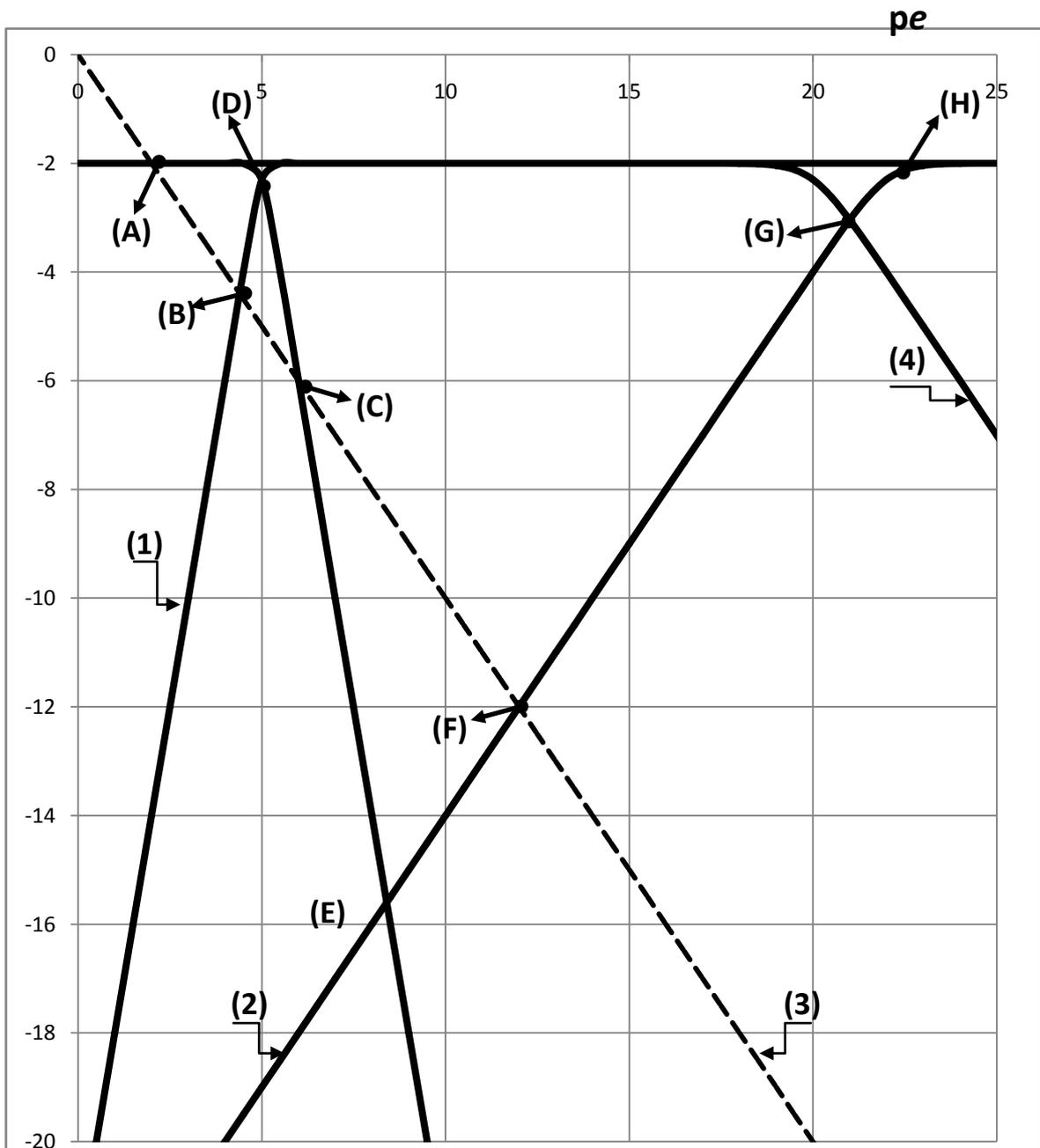
1/2

NOMBRE: _____ *Con Resolución*

Planteamiento del sistema en estudio

Se hace reaccionar una disolución Co de un compuesto R^{n+} con Ce(IV) para producir su forma oxidada R^0 y Ce(III). En la figura de abajo se muestran sendos diagramas logarítmicos de concentración, $pe=f(\log[i])$ de los pares R^{n+}/R^0 y Ce(III)/Ce(IV) ($pK_d = 22$).

La reacción se estudia por adiciones f_{Co} de Ce(IV) a la disolución.



NOMBRE: **RESPUESTAS**

2/2

Preguntas:

- 1.0 El valor del pKd del par redox R^{n-}/R^0 es:
- 2.0 El valor del E^0 (con unidades) del mismo par es:
- 3.0 La ecuación química de la reacción balanceada entre R^{n-} y Ce(IV) es:



- 4.0 El valor de $\log K_{\text{reacción}}$ de la reacción anterior es:
- 5.0 La tabla de variación de especies en función de f y de Co es:

Inicio	$[R^{4+}] = Co$			
Agreg.	fCo			
a.p.e	$Co (1-1/4 fCo)$	ϵ	$1/4 fCo$	fCo
p.e.	ϵ_1	$4 \epsilon_1$	Co	$4Co$
d.p.e.	ϵ_2	$Co(f-4)$	Co	$4Co$

- 6.0 La coordenada que marca el pe para $f = 0$, es:
- 7.0 El equilibrio responsable del pe para $f = 0$, es:
- 8.0 La coordenada que marca el pe al punto de equivalencia es:
- 9.0 El equilibrio químico responsable del pe al p.eq. es:



- 10.0 El pe al punto de equivalencia es:
- 11.0 El valor del potencial de equilibrio al p. eq. (con unidades) es:
- 12.0 La línea (1) marca el logaritmo de conc. molar efectiva de:
- 13.0 La línea (2) marca el logaritmo de conc. molar efectiva de:
- 14.0 El punto (G) marca el valor de f igual a:
- 15.0 Al punto de equivalencia el valor de $\log \epsilon_1$ es igual a:
- 16.0 La ecuación $\log [i] = f(pe)$ de la recta (4) es:
- 17.0 La ecuación $\log [i] = f(pe)$ de la recta (3) es:
- 18.0 El valor del pe para un exceso de 100% de Ce(IV) adicionado es igual a:
- 19.0 El valor de $[R^0]$ (con unidades) para un exceso de 50% de Ce(IV) adicionado es:
- 20.0 El año en el cual los estudiantes lograron la autonomía de la UNAM fue:

QUÍMICA ANALÍTICA I

2009-II

Ejercicio de clase: Curvas de titulación redox de una mezcla.

Dr. Alejandro Baeza

Planteamiento del sistema en estudio

Se reporta en la literatura⁽¹⁾ la posibilidad de titular reductores metálicos Tl(I) y Sn(II) centimolares con KIO₃ en medio clorhídrico molar.

La información proporcionada es la siguiente:

par redox	E° (ENH)
$\text{IO}_3^- + 2\text{Cl}^- + 6\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightleftharpoons \text{ICl}_2^- + 3\text{H}_2\text{O}$	1.24V
$\text{Tl}^{3+} + 2\text{e}^- = \text{Tl}^+$	0.77V
$\text{Sn}^{4+} + 2\text{e}^- = \text{Sn}^{2+}$	0.14V

- (1) Daniel C. Harris
 “Análisis Químico Cuantitativo”
 Grupo Editorial Iberoamérica S.A. de C.V.
 1992.

Preguntas

- 1.0 Calcular sendos valores de pK_d para los pares redox estudiados.
- 2.0 Predecir en una escala de p_e las reacciones de titulación. Calcular las K_{reacc}.
- 3.0 Escribir las tablas de variación de especies en función de los parámetros adimensionales de operación analítica f y f^{\sim} y de la concentración analítica centimolar $C_0 = C_{\text{Ti}} = C_{\text{Sn}}$.
- 4.0 Elaborar el diagrama acoplado $\log [i] = f(\text{pe}) = f(f)$. y predecir la titulación desde 0% hasta un 100% de exceso de titulante.
- 5.0 Con el diagrama calcular sendos “errores químicos” de titulación, $(\epsilon_i/C_0) \times 100$.
- 6.0 Seleccionar 2 indicadores redox adecuados para monitorear los dos puntos de equivalencia y calcular el “error de fin de valoración”, $(\Delta f_v) \times 100$, asociado a cada uno de ellos

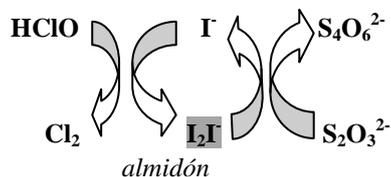
QUIMICA ANALITICA I

Experiencia de cátedra: Titulometría redox a Microescala Total.

Dr. Alejandro Baeza⁽¹⁾, QFB Adrián de Santiago⁽¹⁾, Q. Arturo García⁽¹⁾ Lic. Pamela Urra⁽²⁾, C.D. Ángel Cárdenas⁽³⁾ (1) F.Q. UNAM, (2) UMCE, Santiago de Chile, (3) F. Odontología, UNAM.**Sem 2009-II****Planteamiento del sistema en estudio**

Tradicionalmente se han usado soluciones de hipoclorito de sodio comercial en la desinfección durante tratamientos en endodoncia. Sin embargo la concentración de hipoclorito y el pH óptimos para lograr la desinfección óptima con mínimos daños colaterales todavía se encuentran bajo investigación.

En este ejercicio experimental se demuestra que es posible determinar la cantidad de hipoclorito en un producto comercial y reportarlo como porcentaje de “cloro libre” por medio de una titulación yodométrica⁽¹⁾ en condiciones de microescala total con materiales locales de bajo costo⁽²⁾. La solución de análisis se trata con un exceso de yoduro de potasio sólido en medio ácido. El yodo liberado y en forma de ion triyoduro se titula con una solución valorada de tiosulfato de sodio:



- (1) Arthur I. Vogel. “Química Analítica Cuantitativa. Teoría y Práctica.” Vol. I. Ed. Kapelusz, 1960.
 (2) A. Baeza, “Microbureta a Microescala Total para Titulometría” *Rev. Chil. Educ. Cient.* **1**[2](2003)4-7

Operaciones a realizar:

- 1.0 Mezclar en un matraz erlen-meyer de 5 mL, 200 μL de muestra de desinfectante comercial 1:10 (*clarasol*), H_2O a discreción, 100 μL de ácido acético concentrado y cristales de KI sólido. Mezclar. Observar.
- 2.0 Tapar el matraz de análisis y protegerlo de la luz durante 5 minutos.
- 3.0 Llenar la microbureta de 1 mL con disolución de tiosulfato de sodio 0.1 mol/L.
- 4.0 Titular al vire del almidón como indicador visual del punto de equivalencia experimental.

Preguntas:

- 1.0 Buscar los valores de E° y calcular el pKd redox de los pares involucrados.
- 2.0 Predecir las reacciones en una escala de pe .
- 3.0 Balancear las reacciones redox y calcular su Keq .
- 4.0 Con el volumen de vire al punto de equivalencia experimental calcular la concentración molar del analito (hipoclorito de sodio) en la muestra analizada. Expresarla en % p/v.
- 5.0 Calcular el porcentaje de cloro activo en la muestra comercial estudiada si $\text{NaClO} \rightarrow \text{Cl}_2$.
- 6.0 Consultar en la literatura el patrón primario adecuado para estandarizar al titulante secundario utilizado. Escribir las reacciones químicas balanceadas correspondientes.



QUIMICA ANALITICA I

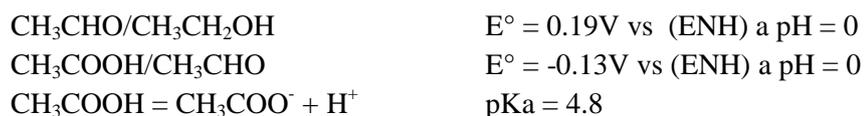
2009-II

TAREA: Titulación de etanol en medio ácido.

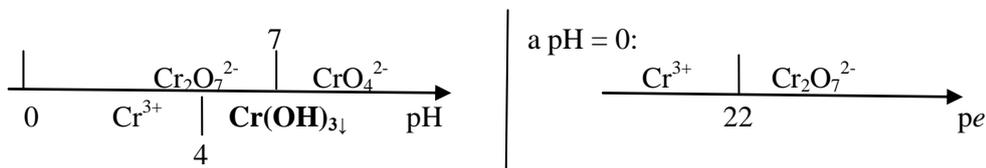
Dr. Alejandro Baeza

Planteamiento del sistema en estudio

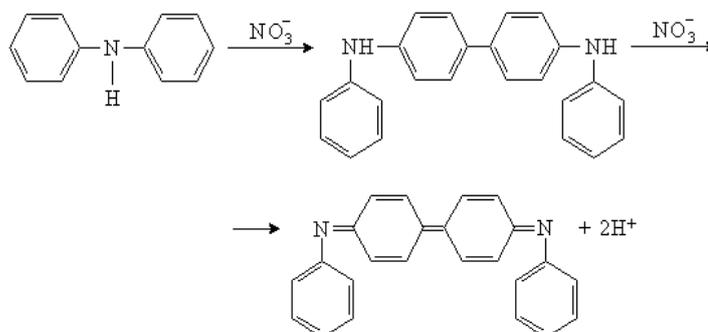
El etanol puede cuantificarse en diversas muestras por reacción con el dicromato de potasio a pH controlado. Se conoce la siguiente información⁽¹⁾ en condiciones estándar:



Y adicionalmente las propiedades redox-acidez del Cr(VI)/Cr(III) de acuerdo los siguientes DUZP:



Se propone estudiar la reacción de titulación del etanol $C_0 = 0.1 \text{ mol/L}$ a $\text{pH} = 0$ por adiciones fC_0 de dicromato de potasio y el posible uso de soluciones al 1% en medio ácido molar de difenil-amina, DFA, como indicador del punto final ($E_{\text{vire}} = 0.76\text{V}$). La disolución de DFA reducida es incolora y oxidada es azul intensa debido a las dobles ligaduras conjugadas:



- (1) Stanislav Kotrlý and Ladislav Šůcha
 “Handbook of Chemical Equilibria in Analytical Chemistry”
 Ellis Horwood Limited, John Wiley & Sons. 1985.

Preguntas

- 1.0 Calcular los valores de pK_d de los pares redox del etanol.
- 2.0 Demostrar la estabilidad del anfolito CH_3CHO con una escala de reactividad de pe al pH de trabajo. Para ello calcular la K_{dism}

- 3.0 En un DUZP mostrar las especies predominantes del polisistema etanol/acetaldehído/acético.
- 4.0 En una escala de reactividad predecir la reacción de titulación del etanol por el dicromato.
- 5.0 Escribir la reacción operativa de titulación balanceada a $\text{pH} = 0$ y senda tabla de variación de especies en función de f y Co .
- 6.0 Escribir las reacciones al equilibrio para el inicio de la titulación y para el punto de equivalencia
- 7.0 Efectuar los siguientes cálculos con sendas ecuaciones de Nernst-Peters y sendos valores de pKd
- a) La K_{eq} de la reacción operativa de titulación.
- b) El E_{eq} y el pe para el 0, 10, 90, 100, 110, 150 y 200% de la operación analítica de titulación.

Verter los resultados en una tabla:

%	equilibrio predominante	E_{eq} (mV)	pe .
---	-------------------------	-----------------------------	---------------

- 8.0 Efectuar el diagrama acoplado $\log [i] = f(\text{pe}) = f(f)$ de la titulación estudiada.
- 9.0 Calcular con el diagrama la cuantitatividad química de la titulación.
- 10.0 Balancear la reacción redox del indicador.
- 11.0 Calcular con el diagrama el error de titulación si se usa difenilamina como indicador del punto de equivalencia. ($\text{E}_{\text{vire}} = 0.76 \text{ V}$ a $\text{pH} = 0$).
- 12.0 Si se adiciona una gota ($50\mu\text{L}$) de indicador a 10 mL de solución de análisis, ¿cuánta difenilamina, en porcentaje, se ha oxidado al vire?
- 13.0 Explicar cualitativamente porqué la titulación debe realizarse a $\text{pH} = 0$ y no mayor a $\text{pH} = 4$.

QUÍMICA ANALÍTICA I

2009-II

Examen: Química analítica redox.

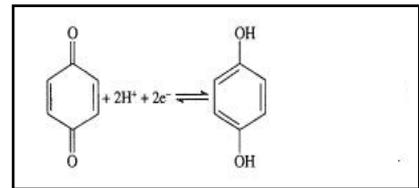
Dr. Alejandro Baeza

Resuelto**Planteamiento del sistema en estudio:**

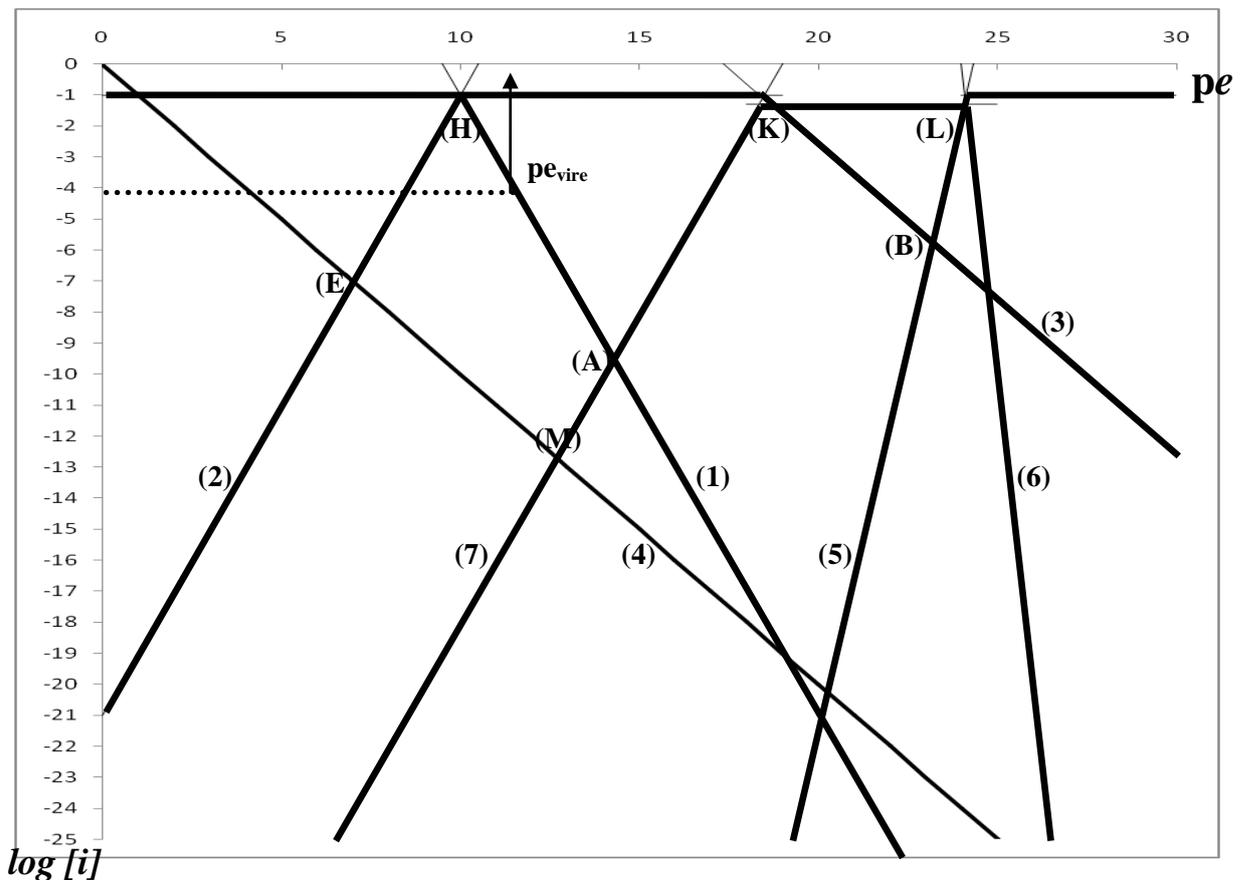
El bromato de potasio es un oxidante fuerte que en medio ácido molar es utilizado para valorar titulométricamente a reductores de todo tipo. El punto de equivalencia se determina por autoindicación de bromo libre en el vaso de análisis.

Se conoce la siguiente información para el polisistema del bromo y de la benzoquinona, Q, que se reduce a hidroquinona, H₂Q:

$$E^\circ \text{ BrO}_3^-/\text{Br}_2 = 1.45\text{V}; \quad E^\circ \text{ Br}_2/\text{Br}^- = 1.10\text{V};$$



También se presenta el diagrama logarítmico de concentraciones correspondiente:



* Las líneas están indicadas con números y las intersecciones con letras.

QUÍMICA ANALÍTICA I
Examen: Química Analítica redox.
Dr. Alejandro Baeza

Resolución

2009-II

NOMBRE: _____

Preguntas

- 1.0 La reacción operativa *mínima entera* de titulación es: $3\text{H}_2\text{Q} + \text{BrO}_3^- = \text{Br}^- + 3\text{Q}^0 + 3\text{H}_2\text{O}$.
- 2.0 El valor del log Keq de la reacción anterior es: **49**.
- 3.0 La reacción indicadora del punto final es: $\text{BrO}_3^- + 5\text{Br}^- + 6\text{H}^+ == 3\text{Br}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$.

Indicar a qué especie corresponde sendas líneas rectas indicadas el diagrama logarítmico:

- | | Recta | especie: |
|------|--|----------------------------------|
| 4.0 | 1 | _____ H_2Q _____ |
| 5.0 | 2 | _____ Q^0 _____ |
| 6.0 | 3 | _____ Br^- _____ |
| 7.0 | 4 | _____ e^- _____ |
| 8.0 | 5 | _____ BrO_3^- _____ |
| 9.0 | 6 | _____ Br_2 _____ |
| 10.0 | 7 | _____ Br_2 _____ |
| 11.0 | El valor de log Co es: _____ (-1) | |
| 12.0 | El valor de pe para $f = 0$ esta dado por la intersección: _____ (E) | |
| 13.0 | El valor de pe para el 50% de la titulaciones esta dado por la intersección: _____ (H) | |
| 14.0 | El valor de f a la equivalencia es: _____ (1/3) | |
| 15.0 | El punto de equivalencia esta dado por la intersección: _____ (B) | |
| 16.0 | Al pe _{vire} se comete un error porcentual igual a: _____ (0.1%) | |