

QUÍMICA ANALÍTICA I.

Experiencia de cátedra: Formación de soluciones. *Disolución y solubilidad de yodo.*

Dr. Alejandro Baeza. Sem 2010-II.

CON RESOLUCIÓN BREVE:

Objetivo

Demostrar que el yodo se disuelve poco y que puede solubilizarse por medio de dos equilibrios químicos, uno de formación de complejos y el otro de dismutación redox.

Operaciones a realizar

- 1.0 En 5 mL de agua pura verter 24 mg de yodo, I₂. Agitar por un tiempo largo y observar.
- 2.0 A la mezcla anterior adicionar 16.2 mg de KI sólido. Agitar y observar.
- 3.0 En otro vaso colocar 24 mg de yodo y 5 mL de NaOH 3 M. Agitar y observar.

DATOS

Reacciones de disolución (procesos I):



Reacciones posibles al equilibrio (procesos II):



Análisis de los hechos y conclusiones

- 1.0 Explicar las reacciones de **solubilización** del yodo con base al principio de *Le Chatelier* y los cambios de color de las disoluciones.
 - 2.0 Calcular la **Formalidad** de sendos solutos en los experimentos 1, 2 y 3.
 - 3.0 Expresar la **Concentración Total** del analito en el experimento 2.
 - 4.0 Expresar la **Concentración Total** del analito en el experimento 3.
 - 5.0 Expresar el balance de electroneutralidad en los experimentos 1, 2 y 3.
-

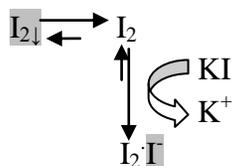
RESOLUCIÓN BREVE:

1.0 Los siguientes esquemas muestran el desplazamiento preferente de los equilibrios químicos involucrados:

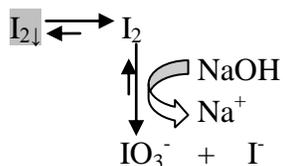
experimento 1)



experimento 2)



experimento 3)



2.0 Tomando en cuenta los solutos mezclados:

- 1) $F_{I_2} = 0.02 \text{ mol/L} = 20 \text{ mF}$;
- 2) $F_{I_2} = 0.02 \text{ mol/L} = 20 \text{ mF}$; $F_{KI} = 0.02 \text{ mol/L}$
- 3) $F_{I_2} = 0.02 \text{ mol/L} = 20 \text{ mF}$; $F_{NaOH} = 3 \text{ mol/L}$

3.0 Para expresar la concentración total en función de la operación analítica de solubilización en el experimento 2:

$$[I_2]_T = C_{I_2} = [I_2] + [I_3^-] = [I_2] + [I_2 \cdot I^-]$$

4.0 Para expresar la concentración total en función de la operación analítica de solubilización en el experimento 2:

$$[I_2]_T = C_{I_2} = [I_2] + \frac{1}{2}[I^-] + \frac{1}{2}[IO_3^-]$$

5.0 Los balances de electroneutralidad en cada solución formada:

- 1) $[H^+] = [OH^-]$
- 2) $[K^+] + [H^+] = [OH^-] + [I^-]$
- 3) $[Na^+] + [H^+] = [OH^-] + [I^-] + [IO_3^-]$

QUÍMICA ANALÍTICA I.

Experiencia de cátedra: Constante aparente. pKa del par dicromato/cromato.

Dr. Alejandro Baeza, Q. Arturo García. Sem 2010-II.

Con resolución

Objetivo

Determinar la K_{eq} del equilibrio ácido-base que se establece entre el dicromato y el cromato en agua pura y en presencia de NaCl por mediciones del nivel de acidez con un sensor potenciométrico selectivo a $[H^+]$ por medio del parámetro adimensional $pH = -\log [H^+]$

Operaciones a realizar

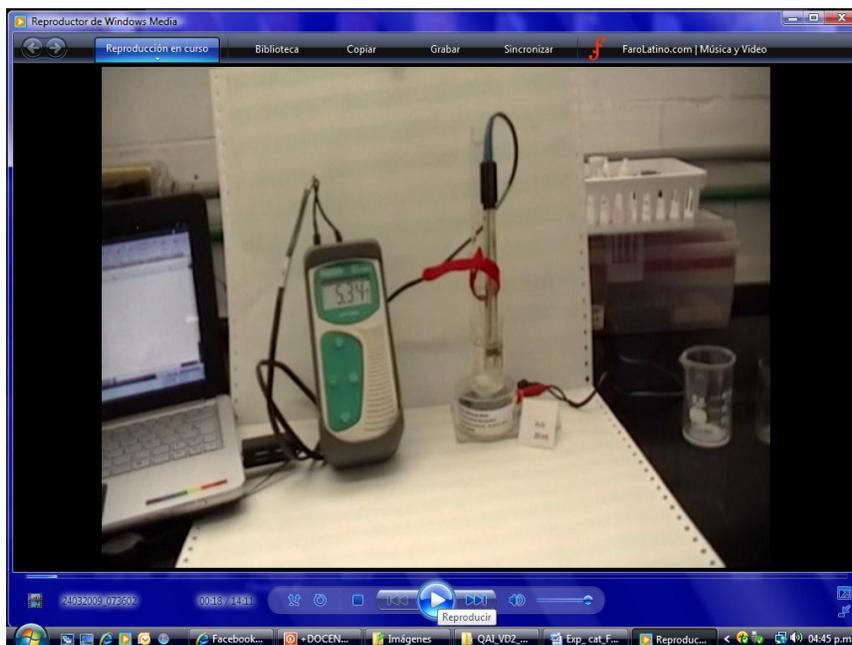


1.0 En 20 mL de agua pura verter 598 mg de $K_2Cr_2O_7$ sólido. Agitar hasta disolución completa. Determinar el pH.

2.0 A la mezcla anterior adicionar 584 mg de NaCl sólido. Agitar y Determinar el pH.

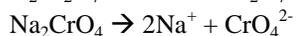


3.0 A la mezcla anterior adicionar alícuotas de 0.1 mL de una disolución de Na_2CrO_4 de concentración 970 mg/10 mL de agua hasta completar 1 mL.. Determinar el pH entre cada adición.

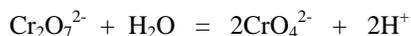


DATOS

Reacciones de disolución (I):



Reacciones al equilibrio (II):



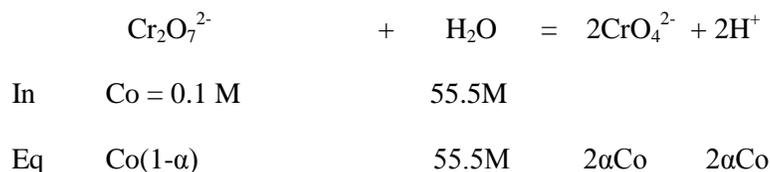
Preguntas:

- 1.0 Calcular la formalidad de las sales empleadas.
- 2.0 Establecer la reacción del *equilibrio libre* del dicromato en agua pura y su tabla de variación de especies en función de Co y el grado de hidrólisis ácida, α .
- 3.0 Del valor del pH del experimento 1 determinar el grado de hidrólisis ácida libre, α .
- 4.0 Del valor del pH del experimento 2 determinar el grado de hidrólisis ácida libre, α a la fuerza iónica impuesta por el NaCl.
- 5.0 Establecer la reacción del *equilibrio forzado* de hidrólisis ácida del dicromato en presencia de cromato de acuerdo al experimento 3.
- 6.0 Efectuar la gráfica $\text{pH} = f[\log (\text{cromato})^2/(\text{dicromato})]$, de ella deducir el pKa aparente a la fuerza iónica impuesta por el NaCl. Es muy importante tomar en cuenta el *efecto de la dilución*.
- 7.0 Del valor del pKa $_{I>0}$ y de los coeficientes de actividad respectivos determinar el valor de pKa° del par dicromato/cromato.
- 8.0 Completar la siguiente tabla:

medio de reacción:	I:	pKa:
1		
2		
3		
4	0	

RESOLUCIÓN BREVE:

- 1.0 Como se indica en las reacciones de disolución TODO el $K_2Cr_2O_7$ de formalidad F_0 se disuelve. Entonces se disuelve el 100%.
- 2.0 El porcentaje que reacciona con el agua al equilibrio puede calcularse a partir de la tabla de variación de especies y del valor del pH experimental:

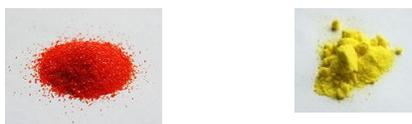


pH = 4.0 $\therefore [H^+] = 10^{-4}$ mol/L, entonces:

$$2\alpha Co = \alpha(2Co) = \alpha(0.2M) = 10^{-4} \text{ M, de donde } \alpha = (0.0001 \text{ M}/0.2M) = 0.0005$$

El porcentaje disociado es entonces $\alpha\% = 0.05\%$.

- 3.0 La disolución contiene dicromato en un 99.95% de Co 0.1M, ésta especie colorea la disolución de color **anaranjado**, el cromato, **amarillo**, solo se produce en un 0.05%.



- 4.0 Con las concentraciones al equilibrio tomando como base la concentración de $[H^+]$ y que queda sin reaccionar el 99.95% del dicromato puede calcular la K_{eq} en función de las concentraciones molares efectivas:

$$10^{-pH} = [H^+] = [CrO_4^{2-}] = 10^{-4}; [Cr_2O_7^{2-}] = 0.9995Co = 0.9995(0.1M) = 0.09995 \text{ M.}$$

$$Q = K_{eq}^{ap} = \frac{[CrO_4^{2-}]^2 [H^+]^2}{[Cr_2O_7^{2-}]} = \frac{10^{-16}}{0.09995} = 10^{-15} \text{ M}^3$$

- 5.0 La fuerza iónica de la disolución, $I = 0.3$, obliga a la utilización de la ecuación de Davies para el cálculo de los coeficientes de actividad iónica de los iones que participan en el equilibrio químico del dicromato con el agua:

$$-\log Y_i = 0.5z^2 \left[\frac{I^{1/2}}{1 + I^{1/2}} - 0.3I \right]$$

Para el dicromato y el cromato se emplea la misma ecuación:

$$-\log Y_i = 0.5(-2)^2 \left[\frac{0.55}{1.55} - 0.3(0.3) \right] = 0.53$$

Para el protón:

$$-\log Y_H = 0.5z(1)^2 \left[\frac{0.55}{1.55} - 0.3(0.3) \right] = 0.133$$

- 6.0 Para encontrar el valor de la K° termodinámica, *i.e.* la que tendría el equilibrio químico si la fuerza iónica de la disolución fuera nula, $I = 0$, es necesario relación, K° , Q y sendos valores de Y_i :

$$K^{\circ} = \frac{(a_{CrO_4^{2-}}^2)(a_H^2)}{(a_{Cr_2O_7^{2-}})}$$

$$K^{\circ} = \left[\frac{Y_{CrO_4^{2-}}^2 Y_H^2}{Y_{Cr_2O_7^{2-}}} \right] [Q]_{I=0.3}$$

$$K^{\circ} = \left[\frac{Y_{CrO_4^{2-}}^2 Y_H^2}{Y_{Cr_2O_7^{2-}}} \right] (10^{-15})$$

$$K^{\circ} = \left[\frac{(10^{-0.53})^2 (10^{-0.133})^2}{(10^{-0.53})} \right] (10^{-15})$$

$$K^{\circ} = (10^{-0.8})(10^{-15}) = 10^{-15.8}$$

- 7.0 La variación es de $K^{\circ} = (1/6.3)Q$, es decir $Q = (6.4)K^{\circ}$, la constante aparente disminuye en 6.3 veces para la transición del medio salino de $I = 0.3 \rightarrow I = 0$.
- 8.0 Para que la solución de dicromato de potasio $C_o = 0.1$ M cambie de color anaranjado a color amarillo sería necesario agregar sal para desplazar el equilibrio por lo menos hasta un $\alpha\% = 99.9\%$, lo cual correspondería a cambiar la fuerza iónica para una Q correspondiente a este porcentaje de reacción:

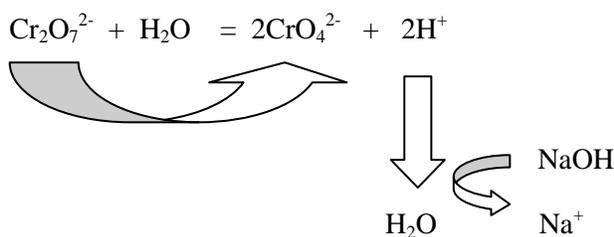
$$Q \approx \frac{C_o^2 C_o^2}{(1-0.999)C_o} = \frac{10^{-4}}{10^{-4}} = 1$$

Comparando:

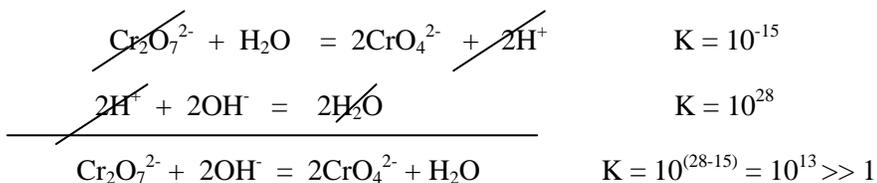
I	0	0.3	¿?
Keq	$K^\circ \approx 10^{-16}$	$Q = 10^{-15}$	$Q = 1$

Lo que indica que tendríamos que adicionar mucha sal inerte para que la fuerza ionica aumente y que Q también aumente hasta 1. También se puede observar que el aumento en la salinidad repercute en un aumento pequeño de la constante (apenas 6 veces). Para revertir el valor de 10^{-15} hasta 1 la cantidad de sal sería infinitamente concentrada y por tanto inalcanzable experimentalmente.

9.0 Dado que por aumento de la salinidad no es posible transformar al dicromato en cromato en solución, es necesario recurrir al Principio de *Le Chatelier* y desplazar el equilibrio neutralizando los protones con NaOH:



10.0 En efecto el equilibrio químico que se establece cuando se desplaza el equilibrio tiene una constante de equilibrio mucho mayor a $K = 1$ y corresponde a la *reacción operativa*:



La adición de NaOH a la disolución de dicromato de potasio provoca el cambio de coloración anaranjada a amarilla.

QUIMICA ANALITICA I

Sem 2009-II

Experiencia de cátedra: Titulometría redox a Microescala Total.

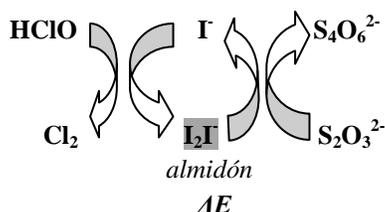
Dr. Alejandro Baeza⁽¹⁾, QFB Adrián de Santiago⁽¹⁾, Lic. Pamela Urra⁽²⁾, C.D. Ángel Cárdenas⁽³⁾

(1) F.Q. UNAM, (2) UMCE, Santiago de Chile, (3) F. Odontología, UNAM.

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
- (3) A. Baeza, “Titulaciones de Halógenos a Microescala Total con Microelectrodos” *Rev. Chil. Educ. Cient.* **3**[1](2004)22-25

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.
- 5.0 Repetir la titulación con monitoreo micropotenciométrico.

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 Efectuar la gráfica $\text{pe}=\text{f}(\text{v})$ y $(\Delta\text{pe}/\text{dv}) = \text{f}(\text{v}_{\text{prom}})$ y determinar el volumen de equivalencia experimental. Comparar con el volumen encontrado por indicación visual.
- 5.0 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.
- 6.0 Trazar la curva teórica de titulación entre el yodo-yodurado por adiciones de tiosulfato.

QUÍMICA ANALÍTICA I (1504). Sem. 2009-II.

Experiencia de cátedra: Microtitulación potenciométrica de NaCl con Ag(I) .

Dr. Alejandrino Baeza, QFB Adrian de Santiago.

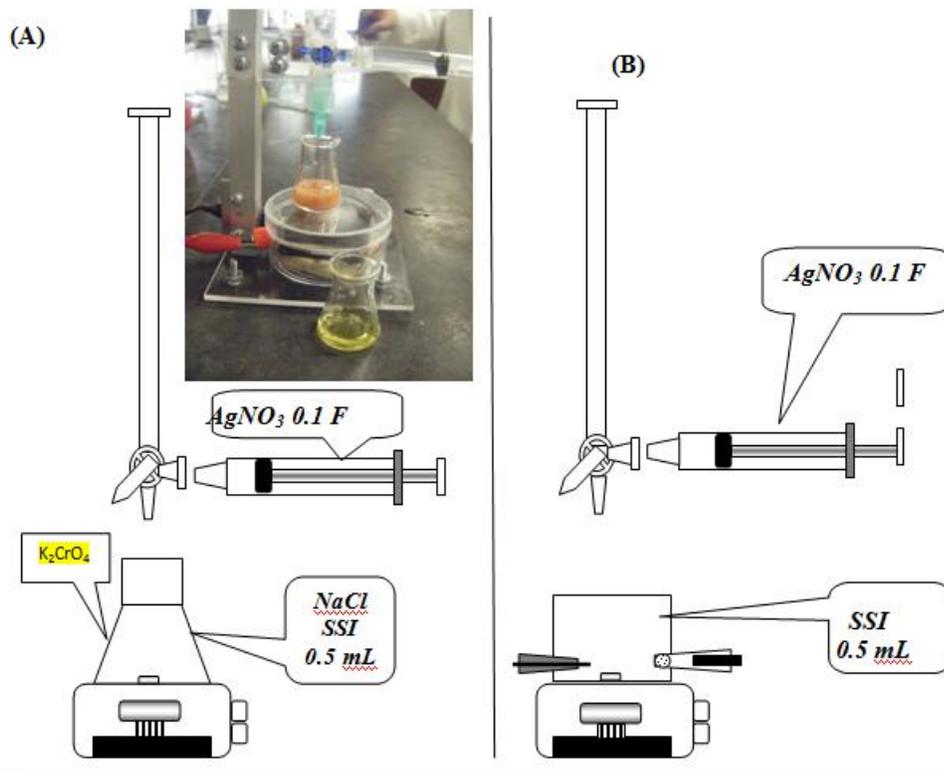
Operaciones analíticas a realizar en el aula:

(A): Titulación con monitoreo por indicador visual

- 1.0 Llenar una microbureta de 1 mL⁽¹⁾ con AgNO₃ 0.1 mol/L.
- 2.0 En un matraz de Erlen-Meyer de 5 mL verter 0.5 mL de NaCl 0.1 mol/L o SSI.
- 3.0 Adicionar unos cristales de K₂CrO₄.
- 4.0 Titular al vire del indicador.

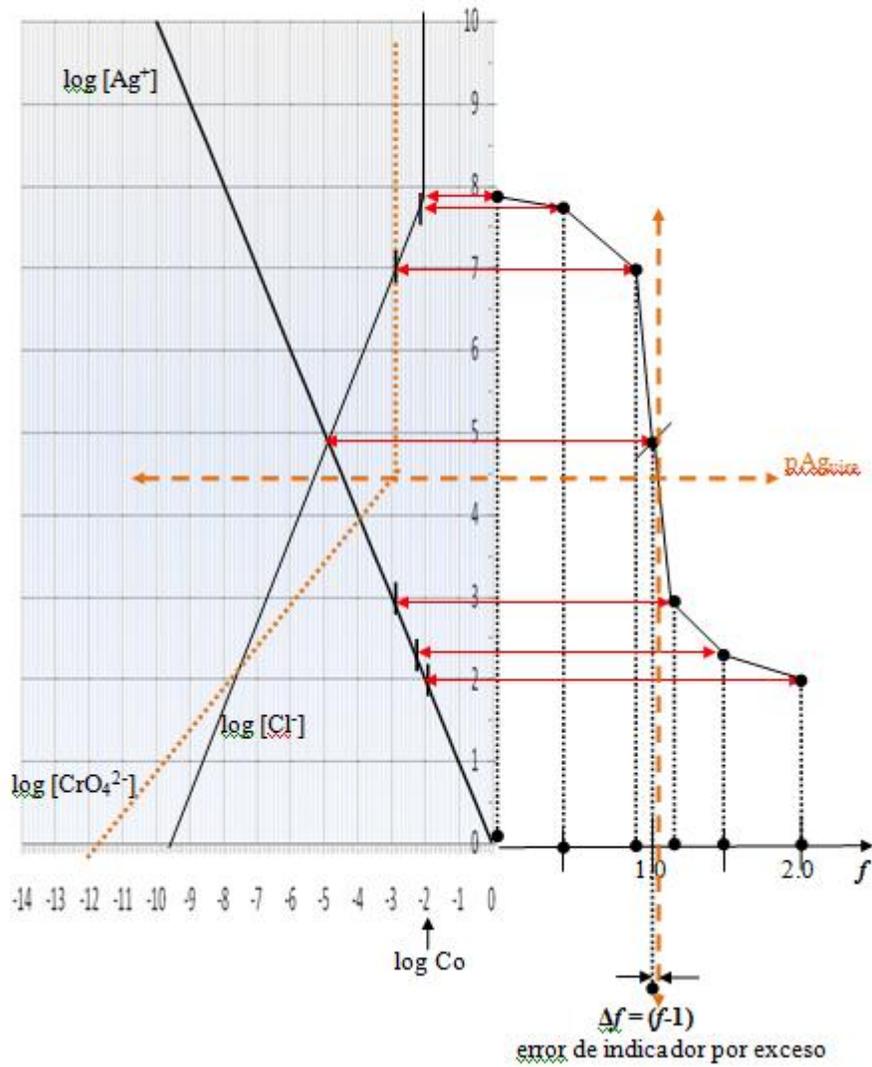
(B): Titulación con monitoreo por micropotenciometría⁽²⁾.

- 1.0 Llenar una microbureta de 1 mL⁽¹⁾ con AgNO₃ 0.1 mol/L.
- 2.0 Colocar en una minicelda los microelectros de trabajo de Ag^o y de microreferencia de Cu^o|H₂O||.
- 3.0 Verter 0.5 mL de NaCl 0.1 mol/L o SSI y agua destilada hasta cubrir los electrodos.
- 4.0 Conectar los microelectrodos al voltímetro (el microelectrodo de referencia a la “tierra”).
- 5.0 Medir el potencial después de adicionar alícuotas de 0.1 mL hasta 1 mL total.



DATOS ADICIONALES:

AgCl , $pK_s = 9.5$; Ag_2CrO_4 , $pK_s = 12$; $\log C_o = -2$



Preguntas

- 1.0 Determinar la concentración exacta del NaCl en la SSI en el experimento (A).
- 2.0 Calcular el parámetro adimensional $pe = (E/0.06V)$.
- 3.0 Efectuar la gráfica $pe = f(\text{volumen})$
- 4.0 Efectuar las gráficas de primera, $(\Delta pe/\Delta v)$, y segunda derivada, $\Delta[(\Delta pe/\Delta v)/\Delta v_{\text{prom}}]$, de acuerdo al ejemplo de la referencia (3).
- 5.0 Determinar la concentración exacta del NaCl en la SSI del experimento (B).
- 6.0 Trazar la curva de titulación teórica por medio de un diagrama acoplado $\log[i] = pAg = f(f)$ del NaCl centimolar. Justificar el uso del cromato de potasio como indicador del punto final.

Bibliografía

- (1) Alejandro Baeza
"Microbureta a Microescala Total para Titulometría". *Rev. Chil. Educ. Cient.* **1**[2](2003)4-7
- (2) Alejandro Baeza, Adrián de Santiago, Eduardo Galicia.
"Titulaciones de halogenuros a Microescala Total con microsensors de Ag y de Microreferencia de bajo costo sin Puente Salino". *Rev. Chil. Educ. Cient.* **3**[1](2004)29-39
- (3) AMYD. Q.A. I: Documento_de_Apoyo:_Derivadas_datos_pH
- (4) Alejandro Baeza
"Química Analítica. Representación Gráfica de las Reacciones Químicas"
S. y G. Editores. 2006.

ANEXO:

LABORATORIO DE QUIMICA ANALITICA I

2009-II

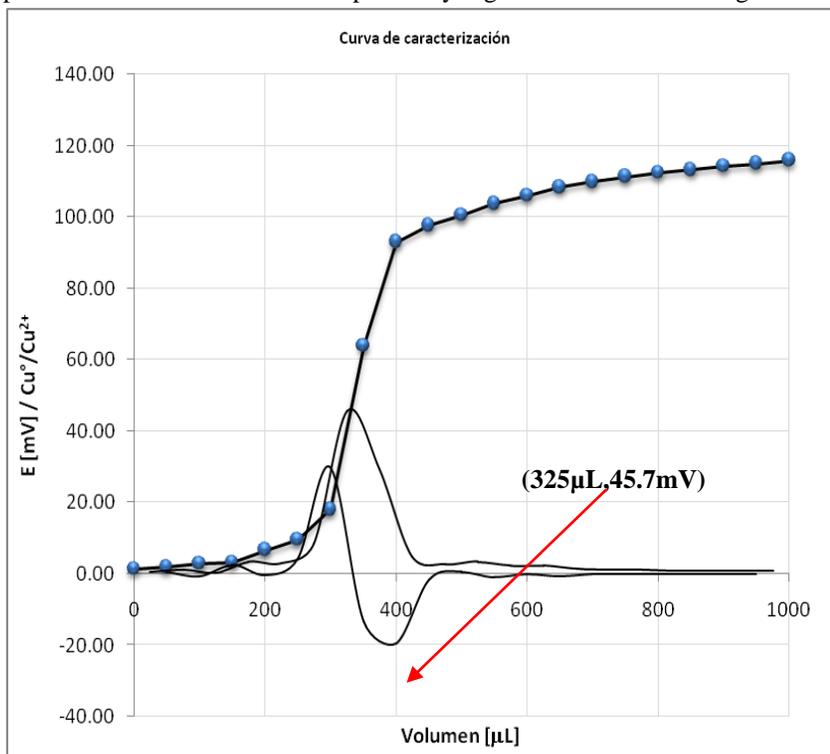
TP: Precipitación de haluros de plata. Monitoreo micropotenciométrico

Documento de apoyo: Procesamiento de datos.

Dr. Alejandro Baeza, Q. Arturo García

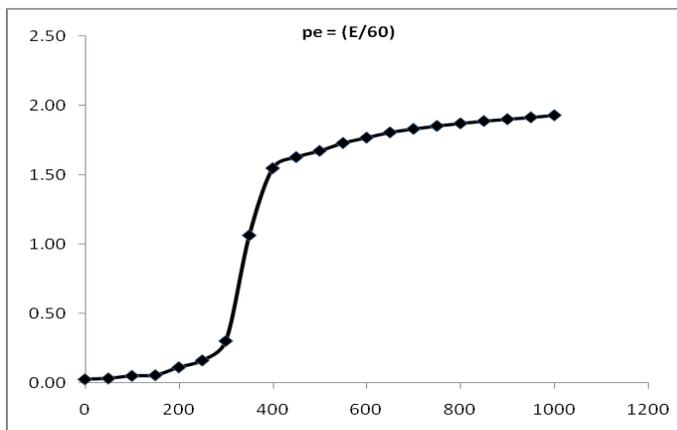
Se ejemplifica con la precipitación de AgCl.

La gráfica experimental obtenida así como su primera y segunda derivadas es la siguiente:

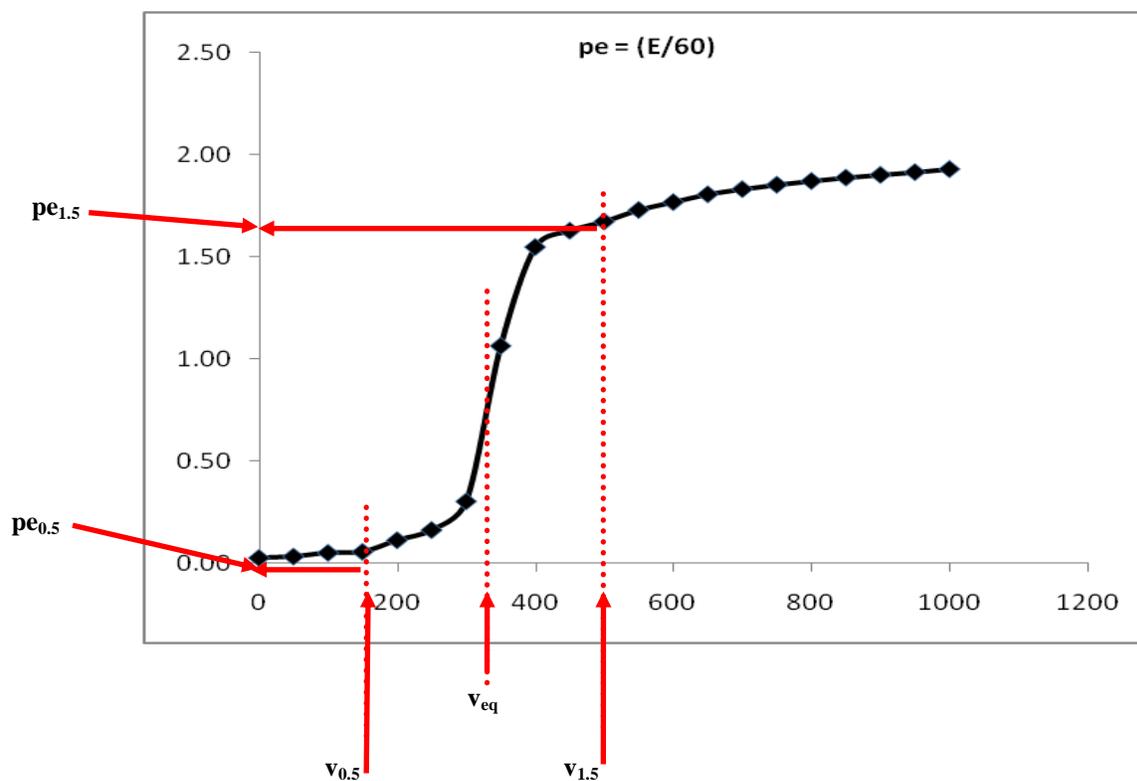


1.0 Primero se calcula el pe a partir de los valores de potencial medido: $pe = \frac{E_{medido} \text{ mV}}{60}$

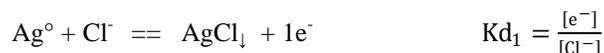
La gráfica obtenida es la siguiente:



2.0 Se localizan los datos de pe y de $volumen$ para la mitad y para el doble del volumen a la equivalencia determinado de la primera gráfica:



3.0 El par redox responsable del potencial y su ecuación de pe al 50% titulado son:



$$pe = pKd_1 - \log[\text{Cl}^-]$$

Al 50% titulado la concentración de cloruros es: $[\text{Cl}^-]_{0.5} = \left[\frac{CoVo}{Vo + v_{0.5}} \right]$, por lo tanto al 50% la ecuación de pe es:

$$pe_{0.5} = pKd_1 - \log \left[\frac{CoVo}{Vo + v_{0.5}} \right]$$

4.0 El par redox responsable del potencial y su ecuación de pe al 150% titulado son:



$$pe = pKd_2 + \log[\text{Ag}^+]$$

Al 150% titulado la concentración de Ag^+ en exceso es: $[\text{Ag}^+]_{1.5} = \left[\frac{v_{1.5}(0.1M) - CoVo}{Vo + v_{1.5}} \right]$, por lo tanto al 150% la ecuación de pe es:

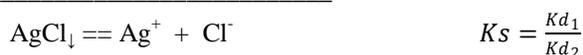
$$pe_{1.5} = pKd_2 + \log \left[\frac{v_{1.5}(0.1M) - CoVo}{Vo + v_{1.5}} \right]$$

5.0 Si se restan las ecuaciones de pe para el 105% y el 50% titulado se obtiene:

$$(pe_{1.5} - pe_{0.5}) = \left[pKd_2 + \log \left[\frac{v_{1.5}(0.1M) - CoVo}{Vo + v_{1.5}} \right] - pKd_1 - \log \left[\frac{CoVo}{Vo + v_{0.5}} \right] \right]$$

$$(pe_{1.5} - pe_{0.5}) = \left[(pKd_2 - pKd_1) + \log \left[\frac{v_{1.5}(0.1M) - CoVo}{Vo + v_{1.5}} \right] - \log \left[\frac{CoVo}{Vo + v_{0.5}} \right] \right]$$

6.0 La relación entre pKd_2 y pKd_1 es la siguiente:



$pKs = pKd_1 - pKd_2$, por lo tanto $pKd_1 = pKs + pKd_2$, al sustituir en la ecuación del inciso anterior:

$$(pe_{1.5} - pe_{0.5}) = \left[(pKd_2 - (pKs + pKd_2)) + \log \left[\frac{v_{1.5}(0.1M) - CoVo}{Vo + v_{1.5}} \right] - \log \left[\frac{CoVo}{Vo + v_{0.5}} \right] \right]$$

$$(pe_{1.5} - pe_{0.5}) = \left[-pK_s + \log \left[\frac{v_{1.5}(0.1M) - CoVo}{Vo + v_{1.5}} \right] - \log \left[\frac{CoVo}{Vo + v_{0.5}} \right] \right]$$

- 7.0 De la expresión anterior se despeja el pKs del $AgCl_1$ y se sustituyen los datos experimentales de pe y v al 50 y 150 titulados:

$$pK_{s_{AgCl}} = \left[-(pe_{1.5} - pe_{0.5}) + \log \left[\frac{v_{1.5}(0.1M) - CoVo}{Vo + v_{1.5}} \right] - \log \left[\frac{CoVo}{Vo + v_{0.5}} \right] \right]$$

$$pK_{s_{AgCl}} = \left[(pe_{0.5} - pe_{1.5}) + \log \left[\frac{v_{1.5}(0.1M) - CoVo}{Vo + v_{1.5}} \right] - \log \left[\frac{CoVo}{Vo + v_{0.5}} \right] \right]$$

- 8.0 De igual manera se calculan los valores de $pK_{s_{AgBr}}$ y $pK_{s_{AgI}}$.
- 9.0 De la curva de titulación de la mezcla de haluros se identifican las especies responsables de cada zona característica de la curva.
10. Con los valores de pKs determinados se elabora una escala de reactividad de los tres haluros en función de pAg.
-