



LABORATORIO DE QUÍMICA ANALÍTICA I
GUÍA DE TRABAJO EXPERIMENTAL.
Dr. Alejandro Baeza, pQ Alejandro Marín
Sem. 2014-II.

Contenido:

- TP1** Reactividad ácido-base: Control de soluciones patrón ácido-base. Obtención del título del patrón secundario de $F_{\text{NaOH}} = 0.1 \text{ mol/L}$ a microescala analítica.
- TP2** Caracterización potenciométrica de sistemas nivelados y no nivelados ácido-base. Gráficas $\text{pH} = f(f)$.
- TP3** Reactividad redox. Escalas de E_{eq} y p_e . Cristalización de Ag° .
- TP4** Complejometría en medio amortiguado- Yodometría de $\text{Cu}(0)$.
- TP5** Caracterización de complejos poco solubles. Haluros de plata.
- TP6** Equilibrios de solubilidad y distribución líquido-líquido del ácido benzoico.

Bibliografía

TP1 Reactividad ácido-base: Control de soluciones patrón ácido-base. Obtención del título del patrón secundario de $F_{\text{NaOH}} = 0.1 \text{ mol/L}$ a microescala analítica.

Planteamiento del sistema en estudio.

Las disoluciones de NaOH son empleadas como patrón secundario en química analítica, sin embargo es higroscópica y se carbonata por lo que es necesario determinar su concentración exacta una vez preparada asignándole un título con respecto al biftalato de potasio como patrón primario.

Preguntas previas.

- 1.0 Consultar las propiedades del biftalato de potasio como estándar primario en titulometría ácido-base.
- 2.0 Consultar el artículo recomendado para la determinación micropotenciométrica del pH.

Actividades experimentales

- 1.0 Preparación de la solución de análisis. Para ello calcular el volumen necesario de solución saturada de NaOH para preparar 100 mL de NaOH de $F = 0.1 \text{ mol/L} = C_0$.
- 2.0 Titular muestras de $500 \mu\text{L}$ de la solución de análisis con microsistema titulométrico con monitoreo micropotenciométrico.
- 3.0 Repetir la titulación anterior en presencia de indicador fenolftaleína y marcar el volumen de vire en la tabla de datos (v,E) experimentales.

Análisis del método y Procesamiento de datos.

- 1.0 Consultar la concentración de NaOH en soluciones sobresaturadas.
 - 2.0 Trazar la curva de titulación teórica de biftalato de potasio, $F_{\text{KHP}} = C_0$ por adiciones fC_0 de NaOH.
 - 3.0 Calcular la concentración del indicador fenolftaleína empleado y evaluar teóricamente el error cometido en la detección del volumen de equivalencia experimental (*error de indicador o error de " punto final"*).
-

- 4.0 Determinar el título de la disolución patrón secundario (1 mL), en función de la masa en gramos del patrón primario: *título 1mL: g.*

TP2 Caracterización potenciométrica de sistemas nivelados y no nivelados ácido-base. Graficas pH = f(f).

Planteamiento del sistema en estudio.

Las curvas de monitoreo potenciométrico con un ISE de membrana de vidrio durante la neutralización de ácidos por el NaOH se utilizan para caracterizar la fuerza relativa de los pares ácido-base toda vez que los datos (v,pH) permiten determinar con funciones de Gran adecuadas el valor de pKa en condiciones estándar, $C_i = 1 \text{ mol/L}$. En este ejercicio práctico se determinará potenciométricamente el pKa de pares ácido-base para determinar su fuerza relativa en una escala de pH experimental.

Preguntas previas.

- 1.0 Efectuar los cálculos necesarios para preparar, a partir de soluciones concentradas o reactivos sólidos, las siguientes disoluciones:
- a) HCl 0.1 mol/L
 - b) Ácido acético 0.1 mol/L
 - c) $\text{NH}_2\text{OH}_2\text{Cl}$ (cloruro de hidroxilamonio, HBCl) 0.1 mol/L
 - c) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0.05 mol/L
 - d) NH_4NO_3 0.1 mol/L
 - e) $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ (ϕ -OH, fenol) 0.01 mol/L
 - f) NaOH 0.1 mol/L.

Considerar la preparación de 100 mL de disolución total.

- 2.0 Trazar las curvas teóricas de monitoreo $\text{pH} = f(f)$, de las reacciones progresivas de los ácidos anteriores por adiciones f_{Co} de NaOH.

Para ello trazar los diagramas logarítmicos acoplados $\log [i] = f(\text{pH}) = f(f)$.

- 3.0 Consultar el funcionamiento del electrodo de vidrio para la determinación potenciométrica del pH.

Actividades experimentales

- 1.0 Llenar una bureta de 10 mL con la disolución de NaOH 0.1 mol/L.
- 2.0 Sumergir los electrodos en 30 mL de agua destilada:
- 3.0 Medir el pH con un potenciómetro calibrado con disoluciones amortiguadores de pH 4 y 7, entre adiciones de NaOH desde 0 mL en incrementos de 0.5 mL hasta 10 mL totales.



Agitar en todo momento la disolución con una barra magnética sin golpear al sensor de vidrio de pH:

- 4.0 Repetir el experimento pero ahora en presencia de 5 mL de sendas disoluciones de ácidos y 25 mL de agua.

Procesamiento de datos y preguntas para concluir.

- 1.0 Efectuar una tabla donde se vierta la información experimental siguiente:

	pH						
	HCl	Ac. Acet	HBrCl	K ₂ Cr ₂ O ₇	NH ₄ NO ₃	fenol	H ₂ O
volumen							

- 2.0 En una misma hoja de papel milimetrado o de *excel* hacer la gráfica de $pH = f(\text{volumen agregado})$ para todos los ácidos ensayados (incluyendo el agua).
- 3.0 Determinar el volumen de equivalencia experimental por medio de las gráficas de primera y segunda derivadas de las curvas anteriores. Para ello consultar la referencia (3) de la bibliografía recomendada.
- 4.0 Determinar el pH para el volumen igual a $(1/2)V_{p.eq.exp.}$, para todos los ácidos y con ellas proponer una escala de reactividad ácido-base con sendos pares conjugados ensayados.
- 5.0 Con ayuda de la referencia (4) de la literatura, encontrar las funciones de Gran de los sistemas nivelados ensayados: HCl y NaOH.

- 6.0 Aplicar la función anterior para determinar los límites de la escala de pH del agua para $p\text{Co} = 0$ como condición estándar.
-

TP3 Reactividad redox. Escalas de E_{eq} y p_e . Cristalización de Ag° .

Planteamiento del sistema en estudio

La medición del potencial de equilibrio de un metal como interfase sensora, en presencia de concentraciones variables de su catión, permite determinar siendo valor de E° y con él siendo valor de pK_d y así establecer su fuerza relativa en una escala de reactividad de p_e . En este ejercicio práctico se determina el pK_d de los pares $\text{Ag}^{\circ}|\text{Ag}^+$ y $\text{Cu}^{\circ}|\text{Cu}^{2+}$ para construir una escala de reactividad que justifique la reacción redox entre un alambre de cobre sumergido en nitrato de plata para cristalizar plata metálica.

Preguntas previas.

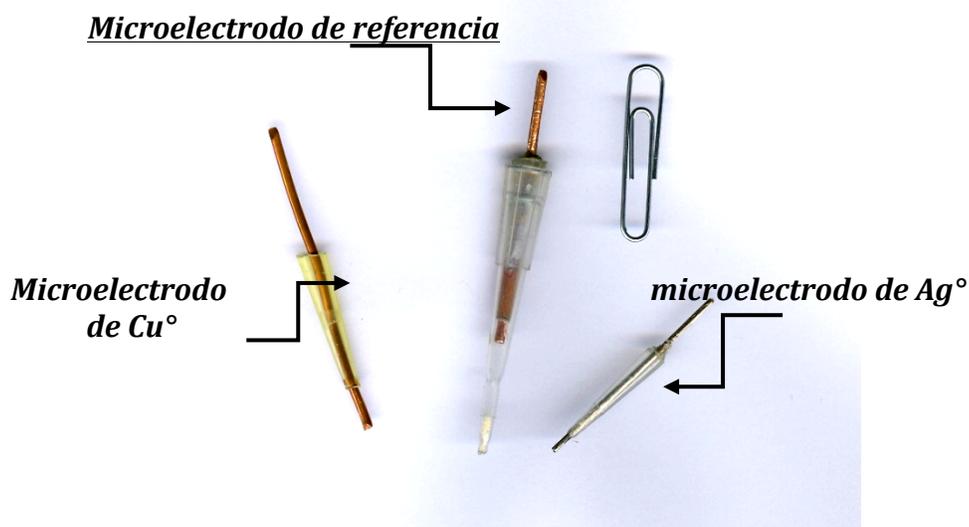
- 1.0 Describir la ecuación de Nernst-Peters que relaciona el potencial de una interfase eléctrica metal|solución.
- 2.0 Consultar el valor del potencial del electrodo de calomel saturado con respecto al E.N.H.

Guía experimental:

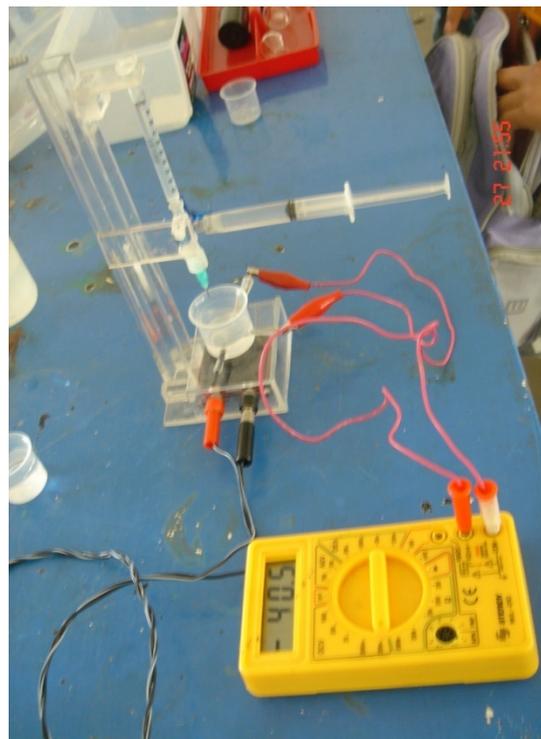
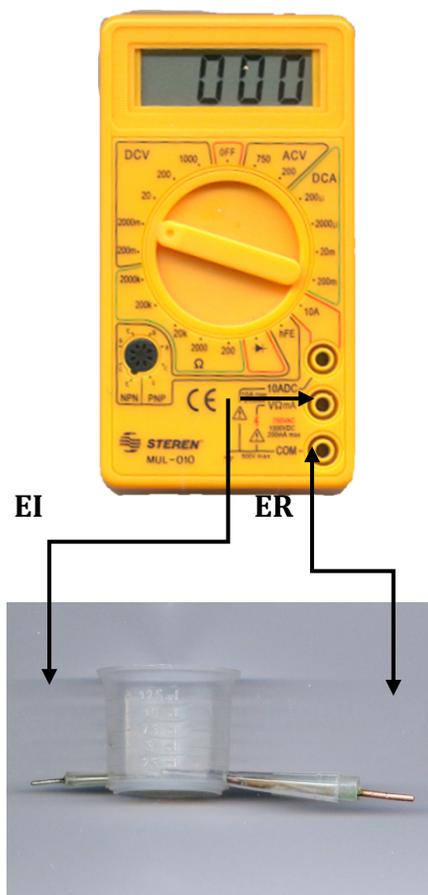
- 1.0 Determinación micropotenciométrica del E° del par redox $\text{Ag}^{\circ}|\text{Ag}^+$.

-En una celda de 5 mL colocar dos microelectrodos:

EI: microelectrodo indicador de Ag°
 ET: microelectrodo de referencia $\text{Cu}^{\circ}|\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 0.05 M||



- Adicionar 5 mL de agua destilada.
- Conectar los electrodos al multímetro. El electrodo de referencia debe estar conectado a la "tierra" del multímetro.



- Llenar la microbureta con disolución de AgNO_3 0.1 mol/L.
- Medir la diferencia de potencial con el multímetro entre adiciones de 0.1 mL de nitrato de plata hasta 1 mL total.

2.0 Determinación micropotenciométrica del E° del par redox $\text{Cu}^\circ|\text{Cu}^{2+}$.

- En una celda de 5 mL colocar dos microelectrodos:

EI: microelectrodo indicador de Cu° .
 ET: microelectrodo de referencia $\text{Cu}^\circ|\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 0.05 M||

- Adicionar 5 mL de agua destilada.
- Conectar los electrodos al multímetro. El electrodo de referencia debe estar conectado a la "tierra" del multímetro.

- Llenar la microbureta con disolución de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 0.1 mol/L.
- Medir la diferencia de potencial con el multímetro entre adiciones de 0.1 mL de nitrato de cobre hasta 1 mL total.

- Antes de desechar la disolución final de Cu(II) adicionar 1 gota de NH_3 concentrado. Observar y anotar los cambios en color.

3.0 Reactividad redox.

- En una microcelda de 0.5 mL adicionar 300 μL de solución de AgNO_3 y 1 microgota (con jeringa de insulina) de NH_3 concentrado.
- Sumergir un alambre de Cu° . Observar.



- ### 4.0 Medir el potencial del microelectrodo de referencia con respecto a un electrodo de calomel saturado estándar, ECS, conectando ambos al multímetro sumergidos en 5 mL de agua destilada.

Procesamiento de datos y preguntas para concluir.

- 1.0 Calcular la concentración de sendos cationes en solución para cada adición tomando en cuenta el efecto de la dilución:

$$[M^{z+}] = \frac{(C_M)(v_{agr})}{(V_0 + v_{agr})}$$

- 1.0 En sendas tablas verter la información obtenida para cada catión:

E (ER)	volumen agregado	$[M^{z+}]$	$\log [M^{z+}]$

- 3.0 Elaborar las graficas $E = f(\log [M^{z+}])$ y efectuar un análisis por regresión lineal con mínimos cuadrados.
- 4.0 Con el valor de la ordenada al origen de las rectas anteriores elaborar una escala de reactividad de potencial y colocar sendos pares redox $Ag^0|Ag^+$ y $Cu^0|Cu^{2+}$.
- 5.0 Con el valor de E del electrodo de referencia con respecto al ECS, y éste con respecto al ENH, correlacionar los pares redox en escalas con respecto a ER, ECS, ENH y absoluta de potencial.
- 6.0 Con base a las escalas determinadas con los resultados experimentales explicar los fenómenos observados al poner en contacto Cu⁰ con Ag⁺.
-

TP4 Complejometría en medio amortiguado- Yodometría de Cu(0).

Planteamiento del sistema en estudio

La determinación de Cu metálico por vía química (*via húmeda*) se efectúa solubilizando en medio ácido al Cu(0) oxidando al ión yoduro para producir yodo titulable con soluciones estandarizadas de reductor patrón primario (tiosulfato) en medio ácido moderado amortiguado. La cuantitatividad esta garantizada por la estabilización del anfolito Cu(I) y producción del CuI poco soluble. La muestra se prepara para el análisis titulométrico al pH conveniente monitoreando los colores de los complejos formados en sendas etapas de neutralización y amortiguamiento.

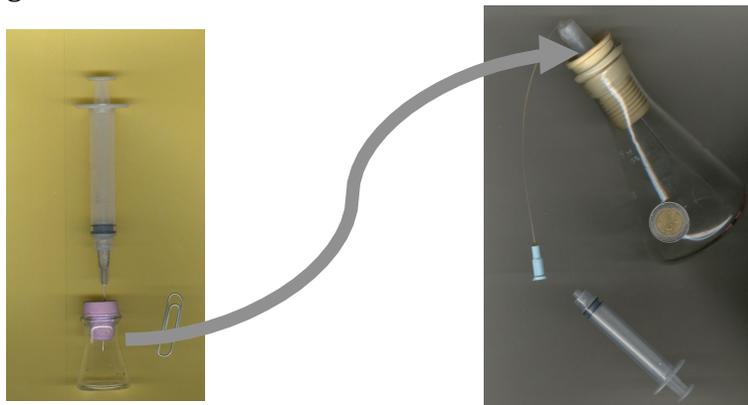
Preguntas previas.

- 1.0 Escribir la reacción de **solubilización** de Cu(0) en medio nítrico concentrado. Calcular su Keq con los valores de pKd o E° respectivos.
- 3.0 Consultar en la literatura las reacciones del yodo y del tiosulfato.
- 2.0 Consultar en la literatura la reacción entre el Cu(II) y el KI.
- 4.0 Consultar en la literatura las características visuales de los complejos de Cu(II) con amoniaco, con acetatos, del yodo-yodurado y yodo-almidón.

Guía experimental:

Solubilización de la muestra.

- 1.0 En un matraz erlen-meyer de 5 mL se pesa una masa menor entre 10 y 100 miligramos de Cu(0).
- 2.0 En la campana se adiciona una o dos gotas de HNO₃ concentrado hasta solubilización completa. Tapar y extraer con una jeringa los gases nitrosos y posteriormente introducirlos a una disolución concentrada de péroxido de hidrógeno.



- 3.0 Se adicionan 5 mL de agua destilada y se conserva tapado. Anotar los colores y apariencia de la disolución obtenida (DISOLUCIÓN A).
- 4.0 Se toma una alícuota de 0.5 mL de la disolución A y se coloca en un matraz erlen-meyer de 5 mL. Se agrega agua a discreción para disolver la alícuota de muestra.

Acondicionamiento de la muestra:

- 5.0 Se adicionan gotas de amoníaco concentrado hasta la formación completa de cobre amoniacal. Observar coloración y apariencia.
- 6.0 Se adicionan gotas de ácido acético concentrado hasta desaparición de los complejos amoniacales. Observar coloración y apariencia.
- 7.0 Se adicionan con una espátula pequeña cristales de KI hasta desaparición completa de los complejos de cobre (II). Observar coloración y apariencia.
- 8.0 Se guarda en la obscuridad durante 10 minutos.

Cuantificación del Cu(II).

- 9.0 Con una microbureta de 1 mL, se titula con $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0.1 mol/L. Se adiciona titulante hasta que la coloración café se atenúe.
-



- 10.0 Entonces se adiciona solución de almidón y se sigue la titulación hasta el vire que consiste en la decoloración completa del color azul del complejo yodo-almidón. Se registra el volumen de punto de equivalencia experimental.

Preguntas para concluir.

- 1.0 Completar las funciones de los reactivos usados en cada etapa:
- a) Cu(0): **analito**
 - b) ácido nítrico: **solubiliza al analito**
 - c) amoniaco
 - d) ácido acético: **neutraliza el exceso de amoniaco**
 - e) KI:
 - f) I_3^- :
 - g) $Na_2S_2O_3$: **titulante**
 - h) almidón:
- 2.0 Explicar porqué no se cuantifica al Cu(II) con el KI en medio ácido nítrico.
- 3.0 Explicar porqué no se cuantifica al Cu(II) con el KI en medio alcalino amoniacal.
- 4.0 Explicar porqué sólo después de neutralizar el exceso de amoniaco con ácido acético se hace reaccionar al cobre (II) con el yoduro.
- 5.0 Escribir balanceada la reacción de oxido-reducción del Cu(II) con el KI. Explicar la importancia del complejo insoluble involucrado.
- 6.0 Escribir la reacción entre el complejo de yodo-yodurado y el tiosulfato, calcular su K_{eq} .
- 7.0 Con el volumen de punto de equivalencia experimental calcular la masa de Cu(0) de partida.
-

TP5 Caracterización de complejos poco solubles. Haluros de plata.

Planteamiento del sistema en estudio

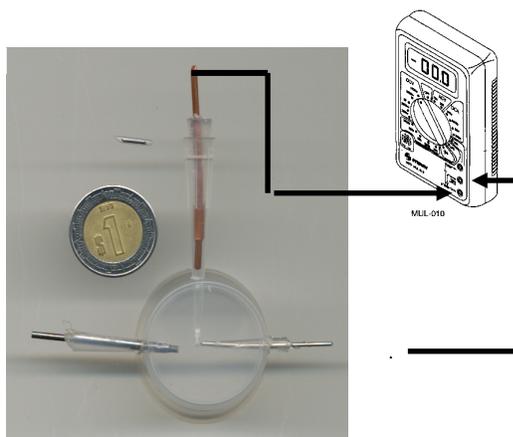
La determinación del p_e a partir de la medición de potencial entre un microsensor de Ag^0 y un microelectrodo de referencia sin puente salino, permite deducir los valores de pK_s durante la reactividad de haluros por adiciones de nitrato de plata. Este ejercicio práctico tiene por objetivo determinar los valores de pK_s de cloruro, bromuro y yoduro de plata a si como demostrar la reactividad resuelta de una mezcla.

Preguntas previas.

- 1.0 Trazar la curva de titulación con un DLC acoplado, $\log[i] = pAg = f(f)^{[2]}$, para una mezcla constituida por 5 mL de KCl, KBr y KI 4 mM c/u. Si se adicionan cantidades de $Ag(I)$ iguales a fCo .
- 2.0 Diseñar un esquema de separación gravimétrica a pAg impuesto de la mezcla anterior.

Guía experimental:

- 1.0 Llenar una microbureta de 1 mL con disolución de $AgNO_3$ 0.1 mol/L.
- 2.0 En una celda con microelectrodos de trabajo de Ag^0 y de microreferencia de $Cu^0|H_2O||$, verter 5 mL de haluro de K 4mM. Ensayare KCl, KBr y KI 4 mM c/u.
- 3.0 Conectar al multímetro los microelectrodos:



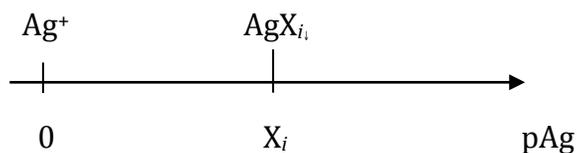
- 4.0 Medir el potencial entre adiciones de 0.02 mL hasta 1 mL manteniendo agitación constante con una microbarra de agitación.

Preguntas para concluir.

- 1.0 Elaborar una tabla con los datos siguientes:

E	pe	volumen agregado
---	----	------------------

- 2.0 Elaborar las gráficas $pe = f(v)$, $(\Delta pe / \Delta v) = f(v_{prom})$ y $\Delta((\Delta pe / \Delta v) / \Delta v_{prom}) = f(v_{prom})$.
- 3.0 Con ayuda de las gráficas anteriores determinar los volúmenes de equivalencia experimental.
- 4.0 Determinar el valor de pKs experimental de los haluros de plata.
- 5.0 Con los valores de pKs determinados elaborar una escala de reactividad de los haluros ensayados.



Comparar con los valores de la literatura utilizados previamente.

TP6 Equilibrios de solubilidad y distribución líquido-líquido del ácido benzoico.

Planteamiento del sistema en estudio

Las curvas de monitoreo potenciométrico , $\text{pH} = f(v)$, al hacer reaccionar una mezcla de NaOH y ϕCOONa , benzoato de sodio, por adiciones de HCl se utiliza para estudiar la formación de ácido benzoico soluble e insoluble cuando se opera en ausencia de un disolvente orgánico. De este experimento se puede determinar el pK_s del ácido benzoico, el pK_a y S_0 . Cuando se opera en presencia de un disolvente extractante puede determinarse adicionalmente el valor de K_D de la ley de distribución de Nernst.

Preguntas previas

- 1.0 Calcular las cantidades necesarias de NaOH y benzoato de sodio para que disueltas en un volumen inicial de agua se neutralicen con $F_{\text{HCl}} = 0.1 \text{ mol/L}$ adicionandolo con una bureta de 10 mL.

Operaciones analíticas a realizar

- 1.0 Obtener la gráfica experimental $\text{pH} = f(v)$ en ausencia de cloroformo o MIBK.
- 2.0 Obtener la gráfica experimental $\text{pH} = f(v)$ en ausencia de cloroformo o MIBK a $p(V_0/V_a) = 0$.

Preguntas para concluir.

De las curvas experimentales determinar pK_a , pK_s , pS_0 y pK_D del ϕCOOH .

Bibliografía

- 1.0 D. C. Harris
ANÁLISIS QUÍMICO CUANTITATIVO
Grupo Editorial Iberoamérica.
1991. Pág. 242.
- 2.0 A. Baeza
QUÍMICA ANALÍTICA. EXPRESIÓN GRÁFICA DE LAS REACCIONES
QUÍMICAS.
S.y G. Editores. 2006.
- 3.0 Documento de Apoyo: Derivadas para datos pH
Adrián de Santiago Zárate
<http://depa.fquim.unam.mx/amyd>
Q.A.I Alejandro Baeza
- 4.0 Alejandro Baeza, Adrián de Santiago, Eduardo Galicia.
"Titulaciones de Halogenuros a Microescala Total con Microsensores de y Microreferencia de Bajo Costo sin Puente Salino"
*Rev. Chil. Educ. Cient.*3[1](2004)29-39
AMYD. Ag
- (5) Arthur I. Vogel
QUÍMICA ANALÍTICA CUANTITATIVA.
Volumen I. Volumetría y Gravimetría.
Editorial Kapelusz.
1960.
- (6) F. Burriel, F. Lucena Conde, S. Arribas Jimeno y J. Hernández Méndez
QUÍMICA ANALÍTICA CUALITATIVA.
Novena Edición.
Paraninfo.
1989.
- (7) A. Araneo
QUÍMICA ANALÍTICA CUALITATIVA.
Mc. Graw Hill
1981.

- 8.0 D. C. Harris
ANÁLISIS QUÍMICO CUANTITATIVO
Grupo Editorial Iberoamérica.
1991. Pág. 242.
- 9.0 A. Baeza
QUÍMICA ANALÍTICA. EXPRESIÓN GRÁFICA DE LAS REACCIONES
QUÍMICAS.
S.y G. Editores. 2006. Pág. 253.
- 10.0 Documento de Apoyo: Derivadas para datos pH
Adrián de Santiago Zárate
<http://depa.fquim.unam.mx/amyd>
Q.A.I Alejandro Baeza
- 11.0 Documento de Apoyo: QA II
Titulación ácido benzoico.
<http://depa.fquim.unam.mx/amyd>
Alejandro Baeza
-