

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

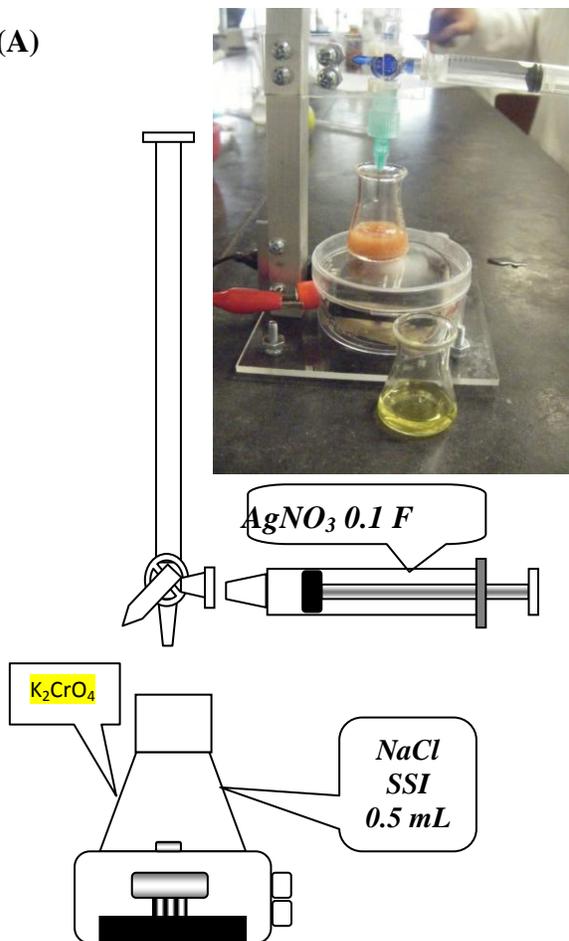
Experiencia de cátedra: Microtitulación potenciométrica de NaCl con Ag(I) .

Dr. Alejandro Baeza, QFB Adrian de Santiago

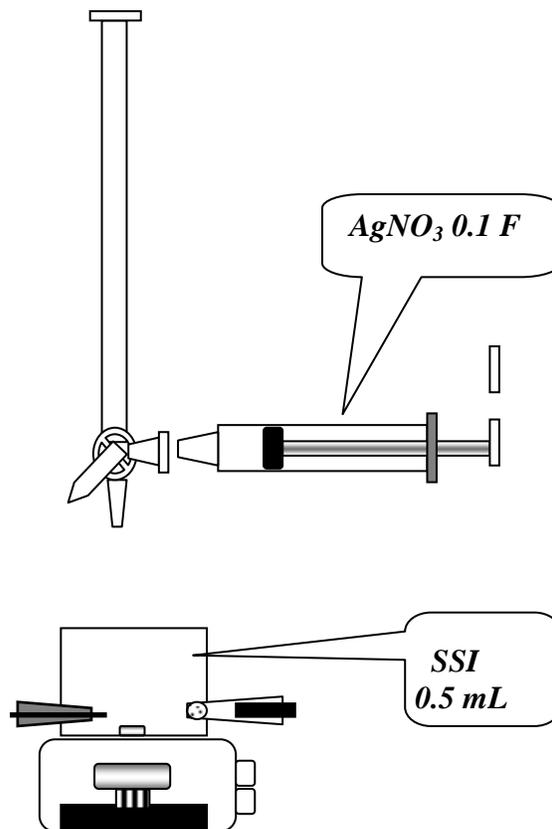
Operaciones analíticas a realizar en el aula:

- (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 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.
-

(A)

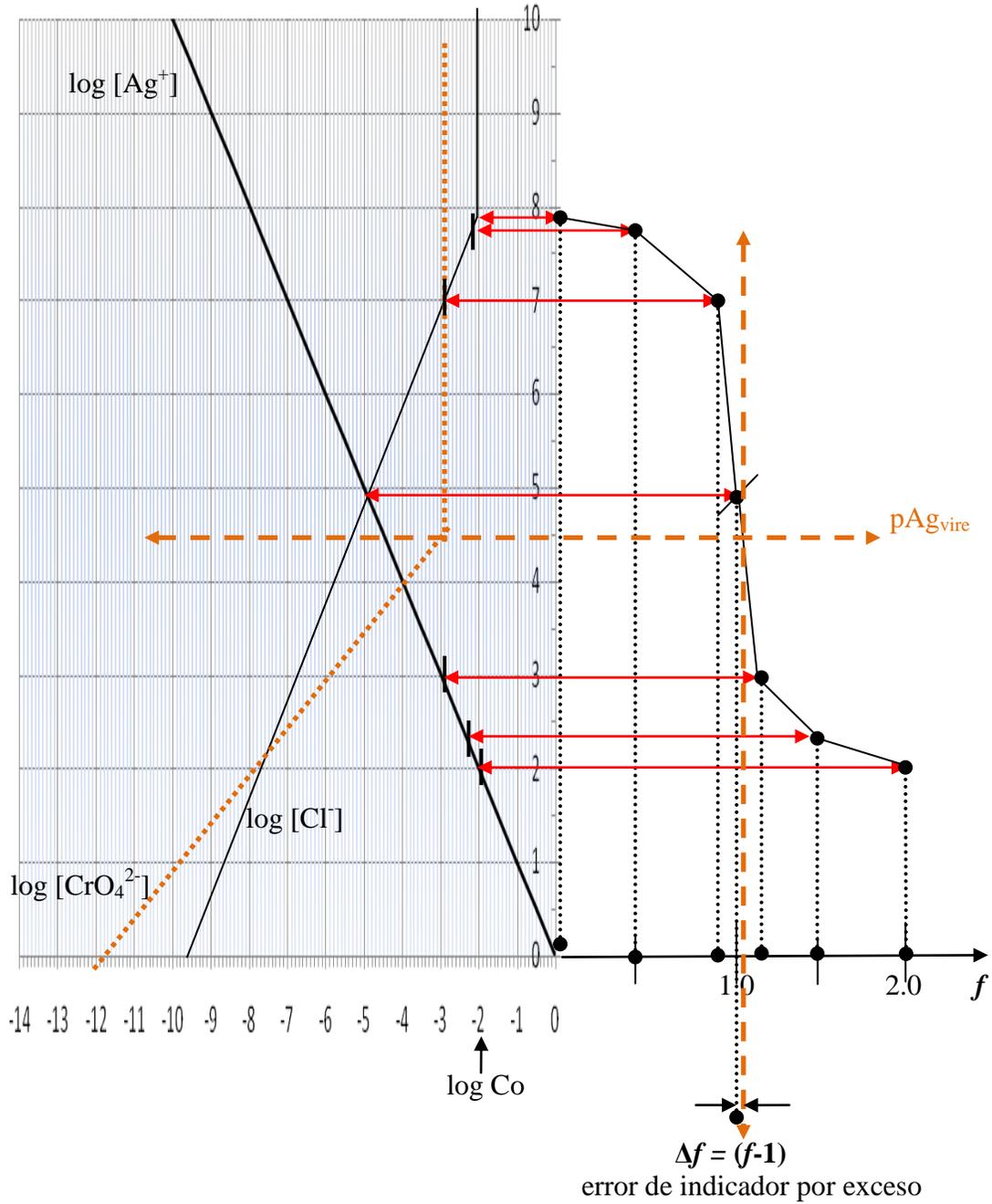


(B)



DATOS ADICIONALES:

$\text{AgCl} \downarrow$ pKs = 9.5; $\text{Ag}_2\text{CrO}_4 \downarrow$ pKs = 12; $\log C_0 = -2$



Preguntas

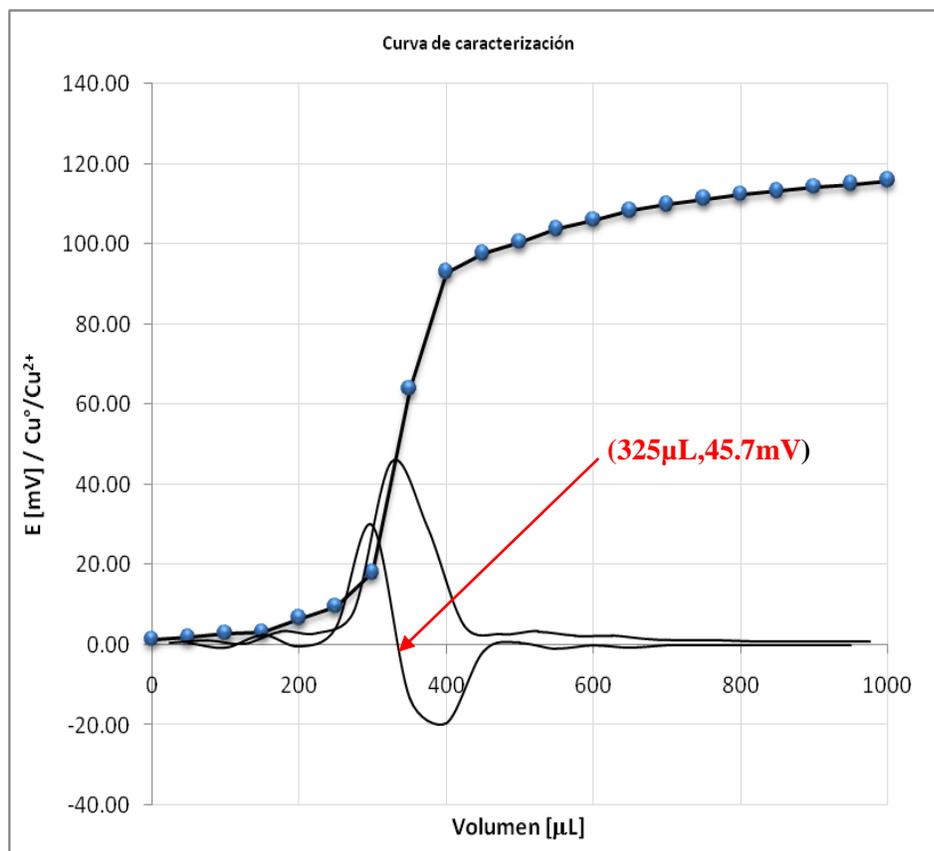
- 1.0 Determinar la concentración exacta de la disolución de Ag(I) del experimento (A).
 - 2.0 Calcular el parámetro adimensional $pe = (E/0.06V)$.
 - 3.0 Efectuar la gráfica $pe = f(\text{volumen})$.
 - 4.0 Efectuar las gráficas de primera, $(\Delta pe/\Delta v)$, y segunda derivada, $\Delta[(\Delta pe/\Delta v)/\Delta v_{\text{prom}}]$, de acuerdo al ejemplo de la referencia (3).
 - 5.0 Determinar la concentración exacta de la disolución de Ag(I) con el volumen de punto de equivalencia experimental determinado en el inciso (4).
 - 6.0 Trazar la curva de titulación teórica por medio de un diagrama acoplado $\log[i] = pAg = f(f)$ de una mezcla de NaCl, KCl y KBr $C_0 = 0.1 \text{ mol/L c/u}$.
 - 7.0 Encontrar la relación para calcular pAg a partir de los valores de pe o E .
-
-

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 microsensores de Ag y de Microreferencia de bajo costo sin Puente Salino”
Rev. Chil. Educ. Cient. **3[1]**(2004)29-39
 - (3) Adrian de Santiago.
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.
-

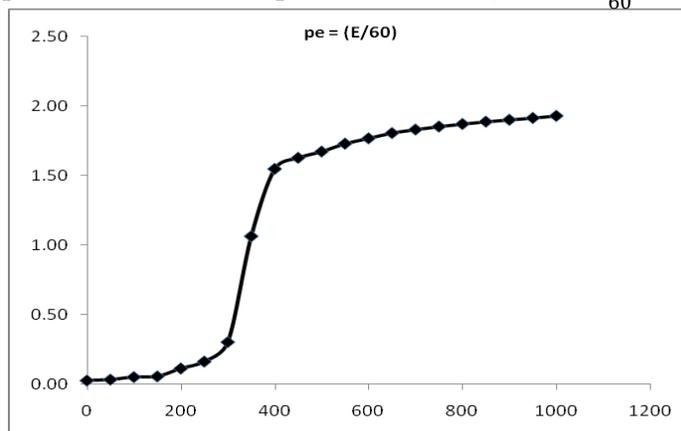
Se ejemplifica con la precipitación de AgCl.

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

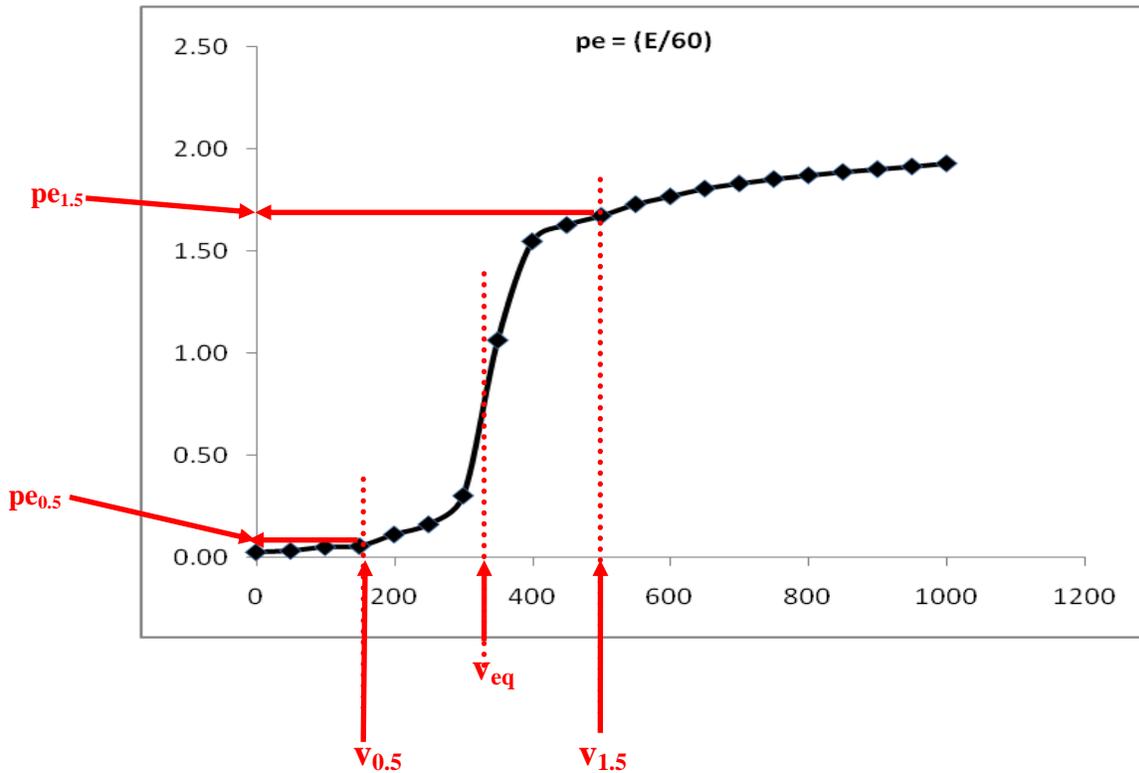


1.0 Primero se calcula el pe a partir de los valores de potencial medido: $pe = \frac{E_{medido} \text{ mV}}{60}$

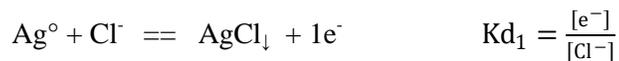
La gráfica obtenida es la siguiente:



- 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: $[\text{Cl}^-]_{0.5} = \left[\frac{CoVo - v_{0.5}(0.1M)}{Vo + v_{0.5}} \right]$, por lo tanto al 50% la ecuación de pe es:

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

- 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:

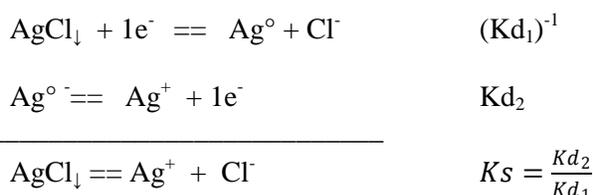
$$pe_{1.5} = pKd_2 + \log \left[\frac{v_{1.5}(0.1M) - CoVo}{Vo + v_{1.5}} \right]$$

5.0 Si se restan las ecuaciones de pe para el 150% y el 50% titulado se obtiene:

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

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

6.0 La relación entre pKd₂ y pKd₁ es la siguiente:



pKs = pKd₂ - pKd₁, por lo tanto pKd₁ = pKd₂ - pKs, al sustituir en la ecuación del inciso anterior:

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

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

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

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

8.0 De igual manera se calculan los valores de pKs_{AgBr} y pKs_{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.
