

QUÍMICA ANALÍTICA III.

Examen: Diagramas $\log [i] = f(\text{pH})$ para sistemas hidróxido insolubles.

Dr. Alejandrino Baeza.

Planteamiento del sistema en estudio

Se necesita realizar una separación de As(III) 10^{-6} , Sb(III) 10^{-6} y Bi(III) 10^{-6} , por imposición del pH y formación de sendos óxidos poco solubles en $V_0 = 100$ mL de medio de reacción.

En la literatura^[1] es posible encontrar información termodinámica conveniente para tal fin operativo:

As(III)	log K
$\text{AsO}^+ + 2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{AsO}_3 + \text{H}^+$	0.34
$\text{H}_3\text{AsO}_3 = \text{H}_2\text{AsO}_3^- + \text{H}^+$	-9.21

	pKs
$\frac{1}{2}\text{As}_2\text{O}_3\downarrow + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} = \text{AsO}^+ + \text{OH}^-$	15.0

Bi(III)	log K
$\text{Bi}^{3+} + \text{OH}^- = \text{BiOH}^{2+}$	12.0
$\text{Bi}^{3+} + 2\text{OH}^- = \text{BiO}^+ + \text{H}_2\text{O}$	22.6
$\text{Bi}^{3+} + 4\text{OH}^- = \text{BiO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O}$	28.6

	pKs
$\frac{1}{2}\text{Bi}_2\text{O}_3\downarrow + \frac{3}{2}\text{H}_2\text{O} = \text{Bi}^{3+} + 3\text{OH}^-$	34.0

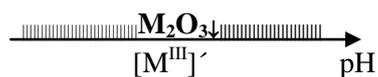
Sb(III)	log K
$\text{Sb}(\text{OH})^{2+} + \text{OH}^- = \text{SbO}^+ + \text{H}_2\text{O}$	15.5
$\text{SbO}^+ + \text{OH}^- + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{SbO}_3$	13.1
$\text{H}_3\text{SbO}_3 + \text{OH}^- = \text{SbO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O}$	3.0

$\frac{1}{2}\text{Sb}_2\text{O}_3\downarrow + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} = \text{SbO}^+ + \text{OH}^-$	17.1
---	------

[1] F. Burriel Martí, F. Lucena Conde, S. Arribas Jimeno, J. Hernández Méndez
"Química Analítica Cualitativa"
Decimotercera Edición.
1989.

Preguntas

1.0 Elaborar los **DUZP** combinados ácido-base del tipo:



2.0 Trazar los diagramas de solubilidad $\log S' = f(\text{pH})_{\text{pCo} = 2}$.

3.0 Diseñar un esquema de separación en 3 etapas para separar la mezcla de As(III), Sb(III) y Bi(III).

Ejercicio de clase: Propiedades ácido-base del sistema $\text{Pb(OH)}_2 \downarrow / \text{Pb(OH)}_i^{n-i}$.

Dr. Alejandro Baeza

Planteamiento del sistema en estudio.

De la literatura se conoce la siguiente información (A. Ringbom, Alhambra, 1979):

Pb(OH)_i^{n-i}	$\text{Pb(OH)}_2 \downarrow$
i	pKs
1	6.20 \approx 6
2	10.3 \approx 10
3	13.3 \approx 13

Preguntas:

- 1.0 Trazar el diagrama logarítmico en medio homogéneo, $\log [i] = f(\text{pH})$, sin considerar la formación de la fase condensada para $F_{\text{Pb(NO}_3)_2} = C_0 = 0.1 \text{ mol/L}$ con base a al **DUZP** en función del pH y a sendas funciones

$$\log [\text{Pb(OH)}_i^{n-i}] = \log C_0 + \log \Phi_{\text{Pb(OH)}_i}, \quad 0 < i < 3$$

o bien por la estrategia rápida de trazado.

- 2.0 Trazar el diagrama logarítmico donde se muestre la evolución de $\log S = f(\text{pH})$ en función de la especie generalizada $(\text{Pb}^{2+})'$ y su coeficiente de especiación α :

$$\log S = \log \left[\frac{K_S}{K_W^2} [\text{H}^+]^2 \right] + \log \alpha_{\text{Pb(OH)}} \\ \alpha_{\text{Pb(OH)}} = 1 + \sum_i^n \beta_i \frac{K_W^i}{[\text{H}^+]^i}$$

Efectuar el gráfico por medio de un análisis de predominio de especies y polinomios reducidos con base al **DUPE** respectivo.

- 3.0 Acoplar el diagrama logarítmico homogéneo con el diagrama de solubilidad para obtener el gráfico que muestre la evolución logarítmica de todas las especies del plomo, $\text{Pb(OH)}_2 \downarrow / \text{Pb(OH)}_i^{n-i}$, indicando las *zonas de predominio* y los *valores de pH del cambio de estado*. Para determinar los cambios de estado considerar $\text{pCo} = 1$.
- 4.0 Trazar el diagrama acoplado $\log S = f(\text{pH}) = f(f)$ para obtener la curva teórica de monitoreo del pH cuando se adiciona NaOH en fracciones $f\text{Co}$ a una disolución $F_{\text{Pb(NO}_3)_2} = C_0$. Indicar los pares ácido-base responsables del nivel de acidez en toda la curva de monitoreo.
- 5.0 Demostrar que el sistema heterogéneo es un amortiguador del pH de la fase líquida. Comparar con la ecuación de Van Slyke, $\beta = (dC/d\text{pH})$, de un amortiguador homogéneo $C_{\text{BS}} = C_0$.

Bibliografía

- (1) J.N. Butler. *"Solubility and pH Calculations"*
Addison-Wesley Publishing Company, Inc. 1964.
- (2) Santiago Vicente. *"Química de las Disoluciones: diagramas y cálculos gráficos"*.
Alhambra, 1979.
- (3) Alejandro Baeza. *"Química Analítica. Expresión Gráfica de las Reacciones Químicas"*.
S y G Editores, 2006.

QUÍMICA ANALÍTICA III.

Resolución Breve

Ejercicio de clase: Complejos hidróxido(I) $M(OH)_{z\downarrow}/M(OH)_n^{z-n}$.

Dr. Alejandro Baeza

Planteamiento del sistema en estudio

Se propone en siguiente esquema de complejos hidróxidos solubles y su fase condensada poco soluble para un catión M(II):

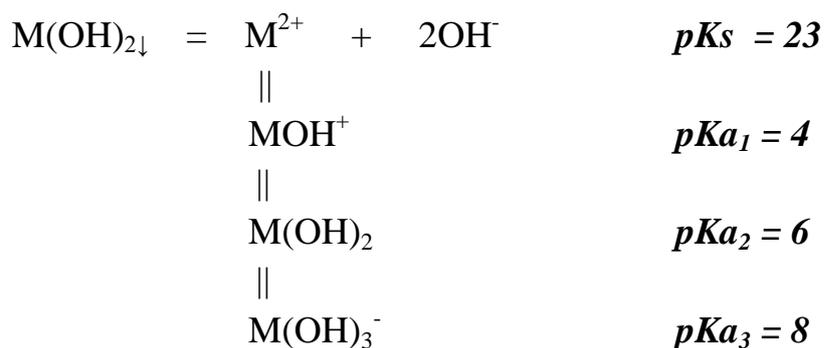
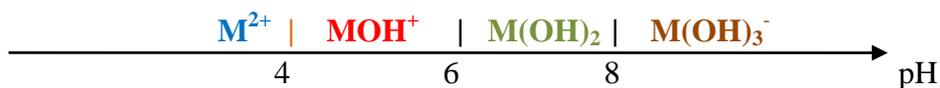


Diagrama logarítmico homogéneo:



Con base a este DUZP se trazan las líneas guías que representan las funciones de $\log [i] = fpH$ para $\log C_0 = -1$:

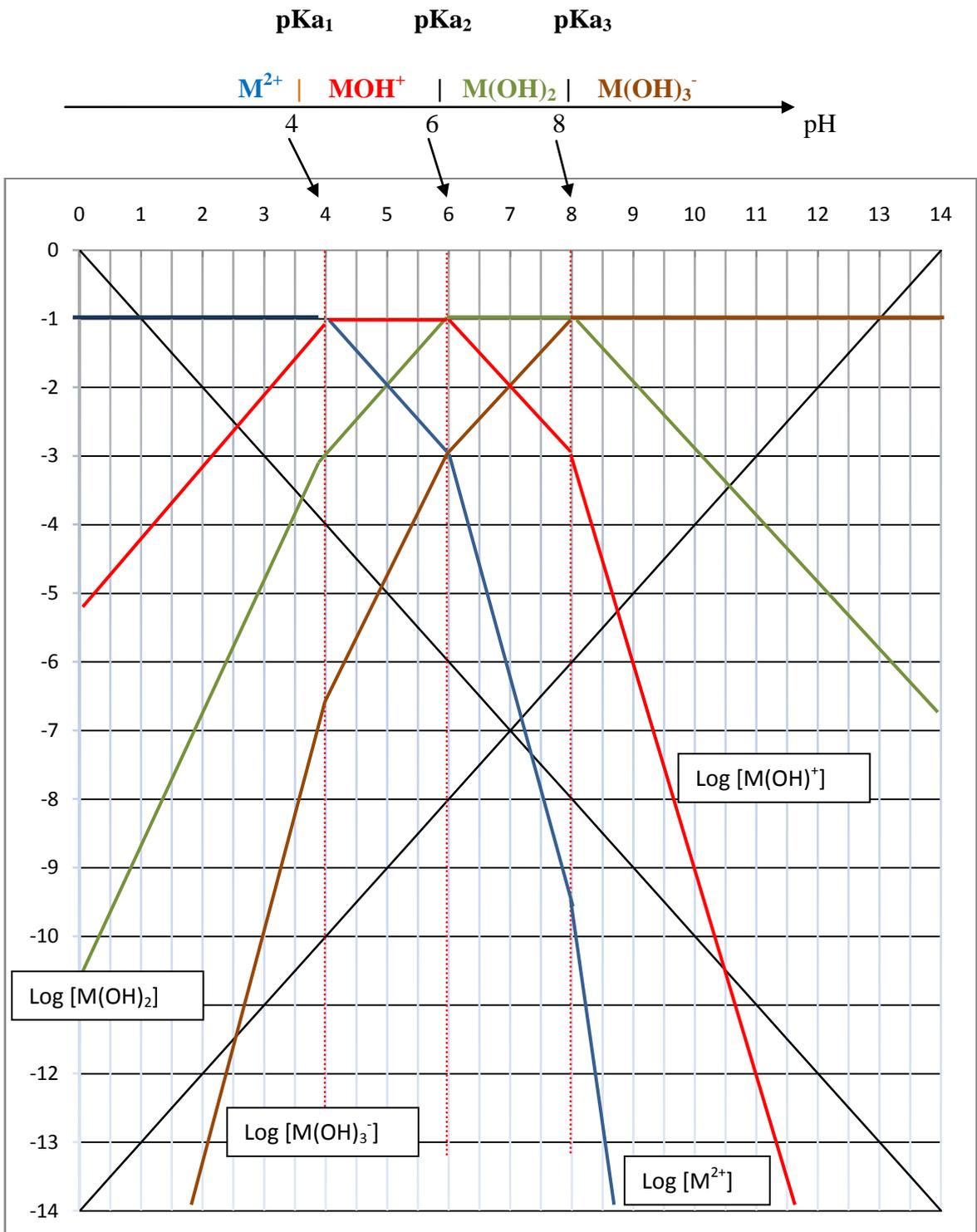


Diagrama logarítmico heterogéneo:

La función de solubilidad de los complejos hidróxido es la siguiente:

$$S = \frac{K_s[H^+]^2}{K_w^2} \left[1 + \frac{\beta_1 K_w}{[H^+]} + \frac{\beta_2 K_w^2}{[H^+]^2} + \frac{\beta_3 K_w^3}{[H^+]^3} \right] = [M^{2+}] \alpha_{M(OH)}$$

$$S = \frac{K_s[H^+]^2}{K_w^2} \left[1 + \frac{K_{a1}}{[H^+]} + \frac{K_{a1}K_{a2}}{[H^+]^2} + \frac{K_{a1}K_{a2}K_{a3}}{[H^+]^3} \right] = [M^{2+}] \alpha_{M(OH)}$$

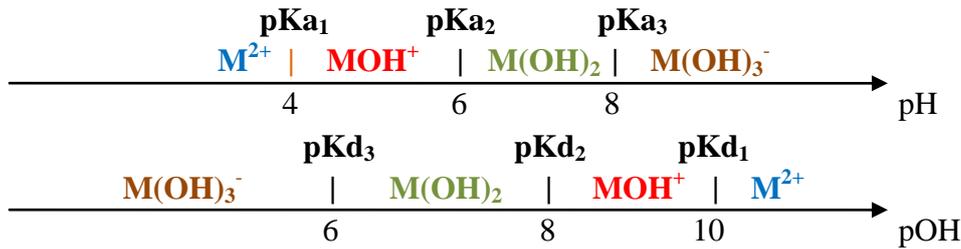
La relación entre K_{a_i} de los complejos hidróxidos y los valores de constantes de formación acumulativas, β_i , se establece por medio del K_w de la autohidrólisis del agua:

$$\prod_i^n K_{a_i} = \beta_i K_w^i ; \quad \log \beta_i = i(\text{p}K_w) - \sum \text{p}K_{a_i}$$

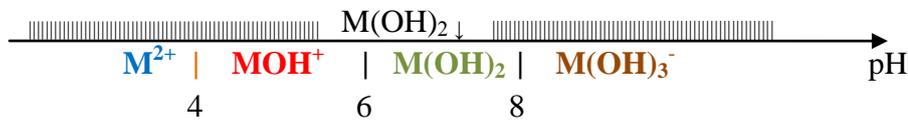
por tanto:

n	$\log \beta_i$	$\text{p}K_{d_i}$
1	$14-4 = 10$	10
2	$28-10 = 18$	8
3	$42-18 = 24$	6

NOTA:



El polinomio de $\log S' = f(\text{pH})$ se reduce a 4 rectas de acuerdo a las zonas de predominio de acuerdo al siguiente DUZP combinado:



(A) $\log S' = -\text{p}K_s + 2\text{p}K_w - 2\text{pH} + \log [1 + 10^{-4+\text{pH}} + 10^{-10+2\text{pH}} + 10^{-18+3\text{pH}}]$

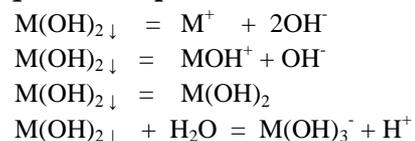
(B) $\log S' = -23 + 28 - 2\text{pH} + \log [1 + 10^{-4+\text{pH}} + 10^{-10+2\text{pH}} + 10^{-18+3\text{pH}}]$

(C) $\log S' = 5 - 2\text{pH} + \log [1 + 10^{-4+\text{pH}} + 10^{-10+2\text{pH}} + 10^{-18+3\text{pH}}]$

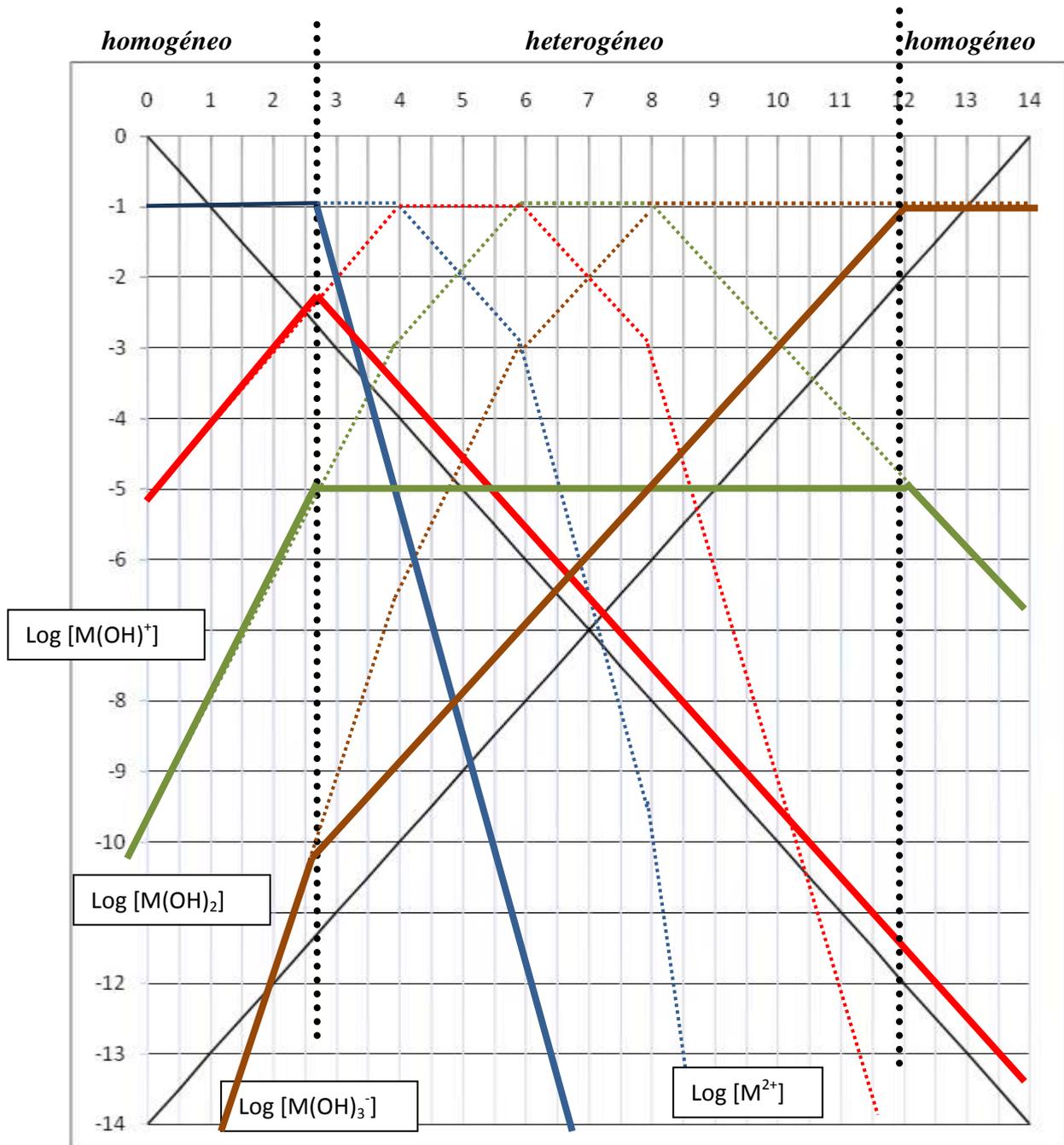
Rectas:

- (A) $\log S' = 5 - 2\text{pH}$
- (B) $\log S' = 5 - 4 - \text{pH} = 1 - \text{pH}$
- (C) $\log S' = 5 - 10 = \log S_0 = -5$
- (D) $\log S' = 5 - 18 + \text{pH} = -13 + \text{pH}$

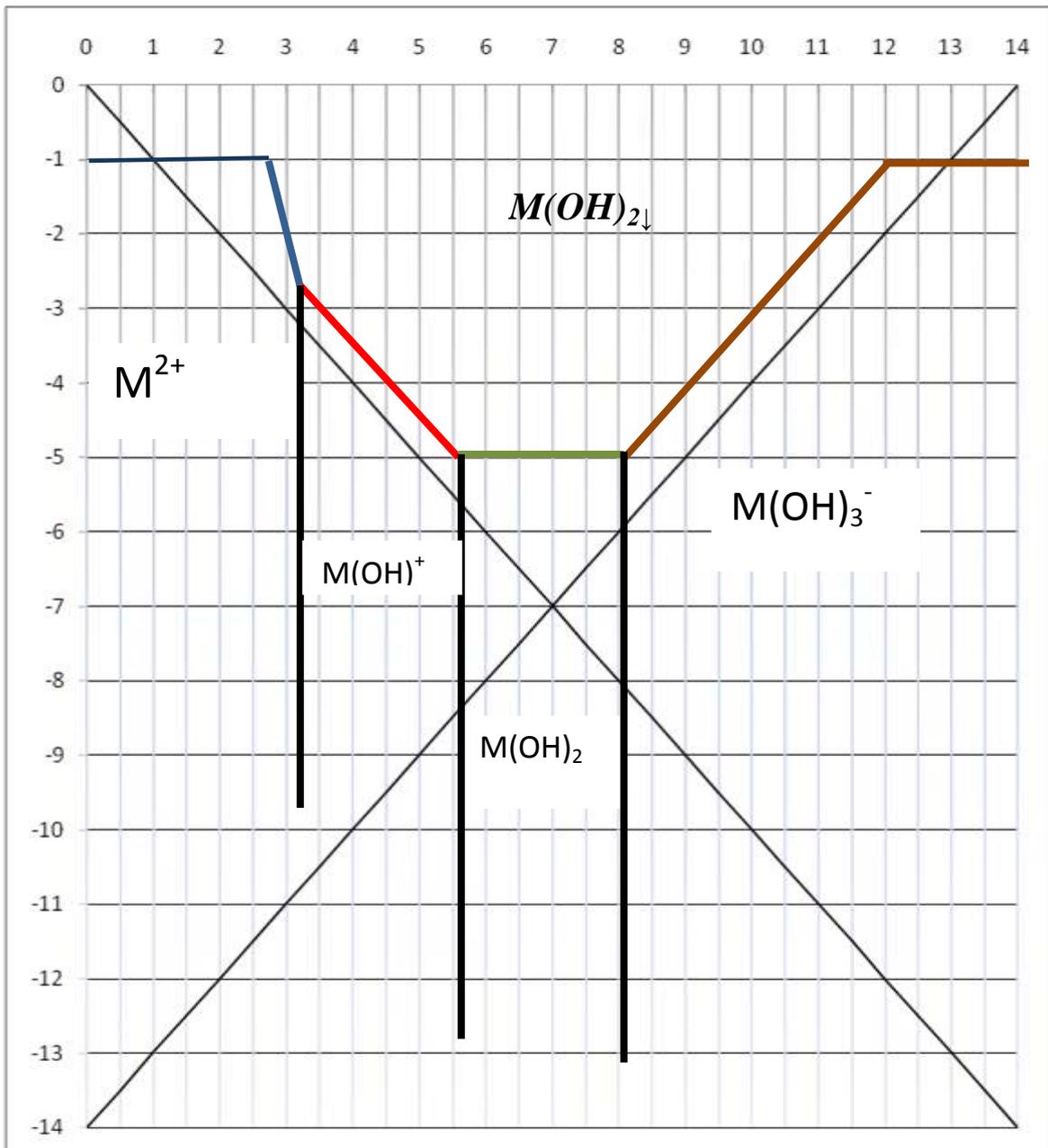
Equilibrio representativo



Se efectúa el gráfico de sendas rectas de solubilidad junto con las funciones homogéneas de arriba para determinar el gráfico completo con tanto en medio homogéneo como heterogéneo:

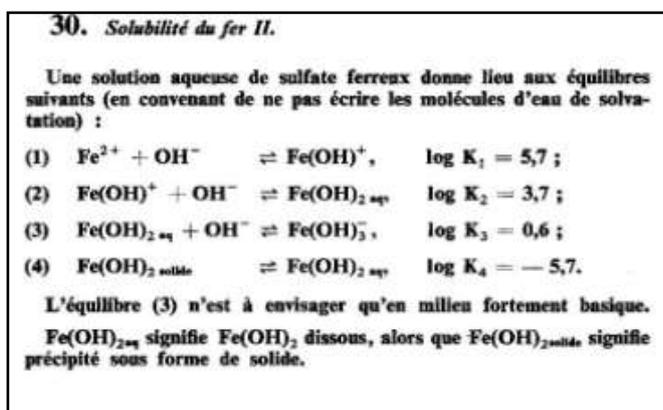


La siguiente gráfica muestra las líneas rectas producto de la reducción del polinomio de solubilidad que determinan los equilibrios entre la fase condensada y la solución con:



Planteamiento del sistema en estudio

Se reportan en la literatura las propiedades ácido-base-solubilidad del Fe(II)⁽¹⁾:



- (1) P. Morlaës et J.-C. Morlaës
“Les Solutions Aqueuses. Classes Préparatoires et Université. Exercices avec solutions”
Exercices. Vuibert.Paris. 1979.

Preguntas

- 1.0 Trazar el diagrama logarítmico en medio homogéneo, $\log [i] = f(\text{pH})$, sin considerar la formación de la fase condensada para $F_{\text{Fe}(\text{NO}_3)_2} = C_0 = 0.1 \text{ mol/L}$ con base a al **DUZP** en función del pH y a sendas funciones o bien por la **estrategia rápida de trazado**:

$$\log [\text{Fe(OH)}_i^{n-i}] = \log C_0 + \log \Phi_{\text{Fe(OH)}_i}, \quad 0 < i < 3$$

- 2.0 Trazar el diagrama logarítmico donde se muestre la evolución de $\log S = f(\text{pH})$ en función de la especie generalizada $(\text{Fe}^{2+})'$ y su coeficiente de especiación α :

$$\log S = \log \left[\frac{K_S}{K_W^2} [\text{H}^+]^2 \right] + \log \alpha_{\text{Fe(OH)}} \\ \alpha_{\text{Fe(OH)}} = 1 + \sum_i^n \beta_i \frac{K_W^i}{[\text{H}^+]^i}$$

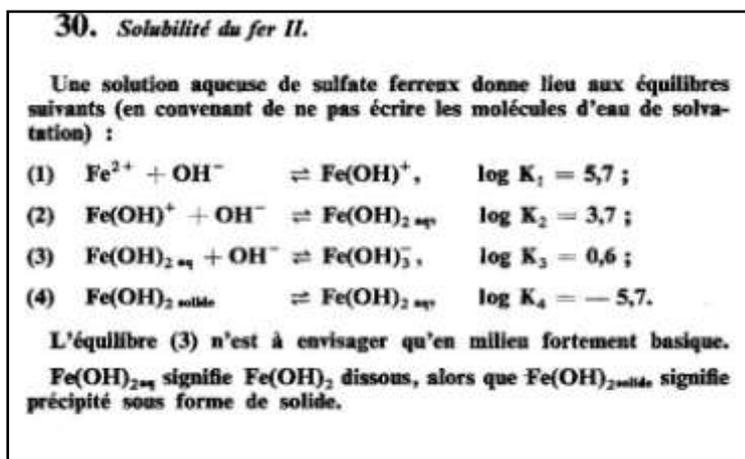
Efectuar el gráfico por medio de un análisis de predominio de especies y polinomios reducidos con base al **DUPE** respectivo.

- 3.0 Acoplar el diagrama logarítmico homogéneo con el diagrama de solubilidad para obtener el gráfico que muestre la evolución logarítmica de todas las especies del hierro, $\text{Fe(OH)}_{2\downarrow}/\text{Fe(OH)}_i^{n-i}$, indicando las *zonas de predominio* y los valores de pH del cambio de estado. Para determinar los cambios de estado considerar $pC_0 = 1$.
- 4.0 Trazar el diagrama acoplado $\log S = f(\text{pH}) = f(f)$ para obtener la curva teórica de monitoreo del pH cuando se adiciona NaOH en fracciones fC_0 a una disolución $F_{\text{Fe}(\text{NO}_3)_2} = C_0$. Indicar los pares ácido-base responsables del nivel de acidez en toda la curva de monitoreo.
- 5.0 Encontrar la función de Gran que permita determinar el volumen de punto de equivalencia experimental de la curva de monitoreo anterior. Demostrar que cumple con la condición $[\text{F(G)}]_{v=\text{veq}} = 0$.

Entregar solamente los diagramas en papel milimetrado A TINTA indicando las especies correspondientes.

Ejercicio de clase: Complejos hidróxido del Fe(II).

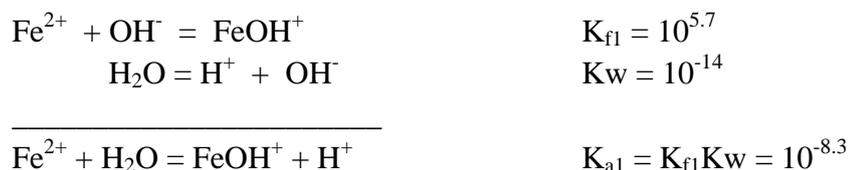
Dr. Alejandro Baeza

*Planteamiento del sistema en estudio*Se reportan en la literatura las propiedades ácido-base-solubilidad del Fe(II)⁽¹⁾:

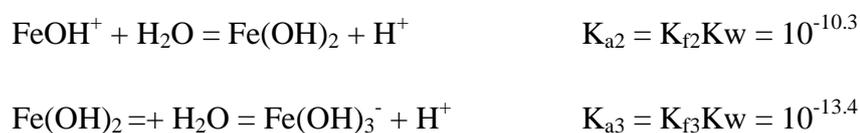
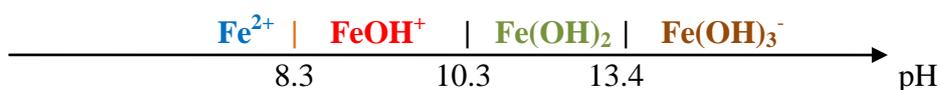
(1) P. Morlaës et J.-C. Morlaës

"Les Solutions Aqueuses. Classes Préparatoires et Université. Exercices avec solutions"
Exercices. Vuibert.Paris. 1979.

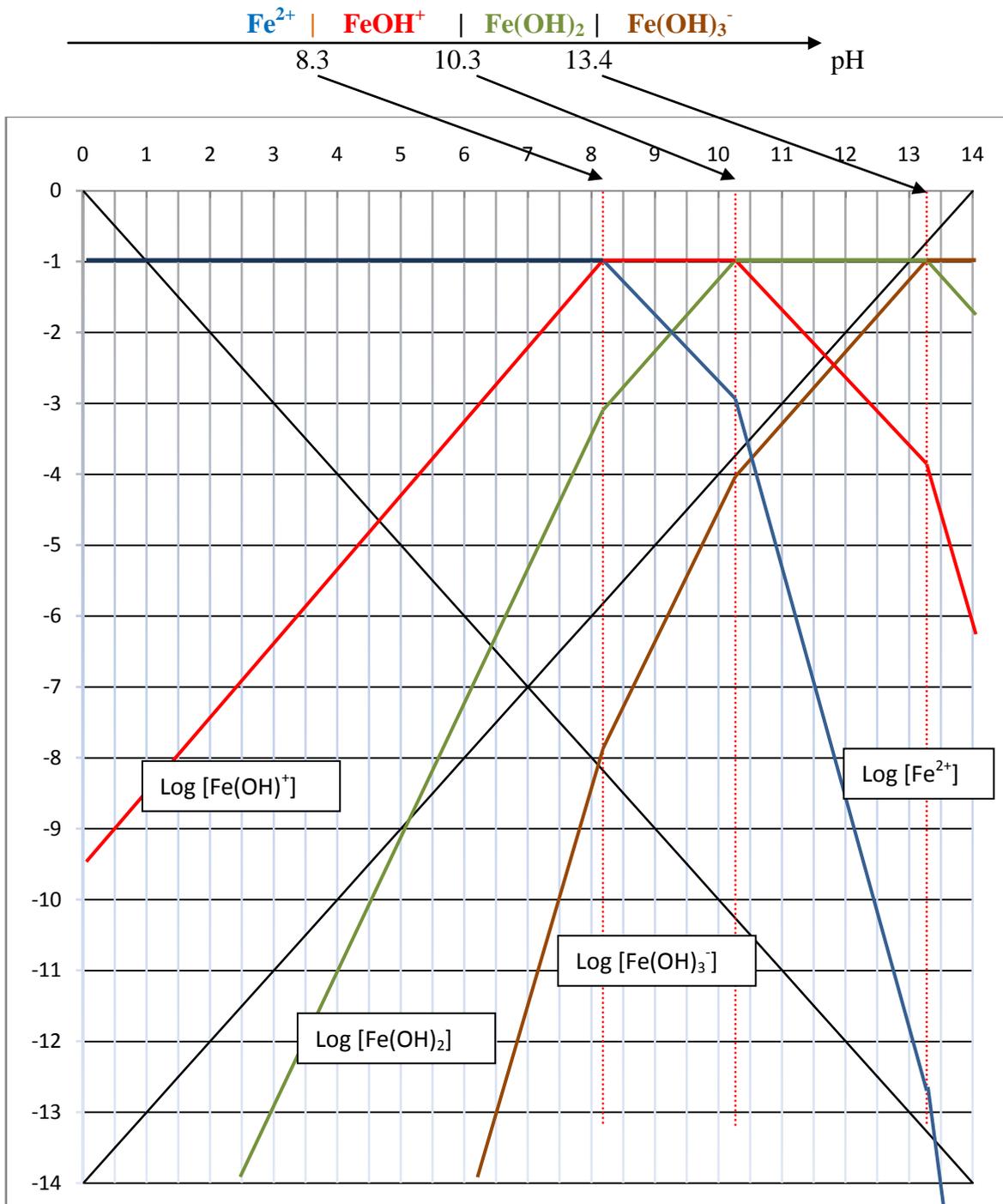
Para trazar el diagrama logarítmico de concentraciones de los pares ácido-base solubles de los complejos hidróxidos de Fe (II) es necesario determinar los valores de pKa sucesivos:



De igual manera:

El **DUZP** correspondiente queda de la manera siguiente:

Con base a este DUZP se trazan las líneas guías que representan las funciones de $\log [i] = fpH$ para $\log C_0 = -1$:



La función de solubilidad de los complejos hidróxido es la siguiente:

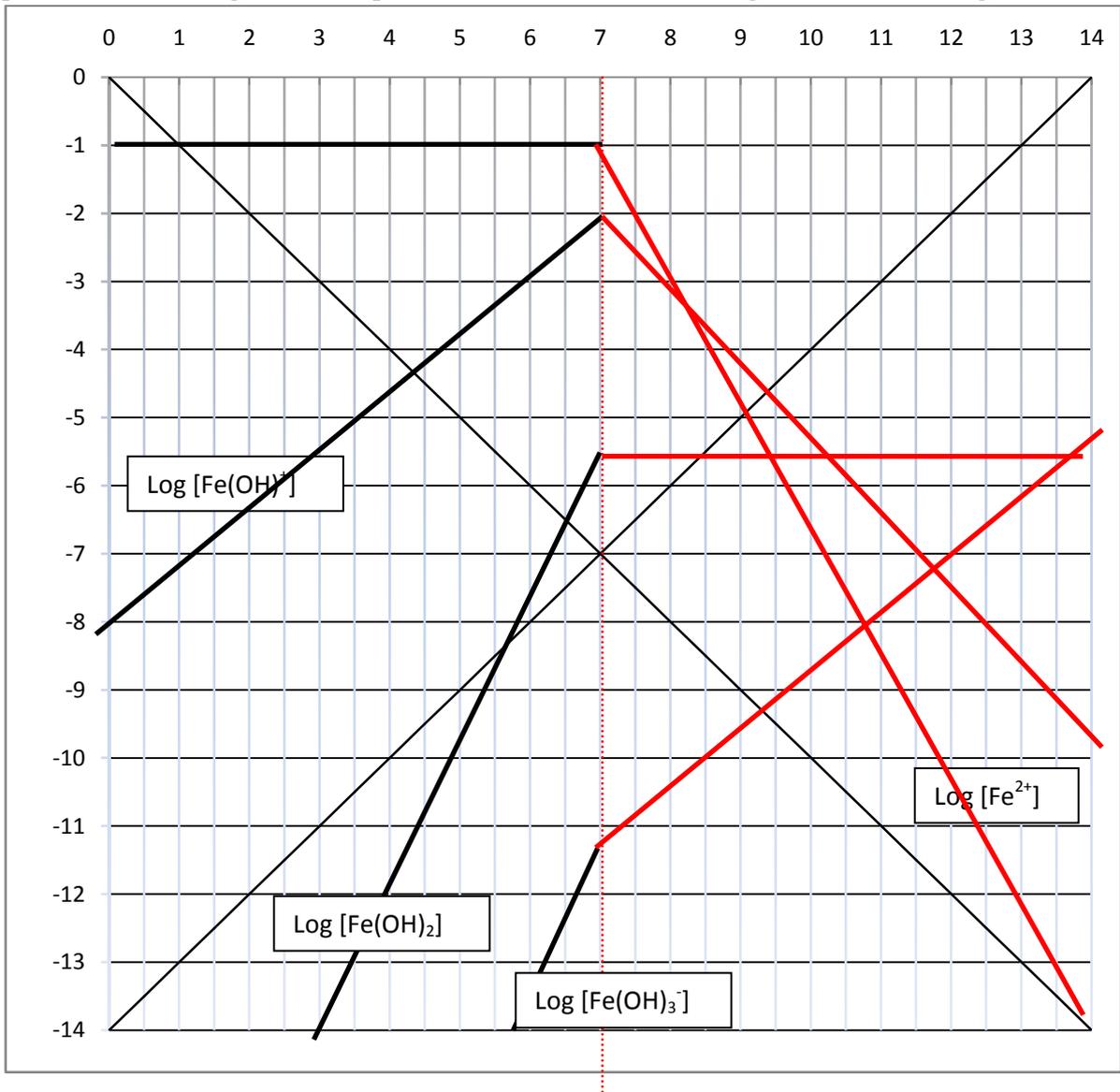
$$S = \frac{K_s [H^+]^2}{K_w^2} \left[1 + \frac{K_{a1}}{[H^+]} + \frac{K_{a1}K_{a2}}{[H^+]^2} + \frac{K_{a1}K_{a2}K_{a3}}{[H^+]^3} \right] = [Fe^{2+}] \alpha_{Fe(OH)}$$

El valor del pK_s se deduce de la relación $S_0 = K_s \beta_2$, i.e. $10^{-5.7} = K_s(10^{5.7+3.7})$, $K_s = 10^{-15.1}$, las ecuaciones lineales producto de la reducción del polinomio de solubilidad son:

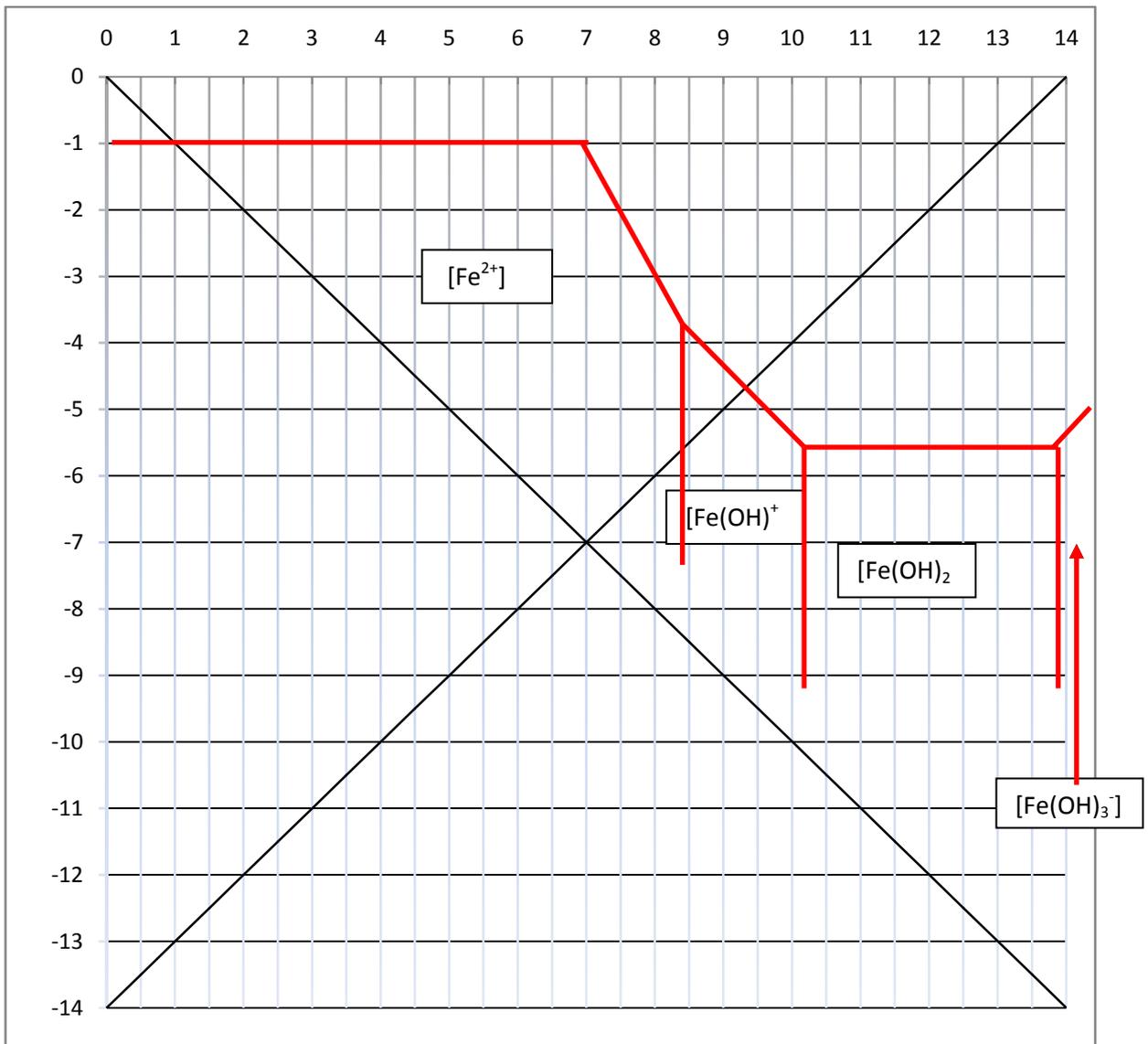
$$\log S' = -pK_s + 2pK_w - 2pH + \log [1 + 10^{-8.3+pH} + 10^{-18.6+2pH} + 10^{-32+3pH}]$$

- (A) $\log S' = 12.9 - 2pH$
- (B) $\log S' = 12.9 - 8.3 - pH = 4.6 - pH$
- (C) $\log S' = 12.9 - 18.6 = \log S_0 = -5.7$
- (D) $\log S' = 12.9 - 32 + pH = -19.1 + pH$

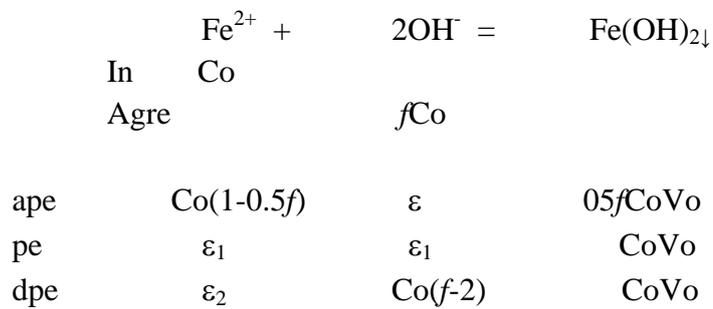
Se efectúa el gráfico de sendas rectas de solubilidad junto con las funciones homogéneas de arriba para determinar el gráfico completo con tanto en medio homogéneo como heterogéneo:



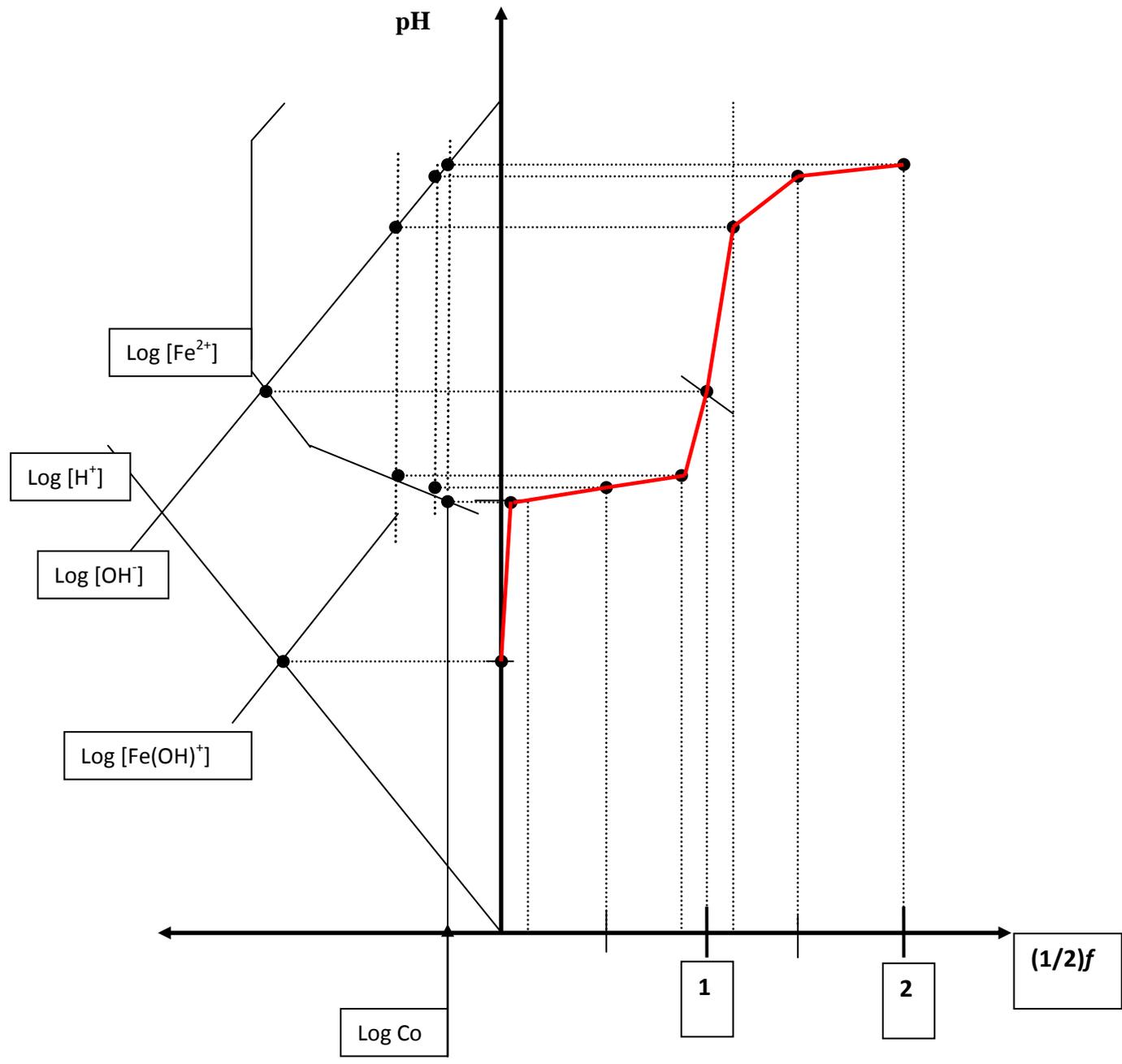
Si se grafica únicamente la función de solubilidad predominante:



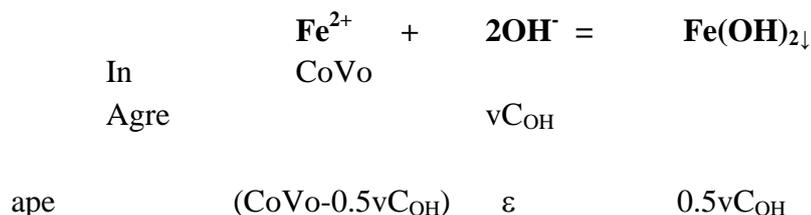
En la grafica siguiente se acopla el diagrama $\log [i] = f(\text{pH}) = f(f)$ para la titulación:



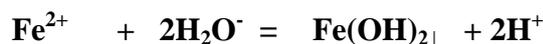
pH



La función de Gran asociada a la curva $\text{pH} = f(v)$ de la gráfica anterior se deduce de la siguiente manera con base a la *reacción operativa de titulación*:



El pH al equilibrio esta dado por *la reacción al equilibrio* siguiente:



La relación entre el pH medido y el volumen agregado, v_{agr} , se determina con la expresión del K_a de la reacción ácido-base anterior:

$$K_a = \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{Fe}^{2+}]} = \frac{10^{-2\text{pH}}(V_o + v_{\text{agr}})}{\text{CoVo} - (0.5)v_{\text{agr}}\text{C}_{\text{OH}}}$$

re-arreglando:

$$10^{-2\text{pH}}(V_o + v_{\text{agr}}) = K_a\text{CoVo} - (0.5)K_a\text{C}_{\text{OH}}(v_{\text{agr}})$$

El arreglo anterior cumple con la condición lineal exigida por la función de Gran:

$$y = mx + b; \quad y = 10^{-2\text{pH}}(V_o + v_{\text{agr}}); \quad x = v_{\text{agr}}; \quad m = -(0.5)K_a\text{C}_{\text{OH}}; \quad b = K_a\text{CoVo}$$

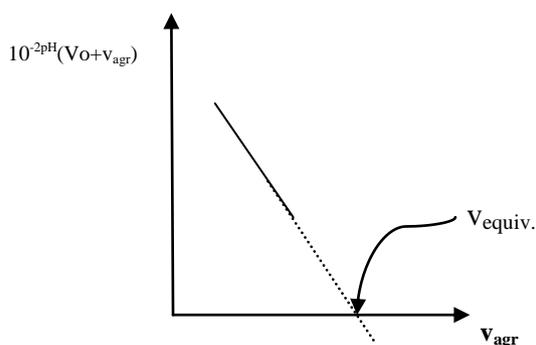
A la equivalencia $v_{\text{eq}} = \frac{2\text{CoVo}}{\text{C}_{\text{OH}}}$, valor de volumen agregado que anula la función:

$$10^{-2\text{pH}}(V_o + v_{\text{agr}}) = K_a\text{CoVo} - (0.5)K_a\text{C}_{\text{OH}}(v_{\text{agr}})$$

$$10^{-2\text{pH}}(V_o + v_{\text{agr}}) = K_a\text{CoVo} - (0.5)K_a\text{C}_{\text{OH}}(2\text{CoVo}/\text{C}_{\text{OH}})$$

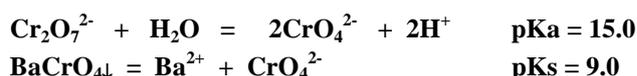
$$10^{-2\text{pH}}(V_o + v_{\text{agr}}) = K_a\text{CoVo} - K_a\text{CoVo} = 0$$

Por lo que esta función satisface la condición de la Función de Gran:



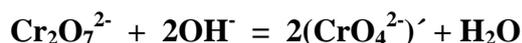
Planteamiento del sistema en estudio.

Las propiedades ácidas del dicromato pueden modificarse por la formación de un complejo poco soluble de su base conjugada con bario:



Preguntas

- 1.0 Trazar el diagrama de predominio de estado, DPE , $[\text{pH}]_{\text{pCo}=0} = f(\text{pBa})$.
- 2.0 Elaborar la tabla de variación de especies de la reacción operativa de titulación en función de Co y f así como en función de $v_{agr.}$



- 3.0 Calcular la $K'_{\text{reacción}}$ de la titulación:
 - a) sin precipitante
 - b) a $\text{pBa} = 0$
- 4.0 Trazar sendos diagramas acoplados $\log [i] = \text{pH} = f(f)$, para $f = (n_{agr. \text{NaOH}}/n_0)$ para las siguientes soluciones:
 - a) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0.01 mol/L
 - b) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0.01 mol/L + $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 1 mol/L
- 5.0 Del diagrama calcular el % de cuantitatividad en ambos medios de reacción.
- 6.0 Encontrar la expresión de la función de Gran que permita determinar el volumen de punto final de la titulación en medio no precipitante y que cumpla la condición:
 $[\text{F}(\text{G})]_{v=\text{veq.}} = 0$

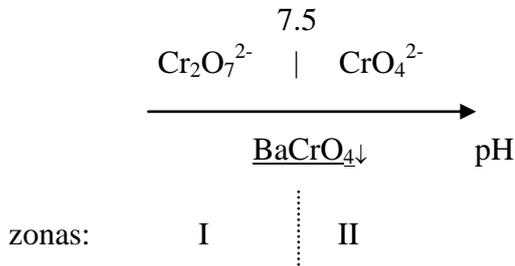
Bibliografía: A. Baeza. *Química Analítica. Expresión Gráfica de las Reacciones Químicas.* S y G. Editores. 2006. Pág. 64.
<http://depa.fquim.unam.mx/amyd> (Q.A. II).

NOTA:

Entregar el examen a tinta (incluyendo gráficos y cálculos) y redactado.

Trazo del diagrama de predominio de estado, DPE, $[pH]_{pC_0=0} = f(pBa)$.

De acuerdo al **DUPE** siguiente:



Para la zona I $pH < 7.5$ el equilibrio ácido base representativo es:



$$2pH = -3 + 2pBa + \log \left[\frac{1}{[Cr_2O_7^{2-}]} \right] = pKa' + \log \left[\frac{1}{[Cr_2O_7^{2-}]} \right]$$

En condiciones estándar:

$$pH = \frac{pKa'}{n} = \frac{-3}{2} + pBa$$

Para la zona II $pH > 7.5$ el equilibrio representativo es:



$$2pH = -3 + 2pBa + \log \left[\frac{[CrO_4^{2-}]^2}{[Cr_2O_7^{2-}]} \right]$$

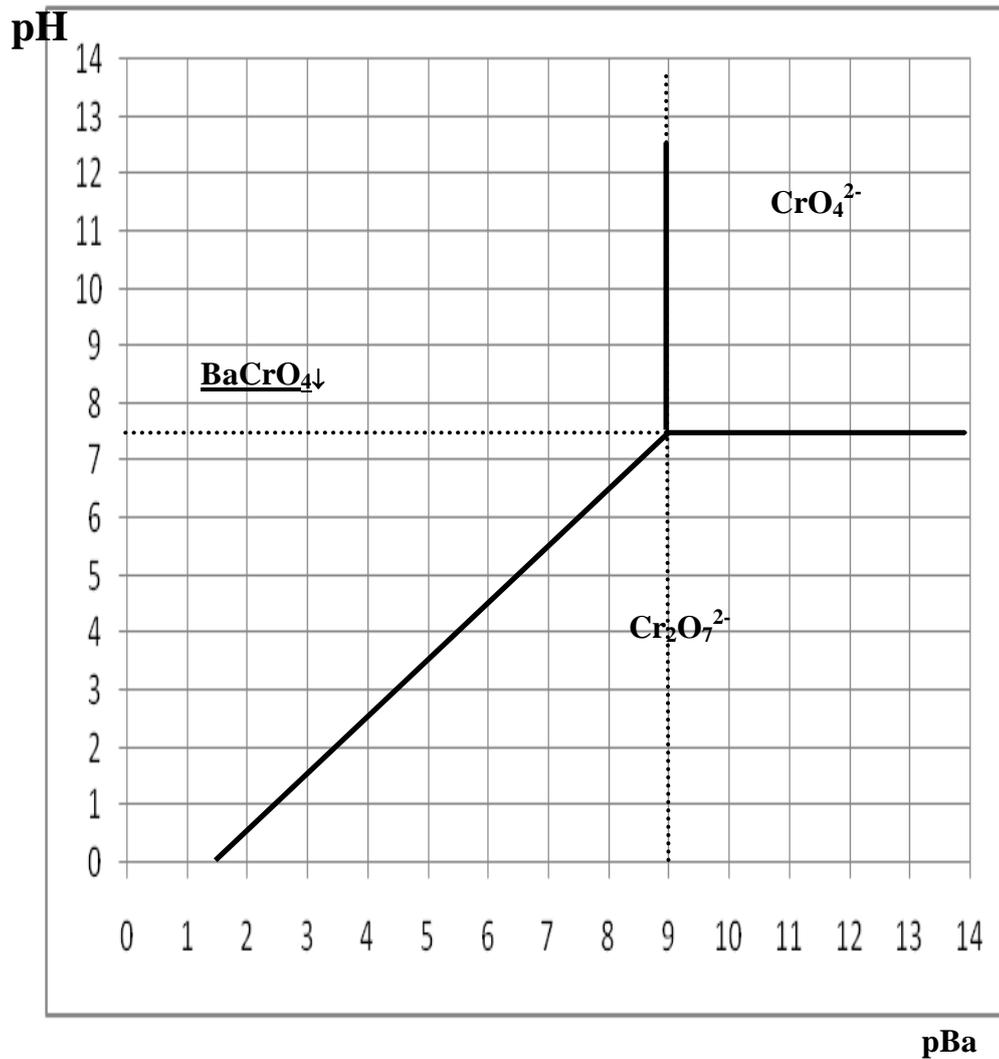
En condiciones estándar:

$$pH = pKa' = \frac{15}{2} = 7.5$$

Resumiendo:

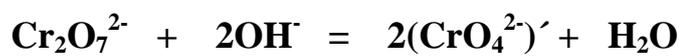
I	$Cr_2O_7^{2-} + 2Ba^{2+} + H_2O \rightleftharpoons 2BaCrO_4 \downarrow + 2H^+$	$pH = \frac{-3}{2} + pBa$
II	$Cr_2O_7^{2-} + H_2O \rightleftharpoons 2CrO_4^{2-} + 2H^+$	$pH = 7.5$

$$pBa \downarrow = 1.5 + 7.5 = 9.0.$$



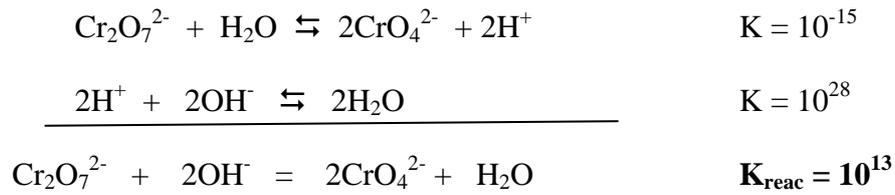
Estudio de la titulación de dicromato por el NaOH en medio simple y en medio precipitante.

La reacción operativa y la tabla de variación de especies en ambos medios son:

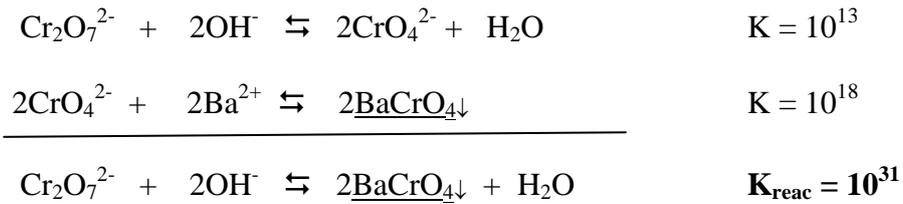


in.	CoVo		
agr.		$f\text{CoVo}$	
a.p.e.	$\text{CoVo}(1-1/2f)$	ϵ	$f\text{CoVo}$
p.e.	ϵ_1	ϵ_1	2CoVo
d.p.e.	ϵ_2	$\text{CoVo}(f-2)$	2CoVo

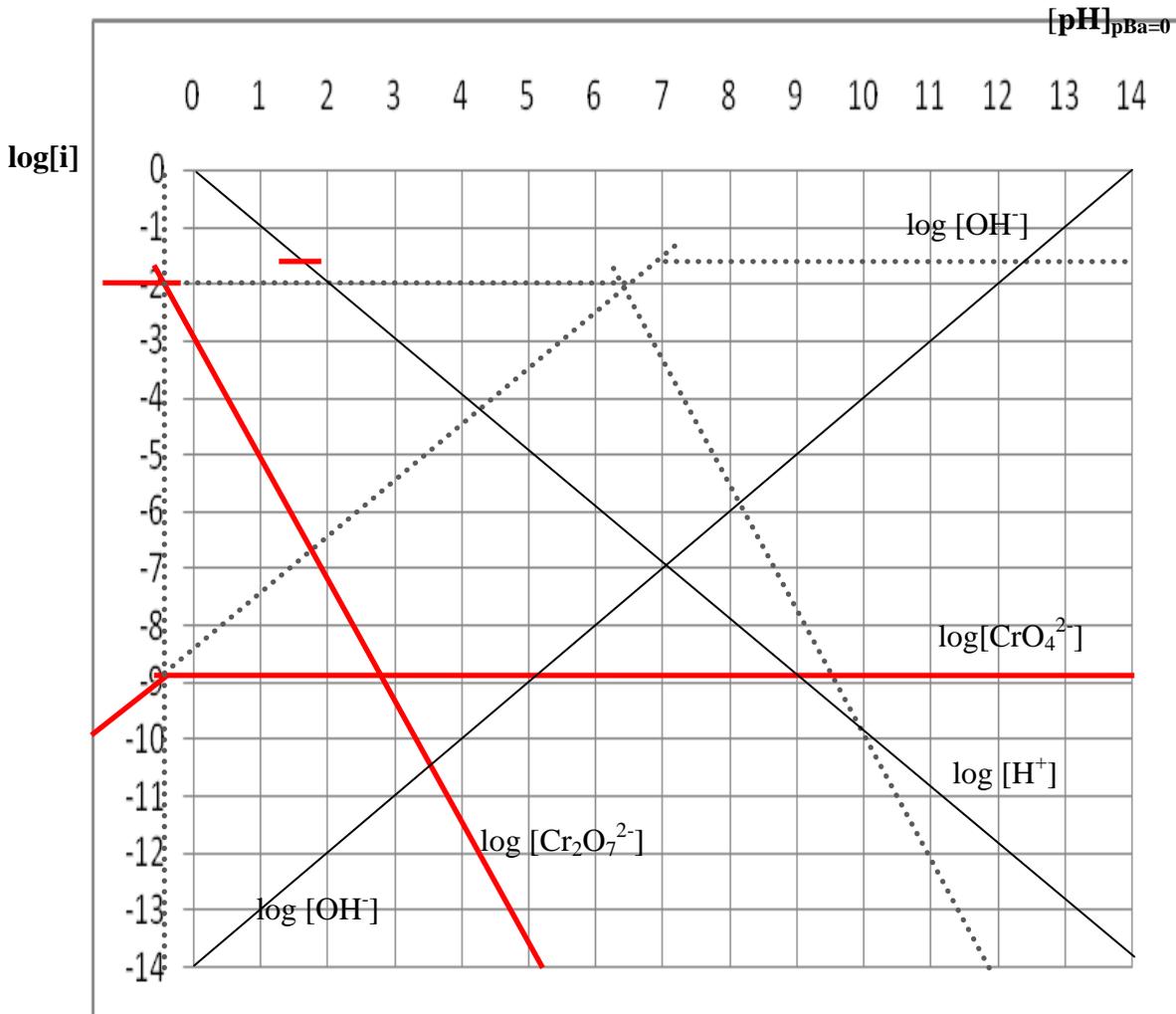
A $pBa \gg 9$, la K reacción se calcula por la suma de las reacciones:



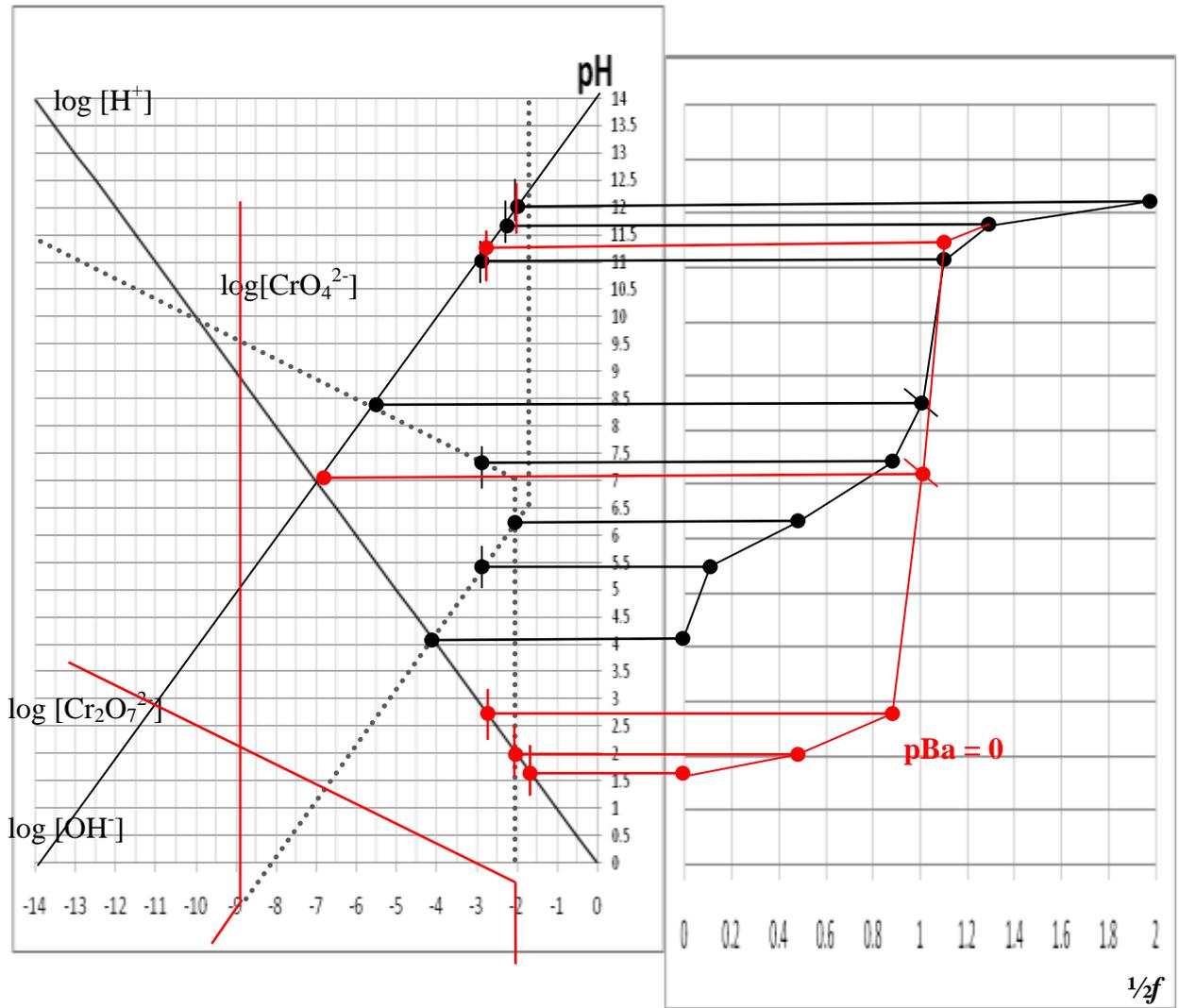
A $pBa \ll 9$, la K reacción se calcula por la suma de las reacciones:



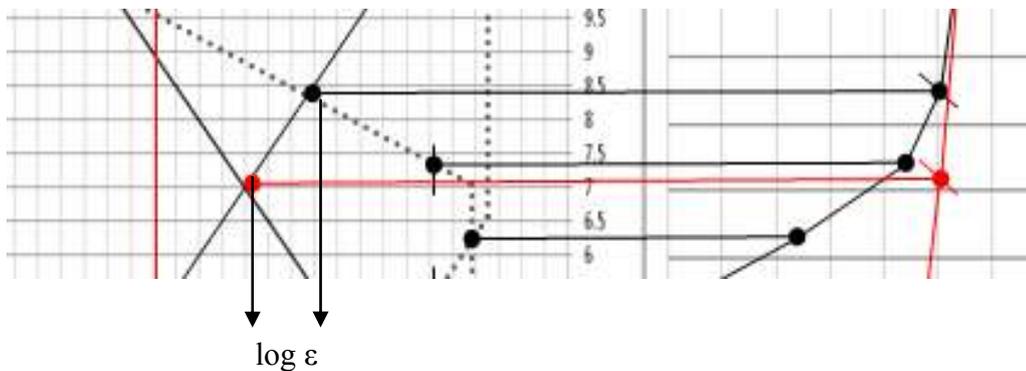
Para el trazo de los diagramas acoplados $\log [i] = \text{pH} = f(f)$, para $f = (n_{\text{agr.NaOH}}/n_0)$, es conveniente el trazo de los diagramas logarítmicos de transición de estado para el cromato/dicromato en medio precipitante:



En la siguiente figura se muestra en negro el diagrama acoplado sin precipitante y en rojo en medio precipitante a $pBa = 0$.

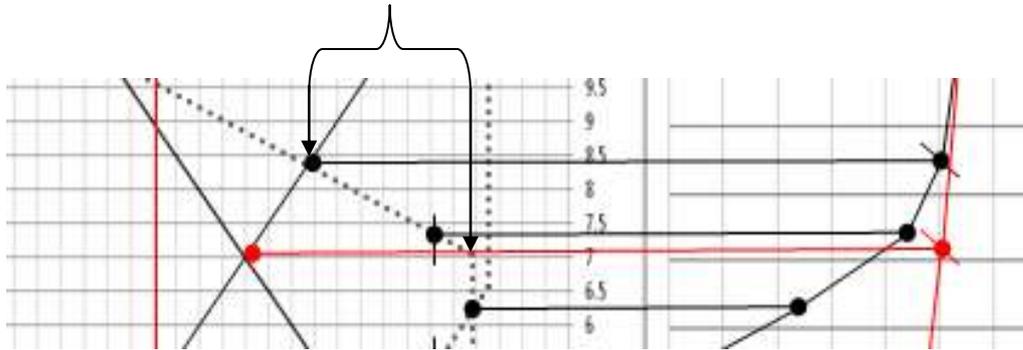


El cálculo de la cuantitatividad en sendos puntos de equivalencia se deduce de las distancia entre el \log de C_0 y $\log \epsilon$ en dichos puntos:



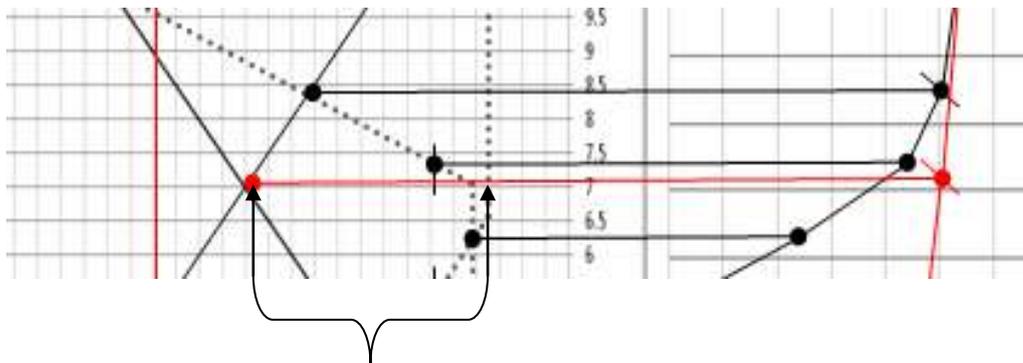
Para el punto de equivalencia sin precipitante al punto de equivalencia:

$$\log \varepsilon - \log Co = \log (\varepsilon/Co) = -3.5$$



Por tanto $q\% = [1-(\varepsilon/Co)] \times 100 = 99.9683\%$

Para el punto de equivalencia en medio precipitante:

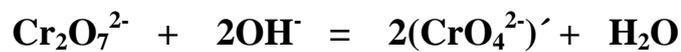


$$\log \varepsilon - \log 2Co = \log (\varepsilon/2Co) = -5.3$$

Por tanto $q\% = [1-(\varepsilon/2Co)] \times 100 = 99.9995\%$.

Se corrobora que el medio precipitante mejora la cuantitatividad de la titulación.

En medio no precipitante es posible proponer una función de Gran para determinar el volumen de punto de equivalencia experimental (“punto final de titulación”) de acuerdo al siguiente procedimiento:



in.	CoVo		
agr.		vC_t	
a.p.e.	$CoVo - \frac{1}{2}(vC_t)$	ε	vC_t
p.e.	ε_1	ε_1	$2CoVo$
d.p.e.	ε_2	$vC_t - 2CoVo$	$2CoVo$

Antes del punto de equivalencia la relación entre el volumen agregado de titulante y el pH medido es:

$$Ka = \frac{[CrO_4^{2-}]^2 [H^+]^2}{[Cr_2O_7^{2-}]}$$

$$Ka = \left[\frac{\left(\frac{\frac{1}{2}vC_t}{(V_o + v)} \right)^2 [H^+]^2}{\left[\frac{CoVo - vC_t}{(V_o + v)} \right]} \right]$$

Re-arreglando:

$$[H^+]^2 v^2 = \left(\frac{4KaCoVo}{C_t^2} \right) - \left(\frac{2Ka}{C_t} \right) (v)$$

$$F[G] = 10^{-2pH} (v^2) = \left(\frac{4KaCoVo}{C_t^2} \right) - \left(\frac{2Ka}{C_t} \right) (v)$$

Por tanto si se calculan las coordenadas (x,y) iguales a $(v^2, 10^{-2pH} v^2)$ con los datos experimentales, se obtiene una línea recta con:

$$m = \left(\frac{2Ka}{C_t} \right) \text{ y } b = \left(\frac{4KaCoVo}{C_t^2} \right)$$

La extrapolación a la abscisa al origen, $F[G] = 0$, corresponde al $v = v_{eq}$ ya que a la equivalencia:

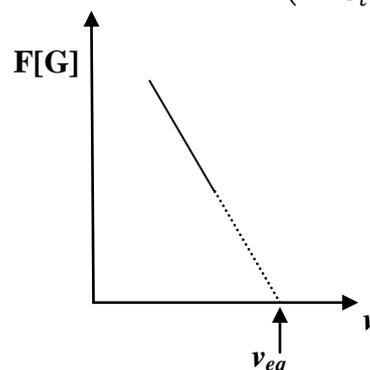
$$n_t = 2n_0$$

$$v_{eq} C_t = 2CoVo$$

$$v_{eq} = \frac{2CoVo}{C_t}$$

Sustituyendo en la función $F[G]$, ésta se anula:

$$F[G] = 10^{-2pH} (v^2) = \left(\frac{4KaCoVo}{C_t^2} \right) - \left(\frac{2Ka}{C_t} \right) \left(\frac{2CoVo}{C_t} \right) = 0$$



Planteamiento del sistema en estudio

En la literatura⁽¹⁻²⁾ se encuentra la siguiente información sobre el *barbital* [I], BH:

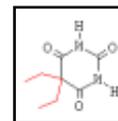
$$K_a = 3.7 \times 10^{-8}$$

disolubilidad máxima en agua a 25°C: 1g en 130 mL.

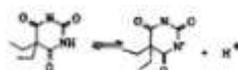
M.M. = 184.19

El barbital sódico se disuelve 1 g en 5 mL de agua, pH = 9.4 para una disolución deciformal.

El grupo imidazol del barbital presenta propiedades ácido-base de la siguiente manera⁽³⁾:



[I]



-
- (1) The Merck Index. Ninth Edition, Merck and Co. Inc., 1976, pag. 7854
(2) A. Baeza. Q.A. II. Serie de problemas: Solubilidad y Precipitación. <http://depa.fquim.unam.mx/amvd>
(3) Kenneth A. Connors, "A textbook of Pharmaceutical Analysis", John Wiley & Sons. 1982.
-

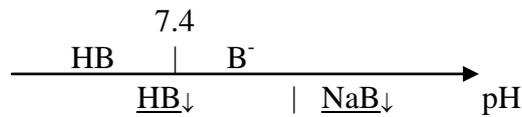
Preguntas

- 1.0 Escribir el DUZP en función del pH para el barbital.
- 2.0 Calcular el valor del pK_s del equilibrio de solubilidad del barbital sódico: $\text{NaB}_{\downarrow} = \text{B}^- + \text{Na}^+$.
- 3.0 Calcular el valor de la K_{eq} del *equilibrio entre las fases condensadas*: $\text{HB}_{\downarrow} + \text{Na}^+ = \text{NaB}_{\downarrow} + \text{H}^+$
- 4.0 Trazar el diagrama logarítmico, $\log [i] = f(\text{pH})$ en condiciones estándar.
- 5.0 Indicar sobre el diagrama los valores de pH de los sistemas saturados posibles.

NOTA: Entregar el examen fechado, redactado (incluyendo ecuaciones, cálculos y gráficos), en hojas limpias tamaño carta, numeradas. Todo documento de consulta autorizado.

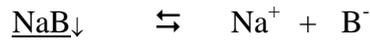
"Triste época la nuestra: es más fácil desintegrar un átomo que un prejuicio"
A. Einstein

El DUZP combinado para el barbital en función del pH es:



De los datos de solubilidad máxima del barbiturato de sodio y asumiendo solvólisis inexistente:

$$S_{max} = 0.9610 \text{ mol/L}$$

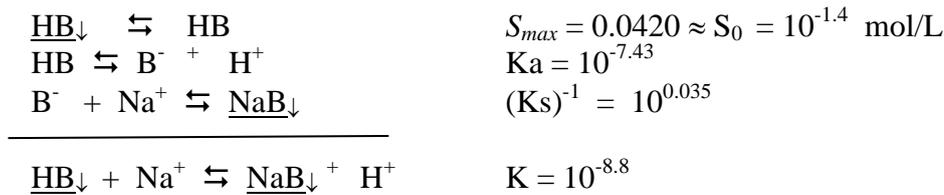


inicio	$(S_{max} V_0)$		
equil.	$(S_{max} V_0) - S V_0$	S	S

$$K_s = [\text{Na}^+][\text{B}^-] = S^2 = (0.9610M)(0.9610M) = 0.923 \text{ M}^2$$

pKs = 0.035.

Para niveles de acidez elevados y concentraciones altas de barbital se saturan tanto el ácido como la sal sódica de la base conjugada:



En la página siguiente se muestra el diagrama logarítmico de transición de estado en condiciones estándar. Las rectas a trazar son:

$$\begin{aligned} \log [\text{HB}] &= f(\text{pH}) \\ \log [\text{B}^-] &= f(\text{pH}) \\ \log S_{0(\text{HB})} &= \mathbf{-1.4} \\ \log S_{0(\text{NaB})} &= \mathbf{-0.018} \end{aligned}$$

Entre los valores de log de S_0 : $\text{HB}\downarrow \rightleftharpoons \text{B}^- + \text{H}^+ \quad K = 10^{-1.4-7.43} = 10^{-8.8}$

$$10^{-8.8} = [\text{B}^-][\text{H}^+] = (S)10^{-\text{pH}}$$

$$\log S = \mathbf{-8.8 + \text{pH}}$$

y para el equilibrio entre fases condensadas: $\text{HB}\downarrow + \text{Na}^+ \rightleftharpoons \text{NaB}\downarrow + \text{H}^+$

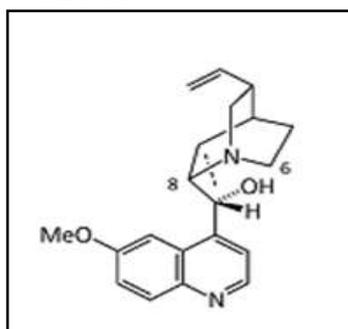
$$10^{-8.8} = \frac{[\text{H}^+]}{[\text{Na}^+]} = \frac{10^{-\text{pH}}}{[S]}$$

$$\log S = \mathbf{8.8 - \text{pH}}$$

Planteamiento del sistema en estudio

En la literatura⁽¹⁻²⁾ se encuentra la siguiente información sobre la *quinina* [I], simbolizada aquí por Q° :

$pK_{a1} = 5.0$; $pK_{a2} = 9.7$
 pH de una disolución saturada = 8.8
disolubilidad máxima en agua a 25°C: 1g en 1900 mL.
M.M. = 324.41



[I]

- (1) The Merck Index. Ninth Edition, Merck and Co. Inc., 1976, pag. 7854
(2) A. Baeza. Q.A. II. Serie de problemas: Solubilidad y Precipitación. <http://depa.fquim.unam.mx/amyd>

Preguntas

- 1.0 Escribir el **DUZP** en función del pH para la quinina. Para ello corroborar la estabilidad del anfolito en función del valor de pH experimental de saturación.
- 2.0 Calcular el valor de la solubilidad intrínseca, S_0 , de la quinina.
- 3.0 Trazar el diagrama logarítmico, $\log [i] = f(pH)$ de una mezcla $n_0 = 1$ mmol de Q° en 10 mL de H_2O .
- 4.0 Con un diagrama acoplado $\log [i] = f(pH) = f(f)$, donde $f = (n_{agreg.}/n_0)$ predecir las curvas de titulación volumétrica de los siguientes sistemas con el titulante adecuado:
 - a) H_2QCl_2 $F = 0.1$ mol/L
 - b) Q° $F = 0.1$ mol/L
- 5.0 Trazar la gráfica $pH = f(pC_{Q^\circ})$ para los sistemas ácido-base de la quinina .

NOTA: Entregar el exámen fechado, **redactado** (incluyendo ecuaciones, cálculos y gráficos), en hojas limpias tamaño carta, numeradas.