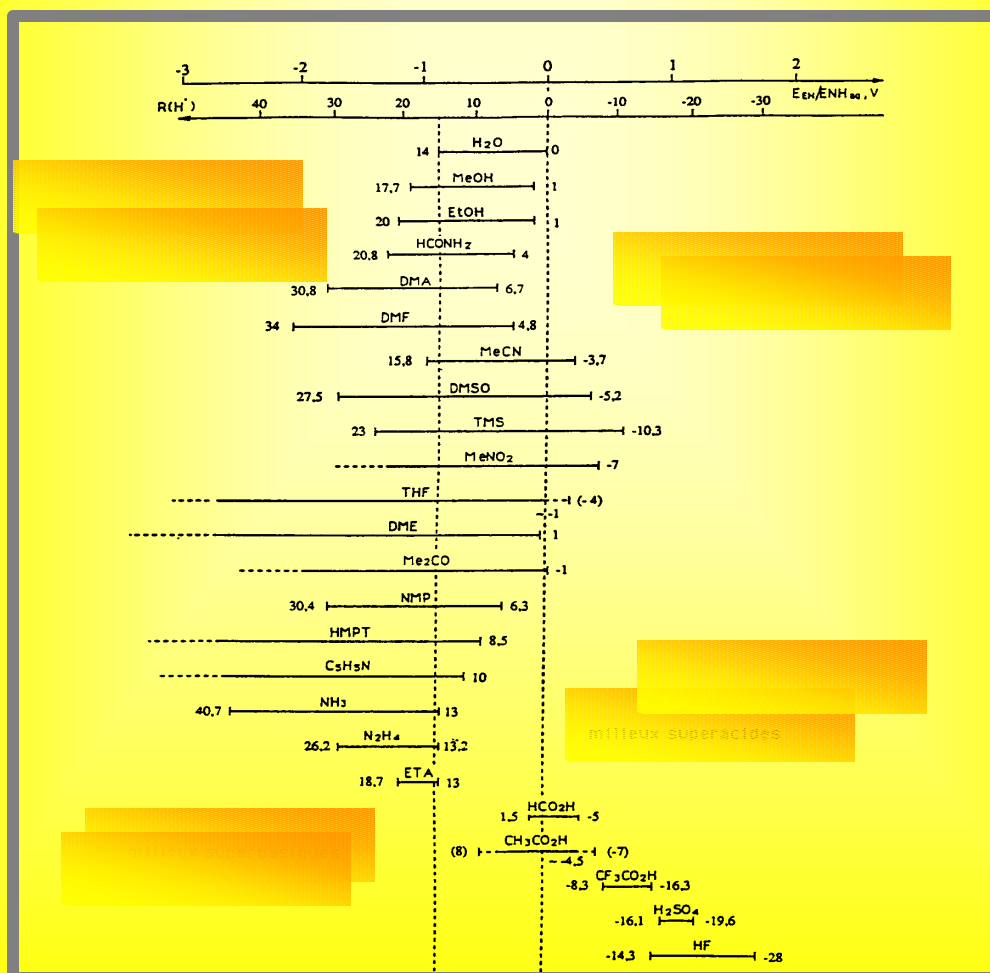


QUÍMICA ANALÍTICA III

“Reacciones en medios no Acuosos” Serie de Problemas y Bibliografía

Dr. Alejandro Baeza
2004



EQUILIBRIOS QUIMICOS III

Examen: Disolventes no acuosos

Dr. Alejandro Baeza.

1.0 El ácido nítrico es nivelado en medio sulfúrico puro.

a) Escribir las reacciones de disolución de nítrico en sulfúrico puro.

b) Calcular el pH de una disolución de ácido nítrico 0.05 M en ácido sulfúrico puro.

c) Calcular el pH de una disolución de nitrato de sodio en ácido sulfúrico puro.

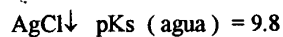
El valor del pK_i del ácido sulfúrico es 3.0

2.0 Calcular el pH de una disolución constituida por la mezcla de NaCl 0.05 M y HCl 0.01 M disueltos en etanol puro.

Se conoce la siguiente información:

	pKa (agua)	pKa (etanol)
Acético/acetato	4.8	10.1
HCl/Cl ⁻	-3.7	
pK_i	14.0	19.1

3.0 Con la información proporcionada abajo y considerando que:



Calcular la solubilidad del cloruro de plata en el DMSO (dimetilsulfóxido) puro.

Considerar que $\Gamma_i = \frac{a_{\text{agua}}}{a_{\text{DMSO}}}$

SOLVATATION DE QUELQUES ANIONS ET CATIONS

$\log \Gamma_{Ag^+}$	Dans le diméthylsulfoxyde		
Nitrométhane 1	$\log \Gamma_{H^+}$ -5.8	$\log \Gamma_{Cl^-}$	8.4
Méthanol -0.8	Ag^+ -7.8	Br^-	6.4
Diméthylformamide -4.8	Cd^{2+} -13.7	I^-	3.8
Acétonitrile -6.4	Pb^{2+} -15.6	SCN^-	3.5
Diméthylsulfoxyde -7.8	Na^+ -3.6	N_3^-	6.7
Hexaméthyl-phosphotriamide -9.8		$CH_3CO_2^-$	12.2

TODO DOCUMENTO DE CONSULTA AUTORIZADO TIEMPO 2 H.

QUIMICA ANALITICA III

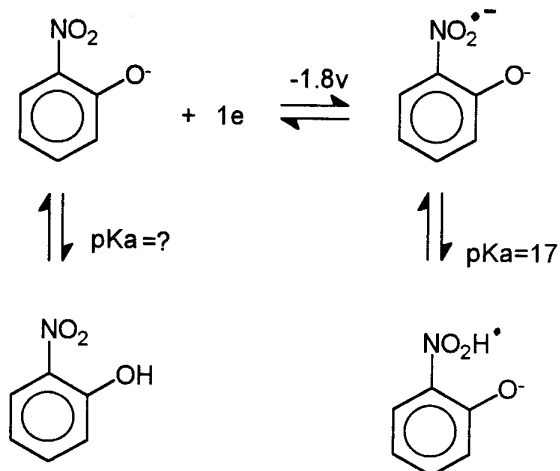
EXAMEN: Química en medios no acuosos

Dr. Alejandro Baeza

Planteamiento del sistema en estudio

La reducción de los nitroderivados en acetonitrilo es muy importante por la posibilidad de estabilización de intermediarios no estables en agua lo cual representa posibilidades muy interesantes en química analítica y sintética^[1].

El *o*-nitrofenol se reduce en el acetonitrilo en medio alcalino (pH=20) de acuerdo a la siguiente reacción^[2]:



El valor del pKa de grupo fenol en el *o*-nitrofenol es igual a 6 en el agua. Es conveniente recordar que los coeficientes de transferencia para los fenoles esta relacionado de la siguiente manera:

$$\log \frac{\Gamma_{RO^-} \Gamma_{H^+}}{\Gamma_{ROH}} = 13$$

Referencias

- (1) A. Baeza, J.L. Ortiz, N. Macias, M. Aguilar, F. González and I. González
"Electrochemistry in buffered organic solvents. Effect of the acidity level on the extension of total pathways of the organic molecules transformation"
Recent research developments in electrochemistry. In press. 1998. 1 (1998) 85-100
- (2) Alejandro Baeza, José Luis Ortiz* and Ignacio González
"Control of the electrochemical reduction of *o*-nitrophenol by pH imposition in acetonitrile"
Journal of Electroanalytical Chemistry. 429(1997)121-127

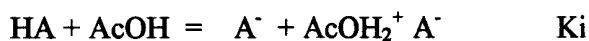
Preguntas

- 1.0 Calcular el valor del pK del protón fenólico del *o*-nitrofenol en el acetonitrilo por medio de los coeficientes de transferencia
- 2.0 Calcular el pKd del par *o*-nitrofenolato y su radical anión en el acetonitrilo a partir de E°.
- 3.0 Escribir un DUZP combinado en función del pH en el acetonitrilo indicando arriba la especiación ácido-base del oxidante y abajo la correspondiente al reductor.
- 4.0 Trazar el diagrama $pe = f(\text{pH})$ correspondiente al DUZP anterior.

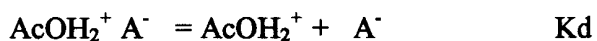
QUIMICA EN MEDIOS NO ACUOSOS**EJERCICIO: Reacciones ácido-base en AcOH**
Dr. Alejandro Baeza***Planteamiento del sistema en estudio***

Los procesos de disolución de los ácidos, HA, y de las bases, B; en el ácido acético puro como disolvente son los siguientes:

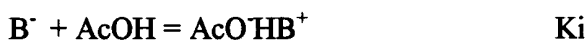
equilibrio de ionización de los ácidos:



equilibrio de disociación



equilibrio de ionización de las bases:

***Preguntas:***

- 1.0 Demostrar si para un ácido, la constante global de disociación:

$$K_g = (\text{AcOH}_2^+)(\text{H}^+) / C_0$$

es igual a: $K_d K_i / (1 + K_i)$.

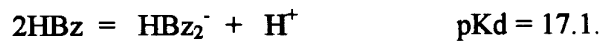
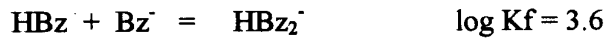
- 2.0 Encontrar la expresión de K_g para las bases en términos de K_d y K_i .
- 3.0 Encontrar la expresión que permita calcular el pH de una disolución de una base
- 4.0 Predecir las curvas de valoración de sendas bases de $C_0 = 0.1 \text{ M}$ por adiciones de ácido perclórico, para valores de $pK_d = pK_{\text{BHClO}_4} = 5.0, 7.0$ y 9.0 . La mayoría de las bases son niveladas en el ácido acético y su reacción con ácido perclórico también.

NOTA:



QUIMICA EN MEDIOS NO ACUOSOS**EJERCICIO: Reacciones ácido-base en AN****Dr. Alejandro Baeza*****Planteamiento del sistema en estudio***

El ácido benzoico presenta las siguientes reacciones en el acetonitrilo puro:

***Preguntas***

- 1.0 Expresar la ecuación del balance de masa del HBz en el acetonitrilo si se forma una disolución
Co inicial de ácido (solución subsaturada).
- 2.0 Encontrar una expresión general para calcular el pH de la disolución anterior.
- 3.0 Trazar los diagramas de $\Phi=f(\text{pH})_{\text{pCo}}$ para $6 < \text{pCo} < 0$.
- 4.0 Calcular teóricamente el pH de una disolución saturada de benzoato de sodio y comentar con el dato reportado arriba obtenido experimentalmente

Bibliografía

- 1.0 **James S Fritz**
Acid-Base Titrations in Nonaqueous Solvents
Iowa State University
Allyn and Bacon, inc.
Boston
1973

- 2.0 **Gaston CHARLOT**
CHIMIE ANALITIQUE
QUANTITATIVE
MÉTHODES CHIMIQUES
ET PHYSICO-CHIMIQUES
Deuxième tirage
MASSON
1994

- 3.0 **Bernard TRÉMILLON**
ÉLECTROCHIMIE
ANALYTIQUE
ET RÉACTIONS EN SOLUTION
TOME 1
Réactions en solution :
Traitement analytique en vue de leur exploitation
Dans les procédés de transformation et de séparation
Masson
1993

- 4.0 **TAKERU HIGUCHI and**
EINAR BROCHMANN-HANSEN
PHARMECEUTICAL ANALYSIS
INTERSCIENCE PUBLISHERS
1961