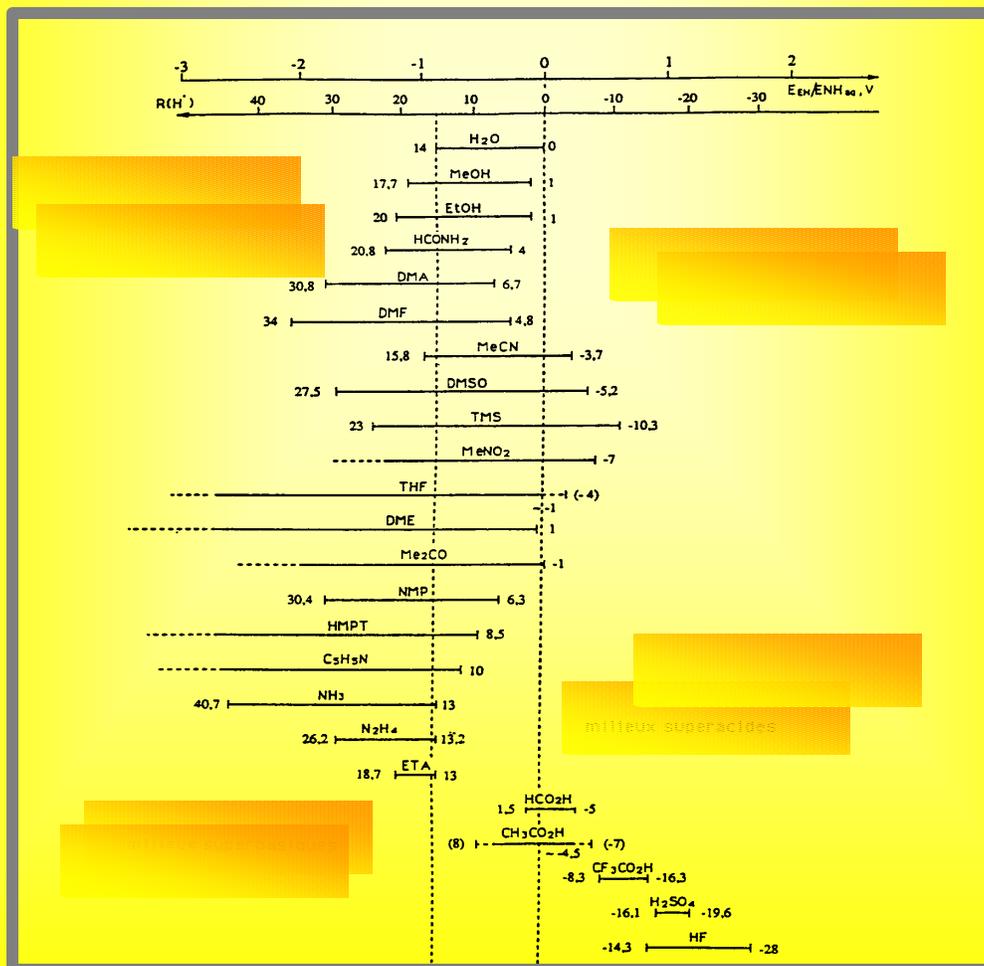


# QUÍMICA ANALÍTICA III

## “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.

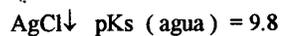
El valor del  $pK_i$  del ácido sulfúrico es 3.0

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 <sup>-</sup>	-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

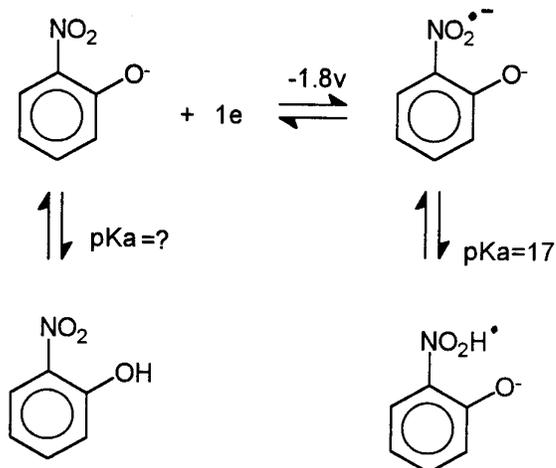
EXAMEN: Química en medios no acuosos

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<sup>[1]</sup>.

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



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

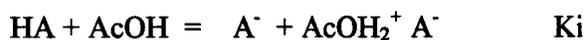
*Preguntas*

- 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.

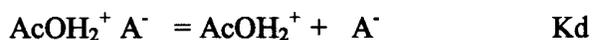
**QUIMICA EN MEDIOS NO ACUOSOS****EJERCICIO: Reacciones ácido-base en AcOH****Dr. Alejandro Baeza*****Planteamiento del sistema en estudio***

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

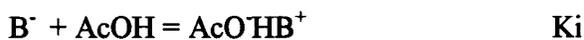
equilibrio de ionización de los ácidos:



equilibrio de disociación



equilibrio de ionización de las bases:

***Preguntas:***

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

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

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

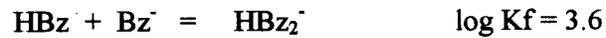
- 2.0 Encontrar la expresión de  $K_g$  para las bases en términos de  $K_d$  y  $K_i$ .
- 3.0 Encontrar la expresión que permita calcular el pH de una disolución de una base
- 4.0 Predecir las curvas de valoración de sendas bases de  $C_o = 0.1 \text{ M}$  por adiciones de ácido perclórico, para valores 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**