

Electroquímica Analítica

QUÍMICA ANALÍTICA

I

**Serie de problemas
Reactividad Química**

**FACULTAD DE QUÍMICA
U N A M**

DR. ALEJANDRO BAEZA

2004

<http://mx.geocities.com/electroquimika>

QUIMICA ANALITICA I

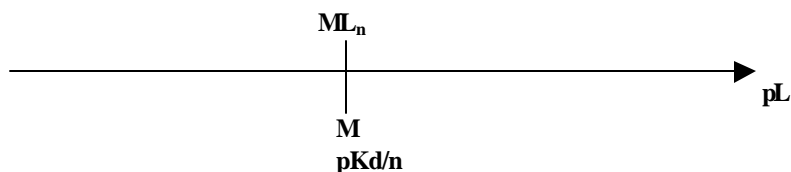
Ejercicio de clase, REAC(1): Pares conjugados, escalas de reactividad y DUZP.

1.0 Completar la siguiente tabla de pares donador / receptor conjugados:

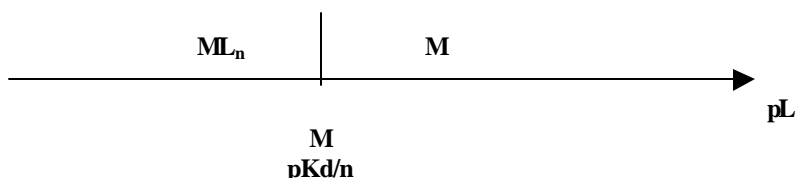
TIPO DE REACCIÓN	DONADOR	RECEPTOR	PARTICULA	NÚMERO PARTICULAS	PKd ^(*)
REDOX	Fe ²⁺		e ⁻	1	12.0
ACIDO-BASE		Fe ²⁺	OH ⁻	1	5.6
COMPLEJOS		Fe ³⁺	SCN ⁻	3	4.6
REDOX	H ₂ O	O ₂			82.0
REDOX	I ⁻		e ⁻		20.7
COMPLEJOS		Ba ²⁺	OH ⁻	2	0.85
ACIDO-BASE	HF		H ⁺		3.2
ACIDO-BASE	NaOH	Na ⁺			∞
ACIDO-BASE	H ₂ O		H ⁺		14
REDOX	H ₂	H ₂ O	e ⁻		0
COMPLEJOS	FeF ⁻		F ⁻		-27.3
REDOX		Fe ³⁺	e ⁻	3	-1.8
REDOX	S ₂ O ₃ ²⁻	S ₄ O ₆ ²⁻	e ⁻		3
COMPLEJOS		Cu ²⁺	NH ₃	4	12.0
ACIDO-BASE	NH ₃	NH ₄ ⁺	OH ⁻	1	4.8
REDOX	Cr ³⁺		e ⁻	6	130
ACIDO-BASE	NH ₄ ⁺	NH ₃			9.2
ACIDO-BASE	Cr ₂ O ₇ ²⁻	CrO ₄ ²⁻	H ⁺		15
REDOX	Cr ⁰		e ⁻	3	-37

(*) Y. Y. Lurie. *Handbook of Analytical Chemistry*. MIR Publishers. Moscow.USSR.1978.

2.0 Escribir sendas escalas de reactividad del tipo.



3.0 Escribir sendos **DUZP** del tipo:



NOTA: pL = pH, pe, pOH, pF., pX, etc., etc.

Química Analítica I**Ejercicio REAC(2) Calculo de Keq entre pares donador / receptor conjugados.**

1.0 *Con base a la información* de la tabla del ejercicio REAC(1) para los siguientes pares conjugados:

	<i>REACCION</i>	REACTIVO “A”	REACTIVO “B”
1	REDOX	$S_2O_3^{2-}$	Fe^{3+}
2	REDOX	I_2	Cr^0
3	REDOX	$Cr_2O_7^{2-}$	I
4	REDOX	Cr^{3+}	Fe^0
5	ACIDO-BASE	$NaOH$	Fe^{2+}
6	ACIDO-BASE	NH_3	$Cr_2O_7^{2-}$
7	ACIDO-BASE	F^-	NH_4^+
8	ACIDO-BASE	$NaOH$	$Cr_2O_7^{2-}$
9	COMPLEJOS	Cu^{2+}	NH_3
10	COMPLEJOS	$Ba(OH^+)_2$	Fe^{2+}

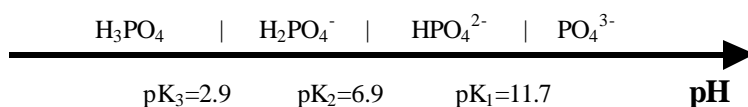
- A) Predecir la reactividad con una escala de reactividad adecuada
- B) Predecir hacia donde esta preferentemente desplazado el equilibrio químico.
- C) La ecuación total balanceada
- D) La Keq de la reacción que ocurre usando la Ley de Hess
- E) Elaborar una tabla de variación de especies en función de Co y de $f = (n_{agr}/n_o)$, donde f es el **parámetro adimensional de operación analítica de adición.**

*“triste época la nuestra,
es más fácil desintegrar un átomo
que un prejuicio”
Albert Einstein*

Química Analítica I
Ejercicio REAC(3): Reactividad de mezclas ácido base.

Planteamiento del sistema en estudio

El ácido fosfórico presenta los siguientes pares ácido-base y sendos valores de *pK de disociación sucesiva*⁽¹⁾:



Preguntas:

1.0 Para las siguientes mezclas:

mezcla	H ₃ PO ₄	H ₂ PO ₄ ⁻	HPO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻	HCl [*]	NaOH ^{**}
1	Co	-	-	-	-	Co
2	Co	-	-	-	-	2Co
3	Co	-	-	-	-	3Co
4	Co	-	-	Co	-	-
5	Co	-	-	2Co	-	-
6	-	Co	-	Co	-	-
7	-	2Co	-	-	2Co	-
8	-	-	Co	-	2Co	-
9	-	-	-	Co	4Co	-
10	-	Co	-	-	-	-
11	-	-	Co	-	-	-
12	-	Co	Co	-	-	-
13	Co	Co	Co	Co	Co	Co

(*) HCl: ácido nivelado; (**) NaOH: base nivelada.

- a) En una escala de reactividad predecir las reacciones que ocurren.
- b) Calcular las Keq de las reacciones.
- c) Elaborar las tablas de variación de especies de sendas reacciones.
- d) En una escala de reactividad final indicar las especies finales al equilibrio

Bibliografía:

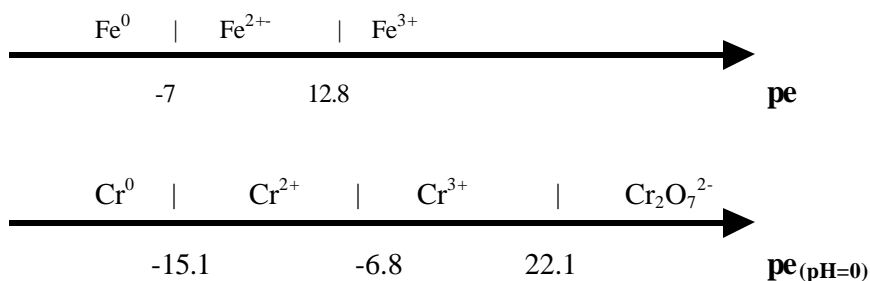
(1) Y. Y: Lurie. *Handbook of Analytical Chemistry*. MIR Publishers. Moscow.USSR.1978.

Química Analítica I

Ejercicio REAC(4): Reactividad de mezclas redox. Cationes metálicos.

Planteamiento del sistema en estudio

El hierro y el cromo presentan los siguientes pares redox y sendos valores de *pK de disociación sucesiva*⁽¹⁾:



Preguntas:

1.0 Para las siguientes mezclas:

mezcla	Fe^0	Fe^{2+}	Fe^{3+}	Cr^0	Cr^{2+}	Cr^{3+}	$Cr_2O_7^{2-}$
1	Co						Co
2		6Co					Co
3			Co				
4				Co			
5					Co		
6		Co					
7			10Co	Co			
8				Co			10Co
9				Co		Co	
10				Co		2Co	
11	Co					2Co	
12		Co				Co	

- e) En una escala de reactividad predecir las reacciones que ocurren.
- f) Calcular las Keq de las reacciones.
- g) Elaborar las tablas de variación de especies de sendas reacciones.
- h) En una escala de reactividad final indicar las especies finales al equilibrio

Biografía:

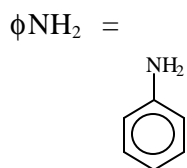
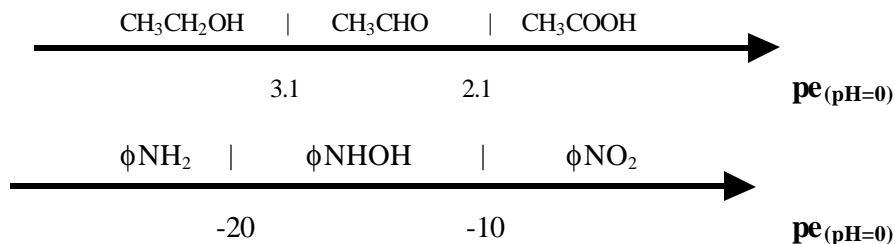
(1) Y. Y. Lurie. *Handbook of Analytical Chemistry*. MIR Publishers. Moscow. USSR. 1978.

Química Analítica I

Ejercicio REAC(5): Reactividad de mezclas redox. Compuestos orgánicos.

Planteamiento del sistema en estudio

El etanol y la anilina presenta los siguientes pares redox y sendos valores de *pK de disociación sucesiva*⁽¹⁾:



Preguntas:

2.0 Para las siguientes mezclas:

mezcla	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	CH_3CHO	CH_3COOH	fNH_2	fNHOH	fNO_2
1	6Co					2Co
2		10Co				
3			10Co	Co		
4				Co		10Co
5					Co	
6		Co				
7			10Co	Co		
8			Co	Co		
9				Co		Co
10				Co		Co
11	Co					Co
12		Co				Co

- i) En una escala de reactividad predecir las reacciones que ocurren.
- j) Calcular las K_{eq} de las reacciones.
- k) Elaborar las tablas de variación de especies de sendas reacciones.
- l) En una escala de reactividad final indicar las especies finales al equilibrio

Bibliografía

Para el etanol: (1) S. Kotrly and L. Sucha.
Handbook of chemical Equilibria in Analytical Chemistry.
 Ellis Horwood Limited. John Wiley & Sons. 1985.

Química Analítica I**Ejercicio REAC(6): Reactividad de mezclas de complejos metálicos.****Planteamiento del sistema en estudio**

El Cu^{2+} y la Ag^+ forman complejos con el amoniacó⁽¹⁾:

$\text{Ag}(\text{NH}_3)_n^+$	n	$\log \beta_n$	$\text{Cu}(\text{NH}_3)_n^{2+}$	n	$\log \beta_n$
	1	3.32		1	3.99
	2	7.24		2	7.33
				3	10.06
				4	12.03

Preguntas:

3.0 Para las siguientes mezclas:

mezcla	Cu^{2+}	Ag^+	NH_3
1		Co	2Co
2	Co	Co	6Co
3	Co	Co	Co
4	Co	Co	2Co
5	Co	10Co	6Co
6	10Co	Co	10Co

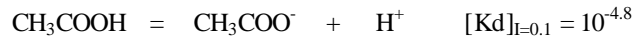
- m) En una escala de reactividad predecir las reacciones que ocurren.
- n) Calcular las K_{eq} de las reacciones.
- o) Elaborar las tablas de variación de especies de sendas reacciones.
- p) En una escala de reactividad final indicar las especies finales al equilibrio

Bibliografía

- (1) Y. Y: Lurie. *Handbook of Analytical Chemistry*. MIR Publishers. Moscow,USSR.1978.

Química Analítica I**Ejercicio REAC(7): Diagramas logarítmicos. Ley de Ostwald.****Planteamiento del sistema en estudio**

El ácido acético se disocia de acuerdo a.



Abraviadamente $\text{HA} = \text{A}^- + \text{H}^+$

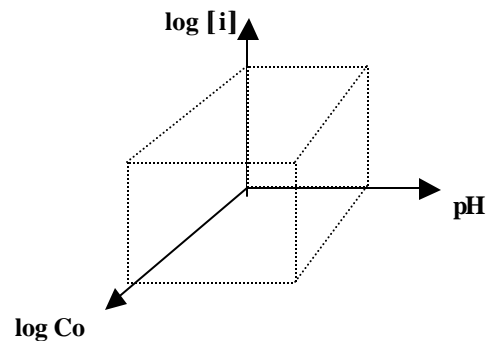
Wilhelm Ostwald (1853-1932)⁽¹⁾ encontró que:

$\begin{aligned} \text{Lim } \alpha &= 1 \\ \text{Co} &\rightarrow 0 \end{aligned}$

Este ejercicio pretende calcular con diagramas logarítmicos de concentraciones el valor del grado de disociación para diferentes concentraciones analíticas totales del ácido acético.

Preguntas:

- 1.0 Encontrar las funciones $\log [i] = f(\text{pH})$ para $i = \text{HA}, \text{A}^-, \text{H}^+, \text{OH}^-$.
- 2.0 Elaborar las gráficas respectivas para $\log \text{Co} = -1, -2, -3, -4, -5$ y -6 .
- 4.0 De las gráficas encontradas calcular el grado de disociación α .
- 4.0 Elaborar la gráfica $\alpha\% = f(\log \text{Co})$ y corroborar la Ley de Ostwald.
- 5.0 Elaborar un diagrama acoplado $\log [i] = \text{pH} = \log \text{Co}$ del tipo:

**Bibliografía**

- (1) Raymond Chang
Química
Cuarta Edición. Mc. Graw Hill. 1992. Pág. 576.

Química Analítica I**Ejercicio REAC(8): Diagramas logarítmicos, $\log [i] = f(pe)$, para equilibrios redox.*****Planteamiento del sistema en estudio***

Se desea estudiar el grado de reacción entre el permanganato de potasio y el ácido oxálico en medio ácido molar. Se tiene la siguiente información⁽¹⁾:

$$E^\circ (\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1.51 \text{ V(ENH)}; \quad E^\circ (\text{CO}_2/\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = -0.49\text{V(ENH)}$$

Preguntas:

- 1.0 Encontrar las funciones **$\log [i] = f(pe)$** para $i = \text{MnO}_4^-$, Mn^{2+} , CO_2 , $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, e^- . Para ello determinar a partir del E° los valores de pKd respectivos.
- 2.0 Elaborar sendos diagramas para $\log Co$ equivalentes.
- 3.0 Con el diagrama calcular el grado de reacción (***cuantitatividad por ciento, q%***) a la equivalencia.
- 3.0 Del diagrama obtener la concentración molar efectiva de todas las especies en disolución a la equivalencia.

Bibliografía

- (1) Y. Y. Lurie. *Handbook of Analytical Chemistry*. MIR Publishers. Moscow. USSR. 1978.

***“En ciencia como en la vida,
los frutos vienen después del amor”***

Santiago Ramón y Cajal.

Ejercicio REAC(9):**Escalas de reactividad relativa y DUZP**

- 1.0 Para los pares conjugados siguientes escribir en una escala de pX (X=partícula intercambiada), los pares conjugados respectivos en el valor adecuado de la escala.

par conjugado	pK _a	partícula
Ag ⁺ /Ag ²⁺	33.3	e ⁻
Ag ⁰ /Ag ⁺	13.3	e ⁻
Au ⁺ /Au ³⁺	47.0	e ⁻
Au ⁰ /Au ⁺	28.0	e ⁻
H ₂ C ₂ O ₄ /CO ₂ ↑	-16.3	e ⁻
H ₂ C ₂ O ₄ /HC ₂ O ₄ ⁻	1.23H ⁺
HC ₂ O ₄ ⁻ /C ₂ O ₄ ²⁻	4.20	H ⁺
Cr ₂ O ₇ ²⁻ /CrO ₄ ²⁻	15.0	H ⁺
Al(OH) ₄ ⁻ /Al ³⁺	33.0	OH ⁻
Al(OH) ₄ ⁻ /Al ³⁺	23.0H ⁺
Ag(NH ₃) ₂ ⁺ /AgNH ₃ ⁺	4.0	NH ₃
AgNH ₃ ⁺ /Ag ⁺	3.3	NH ₃
NH ₄ ⁺ /NH ₃	9.2	H ⁺
NH ₄ ⁺ /NH ₃	9.2	NH ₃

Emplear escalas comunes cuando sea el caso.

- 2.0 Escribir los *Diagramas unidimensionales de zonas de predominio, DUZP*, de cada par conjugado. Elaborar un DUZP para cada par conjugado.

Calculo de constantes de equilibrio con la Ley de Hess

- 3.0 Escribir las reacciones de *dismutación* de los anfolitos: Au⁺; HC₂O₄²⁻, AgNH₃⁺, y calcular sus correspondientes K_{dism}.
- 4.0 Escribir la reacción balanceada y calcular su Keq al mezclar los siguientes reactivos:

- Ag⁰ + Ag²⁺
- H₂C₂O₄ + Au³⁺
- Ag(NH₃)₂⁺ + H⁺
- Cr₂O₇²⁻ + NH₄⁺

Calculos de pH, pe y pL al equilibrio

- 5.0 Calcular el pH de la mezcla resultante de Al³⁺ 1 mmol + NaOH 3 mmol en un volumen final de 25 mL.
- 6.0 Calcular el pe de la mezcla resultante de burbujear CO₂↑ a saturación (1mM) a 1 mmol de Au⁰ disuelto en 25 mL de una solución 1 molar en H⁺.
- 7.0 Calcular el pH y el pNH₃ de una solución formada al mezclar 10 mmol de nitrato de Ag(I), 10 mmol de ácido nítrico con 40 mmol de amoníaco, en un volumen final de 100 mL.