

QUÍMICA ANALÍTICA I

Justificación y trazo de la curva teórica de titulación de una solución de ácido oxálico ($F=0.1 \text{ mol L}^{-1}$) con NaOH ($F=0.1 \text{ mol L}^{-1}$).

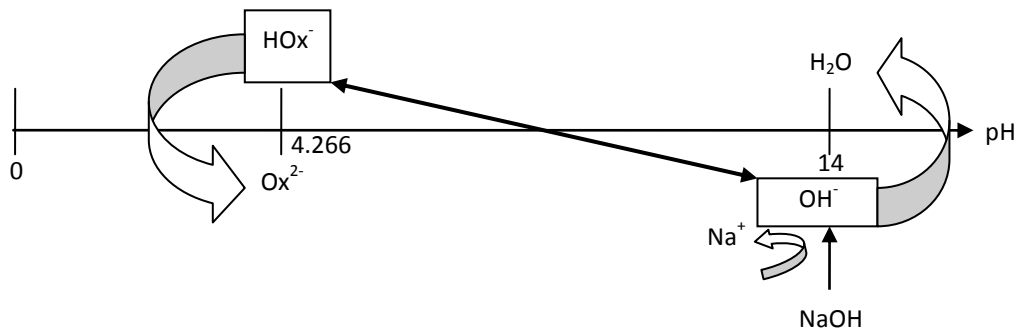
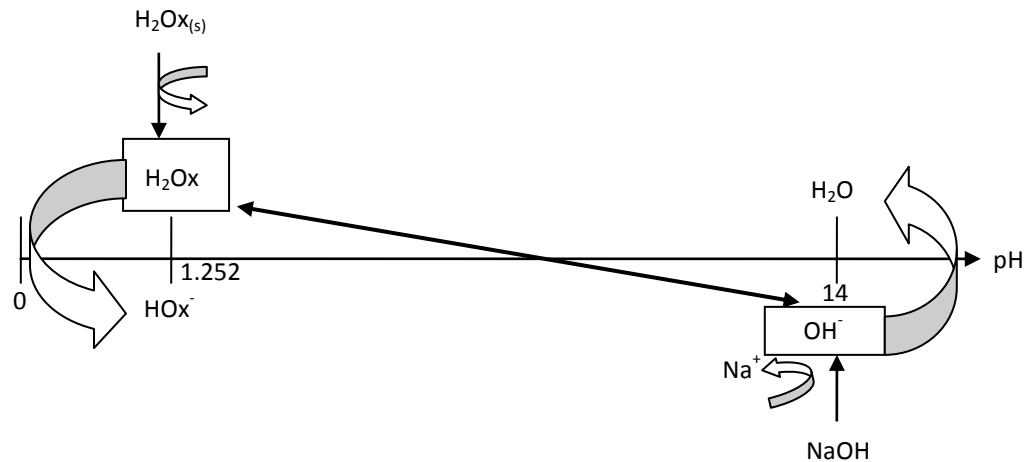
Ejercicio de Clase, 2008-II

Arturo de Jesús García Mendoza, Alejandro Baeza.

Facultad de Química, UNAM.

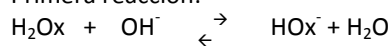
Adición de NaOH a una disolución de ácido oxálico.

- A) Predicción de las reacciones operativas con una escala de reactividad de pH: El ácido oxálico es un ácido biprótico que puede deprotonarse sucesivamente en dos etapas:



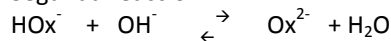
- B) Cálculo de las K_{eq} de las reacciones operativas aplicando los valores de K_a y K_w :

Primera reacción:



$$K_{\text{eq}} = (K_{a2} (K_w)^{-1}) = 10^{12.748}$$

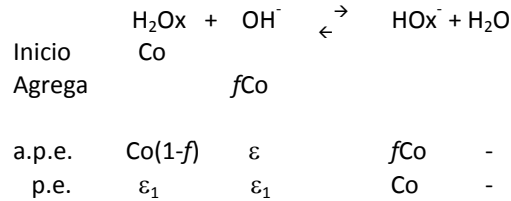
Segunda reacción:



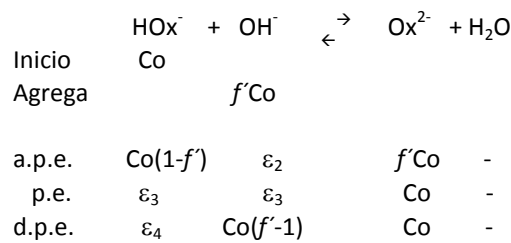
$$K_{\text{eq}} = (K_{a1} (K_w)^{-1}) = 10^{9.734}$$

- C) Elaboración de la tabla de variación de especies en función de Co , f y f' para los inicios, antes de cada punto de equivalencia, *a.p.e.*, en los puntos de equivalencia *p.e.* y después de sendos puntos de equivalencia, *d.p.e.*:

Primera reacción operativa:

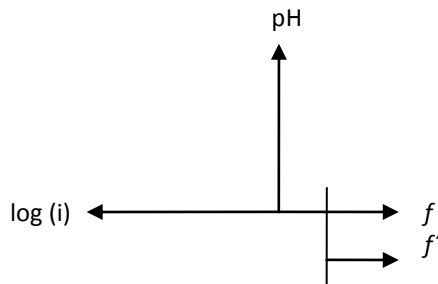


Segunda reacción operativa:



La siguiente relación correlaciona las escalas del parámetro adimensional de operación analítica: $f' = f - 1$

- D) Se elaboran sendos ejes con el eje de las ordenadas en común: $f(\log(i)) = pH = f(f)$:

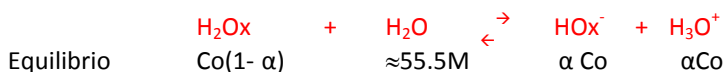


- E) Se traza el diagrama logarítmico de acuerdo al trazo rápido.
- F) Se asocian los puntos de pH de las reacciones al equilibrio para diferentes valores de f en el intervalo $0 < f < 2f_{2^{p.e.}}$.

En la figura de la página siguiente se muestra el diagrama acoplado completo para un valor de $Co = 0.1$ mol/L seguida de la explicación asociada a cada punto de la curva de monitoreo acoplada al diagrama logarítmico:

A continuación se describen las reacciones al equilibrio responsables del pH en cada etapa de la curva de monitoreo y que ocurren entre cada reacción operativa:

- 1) **f = 0:** Estado de equilibrio antes del inicio de la operación analítica. No se ha adicionado nada de NaOH, 0% del proceso. El equilibrio químico que fija el pH es la reacción de disociación ácida del ácido oxálico en agua:



Se cumple que: $\log [\text{HOx}^-] = \log [\text{H}^+] = \log \alpha \text{Co}$, por lo que el pH está dado por la intersección de las rectas de $\log [\text{HOx}^-]$ y $\log [\text{H}^+]$.

- 2) **f = 0.5:** Se tiene el 50% del proceso. Ha reaccionado la mitad del ácido oxálico y se produce una cantidad igual de oxalato monoácido:

$$[\text{H}_2\text{Ox}] = \text{Co} (1-f) = \text{Co} (1-0.5) = \text{Co}/2$$

$$[\text{HOx}^-] = f\text{Co} = 0.5\text{Co} = \text{Co}/2$$

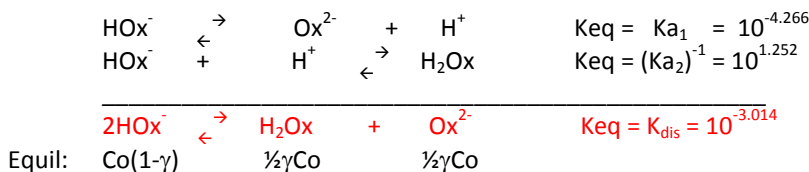
Se cumple que: $\log [\text{H}_2\text{Ox}] = \log [\text{HOx}^-] = \log \text{Co} - 0.3$, así que el pH está dado en la coordenada $\{\log \text{Co} - 0.3\}$ y $\{\text{pKa}_2 = 1.252\}$.

- 3) **f = 0.9:** Se tiene el 90% del proceso. Se ha neutralizado el 90% del ácido oxálico y queda de éste un 10% sin neutralizar:

$$[\text{H}_2\text{Ox}] = \text{Co}(1-f) = \text{Co}(1-0.9) = 0.1\text{Co} = \text{Co}/10$$

Se cumple que: $\log [\text{H}_2\text{Ox}] = \log \text{Co} - 1$, por lo que el pH está dado por la coordenada en el diagrama de $\{\log \text{Co} - 1\}$ sobre la recta de $\{\log [\text{HOx}^-]\}$.

- 4) **f = 1.0; f' = 0:** Se ha llegado al 100% del proceso. Primer punto de equivalencia. Se ha adicionado un equivalente a Co de NaOH, se ha producido oxalato monoácido Co. La reacción poco cuantitativa de dismutación del anfolito producido establece la condición de equilibrio:



Se cumple la siguiente igualdad: $\log [\text{H}_2\text{Ox}] = \log [\text{Ox}^{2-}] = \log (\frac{1}{2}\gamma\text{Co})$, por lo que el pH está dado por la intersección de las rectas de $\{\log [\text{Ox}^{2-}]\}$ y $\{\log [\text{H}_2\text{Ox}]\}$.

- 5) **f = 1.1; f' = 0.1:** Se tiene el 110% del proceso global: Ocurre un 10% de la segunda reacción operativa: Se ha producido un 10% de Ox^{2-} :

$$[\text{Ox}^{2-}] = f' \text{Co} = 0.1\text{Co} = \text{Co}/10$$

Se cumple: $\log [\text{Ox}^{2-}] = \log \text{Co} - 1$, así que el pH está dado por la coordenada $\{\log \text{Co} - 1\}$ sobre la recta de $\log [\text{Ox}^{2-}]$.

- 6) $f = 1.5$; $f' = 0.5$: Se tiene un 150% del proceso global. Se ha neutralizado un 50% de oxalato monoácido y se ha producido un 50% del anión oxalato:

$$[\text{HOx}^-] = \text{Co} (1-f') = \text{Co} (1-0.5) = \text{Co}/2$$

$$[\text{Ox}^{2-}] = f' \text{Co} = 0.5 \text{Co} = \text{Co}/2$$

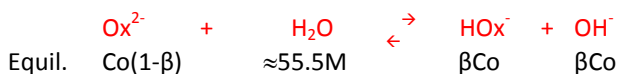
Se cumple: $\log [\text{HOx}^-] = \log [\text{Ox}^{2-}] = \log \text{Co} - 0.3$, de tal suerte que el pH está dado por la coordenada $\{\log \text{Co} - 0.3\}$ sobre la recta de $\log [\text{HOx}^-]$ y $\log [\text{Ox}^{2-}]$ lo cual ocurre en pKa_1 .

- 7) $f = 1.9$; $f' = 0.9$: Se tiene el 190% del proceso global, 90% de la segunda reacción operativa. Queda sin neutralizar el 10% de oxalato monoácido:

$$[\text{HOx}^-] = \text{Co} (1-f') = \text{Co} (1-0.9) = \text{Co}/10$$

Se cumple: $\log [\text{HOx}^-] = \log \text{Co} - 1$, de tal manera que el pH está dado por la coordenada $\{\log \text{Co} - 1\}$ sobre la recta de $\log [\text{HOx}^-]$.

- 8) $f = 2.0$, $f' = 1.0$: Se llega al 200% del proceso global: Segundo punto de equivalencia. Se ha producido Co del anión oxalato, el equilibrio químico que impone el pH corresponde a la reacción de hidrólisis básica del agua:



Se cumple que: $\log [\text{HOx}^-] = \log [\text{OH}^-]$, con esto el pH está dado por la intersección de las rectas de $\log [\text{HOx}^-]$ y $\log [\text{OH}^-]$.

- 9) $f = 2.1$; $f' = 1.1$: Se llega al 210% del proceso global: Se ha adicionado un 10% de exceso de NaOH:

$$[\text{OH}^-] = \text{Co}(f' - 1) = \text{Co}(1.1 - 1) = 0.1 \text{Co} = \text{Co}/10$$

Se cumple que: $\log [\text{OH}^-] = \log \text{Co} - 1$, conque el pH esta dado por la coordenada $\{\log \text{Co} - 1\}$ sobre la recta de $\log [\text{OH}^-]$.

- 10) $f = 2.5$; $f' = 1.5$: Se tiene el 250% del proceso global: Se ha adicionado un 50% de exceso de NaOH:

$$[\text{OH}^-] = \text{Co}(f' - 1) = \text{Co}(1.5 - 1) = 0.5 \text{Co} = \text{Co}/2$$

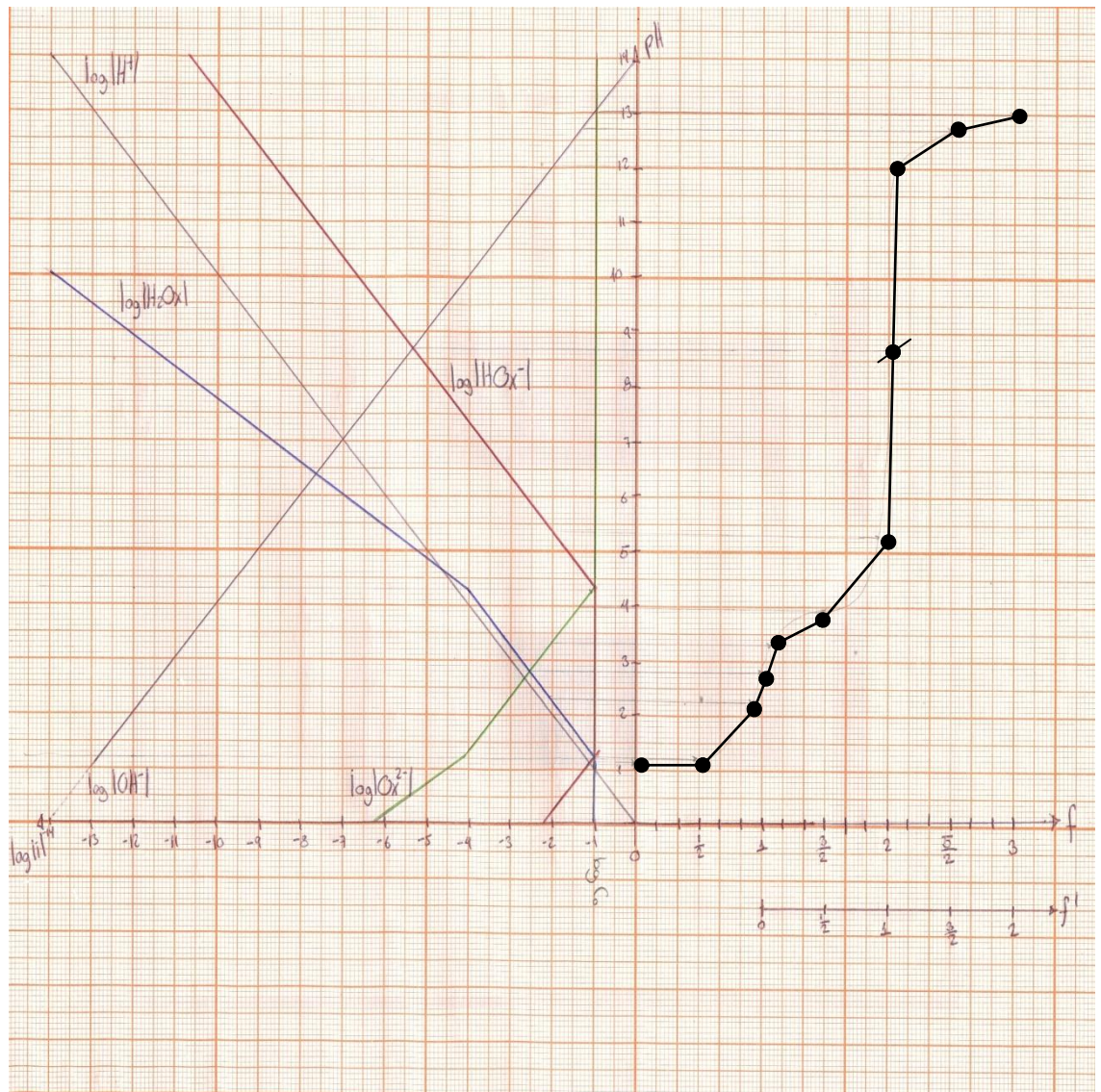
Se cumple que: $\log [\text{OH}^-] = \log \text{Co} - 0.3$, de tal fortuna que el pH está dado por la coordenada $\{\log \text{Co} - 0.3\}$ sobre la recta de $\log [\text{OH}^-]$.

- 11) $f = 3.0$; $f' = 2.0$: 300% del proceso global: Se ha adicionado un 100% de exceso de NaOH:

$$[\text{OH}^-] = \text{Co}(f' - 1) = \text{Co}(2 - 1) = \text{Co}$$

Se cumple que: $\log [\text{OH}^-] = \log \text{Co}$, se verifica que el pH esta dado por la coordenada $\log \text{Co}$ sobre la recta de $\log [\text{OH}^-]$.

De esta manera se justifica el trazo de la curva de monitoreo de pH acoplada al diagrama logarítmico de concentraciones molares efectivas.



QUÍMICA ANALÍTICA I.

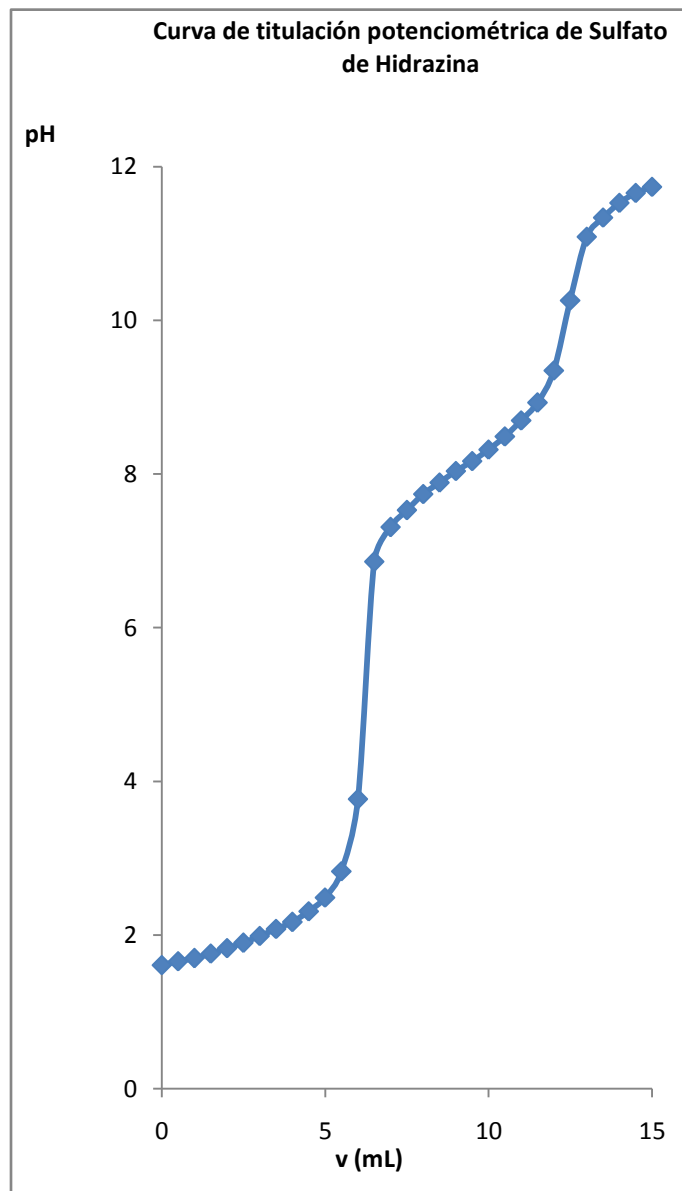
Tarea: Reactividad ácido-base. Sulfato de hidracina.

Dr. Alejandrito Baeza.

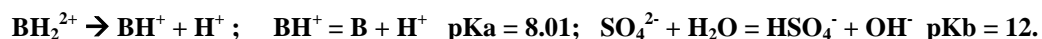
Planteamiento del sistema en estudio.

Una masa de 69.2 mg de sulfato de hidracina se disuelve en 30 mL de agua destilada y se hace reacción por adiciones de una disolución de NaOH 0.0883 mol/L. Se monitorea el proceso por determinación potenciométrica del pH. Se obtienen los siguientes resultados:

v(mL)	pH
0	1.61
0.5	1.66
1	1.7
1.5	1.76
2	1.83
2.5	1.9
3	1.99
3.5	2.08
4	2.17
4.5	2.31
5	2.49
5.5	2.83
6	3.77
6.5	6.86
7	7.31
7.5	7.53
8	7.74
8.5	7.89
9	8.04
9.5	8.17
10	8.32
10.5	8.49
11	8.7
11.5	8.93
12	9.35
12.5	10.26
13	11.09
13.5	11.34
14	11.53
14.5	11.66
15	11.74



Si se simboliza a este compuesto como BH_2SO_4 , los procesos de reacción involucrados en la formación de la disolución titulada son los siguientes:



Preguntas

- 1.0 Es una escala de reactividad de pH mostrar las reacciones que ocurren al disolver el sulfato de hidracina y las reacciones y al agregar el hidróxido de sodio. Calcular las K_{eq} respectivas.
 - 2.0 Explicar la forma de la curva $\text{pH} = f(\text{volumen agregado})$ indicando los pares conjugados responsables de las zonas amortiguadas y de sendos puntos de equivalencia experimentales.
 - 3.0 Realizar la curva de titulación teórica por medio de:
 - a) cálculo algebraico
 - b) diagrama acoplado $\log [i] = \text{pH} = f(f)$
 - 4.0 Calcular la cuantitatividad por ciento, $q\%$, en sendos puntos de equivalencia.
 - 5.0 Efectuar las gráficas de la primera y segundas derivadas para determinar sendos volúmenes de equivalencia experimental. Para ello auxiliarse del documento: "Documento_de_Apoyo:_Derivadas_datos_pH"
Localizable en el AMYD.
 - 6.0 Determinar el porcentaje de pureza del compuesto analizado.
 - 7.0 Elaborar la gráfica de capacidad amortiguadora del sulfato de hidracina de acuerdo a los documentos del AMYD:

Presentacion CLASE: _Capacidad_Amortiguadora_Van_Slyke
Documento_de_apoyo:ECuaciones_Capacidad_Amortiguadora
 - 8.0 Calcular el porcentaje de error que se cometería al determinar de rutina la pureza de esta sal si se usan los siguientes indicadores visuales:
 - a) fenolftaleína
 - b) anaranjado de metilo
-

QUÍMICA ANALÍTICA I

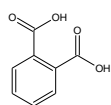
Tarea: Cálculo del pH. Isómeros del ácido ftálico.

Dr. Alejandro Baeza

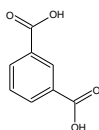
Planteamiento del sistema en estudio

En la siguiente tabla se encuentran los valores de pK_{a1} y pK_{a2} de los pares ácido-base de los isómeros del ácido ftálico⁽¹⁾ incluido un isómero hipotético con un sustituyente R :

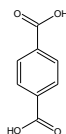
	<i>isómero</i>	pK_{a2}	pK_{a1}	ΔpK_a
[I]	<i>o</i> -ftálico	2.95	5.40	2.45
[II]	<i>m</i> -ftálico	3.70	4.60	0.90
[III]	<i>p</i> -ftálico	3.54	4.46	0.92
[IV]	R_I -ftálico	4.15	4.15	0.00



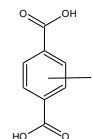
[I]



[II]



[III]



[IV]

(1) Ju. Lurie. "Handbook of Analytical Chemistry". MIR Pub. Moscow. 1975

Preguntas

1.0 Calcular algebraica y gráficamente el pH

- para los isómeros diprotonados.
- para sendos anfólitos.
- para los isómeros dibásicos.

2.0 Trazar las curvas de titulación teóricas $pH = f(f)$ para:

- o*-biftalato de K por NaOH
- m*-ftalato dibásico por HCl
- R_I -ftálico por adiciones de NaOH.

QUÍMICA ANALÍTICA I

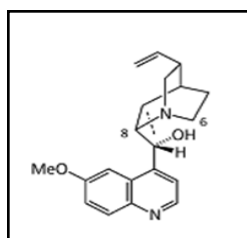
Tarea: Cálculo del pH. Soluciones de quinina

Dr. Alejandro Baeza

Planteamiento del sistema en estudio

En la literatura⁽¹⁻²⁾ se encuentra *textualmente* 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

Para una disolución saturada:

- 1.0 ¿cuál y qué valor tiene C_0 de la solución saturada de quinina?
 - 2.0 ¿el anfolito asociado a la dibase quinina es estable?
 - 3.0 ¿cuánto?
 - 4.0 Elaborar el diagrama logarítmico de concentraciones en función del pH para la solución saturada y calcular el pH de la solución saturada de quinina.
 - 5.0 ¿qué porcentaje de hidrólisis presenta la base en solución saturada?
-