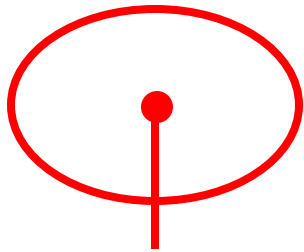


**QUÍMICA
ANALÍTICA II**

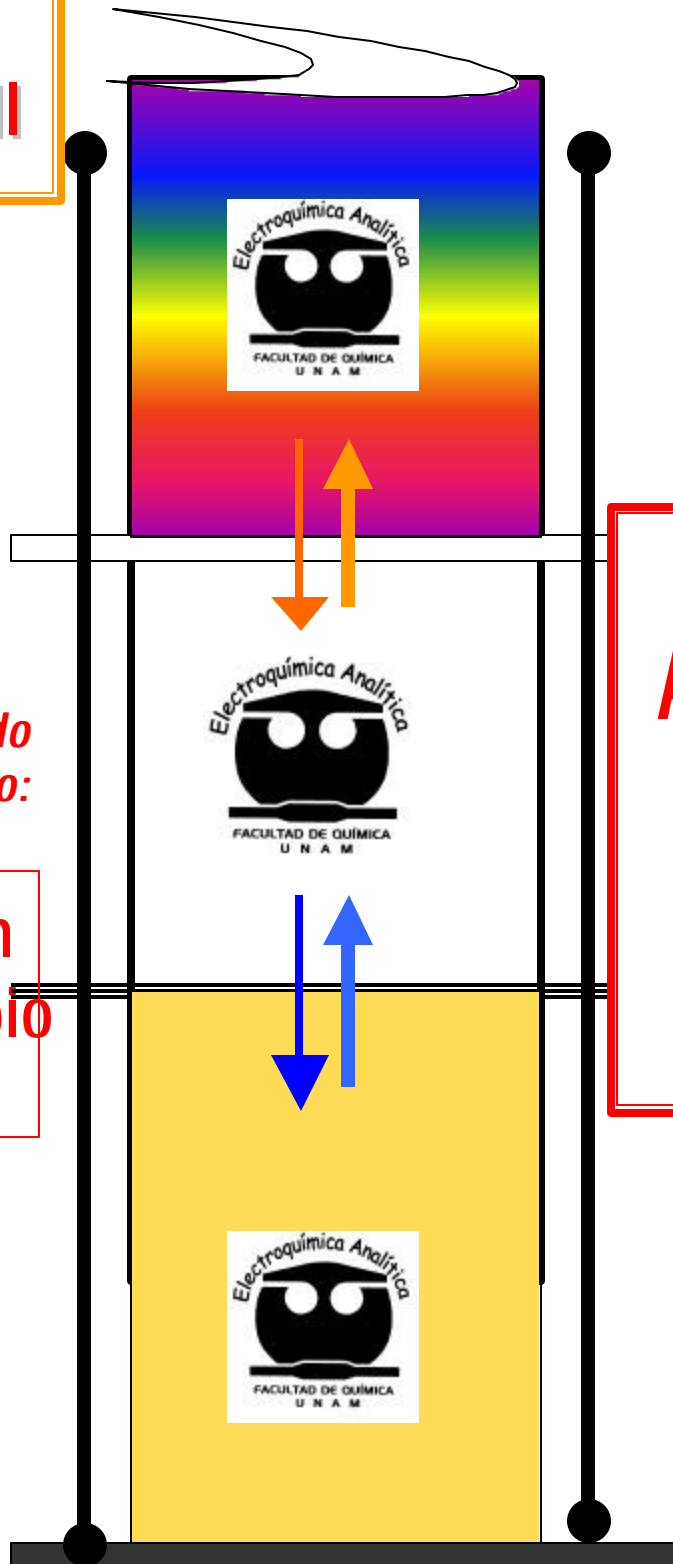
<http://mx.geocities.com/electroquimika>



*Equilibrios de
Distribución
Líquido-líquido
Líquido-sólido:*

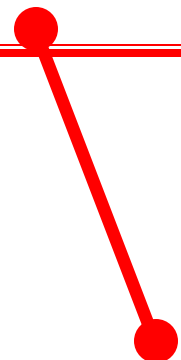
**Extracción
Intercambio
Iónico**

*Serie de
Problemas
integrales*



**Dr.
Alejandro
Baeza**

2004

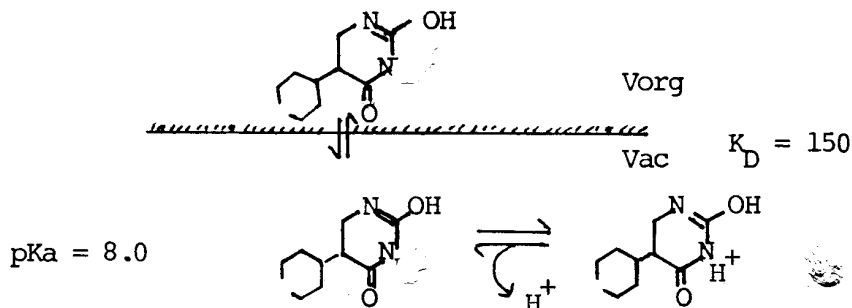


Problema 1

Extracción

Planteamiento del sistema:

El fenobarbital es un ácido del tipo HB^+/B que puede extraerse en cloroformo cuantitativamente si el pH es controlado. Se conocen los siguientes procesos de reacción de dicho compuesto:



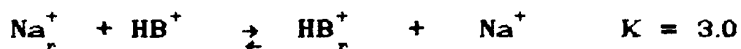
Preguntas:

- 1.0 Trazar la variación de $\log [B]_{org} = f(pH)$. Considera $V_o = V_a$. $C_o = 0.1M$
- 2.0 Calcular algebraicamente que pH habrá que imponer en la fase acuosa para extraer el 99.0%.
- 3.0 Repetir el cálculo por medio del diagrama obtenido en (1.0).

Intercambio iónico.

Planteamiento del sistema en estudio:

La forma ^{ácida} del fenobarbital puede fijarse en resinas catiónicas fuertes del tipo RNA :

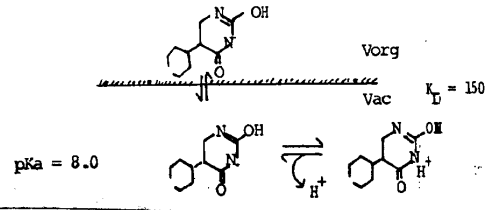


Preguntas:

- 1.0 Trazar el gráfico $\log [HB^+] = f(pNa)$. Considerar que $m = 2g$; $C_I = 5 \text{ mmol/g}$. $C_o = 0.1M$ $V_o = 100ml$
- 2.0 Calcular el pNa que habrá que imponer a la solución para fijar el 99% de barbital ácido en la resina. Para ello emplear el diagrama obtenido.
- 3.0 Repetir el cálculo algebraicamente.

QUIMICA ANALITICA II
EQUILIBRIOS DE EXTRACCION
MC ALEJANDRO BAEZA

Equilibrios de extracción:



$$n_o = \bar{n}_B + n_B + n_{HB}$$

$$\frac{n_o}{V_{org}} = [\bar{B}] + [B] \frac{V_{ac}}{V_{org}} + [HB^+] \frac{V_{ac}}{V_{org}}$$

$$K_D = \frac{[\bar{B}]}{[B]}$$

$$[\bar{B}] = K_D^{-1} [B]$$

$$\frac{n_o}{V_{org}} = \bar{C}_o = [\bar{B}] + \left[K_D^{-1} [\bar{B}] + [HB^+] \right] \frac{V_{ac}}{V_{org}}$$

$$\bar{C}_o = [\bar{B}] + \left[K_D^{-1} [\bar{B}] + \frac{[\bar{B}][H^+]}{K_D K_H^{HB}} \right] \frac{V_{ac}}{V_{org}}$$

$$\bar{C}_o = [\bar{B}] \left[1 + \left[\frac{1}{K_D} + \frac{[H^+]}{K_D K_H^{HB}} \frac{V_{ac}}{V_{org}} \right] \right] = [\bar{B}] \alpha^\circ$$

$$\log [\bar{B}] = \log \bar{C}_o - \log \alpha^\circ \quad (\text{¡ maravi iloso !})$$

$$\text{nota : } \bar{C}_o = C_o \frac{V_a}{V_o}$$

$$\log [\bar{B}] = \log C_o + \log \frac{V_{ac}}{V_{org}} - \log \left[1 + \frac{1}{K_D} + \frac{[H^+]}{K_D K_H^{HB}} \right]$$

$$\log [\bar{B}] = -1 - \log \left[1 + 0.006 + \frac{[H^+]}{10^{-5.823}} \right]$$

$$\log [\bar{B}] \approx -1 - \log \left[1 + \frac{[H^+]}{10^{-5.823}} \right]$$

$$\log [\bar{B}] \approx -1 - \log [1 + 10^{5.823 - pH}]$$

$pH < 5.23 :$

$$HB^+ = \bar{B} + H^+ \alpha^\circ \approx 10^{5.823 - pH}$$

$$\log [\bar{B}] = -6.83 + pH$$

$pH = 5.823$

$$\log [\bar{B}] = \log C_o - \log 2 = \log C_o - 0.3 = -1.3$$

$pH > 5.823$

$$B = \bar{B}$$

$$\alpha^\circ \approx 1$$

$$\log C_o = -1$$

Porcen taje

extraí do :

$$\bar{C}_o = [\bar{B}] \alpha^\circ$$

$$\alpha^\circ = \frac{\bar{C}_o}{[\bar{B}]}$$

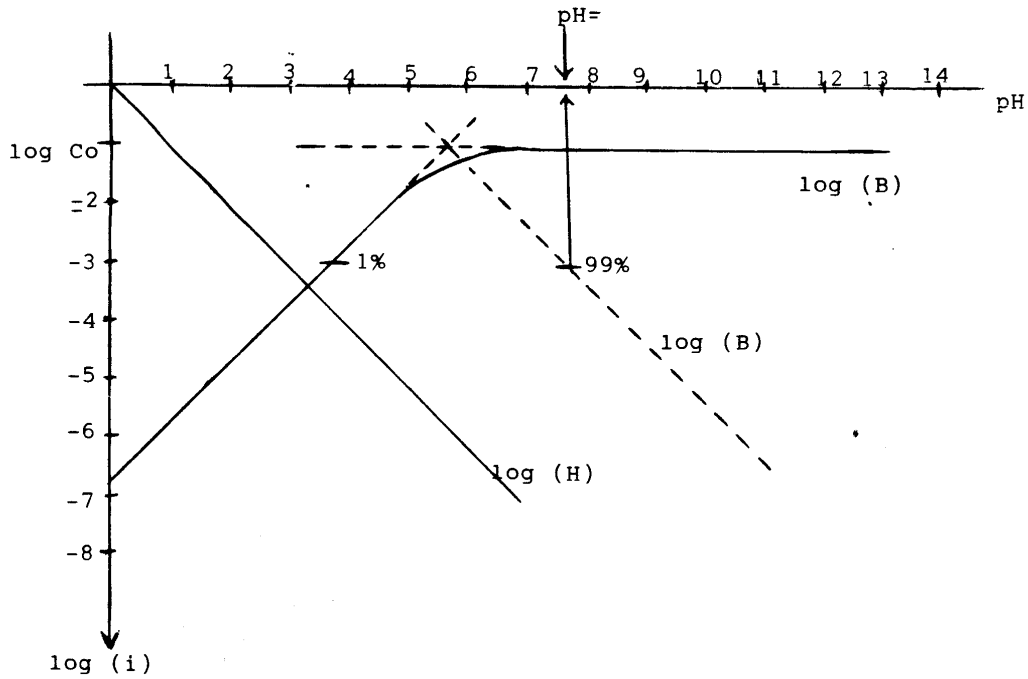
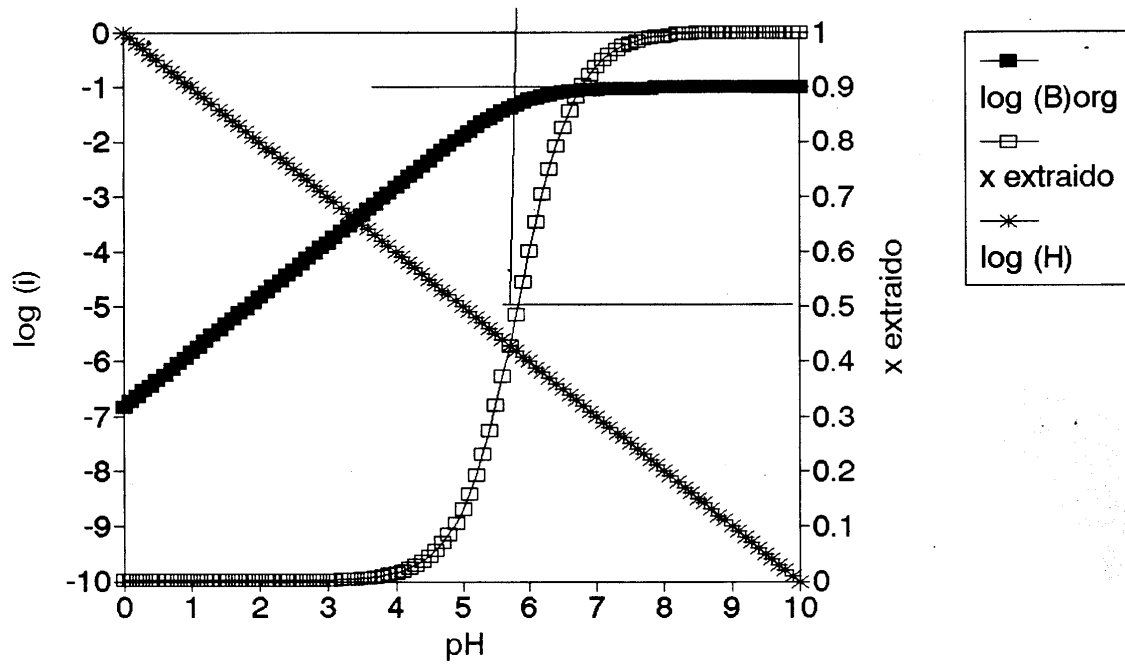
$$x = \frac{[\bar{B}]}{\bar{C}_o} = (\alpha^\circ)^{-1} = \left[1 + 0.0083 + \frac{[H^+]}{10^{-5.823}} \right]^{-1}$$

Si

$$x = 0.99$$

log (B)org pentobarbital

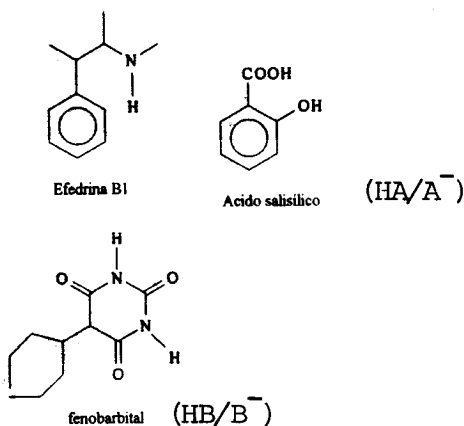
alex baeza



Problema 2

Planteamiento del sistema en estudio

Se tienen 100 mL de una mezcla de efedrina (B_1), ácido salicílico (HA) y fenobarbital (B_2) que es necesario separa por extracción con cloroformo o por medio de una resina catiónica fuerte. Se conoce la siguiente información:



	pKa	K_D	K_1
HB_1^+ / B_1	9.5	10.0	10
HA / A^-	3.0	76.92	
HB_2 / B_2^-	8.0	150.0	50

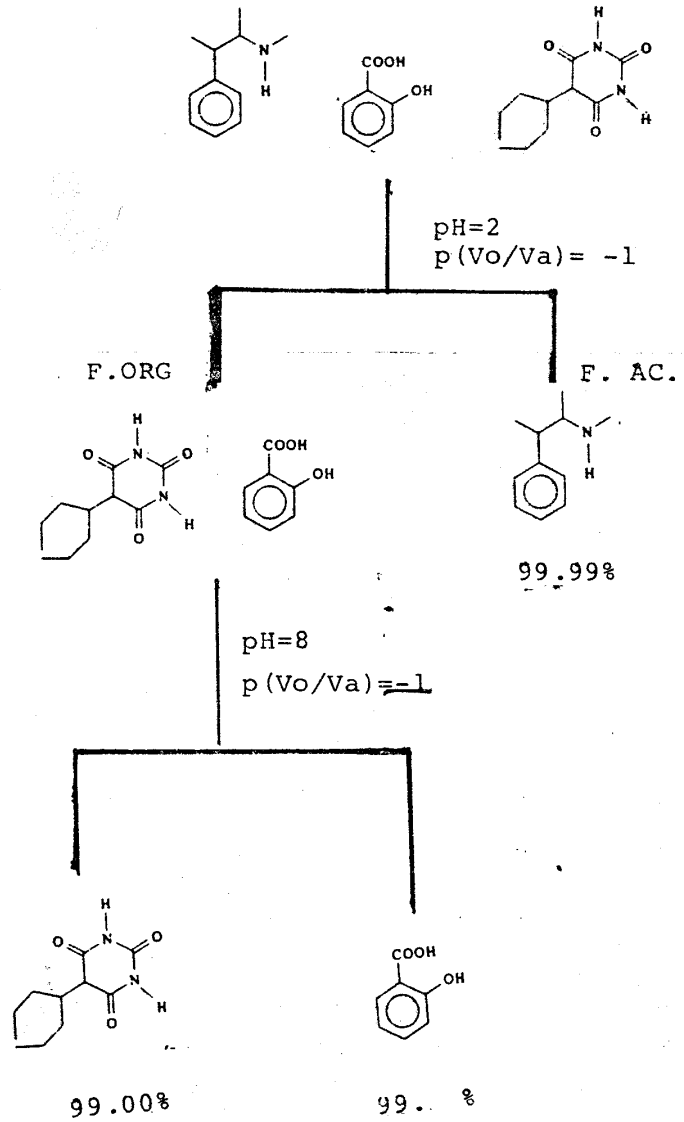
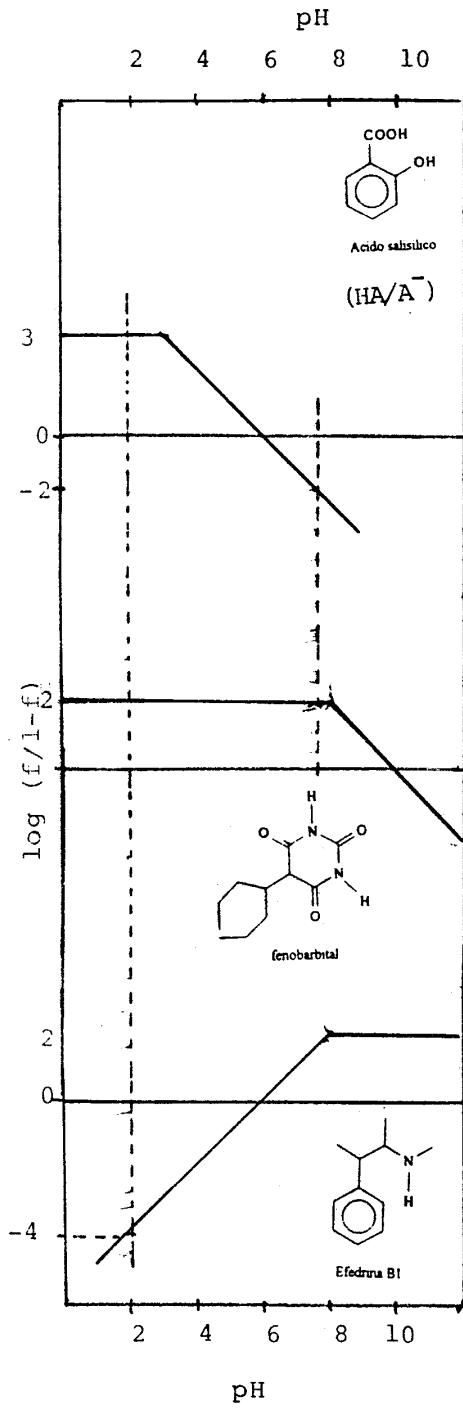
Considerar las condiciones operatorias siguientes:

- a) para las separaciones por extracción $p(V_o/V_a) = -1$
- b) para las separaciones por intercambio iónico $m = 10g; C_1 = 5 \text{ mmol/g}$

Preguntas

- 1.0 Elaborar las gráficas sobre papel milimetrado de las funciones $\log(f/1-f) = f(\text{pH})$ para los equilibrios de extracción.
- 2.0 Con base a las gráficas anteriores diseñar un esquema de separación por etapas por extracción indicando el porcentaje de cada componente en cada fase.
- 3.0 Elaborar las gráficas sobre papel milimetrado de las funciones $\log(f/1-f) = f(\text{pH})$ para los equilibrios de intercambio iónico.
- 4.0 Con base a las gráficas anteriores diseñar un esquema de separación por etapas por intercambio iónico indicando el porcentaje de cada componente en cada fase.
- 5.0 😊

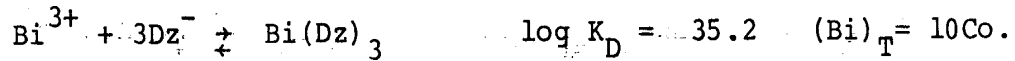
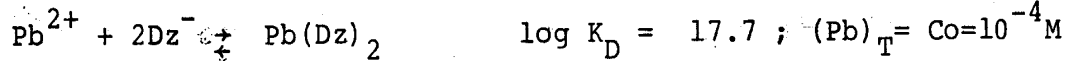
Separación por extracción líquido-líquido con base a los equilibrios de distribución.



	pKa	K _D
HB ₁ ⁻ / B ₁	9.5	10.0
HA / A ⁻	3.0	76.92
HB ₂ / B ₂ ⁻	8.0	150.0

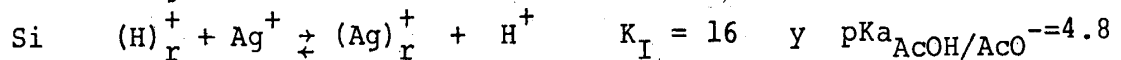
Problema 3

1.0 Se desea separar una mezcla de Pb(II) y Bi(III) por extracción con un ligante llamado ditizona (Dz^-) ya que forma complejos muy solubles en cloroformo con dichos cationes metálicos:



- Establece el balance de masa para $(Bi)_T$ y $(Pb)_T$ y expresa la ecuación $\log(M) = f(Co, K_D, V_o, v_a \text{ y } (Dz^-)_T)$, para cada uno.
- De acuerdo a un análisis de zonas de dominio sobre pDz encuentra las ecuaciones $\log(M) = f(pDz)$ para ambos cationes metálicos
- Elabora el diagrama logarítmico para $\log(Pb) = f(pDz)$ y $\log(Bi) = f(pDz)$ sobre el mismo papel milimetrado. Considerar $v_a = 10v_o$.
- Con ayuda del diagrama decide si es posible separar a los cationes metálicos de una mezcla indicando en un esquema de separación las etapas y condiciones de la separación. Indicar sobre dicho esquema el porcentaje de la separación en cada etapa.

2.0 Se ponen en contacto 2 g de resina sulfónica en forma de H^+ con una capacidad de $C_I = 5$ meq/g, y 100 ml de $AgNO_3$ 0.02M disuelto en un amortiguador de acetatos de pH=5.5 y concentración total 0.1M.



- Expresa la ecuación del equilibrio global y calcula su K_{eq} .
- Expresa la tabla de variación de especies en terminos de C_I , m , C_{Aq} y V_o .
- Al pH de trabajo calcula el porcentaje fijado de Ag(I) en la resina.

Problema 4

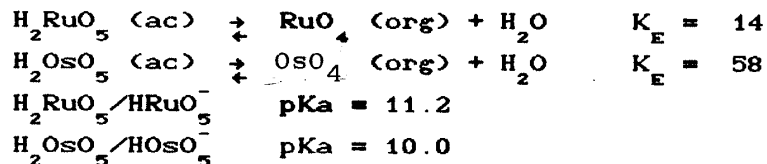
Presentación del problema:

El Os y el Ru son metales de transición muy usados en la fabricación de materiales con propiedades catalíticas en química sintética y analítica. Por otro lado son muy usados para estudiar el comportamiento bioelectroquímico de ciertos compuestos de coordinación útiles en bioenergética.

Dichos metales son muy escasos en la naturaleza y pueden extraerse de minerales disolviendo a éstos en medio ácido y extrayendo a partir de los ácidos de H_2RuO_5 y H_2OsO_5 formados muy insolubles en agua con un disolvente orgánico adecuado.

El propósito de este breve estudio de exámen es concluir sobre la posibilidad de efectuar dicha separación por medio de equilibrios de distribución entre fases líquidas inmiscibles a pH controlado.

Se conoce la siguiente información termodinámica:



Medios de reacción y operaciones químicas realizadas para estudiar al sistema.

a) Se colocan en sendos embudos de separación 100 ml de una disolución acuosa que contiene cantidades totales de Os(VIII) 1 mmol y Ru(VIII) 10 mmol. Se fija el pH de esta fase acuosa con soluciones amortiguadoras inertes convenientes.

b) Se vierten porciones de 25 ml de un disolvente orgánico poco miscible con el agua. Se agita para efectuar la extracción de la fase acuosa.

Preguntas:

- 1.0 Trazar las gráficas $\log [RuO_4]_o = f(pH)$ y $\log [OsO_4]_o = f(pH)$.

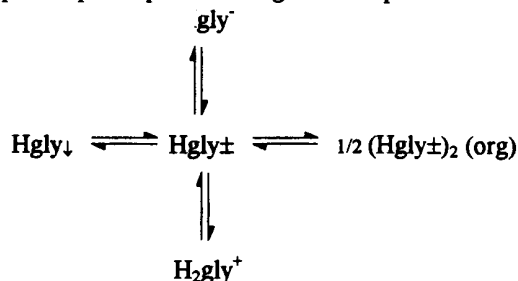
Considerar las condiciones operatorias descritas arriba.

- 2.0 Con ayuda de las gráficas anteriores encontrar el valor del pH en el cual se extraiga uno de los óxidos sin que el otro se extraiga mas del 1%.
- 3.0 Al pH encontrado calcular el porcentaje extraído de cada metal si se realizan 9 transferencias en un proceso de extracciones sucesivas.
- 4.0 Los volúmenes de fase orgánica de las 9 transferencias se juntan y se evapora hasta un volumen de 100 ml. Calcular el pH que habría que imponer a 25 ml de fase acuosa para reextraer los metales presentes (*stripping*).
- 5.0 Calcular la composición de la fase acuosa despues de la reextracción anterior.

Problema 5

Planteamiento del sistema en estudio

El aminoácido glicina puede participar en los siguientes equilibrios:



De acuerdo a los siguientes valores de constantes de equilibrio:

$$\log K_{\text{Hgly}^-}^{\text{H}^+} = 9.0$$

$$\log K_{\text{H}_2\text{gly}^+}^{\text{H}^+} = 2.0$$

$$\log K_D = 1.7$$

$$\log S_o = -1$$

Preguntas

- 1.0 Se forma una disolución sobresaturada de glicina con 5 mmol de glicina y 25 ml de agua. Se filtra cuantitativamente para separar la fase sólida. La fase líquida se pone en contacto con 25 ml de un disolvente orgánico muy poco miscible con el agua, disolvente en el cual se reporta la el logaritmo de la constante de reparto de la glicina arriba.

Calcular la cantidad total de glicina en cada fase líquida.

- 2.0 Ahora se prepara la misma disolución saturada y se pone en contacto con la misma cantidad de disolvente pero sin separar la fase sólida. El disolvente orgánico usado es menos denso que el agua.

Calcular la cantidad total de glicina en cada fase líquida.

- 3.0 Si la fase acuosa del inciso 2 no se desatura, calcular el número de extracciones y de transferencias necesarias para conseguir una solución justo en su punto de saturación.

**"Para vivir es demasiado el tiempo,
para saber no es nada.
¿A qué vinimos, noche, corazón de la noche?"**

**No es posible sino soñar, morir,
soñar que no morimos,
y, a veces, un instante, despertar"**
RCQ

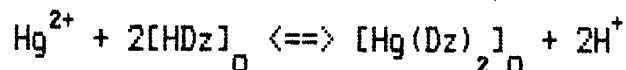
Problema 6

EXAMEN: Extracción



MC Alex Baeza.

- 1.0 Se desea extraer con 25 ml de cloroformo el mercurio (II) presente en 100 ml de una disolución en concentración 1 mM por medio de la formación de un complejo con ditizona según:



$$\log K_E =$$

En todo momento se trabaja con un exceso de ditizona HDz en la fase orgánica. Este exceso es tal que: $C_{\text{HDz}} = 0.1\text{M}$.

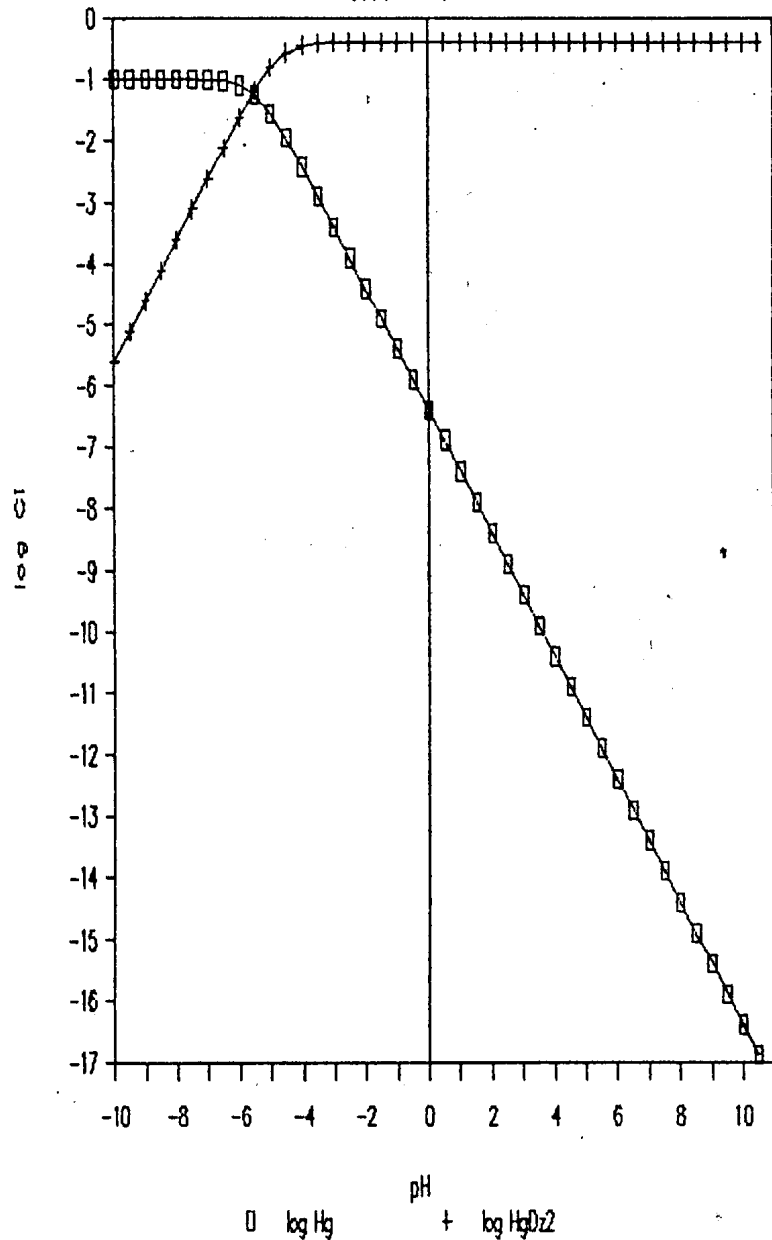
Preguntas:

- 1.1 Efectuar el balance de masa considerando la concentración total del Hg(II) CON RESPECTO A LA FASE ORGANICA.
- 1.2 Encontrar la expresión de $(\text{Hg}^{2+}) = f(\text{pH})$ y de $[\text{Hg}(\text{Dz})_2]_o = f(\text{pH})$ con el balance de masa encontrado en 1.1 y K_E .
- 1.3 Graficar $\log [\text{Hg}(\text{Dz})_2]_o = f(\text{pH})$ en el intervalo de 0 a 14 u.
- 1.4 Calcular el porcentaje extraído, x%, algebraica y gráficamente, de Hg(II) para $\text{pH}=0.0$; $\text{pH}=7.0$ y $\text{pH}=14$.
- 1.5 Calcular el pH para extraer el 50% de Hg(II), $\text{pH}_{1/2}$.
Efectuar el cálculo para $C_{\text{HDz}} = 1\text{M}$; $C_{\text{HDz}} = 0.1\text{M}$ y $C_{\text{HDz}} = 0.01\text{M}$.
- 1.6 Graficar $\text{pH}_{1/2} = f(\text{p}C_{\text{HDz}})$.

pH	LOG(Hg)	LOG(HGD) ²
-10	-1.00001	-5.60200
-9.5	-1.00003	-5.10200
-9	-1.00010	-4.60202
-8.5	-1.00034	-4.10208
-8	-1.00108	-3.60227
-7.5	-1.00342	-3.10285
-7	-1.01072	-2.60470
-6.5	-1.03304	-2.11050
-6	-1.09692	-1.62833
-5.5	-1.25301	-1.18033
-5	-1.54411	-0.81287
-4.5	-1.94972	-0.57573
-4	-2.41503	-0.46238
-3.5	-2.90345	-0.41937
-3	-3.39973	-0.40483
-2.5	-3.89854	-0.40013
-2	-4.39817	-0.39863
-1.5	-4.89805	-0.39815
-1	-5.39801	-0.39800
-0.5	-5.89800	-0.39796
0	-6.39800	-0.39794
0.5	-6.89800	-0.39794
1	-7.39800	-0.39794
1.5	-7.89800	-0.39794
2	-8.39800	-0.39794
2.5	-8.89800	-0.39794
3	-9.39800	-0.39794
3.5	-9.89800	-0.39794
4	-10.3980	-0.39794
4.5	-10.8980	-0.39794
5	-11.398	-0.39794
5.5	-11.898	-0.39794
6	-12.398	-0.39794
6.5	-12.898	-0.39794
7	-13.398	-0.39794
7.5	-13.898	-0.39794
8	-14.398	-0.39794
8.5	-14.898	-0.39794
9	-15.398	-0.39794
9.5	-15.898	-0.39794
10	-16.398	-0.39794
10.5	-16.898	-0.39794

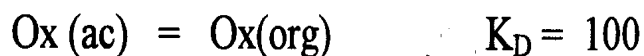
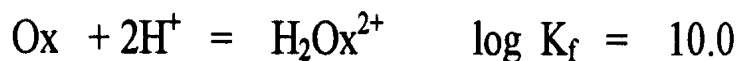
EXTRACCION

Hg(II) por HDz/CHCl3



Problema 7

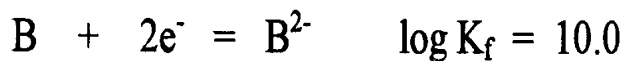
1.0 Trazar el diagrama $\log (\text{Ox})_{\text{org}} = f(\text{pH})$ para el siguiente sistema:



considerar $V_{\text{org}} = 0.5V_{\text{ac}}$. $n_0 = 1 \text{ mmol}$

Se considera resuelto el problema hasta la presentación de la gráfica.

2.0 Trazar el diagrama $\log (\text{B})_{\text{org}} = f(\text{pe})$ para el siguiente sistema:



considerar $V_{\text{org}} = 0.5V_{\text{ac}}$. $n_0 = 1 \text{ mmol}$

Se considera resuelto el problema hasta la presentación de la gráfica.

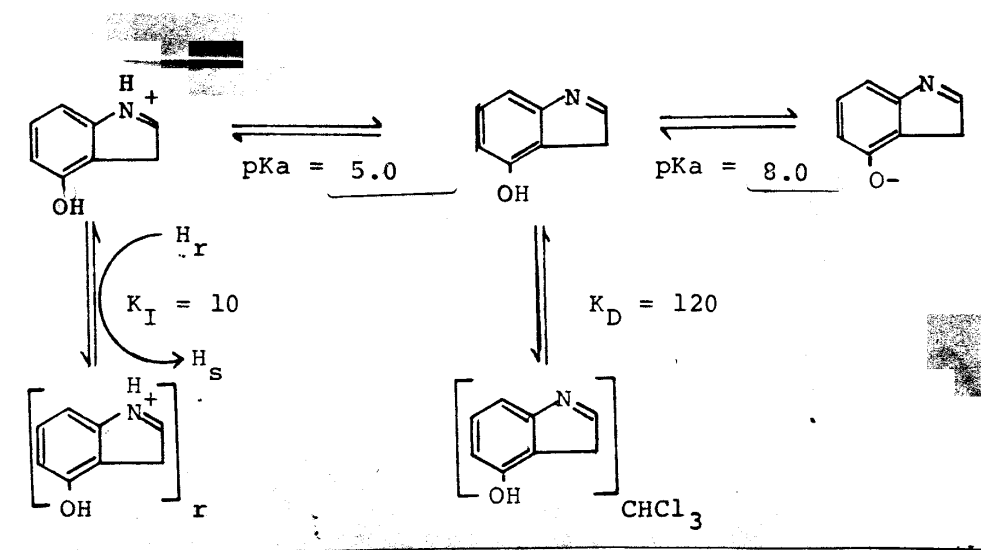
Problema 8

Planteamiento de los sistemas en estudio.

El compuesto Ha puede protonarse por el grupo amino y por el grupo fenólico generando sendas especies cargadas. La especie neutra HA presenta solubilidad diferencial entre el agua y el cloroformo. Por otro lado la especie catiónica puede ser fijada en resinas catiónicas fuertes. La información concerniente se presenta en forma general en el esquema de abajo.

Preguntas.

- 1.0 Trazar el diagrama $\log (HA)_{org} = f(\text{pH})$. Para ello considerar $V_o=0.5V_{ac}$,
- 2.0 Calcular el valor de pH que habría que imponer a una disolución de HA en las condiciones anteriores para extraer el 50%.
- 3.0 Trazar el diagrama $\log (x/1-x) = f(\text{pH})$. Para ello considerar $C_1 = 5 \text{ mmol/g}$, $m = 10 \text{ g}$, $C_o = 1 \text{ mM}$ y $V_o = 100 \text{ ml}$.
- 5.0 Calcular el valor de pH que habría que imponer al sistema anterior para fijar el 50%.



TODOS DOCUMENTOS DE CONSULTA AUTORIZADOS

John Lennon

 "Life is what happens to you,
 when you had another plans"
 Lennon

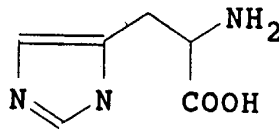
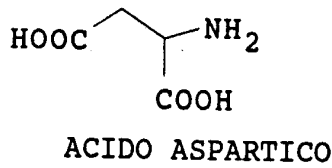
Problema 9

Planteamiento del sistema en estudio

En este examen se pretende estudiar la posible separación del ácido aspártico y de la histidina de una mezcla 0.1mM de cada aminoácido, por intercambio iónico con una resina catiónica fuerte RH.

se sabe que:

aminoácido	pK α -COOH	pK α -NH ₂	pK grupo R
aspártico	2.09	9.82	3.86
histidina	1.82	9.17	6.0



Preguntas:

1.0 Trazar las graficas de $\log (x/1-x) = f(\text{pH})$. Para ello considerar

$C_r = 5 \text{ g}$; $m = 10 \text{ g}$; $C_o = 0.1 \text{ mM}$; $V_o = 50 \text{ mL}$; Ac. Asp $K_I = 5.0$; Histidina $K_I = 10$.

2.0 Proponer un esquema de separación de ambos aminoácidos.

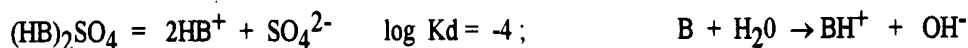
$K_I = 50$

3.0 Calcular el % de cada aminoácido en cada fase.

Problema 10

Plantamiento del problema:

El sulfato de atropina, $(\text{HB})_2\text{SO}_4$, puede separarse por medio de resinas de intercambio iónico si se controla el pH de la fase acuosa. Se conoce la siguiente información :



PREGUNTAS:

- 1.0 Obtener la gráfica $\log [\text{HB}^+] = f[\text{pH}]$
Considerar una concentración tal $C_0 = 0.05S_0$, $V_0 = 100 \text{ ml}$;
 $\text{CI} = 5 \text{ mmol/g}$; $m = 5 \text{ g}$;
- 2.0 Obtener la gráfica $\log R = f[\text{pH}]$
- 3.0 Calcular el pH necesario para fijar el 75% y el 99.0 % de HB^+ en las condiciones propuestas en el inciso 1.0
- 4.0 Calcular la K_{eq} de la redisolución de $\underline{(\text{HB})_2\text{SO}_4}$ sólido por la presencia de la resina:
$$\underline{(\text{HB})_2\text{SO}_4} \downarrow + 2\text{H}^+_r = 2\text{HB}^+_r + 2\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$$
- 5.0 Proponer una expresión de $\log R = f[\text{pH}]$ para la separación anterior.

TIEMPO DE REALIZACION 2.5 H

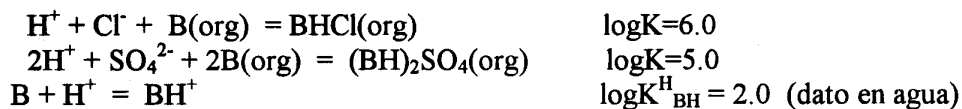
Problema 11

Planteamiento del problema

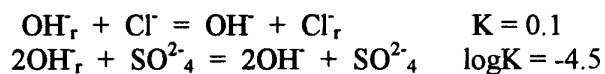
Cuantificar muestras que contienen cloruros y sulfatos es difícil si no se efectúa una separación previa. El diseño de tal operación química representa un reto interesante a resolver.

Información disponible.

Se sabe que la tri-n-octilamina forma una sal muy soluble en cloroformo con los aniones:



Por otro lado es posible fijar dichos aniones en resinas aniónicas en forma ROH ya que:



Situación a resolver:

Te han invitado a asesorar a una pequeña industria que requiere la puesta a punto de dichas separaciones ya sea por extracción o por intercambio iónico. Te solicitan que diseñes un esquema de separación por ambos métodos para el técnico encargado de realizar rutinariamente las separaciones.

Dado que un técnico realizará los análisis es necesario indicar toda la *información* necesaria para que el técnico pueda, paso a paso, realizar la operación. Ello depende de lo que le indiques e tu propuesta.

Si tu esquema propuesto es el correcto (concurrará con otros profesionales) entonces serás contratada o contratado como el jefe de control en dicha industria.

Pregunta:

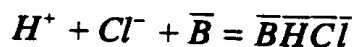
¿Aceptas el reto y presentas los esquemas de separación necesarios?

ELECTROQUÍMICA
ANALÍTICA

3E 30 JUL 2002 3F

ALEJANDRO BAEZA

Ecuaciones fundamentales:



$$K_E = \frac{[\overline{BHCl}]}{[H^+][Cl^-][\bar{B}]} = 10^6; K'_D = \frac{[\overline{BHCl}]}{[Cl^-]} = D$$

$$D = 10^6 [\bar{B}] [H^+] = 10^6 (0.5) [H^+] = 10^{5.7-pH}$$

$$\log D = 5.7 - pH$$

Sulfatos:

$$D = 10^5 [\bar{B}]^2 [H^+]^2 = 10^{4.4-2pH}$$

$$\log D = 4.4 - 2pH$$

Por ciento

extraído:

$$D = \frac{\frac{x n_o}{V_o}}{\frac{(1-x)n_o}{V_a}} = \frac{x V_a}{(1-x) V_o}$$

$$\frac{x}{1-x} = D \frac{V_o}{V_a} = (10^{5.7-pH}) \frac{V_o}{V_a} = (10^{5.7-pH}) \frac{25ml}{100ml}$$

$$\frac{x}{1-x} = 10^{5.1-pH}$$

$$x = \frac{10^{5.1-pH}}{1 + 10^{5.1-pH}}$$

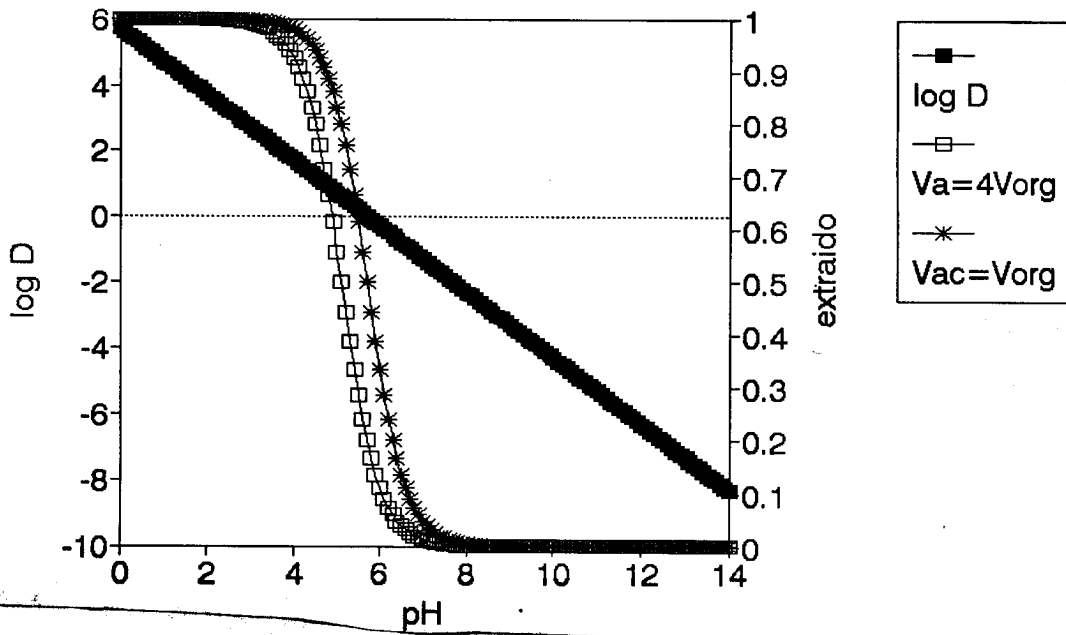
Sulfatos:

$$\frac{x}{1-x} = D \frac{V_o}{V_a} = (10^{4.4-2pH}) \frac{V_o}{V_a} = (10^{4.4-2pH}) \frac{25ml}{100ml}$$

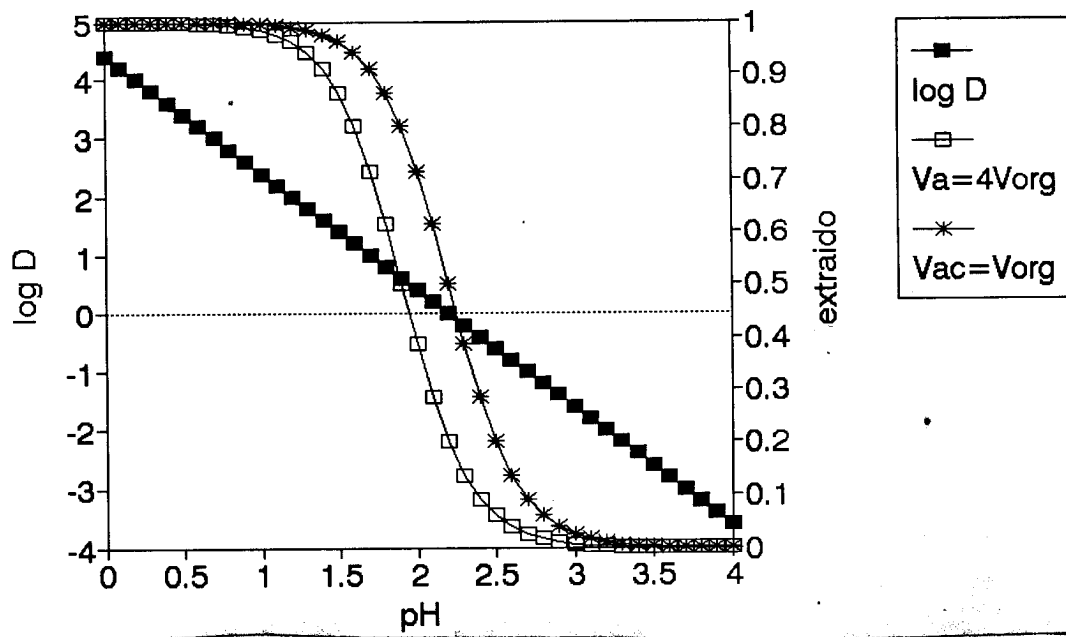
$$\frac{x}{1-x} = 10^{3.8-2pH}$$

$$x = \frac{10^{3.8-2pH}}{1 + 10^{3.8-2pH}}$$

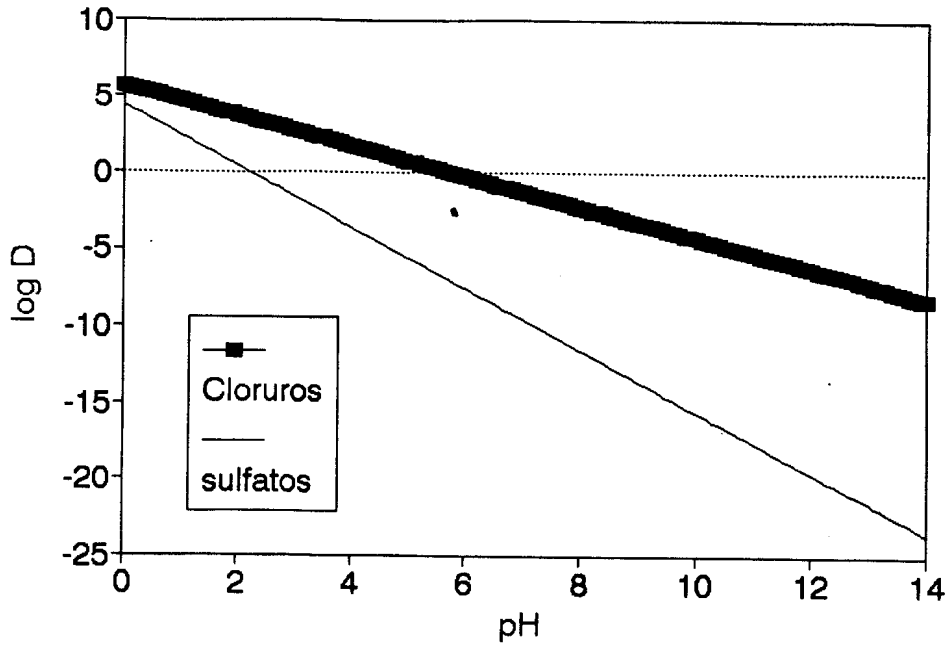
%extraido Cl por amina
alex baeza



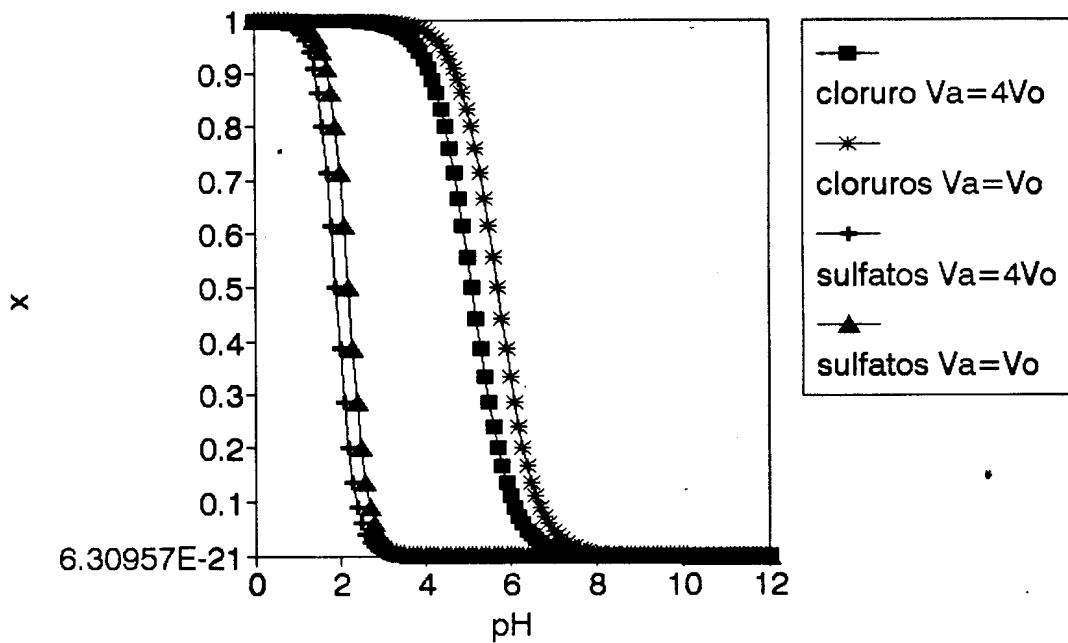
%extraido SO4 por amina
alex baeza



log D = f(pH)
alex baeza



porcentaje extraido
alex baeza



Problema 12. Separación de $\text{Na}^{(+)}$ y $\text{Ca}^{(2+)}$.

Juan Carlos Ruiz Segura

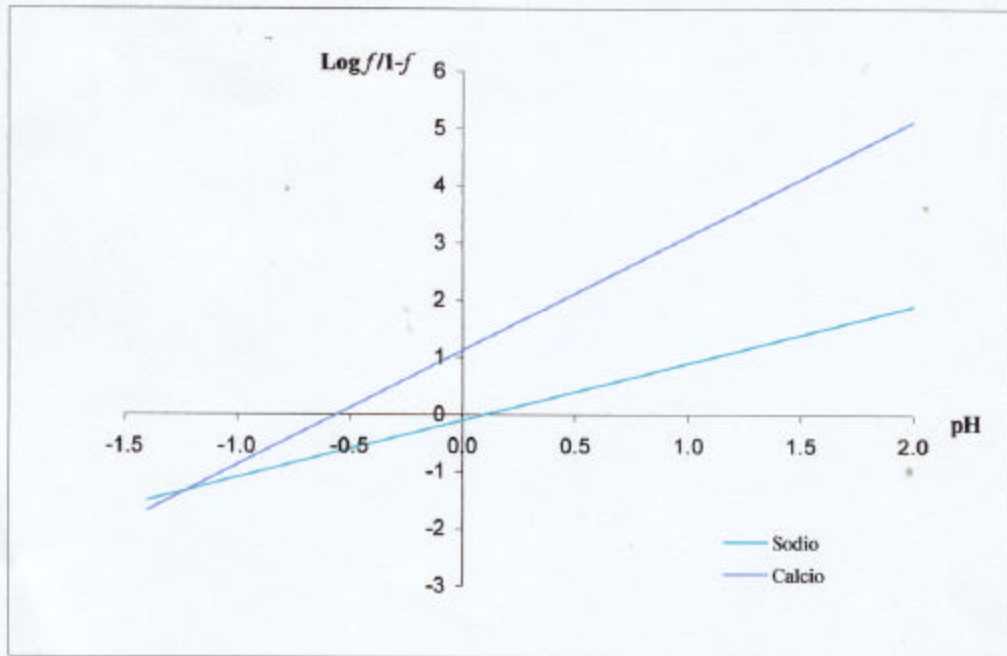
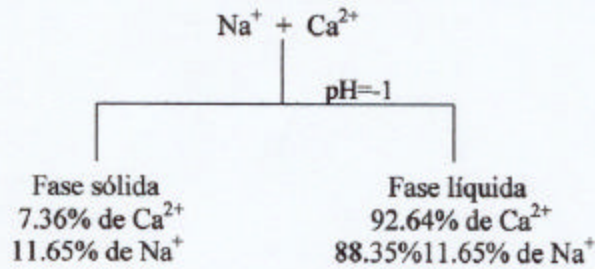
04-12-03

Química analítica II

Intercambio iónico

La capacidad de la resina es de 5mmol/gramo, $C_0 = 0.01\text{M}$, $V_0 = 25\text{ ml}$, masa de la resina 2.5 gramos.

El porcentaje de Na^+ y de Ca^{2+} se puede calcular fácilmente auxiliándonos de la gráfica de $\text{Log } f/1-f$ en función del pH. Los valores de $\text{Log } f/1-f$ para el Na^+ y de Ca^{2+} a $\text{pH} = -1$ son -1.1 y -0.88 respectivamente. Donde f representa la fracción intercambiada del catión. Despejando f podemos conocer que fracción de Na^+ y de Ca^{2+} se han intercambiado en la resina. Se puede observar que a este valor de pH, la separación de los cationes no se lleva a cabo.



Problema 13

Planteamiento del sistema en estudio.

La Amberlita es una resina catiónica fuerte en forma sulfonato, RH, con una capacidad técnica, C_1 aproximadamente igual a 5 mmol/g de H^+ intercambiables. Para determinar con exactitud la capacidad de intercambio se titula con NaOH normalizado en presencia de NaCl para acelerar la cinética de intercambio. Se determina el volumen de punto final con fenolftaleína.

Para llevar a cabo las operaciones analíticas convenientes se cuenta con microburetas de 1mL, microceldas y agitación micromagnética, NaOH 15 M.

Preguntas

- 1.0 Diseñar y reportar un protocolo para determinar C_1 . Indicar todos los procedimientos: masas pesadas de NaOH, biftalato de potasio, masas de muestras de resina catiónica, etc.

En esta protocolo debe indicarse las formulas para realizar los cálculos para determinar la capacidad de la resina.

- 2.0 Reportar en una tabla la masa de muestra, el volumen de punto final gastado, la capacidad de la resina.



SE PERMITIRÁ LA REALIZACIÓN EXPERIMENTAL DE LA DETERMINACION UNA VEZ QUE SEA APROBADO EL PROTOCOLO EXPERIMENTAL PRESENTADO

UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO