


Tarea: Diagramas de predominio de estado, **DUPE**,  $M(Ox)_{3(org)} | M(OH)_3 \downarrow M(OH)_n^{z-n}$ .  
Dr. Alejandro Baeza

### Planteamiento del sistema en estudio

Es posible determinar Fe(III) y Al(III) por su extracción agua-cloroformo selectiva con oxina,  $Ox^-$ , a pH impuesto<sup>(1)</sup>.

Se conoce la siguiente información<sup>(2)</sup>:

$M(OH)_n^{z-n}$	Fe(III) Al(III)	$\log\beta(n)$ : (1)11; (2)22; $pK_s = 38$ (4)33; $pK_s = 32$ .
$M(Ox)_{3(org)}$	Fe(III) Al(III)	$\log K_E^*$ +5.4 -5.9 * para: $M^{3+} + 3HOx_{(org)} = M(Ox)_{3(org)}$
$H_iOx^{i-1}$		$\log\beta(n)$ : (1)10; (2)15.
$HOx_{(org)}$ 		$\log K_E = 3$

(1) M. Valcárcel, M Silva.  
"Teoría y práctica de la extracción líquido-líquido"  
Alhambra. 1984. Pág. 301.

(2) A. Ringbom  
"Formación de complejos en Química Analítica"  
Alhambra. 1979. Tabla A9, pág. 436.

### Preguntas:

1.0 Elaborar para sendos cationes los siguientes diagramas:

- $\log(f/1-f) = f(pH)$
- $pDz' = f(pH)_{pM, p(V_0/V_a)}$

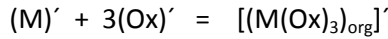
para una concentración de 2 ppm de cada catión y  $p(V_0/V_a) = 0$ .

2.0 Diseñar un esquema de separación a pH impuesto en las condiciones operatorias indicadas. Calcular el porcentaje de cada catión en cada fase.

ENCONTRAR  $K_e'''$  ( $\tau=3$ )

Modelo de equilibrio generalizado:

1) Definir equilibrio generalizado:



2) Definir especies generalizadas ("balances condicionales de masa")

$$(M)' = (M)[1 + \sum \beta_i K_w^i [H^+]^{-i}] = (M)\alpha_{M(OH)'}'$$

$$(Ox)' = (Ox) + (HOx) + (H_2Ox) + (HOX) (Vo/Va)$$

$$(Ox)' = (Ox)[\alpha_{Ox(H)} + (K_D/Ka_1)[H](Vo/Va)] = (Ox)\alpha_{Ox(H,Vo/Va)}^\circ$$

$$(Ox)' = (Ox)[1 + \beta_{1H}[H] + \beta_{2H}[H]^2 + (K_D/Ka_1)[H](Vo/Va)]$$

$$\overline{(M(Ox)_3)}' = \overline{(M(Ox)_3)}\alpha_{MOx3}$$

3)  $M + 3Ox = M(Ox)_3$

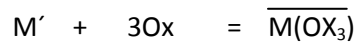
$$K_E = \overline{(M(Ox)_3)} / (M)(Ox)^3$$

$$K_E = \overline{(M(Ox)_3)}\alpha_M(\alpha_{ox}^\circ)^3 / (M)'(Ox)'^3$$

$$K_E = K_E'\alpha_M(\alpha_{ox}^\circ)^3$$

**RELACIÓN ENTRE  $K_e'''$  y  $f$ :**

4) con la tabla de variación de especies



In.  $C_{Ox} = CoVa$

Equil  $C_{Ox} = CoVa(1-f) \cong fCoVa$

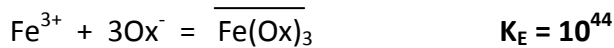
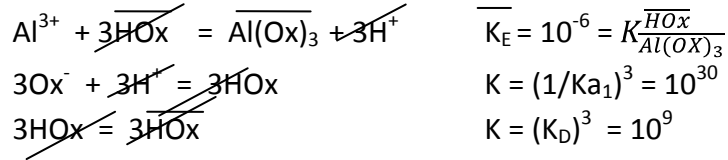
$$K_E' = K_E / \alpha_M(\alpha_{ox}^\circ)^3 = (fVa/Vo) / (1-f)C_{Ox}^3$$

$$C_{Ox} \cong [Ox]'$$

$$f = (n_{extr}/n_0)$$

$$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = \log K_E + 3\log C_{Ox} - \log \alpha_M - 3\log \alpha_{Ox}^0$$

Calculo de la  $K_E$  en función de  $Ox^-$  acuoso a partir de  $\overline{K_E}$  en función de HOx orgánico:



Las expresiones de  $\log(f/1-f) = f(pH)$  son las siguientes:

**Para el Al(III) 2 ppm y  $C_{Ox} = 0.1$  mol/L y  $p(Vo/Va) = 0$ :**

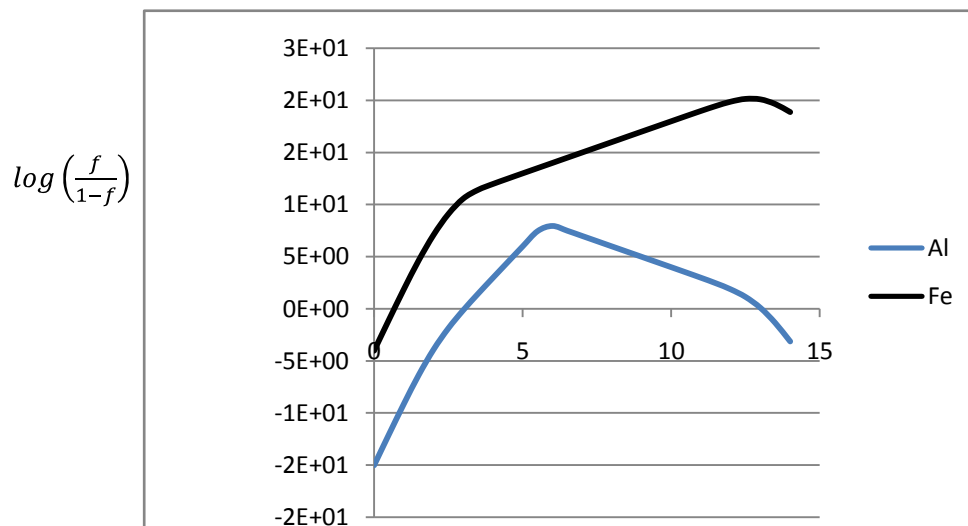
$$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = 33 - 3\log[1 + 10^{-23+4pH}] - 3\log\left[1 + 10^{10-pH} + 10^{15-2pH} + \left(\frac{10^3}{10^{-10}}\right)10^{-pH}\right]$$

$$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = 30 - \log[1 + 10^{-23+4pH}] - 3\log[1 + (1 + 10^{13})10^{-pH} + 10^{15-2pH}]$$

$$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) \approx 30 - \log[1 + 10^{-23+4pH}] - 3\log[1 + 10^{13-pH} + 10^{15-2pH}]$$

**Para el Fe(III) 2 ppm y  $C_{Ox} = 0.1$  mol/L y  $p(Vo/Va) = 0$ :**

$$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) \approx 41 - \log[1 + 10^{-6+2pH}] - 3\log[1 + 10^{13-pH} + 10^{15-2pH}]$$

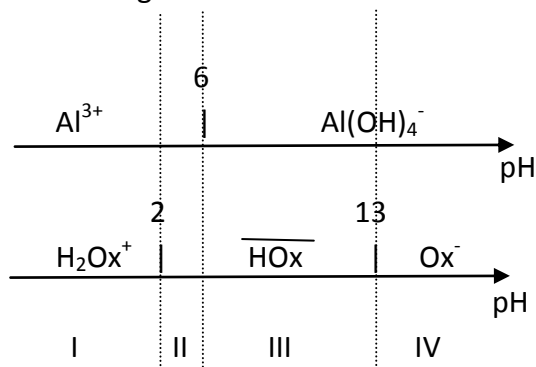


### Análisis por zonas de predominio de estado, *DUPE*.

Para el Al(III) 2 ppm y  $C_{Ox} = 0.1 \text{ mol/L}$  y  $p(Vo/Va) = 0$ :

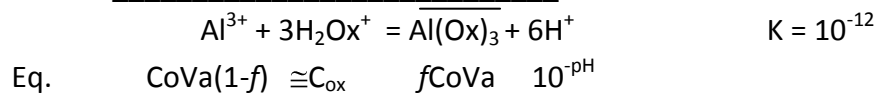
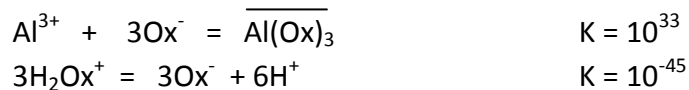
La extracción de cationes metálicos con quelatos metálicos es una operación analítica para análisis a nivel de trazas por lo que la concentración total de metal se encuentra por debajo de la solubilidad intrínseca de sus hidróxidos,  $C_M > S_0$  por lo que sólo los hidróxidos solubles u otros ligantes en solución compiten con la extracción.

Se parte de los siguientes *DUZP*:



Zonas de predominio:

(I)  $0 < pH < 2$ :

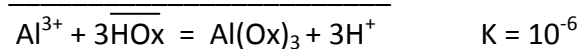
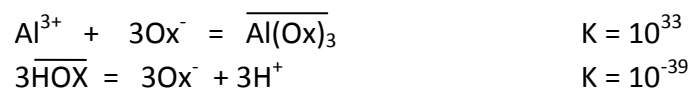


$$K = \frac{f\left(\frac{Va}{Vo}\right)}{(1-f)C_{Ox}^3} (10^{-6pH})$$

$$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = \log K + 3\log C_{Ox} - p\left(\frac{Vo}{Va}\right) + 6pH$$

$$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = -15 + 6pH$$

(II)  $2 < pH < 6$



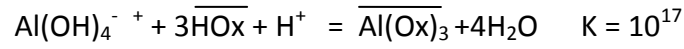
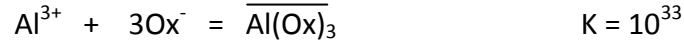
Eq.  $\text{CoVa}(1-f) \cong C_{\text{ox}} \quad f\text{CoVa} \quad 10^{-\text{pH}}$

$$K = \frac{f\left(\frac{V_a}{V_o}\right)}{(1-f)C_{\text{ox}}^3} (10^{-3\text{pH}})$$

$$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = \log K + 3\log C_{\text{ox}} - p\left(\frac{V_o}{V_a}\right) + 3\text{pH}$$

$$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = -9 + 3\text{pH}$$

(III)  $6 < \text{pH} < 13$



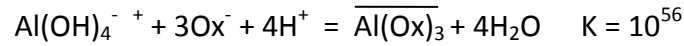
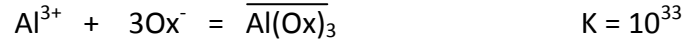
Eq.  $\text{CoVa}(1-f) \cong C_{\text{ox}} \quad 10^{-\text{pH}} \quad f\text{CoVa}$

$$K = \frac{f\left(\frac{V_a}{V_o}\right)}{(1-f)C_{\text{ox}}^3} (10^{\text{pH}})$$

$$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = \log K + 3\log C_{\text{ox}} - p\left(\frac{V_o}{V_a}\right) - \text{pH}$$

$$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = 14 - \text{pH}$$

(IV)  $10 < \text{pH} < 14$



Eq.  $\text{CoVa}(1-f) \cong C_{\text{ox}} \quad 10^{-\text{pH}} \quad f\text{CoVa}$

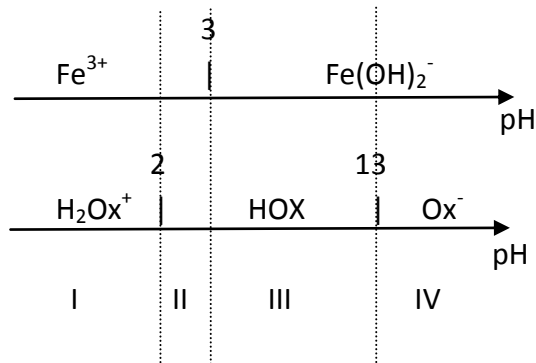
$$K = \frac{f\left(\frac{V_a}{V_o}\right)}{(1-f)C_{\text{ox}}^3} (10^{4\text{pH}})$$

$$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = \log K + 3\log C_{\text{ox}} - p\left(\frac{V_o}{V_a}\right) - 4\text{pH}$$

$$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = 53 - 4\text{pH}$$

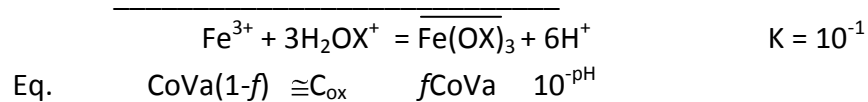
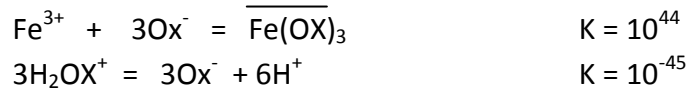
Para el Fe(III) 2 ppm y  $C_{ox} = 0.1 \text{ mol/L}$  y  $p(V_o/V_a) = 0$ :

Se parte de los siguientes DUZP:



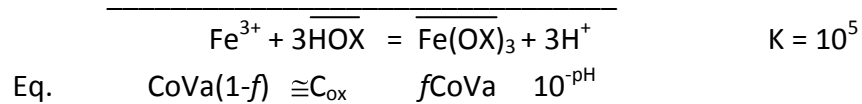
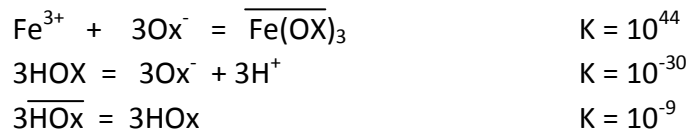
Zonas de predominio:

(I)  $0 < \text{pH} < 2$ :



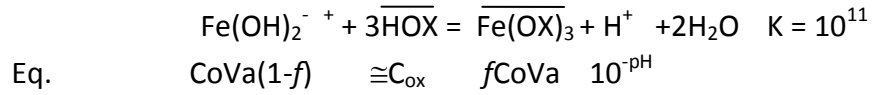
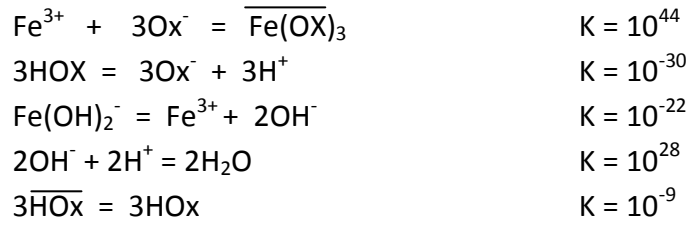
$$\begin{aligned} K &= \frac{f\left(\frac{V_a}{V_o}\right)}{(1-f)C_{ox}^3} (10^{-6\text{pH}}) \\ \log\left(\frac{f}{1-f}\right) &= \log K + 3\log C_{ox} - p\left(\frac{V_o}{V_a}\right) + 6\text{pH} \\ \log\left(\frac{f}{1-f}\right) &= -4 + 6\text{pH} \end{aligned}$$

(II)  $2 < \text{pH} < 3$



$$\begin{aligned} K &= \frac{f\left(\frac{V_a}{V_o}\right)}{(1-f)C_{ox}^3} (10^{-3\text{pH}}) \\ \log\left(\frac{f}{1-f}\right) &= \log K + 3\log C_{ox} - p\left(\frac{V_o}{V_a}\right) + 3\text{pH} \\ \log\left(\frac{f}{1-f}\right) &= 2 + 3\text{pH} \end{aligned}$$

(III)  $3 < \text{pH} < 13$

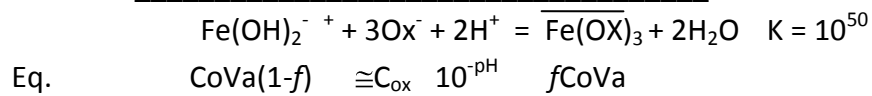
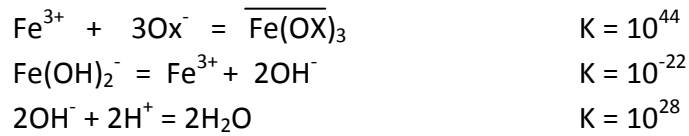


$$K = \frac{f\left(\frac{V_a}{V_o}\right)}{(1-f)C_{\text{ox}}^3} (10^{-\text{pH}})$$

$$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = \log K + 3\log C_{\text{ox}} - p\left(\frac{V_o}{V_a}\right) + \text{pH}$$

$$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = 8 + \text{pH}$$

(IV)  $13 < \text{pH} < 14$

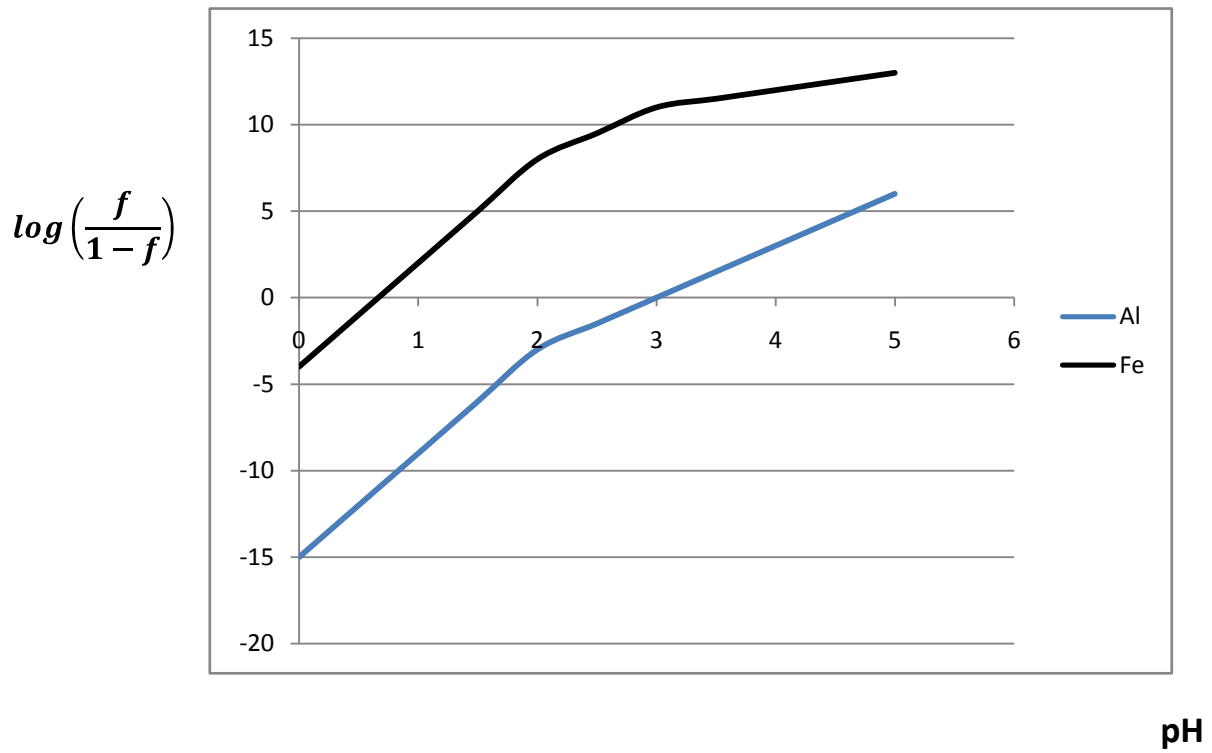
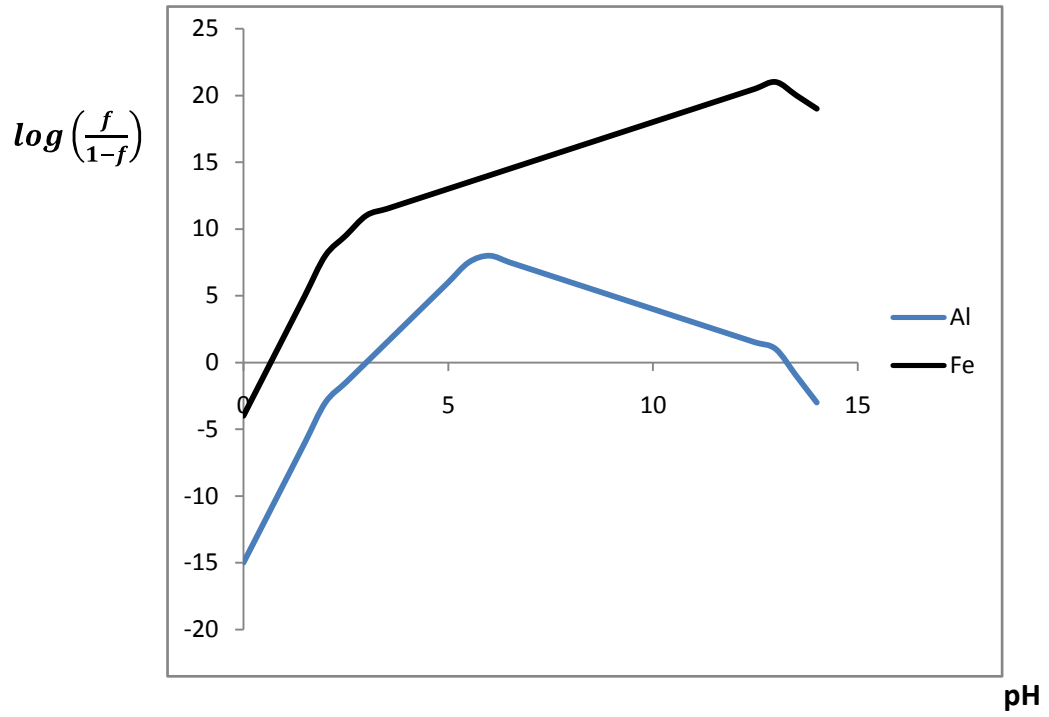


$$K = \frac{f\left(\frac{V_a}{V_o}\right)}{(1-f)C_{\text{ox}}^3} (10^{2\text{pH}})$$

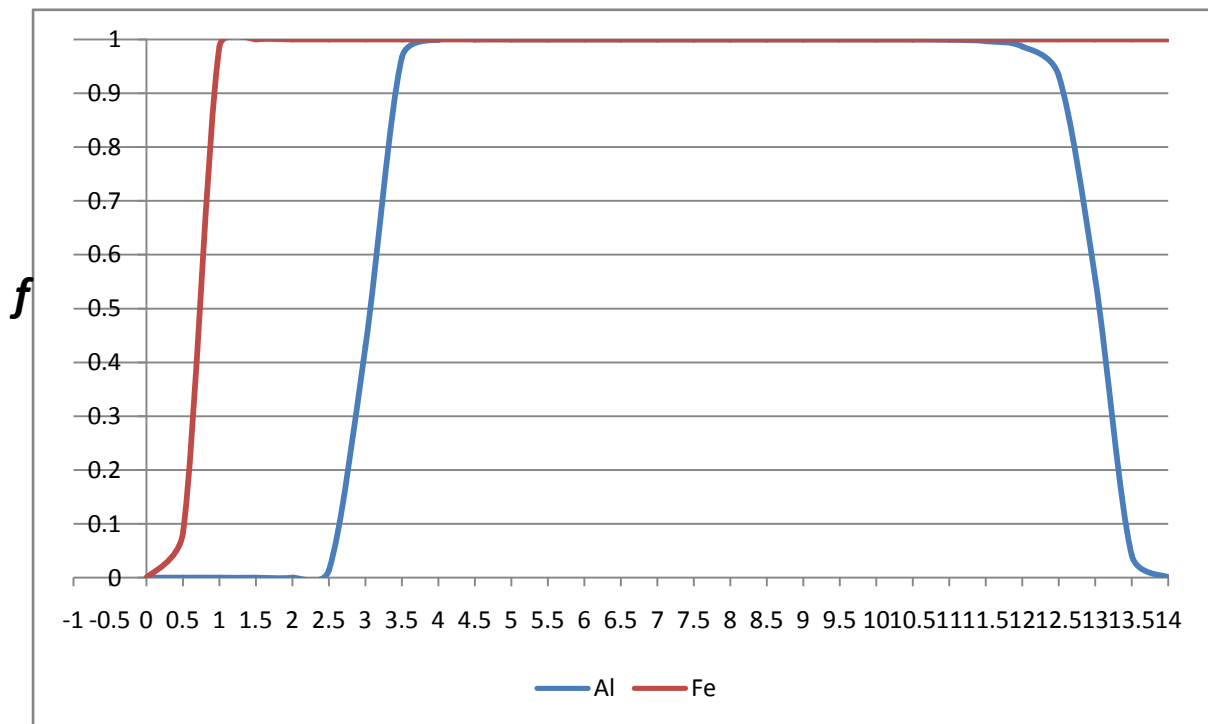
$$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = \log K + 3\log C_{\text{ox}} - p\left(\frac{V_o}{V_a}\right) - 2\text{pH}$$

$$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = 47 - 2\text{pH}$$

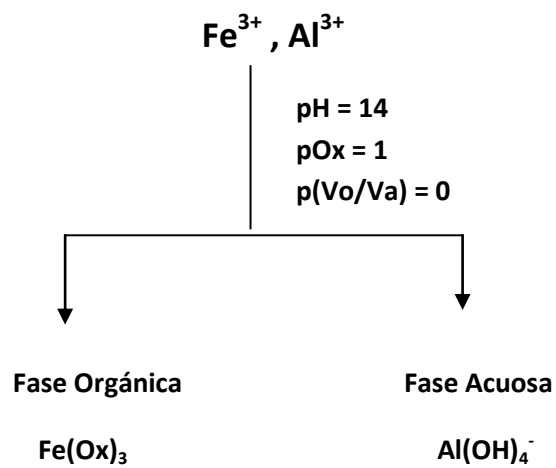
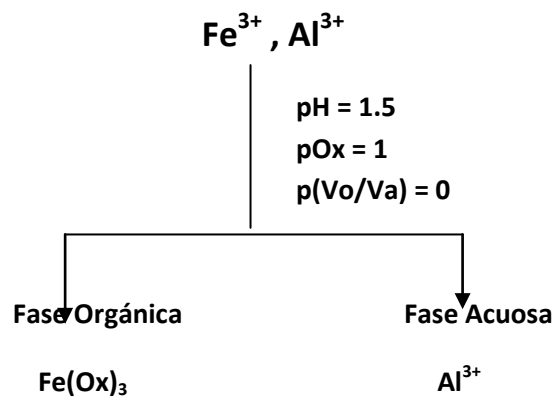
La grafica corrispondente es:







ESQUEMA DE SEPARACIÓN por extracción con quelatos metálicos en condiciones de amortiguamiento múltiple::



QUÍMICA ANALÍTICA III

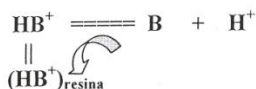
2007-II

Tarea: Titulación bifásica ácido-base|intercambio iónico. DPE:  $pH = f [p(m/V)]$ .

Dr. Alejandro Baeza.

Planteamiento del sistema en estudio

El cloruro de hidroxilamonio, NH<sub>3</sub>OHCl, es un ácido conjugado del tipo HB<sup>+</sup>/B (pKa = 6.1)<sup>(1)</sup>, y el ácido acético lo es del tipo HA/A<sup>-</sup> (pKa = 4.8). La titulación de una mezcla de ambos ácidos muestra que solo es posible detectar un punto de equivalencia correspondiente a la acidez total<sup>(2)</sup>. La titulación en presencia de una resina catiónica fuerte en forma sódica, R-Na, modifica la fuerza relativa del par HB<sup>+</sup>/B que permite determinar ambos puntos de equivalencia.



Para caracterizar los procesos químicos involucrados se realizan las siguientes operaciones analíticas:

A) se mezclan 2.5 mL de NH<sub>3</sub>OHCl y ácido acético 0.05 mol/L cada uno. Se adicionan 30 mL de agua y se titulan con NaOH 0.05 mol/L monitoreando potenciométricamente el pH entre cada adición en incrementos de 0.5 mL. Se repite la operación anterior en presencia de (B) 1 g; (C) 2g; (D) 5g; y (E) 10 g de resina sulfónica catiónica en forma Na<sup>+</sup> de capacidad científica 4.6 meq/g. Se obtienen los resultados siguientes:

volumen	(A) 0 g	(B) 1 g	(C) 2 g	(D) 5 g	(E) 10 g
0	3.45	3.83	4.08	4.17	4.3
0.5	3.78	4.01	4.22	4.29	4.45
1	4.02	4.12	4.32	4.42	4.57
1.5	4.26	4.23	4.42	4.53	4.72
2	4.43	4.36	4.56	4.65	4.79
2.5	4.58	4.5	4.69	4.8	5.04
3	4.74	4.68	4.86	4.99	5.24
3.5	4.89	4.86	5.07	5.33	5.62
4	5.06	5.1	5.42	5.94	6.3
4.5	5.22	5.49	5.93	6.47	6.72
5	5.39	5.8	6.39	6.75	7.18
5.5	5.55	6.4	6.72	7.04	7.63
6	5.74	6.65	6.9	7.46	8.12
6.5	6	6.86	7.21	7.93	8.51
7	6.34	7.6	7.96	8.49	9.25
7.5	9.4	9.01	9.21	9.98	10.9
8	11.84	11.58	11.55	11.7	12
8.5	12.51	12.23	12.17	12.31	12.54
9	12.8	12.61	12.52	12.67	12.84
9.5	12.99	12.8	12.75	12.85	13.03
10	13.14	12.99	12.9	13.01	13.18

(1) A. Baeza, "Química Analítica. Expresión Gráfica de las Reacciones Químicas". S y G Editores. 2006. Pag. 221.

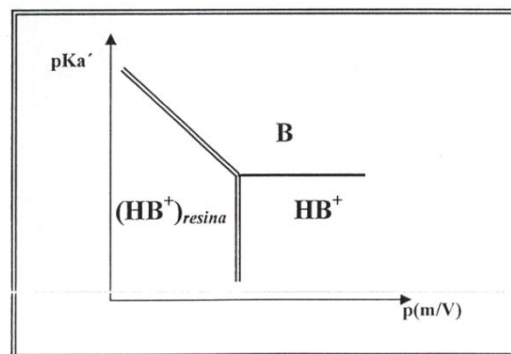
(2) A. Baeza. <http://mx.geocities.com/electroquimika>  
Docencia → Q. A. III → Laboratorio → Guía de Trabajo Experimental. Pag. 12.  
Docencia → Q. A. III → Teoría → Documento de apoyo a laboratorio. Tercera parte. Pag. 45.

### Preguntas

- 1.0 Por medio de un diagrama acoplado logarítmico  $\log [i] = f(\text{pH}) = f(f)$ , predecir la curva teórica de titulación de la mezcla de ácidos por adiciones  $f_{\text{Co}}$  de NaOH en ausencia de resina.
- 2.0 Efectuar las gráficas de los resultados experimentales en un mismo plano cartesiano. Asignar las especies químicas responsables de sendas mesetas.
- 3.0 Efectuar las gráficas  $[\Delta\text{pH}/\Delta V] = f(v_{\text{promedio}})$  y determinar sendos volúmenes de punto final.
- 4.0 Determinar la concentración exacta de cada ácido en la mezcla original. Considerar que  $F_{\text{NaOH}} = 0.0493 \text{ M}$ .
- 5.0 Determinar el valor de  $\text{pKa}'$  de los resultados experimentales por linealización de las funciones

$$\text{pH} = f \left( \log \frac{[B]}{[\text{HB}^+]_{\text{res}}} \right)$$

Deducir el diagrama de predominio de estado, **DPE**,  $\text{pH} = \text{pKa}' = f[(\text{p(m/V)})]$  correspondiente:



- 6.0 Determinar el valor de  $K_1$  del hidroxilamonio con respecto a Na.

*“no hay viento favorable,  
para el que no sabe a donde va”  
Séneca.*

