



**Laboratorio de
Química Analítica III
“Equilibrios químicos en la interfases”
DOCUMENTO DE APOYO**

- 1.0 Acidez-precipitación. Dismutación de HCO_3^- a pCa controlado.**
- 2.0 Equilibrios $\text{M}(\text{OH})_z^- / \text{M}(\text{OH})_n^{z-n}$.**
- 3.0 Solubilidad-complejos. Precipitación de hidróxidos metálicos a pF impuesto.**
- 4.0 Solubilidad-complejos. Estudio de la formación de halogenuros de plata: $p_e = f(f)_{p\text{NH}_3, \text{pH}}$.**
- 5.0 Valoraciones titulométricas en medio bifásico líquido-líquido. Oxina/ CHCl_3 y bromohidrato de dextrometorfán.**
- 6.0 Separación de Hg(II) y Cd(II) con ditizona a pH impuesto.**
- 7.0 Equilibrios de distribución líquido-líquido: Determinación de K_D y K_f del sistema $\text{I}_2(\text{org})/\text{I}_2(\text{ac})/\text{I}_3^-(\text{ac})$.**
- 8.0 Valoraciones en medio bifásico líquido-sólido con intercambio iónico. Titulación de hidroxilamonio-HCl.**
- 9.0 Estudio del equilibrio de intercambio iónico. Determinación de K_i entre Na^+ y Ca^{2+} con resinas sulfónicas R-Na.**
- 10.0 Disolventes no acuosos. Resolución de una titulación de mezcla de ácido benzoico y ácido clorhídrico en etanol.**
- 11.0 Redox-precipitación. Titulación de Cu por yodometría.**

Dr. Alejandro Baeza.

2004

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



ACIDEZ/PRECIPITACION.

Valoración de un anfolito en medio precipitante.

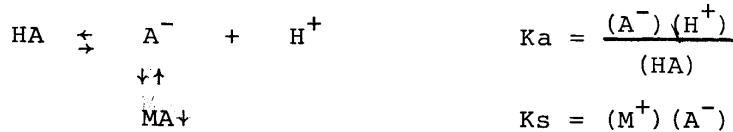
Propuesta por; M . en C. Alejandro Baeza.

I/ OBJETIVOS:

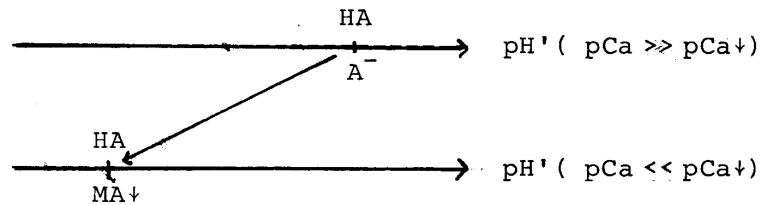
- Demostrar como un equilibrio colateral de precipitación modifica el valor de constante de acidez del sistema $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ y que en consecuencia se vuelve cuantitativa la valoración del bicarbonato por el NaOH.
- Estudiar el equilibrio de bismutación del anfolito HCO_3^- a pCa impuesto en solución.
- Aprovechar el principio del condicionamiento del pKa del par en estudio para determinar la pureza de muestras de bicarbonato comercial.

II/ INTRODUCCION:

El equilibrio de disociación de un ácido puede verse afectado si la base conjugada forma complejos muy poco solubles con cationes metálicos en solución:



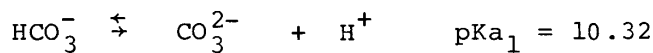
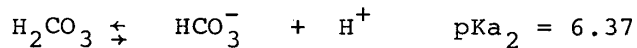
Tanto más insoluble sea MA y cuanto más concentrado sea M^+ en solución el equilibrio de disociación se desplazará más hacia la derecha aumentando la fracción disociada de HA, en consecuencia bajo condiciones estándar podemos tener diversos valores de pKa para cada estado de equilibrio definido por un pCa impuesto:



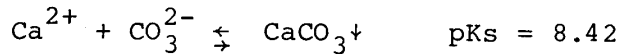
El pCa+ es el valor de pCa de inicio de precipitación el cual depende de pCo y el valor de pKs. Al disminuir el pKa' del par, la valoración del ácido HA se vuelve factible por el NaOH.

III/ FUNDAMENTO TEORICO:

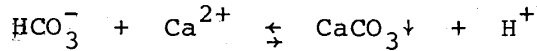
El bicarbonato es un anfolito que pertenece al sistema diprótico $\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ definido por dos valores de pKa:



Por otro lado el carbonato forma un complejo muy poco soluble con el ión Ca(II):



Si se consideran concentraciones en condiciones estándar, $C_0=1M$, el producto de solubilidad se alcanza para un valor de $pCa=pKs$, por lo que para valores de pCa por arriba del pKs no habrá formación de precipitado y el pKa_1 prácticamente no cambiará. Para valores de pCa menores al pKs empezará a predominar la presencia de $\text{CaCO}_3 \downarrow$ y el equilibrio de acidez será:

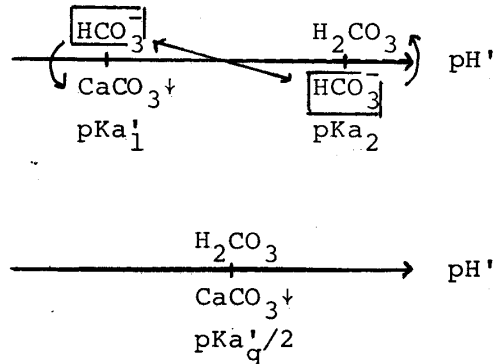


El valor de pKa' de este par variará según:

$$pKa' = pKa_1 - pKs + pCa$$

El valor de pKa_2 no se ve alterado ya que el HCO_3^- y el H_2CO_3 no forman complejos insolubles con el calcio.

El valor de pKa_1' disminuirá cuando el pCa disminuya. Existe un valor de pCa tal que el valor de pKa_1' queda por debajo del pKa_2 , lo cual indica que la posición del par conjugado $\text{HCO}_3^-/\text{CaCO}_3 \downarrow$ es más ácido que el par $\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-$ lo que implica que el anfólito ahora bismutará cuantitativamente generando el par global estable $\text{H}_2\text{CO}_3/\text{CaCO}_3 \downarrow$:



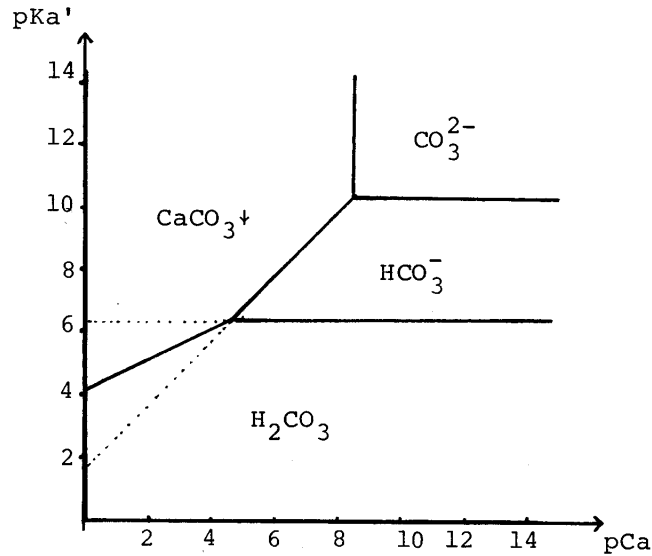
Por supuesto el valor del pKa'_g dependerá también del equilibrio de precipitación:

$$pKa'_g = 1/2(pKa_1 + pKa_2 - pKs + pCa)$$

6

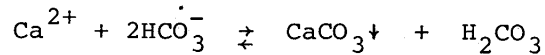
$$pKa'_g = 1/2(pKa_g - pKs + pCa)$$

La variación del pKa' de los sistemas del carbonato se muestran en la siguiente figura para toda la escala de pCa .



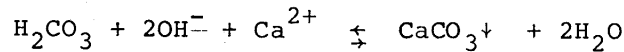
IV/ REFLEXIONES PREVIAS:

- IV.1 Dar la expresión numérica de las ecuaciones del diagrama presentado $pK_a' = f(pCa)$. Comparar.
- IV.2 Calcular el valor del pCa de inicio de la bismutación cuantitativa del bicarbonato.
- IV.3 Calcular el porcentaje de bismutación, $\gamma\%$, del bicarbonato en ausencia de Ca(II) y a $pCa=0.0$.
- IV.4 Calcular el valor de la constante de bismutación del HCO_3^- en presencia de Ca(II):



Demostrar que es cuantitativa. Establecer la tabla de variación de especies partiendo de Ca(II) 1M y $HCO_3^- = Co = 0.02M$, indicar el estado de equilibrio.

- IV.5 Calcular la constante de reacción de valoración. Indicar el estado inicial y la tabla de variación en función de x y de Co:



Calcular el parámetro KCo y comentar sobre la cuantitatividad de la valoración.

- IV.6 Si se valoran 50 ml de bicarbonato total 0.02M por NaOH 0.1M, calcular el volumen al punto de equivalencia en ausencia y en presencia de Ca(II) inicial 1M.
- IV.7 Predecir las curvas de valoración teóricas en ausencia y en presencia de Ca a $pCa=0.0$.

V/ DESARROLLO EXPERIMENTAL.

V.1 Material y reactivos.

- Equipo para valoraciones pHmétricas.
- bureta de 25 ml
- vaso de precipitados de 100 ml
- pipeta volumétrica de 10 ml
- probeta de 50 o 100 ml
- piseta.
- NaHCO_3 0.1 F
- $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 2 F
- NaOH 0.1 F
- Muestra comercial de bicarbonato puro.

V.2 Técnica.

EXPERIMENTO A. Valoración de NaHCO_3 solo.

En el vaso de precipitados se vierten 10 ml de disolución decimolar de bicarbonato de sodio y se completa a 50 ml con agua destilada. Se valora con NaOH 0.1M siguiendo la valoración por medición del pH después de adiciones de 0.5 ml en 0.5 ml de titulante. Obtener la gráfica $\text{pH}=f(v)$ simultáneamente.

EXPERIMENTO B. Valoración de NaHCO_3 a pCa impuesto.

En el vaso de precipitados se vierten 10 ml de disolución decimolar de bicarbonato de sodio, 25 ml de disolución de nitrato de calcio 2M y se completa con agua hasta un volumen final de 50 ml. Se valora con NaOH 0.1M siguiendo la valoración por medición del pH después de adiciones de 0.5 ml en 0.5 ml de titulante. Obtener la gráfica $\text{pH}=f(v)$ simultáneamente sobre el mismo papel milimetrado de la gráfica del experimento A.

EXPERIMENTO C. Determinación de la pureza de una muestra comercial de bicarbonato.

Pesar aproximadamente 100 mg de muestra de bicarbonato y verterla en el vaso de precipitados, adicionar 25 ml de la disolución de nitrato de calcio y completar a 50 ml con agua destilada. Valorar con la disolución de NaOH 0.1M (previamente normalizada). Seguir la gráfica $\text{pH}=f(v)$.

VI/ PROCESAMIENTO DE DATOS Y CONCLUSIONES.

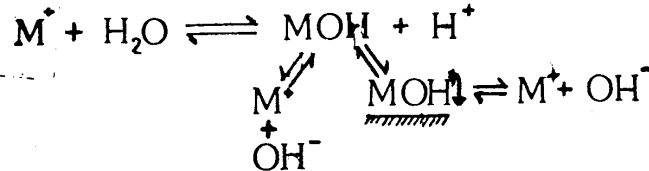
- VI.1 Explicar las diferencias de las curvas de valoración en ausencia y en presencia de Ca(II). Sobre las curvas indicar los pares ácido/base responsables de las zonas amortiguadas en el pH.
- VI.2 Obtener las gráficas $\Delta\text{pH}/\Delta v = f(v)$ para las reacciones de valoración efectuadas.
- VI.3 Determinar el valor del pKa del par $\text{H}_2\text{CO}_3/\text{CaCO}_3$ al pCa de trabajo (considerar la dilución) y de él deducir el valor experimental del pKa del carbonato de calcio. Emplear los valores de pKa del carbonato reportados.
- VI.4 De la gráfica de la valoración de la muestra determinar el v al punto de equivalencia y determinar con él el porcentaje de pureza del bicarbonato comercial.

Cationes en disolución: propiedades ácido/base

Propuesta por: M. en C. Alejandro Baeza.

1. INTRODUCCION.

La interacción de los cationes metálicos con los iones del agua genera una serie de eventos que determinan las condiciones de equilibrio de una disolución: acidez del medio, formación de complejos, aparición de precipitados:



Estos procesos reaccionales pueden controlarse por la elección adecuada del medio reaccional, pH, Co, etc. Tal elección debe lograrse después de un estudio general de los procesos mediante el estudio de los equilibrios químicos simultáneos algebraica o graficamente. Por otro lado también es importante tomar en cuenta las propiedades periodicas de los cationes en estudio. En efecto si la carga del ión aumenta, o el tamaño disminuye, se favorece la formación de MOH, hasta ser posible, en casos extremos, la aparición de MO⁻ en disolución. Por ejemplo, el catión K⁺ prácticamente no llega a formar KOH mientras que Mn(VII) forma MnO₄⁻ presente en todo el intervalo de pH.

En suma, el estudio de los equilibrios químicos y el conocimiento de las propiedades periodicas de los cationes metálicos conduce al diseño correcto de operaciones químicas diversas: valoraciones, separaciones, por precipitación selectiva y controlada, etc.; Tales operaciones conforman la metodología útil en una parte del análisis cualitativo y cuantitativo de los cationes metálicos.

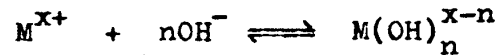
2. OBJETIVOS.

- Obtener las curvas de valoración de disoluciones de Ag(I), Cu(II) y Al(III) 0.1 M c/u por NaOH : pH = f (vol. agr.).
- De las curvas obtenidas deducir el valor de pKa de M^{x+}/M(OH)_x.
- Correlacionar la información obtenida de las curvas de valoración con los diagramas teoricos log S' = f (pH).
- Obtener experimentalmente la gráfica log S' = f(pH).de las disoluciones de trabajo.
- Correlacionar los valores de pKa encontrados con algunas propiedades periodicas.
- Discutir la utilidad de la información obtenida en separaciones a pH controlado.

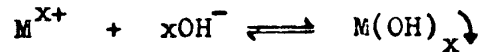
3. FUNDAMENTOS TEORICOS DE LOS EQUILIBRIOS.

En general los procesos reaccionales que ocurren al disolver un catión metálico M^{x+} en agua pueden representarse de la siguiente manera:

(a) formación de complejos hidróxido solubles:



(b) formación del complejo hidróxido insoluble:



En el estudio de los equilibrios heterogéneos deben distinguirse dos estados de equilibrio bien definidos:

- antes de que haya precipitado la distribución de especies se representa por el balance de masa:

$$Co = |M^{x+}| + |M(OH)^{x-1}| + |M(OH)_2^{x-2}| + \dots + |M(OH)_n^{x-n}|$$

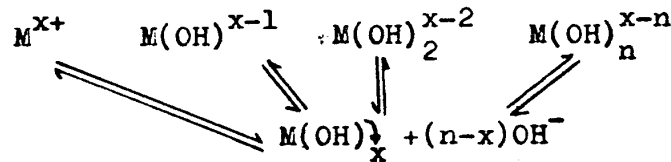
el porcentaje de cada especie dependerá solo de K_i , β_n y del pH impuesto.

- una vez que aparece el precipitado las especies que quedan en solución también se distribuyen entre sus complejos hidróxido y M^{x+} pero la cantidad total dependerá de lo que quede soluble:

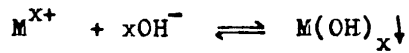
$$S' = |M^{x+}| + |M(OH)^{x-1}| + |M(OH)_2^{x-2}| + \dots + |M(OH)_n^{x-n}|$$

el porcentaje de cada especie en solución ahora también dependerá de pKs y de Co.

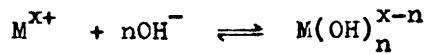
Una vez establecido el sistema heterogéneo, aparición del precipitado hidróxido, es importante determinar qué equilibrio se establece entre la fase sólida y la especie predominante en disolución:



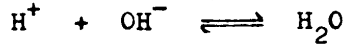
Para determinar el predominio de las especies en la fase homogénea se pone en función del pH el balance de S' por medio de los valores y expresiones de K_i , β_n y K_s :



$$K_s = |M^{x+}| |OH^{-}|^x$$



$$\beta_n = \frac{|M(OH)_n^{x-n}|}{|M^{x+}| |OH^{-}|^n}$$



$$K_i = |H^{+}| |OH^{-}|$$

Se despeja del K_s a M^{x+} y de β_n a $M(OH)_n^{x-n}$ quedando cada expresión en función de OH^{-} . Se sustituye a OH^{-} por H^{+} mediante el valor de K_i quedando el balance de S' como sigue:

$$S' = |M^{x+}| + |M(OH)^{x-1}| + |M(OH)_2^{x-2}| + \dots + |M(OH)_n^{x-n}|$$

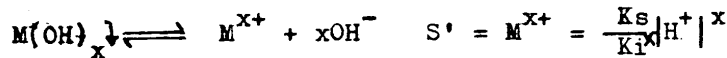
$$S' = \frac{K_s}{K_i^x} |H^{+}|^x + \beta_1 K_s K_i^{1-x} |H^{+}|^{x-1} + \beta_2 K_s K_i^{2-x} |H^{+}|^{x-2} + \dots + \beta_n K_s K_i^{n-x} |H^{+}|^{x-n}$$

Para trazar la solubilidad en función del pH se asignan valores a $|H^{+}| = 10^{-pH}$ y se realiza el cálculo según la función arriba presentada substituyendo los valores de constantes del caso particular en estudio.

Para facilitar el trazado puede efectuarse un estudio por zonas de dominio del pH bajo la hipótesis de que existe un intervalo del pH en el cual cada termino de la ecuación de S' predomina sobre los demás generando una serie de líneas rectas $\log S' = f(pH)$. Se nombraran cada termino y su correspondiente recta como A, B, C, etc.:

$$S' = \underset{A,}{|M^{x+}|} + \underset{B,}{|M(OH)^{x-1}|} + \underset{C,}{|M(OH)_2^{x-2}|} + \dots + \underset{N}{|M(OH)_n^{x-n}|}$$

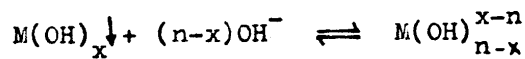
Para el intervalo de pH donde predomina M^{x+} , el equilibrio de solubilidad será:



$$\log S' = x(pK_i) - pK_s - x(pH)$$

RECTA A

Para el intervalo de pH donde predominan los complejos hidróxido solubles los equilibrios serán:



$$\log S' = \log \beta_n - pK_s - (n-x)pK_i - (x-n) pH$$

RECTAS B, C, D, ... , N.

El graficar las rectas generadas lleva a determinar las intersecciones de éstas que representan los valores de pH de transición de predominio de una especie a otra.

Hay que hacer notar que el caso particular de $x = n$ corresponde al equilibrio:



donde:

$$\log S' = \log \beta_n - pKs = \text{constante} = \log S_0$$

$S_0 = [M(OH)_x] = \beta_n Ks = \text{SOLUBILIDAD INSTRINSECA}$ (cantidad de precipitado disuelto en forma molecular).

Se ejemplificará lo expuesto anteriormente con el caso particular del Sn(II).

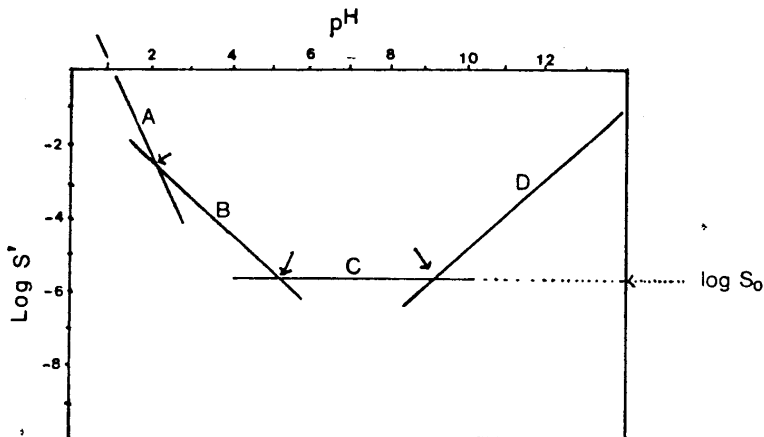
Datos necesarios:

	Sn(II) (x=2)
pKs	26.2
$\log \beta_n$	
n = 1	11.86
2	20.64
3	25.13

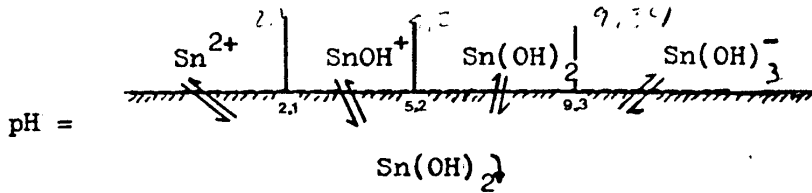
Análisis por zonas:

RECTA	SISTEMA	ECUACION	n
A	$Sn^{2+}/Sn(OH)_2$	$1.8-2pH$	0
B	$Sn(OH)_1^+/Sn(OH)_2$	$-0.3-pH$	1
C	$Sn(OH)_2^0/Sn(OH)_2$	-5.56	$2=x$
D	$Sn(OH)_3^{-1}/Sn(OH)_2$	$-14.9+pH$	3

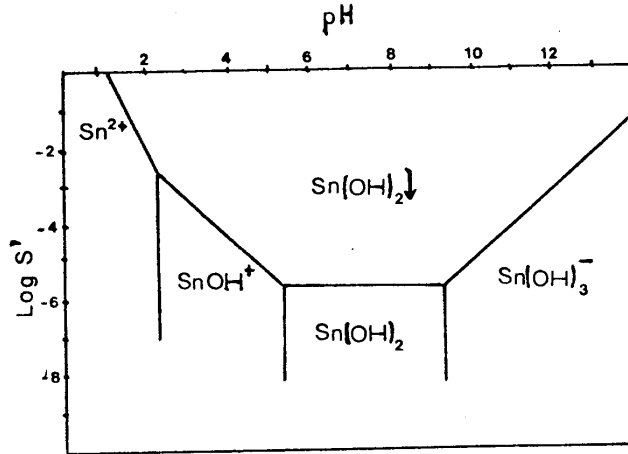
Gráfica de las rectas:



Las flechas indican los valores de pH que delimitan las zonas de dominio de los complejos hidróxido en solución:

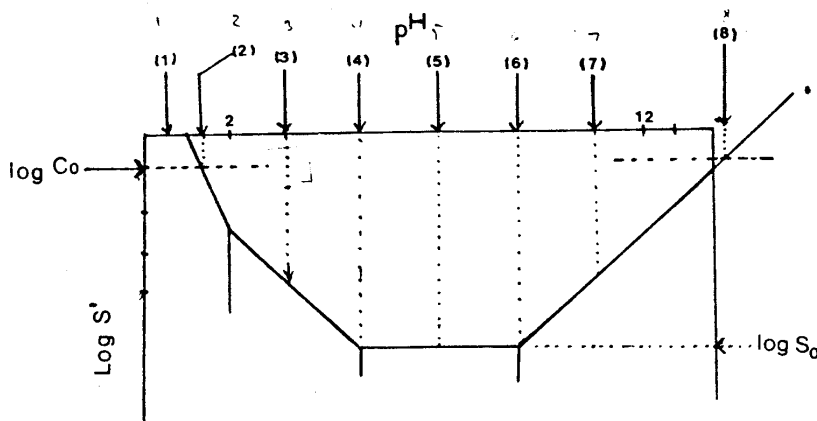


De tal manera que el diagrama puede representarse así:



Uso del diagrama.

El diagrama simplificado $\text{log } S' = f(\text{pH})$ permite predecir los procesos reaccionales que ocurren predominantemente si se fija el pH de la disolución. Como ejemplo se tomará el caso en que se colocan 10 mmol de Sn(II) en un volumen total de 100 ml. Dependiendo del pH impuesto por medio de un amortiguador los eventos que ocurrirán serán por ejemplo los marcados en la figura:



- (1) $\text{pH} < 2.1$ todo el Sn(II) esta aún disuelto
 $S' = C_0 = 0.1M.$
- (2) $\text{pH} = 1.4$ pH de inicio de precipitación
 $\log C_0 = 1.8 - 2\text{pH}.$
- (3) $2.1 < \text{pH} < 5.2$ ha precipitado mas del 99% ($\log S' < \log C_0 - 2$)
 el equilibrio que predomina es:

$$\text{Sn}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons \text{SnOH}^+ + \text{OH}^-$$
- (4) $\text{pH} = 5.2$ pH de fin de precipitación. La cantidad
 soluble de Sn(II) alcanza un mínimo igual
 a $S_0.$
- (5) $5.2 < \text{pH} < 9.34$ zona de predominio de la especie molecular:

$$\text{Sn}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons \text{Sn}(\text{OH})_2$$

 $\% \text{ máxima solubilidad} = \frac{S_0}{C_0} \times 100 = 2.5 \times 10^{-3} \%$
 $\% \text{ máximo precipitable} = 99.9972 \%$
- (6) $\text{pH} = 9.34$ pH de inicio de la redisolución en forma
 de $\text{Sn}(\text{OH})_3^-.$
- (7) $9.34 < \text{pH} < 15.9$ zona de predominio de $\text{Sn}(\text{OH})_3^-$ aún hay pre-
 cipitado (más del 99%), el equilibrio que
 se establece es:

$$\text{Sn}(\text{OH})_2 + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Sn}(\text{OH})_3^-$$
- (8) $\text{pH} = 15.9$ pH de redisolución total del Sn(II)
 $|\text{Sn}(\text{II})| = |\text{Sn}(\text{OH})_3^-| = 0.1M.$

4. ESTUDIO PREVIO A LA PRACTICA.

4.1 Trazar el diagrama $\log S' = f(\text{pH})$ para el Sn(II) del ejemplo anterior pero usando todos los terminos de la ecuación. Comparar el diagrama obtenido con aquel trazado por zonas de dominio.

4.2 Con los valores de pKs y $\log \beta_n$ para Al(III), Cu(II) y Ag(I), que se dan a continuación, trazar los diagramas teoricos de $\log S' = f(\text{pH})$. Considerar una concentración C_0 de 0.1M en todos los casos.

Trazar los diagramas por medio de un analisis de zonas de dominio asi como empleando la ecuación completa.

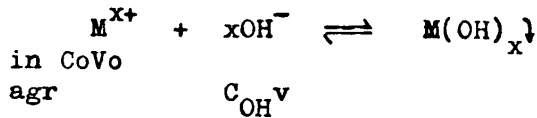
Indicar con claridad las especies que predominan en cada zona del diagrama.

Datos:

11

cación:	Ag(I)	Cu(II)	Al(III)
pKs:	7.71	19.32	32.34
<hr/>			
log β_n			
n = 1	2.0	6.3	9.01
2	4.0	10.7	18.7
3	5.2	14.2	27.0
4	---	16.4	33.0

4.3 Demostrar si para la valoración:



la concentración de M^+ antes del punto de equivalencia viene dada por:

$$\frac{CoVo - [(1/x)C_{OH}^v]}{V_{in} + v} = [M^{x+}]$$

Co = conc. inicial de catión

Vo = alícuota de catión por titular.

V_{in} = volumen inicial de titulación.

C_{OH}^v = conc. de titulante.

v = volumen agregado de titul.

4.4 Escribir las tablas de variación de especies de los cationes que se estudiaran en la práctica.

4.5 Demostrar si para volúmenes agregados antes de la equivalencia el par ácido base es: $M^{x+}/M(OH)_x$ y si el pH viene dado por la ecuación de Henderson-Hasselbach siguiente:

$$pH = 14 - (1/x)pKs - (1/x)\log \left[\frac{CoVo - [(1/x)C_{OH}^v]}{V_{in} + v} \right]$$

4.6 Calcular el valor teórico de pK_a $M^{x+}/M(OH)_x$ del Ag(I), Cu(II) y Al(III). Colocarlos en una escala.

4.7 Si se valoran alícuotas de 5 ml de cada catión a concentración de 0.1M con NaOH 0.1F, calcular el volumen necesario a la equivalencia en cada caso (considerar la carga del catión).

5.0 DESARROLLO EXPERIMENTAL.

5.1 Material.

- Equipo para valoraciones pHmetricas.
- bureta de 25 ml
- pipeta volumétrica de 5 ml
- probeta graduada de 50 o 100 ml.
- vaso de precipitados de 100 ml.

5.2 Reactivos.

- Disolución de AgNO_3 0.1F
- Disolución de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 0.1F
- Disolución de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 0.05F
- Disolución de NaOH 0.1F
- Disolución amortiguadoras de pH=7 y pH=4 para calibración del pHmetro.
- Biftalato de potasio (patrón primario).
- fenoftaleína .

5.3 Procedimiento.

- a) Valorar la disolución de NaOH por duplicado para determinar su título exacto. Emplear el biftalato de potasio para tal efecto y la fenoftaleína como indicador del punto final.
- b) En el vaso de precipitados colocar 5 ml de Ag(I) y 45 ml de agua. Valorar con la disolución de NaOH normalizada siguiendo la valoración por medición del pH con el potenciómetro previamente calibrado. Efectuar las adiciones de 0.2 ml en 0.2 ml hasta encontrar la meseta debida al par $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$.
- c) Repetir el procedimiento (b) pero ahora para Cu(II).
- d) Repetir el procedimiento (b) pero ahora para Al(III).

En todos los casos trazar la gráfica $\text{pH} = f(\text{vol. agregado})$ sobre la misma hoja de papel milimetrado.

6.0 REGISTRO PROCESAMIENTO DE DATOS.

6.1 Elaborar una tabla donde se encuentre la siguiente información para cada valoración:

pH	
vol.	

Para esta tabla considerar solo los valores de v agr. entre:

$$0.2 \text{ ml} < v < v_{\text{equiv.}}$$

- 6.2 Elaborar una tabla que contenga la siguiente información para cada valoración:

pH	$\frac{C_0V_0 - \left(\frac{1}{x}\right)C_{OH}V}{50 + v} = A$	log A
----	---	-------

para esta tabla tomar solo los valores de pH y v agre. que correspondan al intervalo de $30\% < \%valorado < 80\%$. Auxiliarse de los valores de la tabla 6.1

- 6.3 Graficar las tres curvas de valoración $pH = f(v)$ sobre la misma hoja de papel milimetrado indicando los pares ácido/base responsables de las zonas amortiguadas así como el equilibrio que se establece en el o los puntos de equivalencia. Auxiliarse de los diagramas trazados en 4.2 .
- 6.4 Con los datos de la tabla elaborada en 6.2 para cada valoración deducir el valor del pKa de cada par ácido/base $M^{x+}/M(OH)_x$ y compararlo con el calculado en 4.6 .
- 6.5 Elaborar las gráficas $\log A = f(pH)$ para los tres cationes - sobre la misma hoja de papel milimetrado y comparar las rectas obtenidas con los diagramas $\log S' = f(pH)$ teóricos trazados en 4.2 .
- 6.6 Elaborar una gráfica donde se muestre la carga del catión contra su valor de pKa tanto experimental como teórico. Comparar y comentar sobre la relación carga/ácidez.
- 6.7 Localizar en la tabla periódica la posición del Al(III), Cu (II) y Ag(I) y discutir si se observa alguna tendencia entre su posición periódica y su acidez relativa.
- 7.0 BIBLIOGRAFIA.
- 7.1 "Theoretical Foundations of Modern Chemical Analysis"
Y. Lyalikov, Y. Klyachko. MIR. Pub. Moscow. 1980.
- 7.2 "Química Analítica Cualitativa"
Burriel, F. Ed. Paraninfo. Madrid. 1981.
- 7.3 "Formación de complejos en Química Analítica"
Ringbom, A. Ed. Alhambra. España. 1979.
- 7.4 "Química de las disoluciones. Diagramas y Calculos Graficos"
Vicente, P. Ed. Alhambra. España. 1979.

-
- (1) "Periodicity in the acid-base behavior of oxides and hydroxides" R. L. Rich
Journal of Chemical Education 62(1985)44
- (2) "Theoretical foundations of modern Chemical Analysis" Y. S. Lyakov, Y. A. Klyachko,
MIR Pub. (1980)280.
- (3) "Nalco. Manual del Agua" Tomo I McGraw-Hill (1989)8-1

Practica: SOLUBILIDAD-COMPLEJOS.

Estudio de complejos hidróxido en medio complejante.

Propuesta por: **Dr. Alejandro Baeza.**

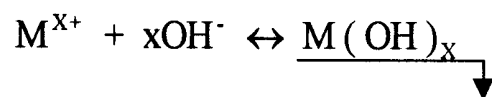
1.0 OBJETIVO.

Estudiar la influencia que tiene la complejación de Al (III) en la valoración de una mezcla de éste con Cu (II) por el NaOH.

Demostrar que el enmascaramiento del Al (III) hace factible la cuantificación de cada catión en la mezcla.

2.0 GENERALIDADES.

Los cationes metálicos forman complejos insolubles con los hidróxidos según el siguiente equilibrio:

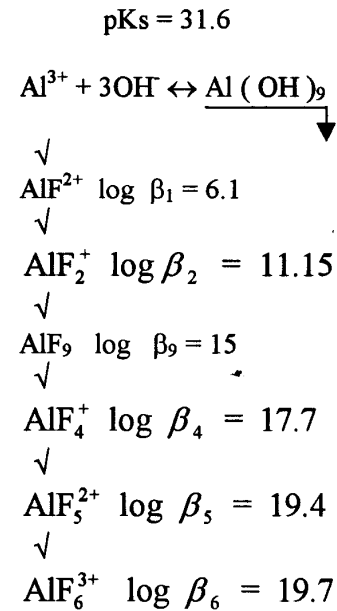
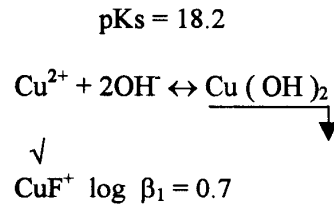


Si se adiciona NaOH a una disolución que contiene un catión metálico el pH aumenta y se forma el complejo hidróxido insoluble. El pH antes del punto de equivalencia varia poco debido al par conjugado $M^{X+} / M(OH)_x$ ↓ en las cercanías del punto de equivalencia el pH aumenta con gran rapidez. Después del punto de equivalencia el pH lo impone el hidróxido de sodio en exceso.

Ya que el Cu (II) y el Al (III) a la misma concentración tienen valores de pH de inicio de precipitación muy cercanos prácticamente se valoran juntos.

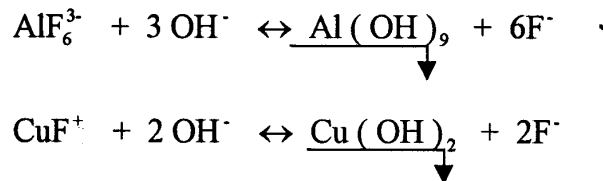
El ión fluoruro, F^{-} , forman complejos estables con el Al (III) no así con el Cu (II), esto permite enmascarar al aluminio y valorar al Cu (II), solamente, sin necesidad de efectuar una separación previa.

Los equilibrios involucrados son:



3.0 CUESTIONARIO PREVIO.

- 3.1 Calcular el pH de inicio de precipitación de los hidróxidos de cada catión en ausencia de KF. Para ello emplear los valores de la constante de formación de precipitado y una concentración 0.01M de cada catión.
- 3.2 Calcular el valor de la constante del equilibrio global de precipitación para el Al(III) y el Cu (II) en presencia de KF 0.4:



- 3.3 Con los valores de constante de formación de precipitado en presencia de KF 0.4M recalculamos los valores de pH de inicio de precipitación para la mezcla de cationes 0.01M cada uno.
- 3.4 Calcular los volúmenes de NaOH 0.1M que se esperan en los puntos de equivalencia de cada valoración. Considerar 5 ml de mezcla de Al (III) 0.1M y Cu(II) 0.1M.
- 3.5 Trazar la variación de pKa' de los pares $\text{M}^{x+} / \text{M}(\text{OH})_x$ en presencia de KF



3.6 Trazar los diagramas generalizados $pF' = f(pH)_{pM}$ para el Al (III) y el Cu (II) considerando las fases condensadas respectivas .

3.7 Con los diagramas anteriores justificar la operación analítica de enmascaramiento

4.0 DESARROLLO EXPERIMENTAL.

4.1 Material y reactivos.

pHmetro y electrodo combinado	barra y agitador magnéticos
2 vasos de p.p de 250 ml	Disolución de KF 1M
bureta de 10 ml	Disolución de NaOH 0.2M (normalizada).
1 pipeta volumétrica de de 5 ml	Mezcla de $CuSO_4$ y $Al_2(SO_4)_3$
probeta de 100 ml	0.1F 0.05F

4.2 Técnica

A) Valoración sin KF:

En vaso de p.p agregar 5 ml de la mezcla de cationes y agregar 5 ml de Agua. Introducir el electrodo y valorar con la disolución de NaOH. Efectuar las adiciones de 1 en 1 ml y de 0.5 en 0.5 ml en las cercanías del punto de equivalencia. Efectuar simultáneamente la gráfica $pH = f(\text{vol. agregado})$.

B) Valoración con KF:

En un vaso de p.p agregar 5 ml de la mezcla de cationes y agregar 5 ml de KF introducir el electrodo y valorar con la disolución de NaOH. Efectuar las adiciones de 1 en 1 ml y de 0.5 en 0.5 ml en las cercanías del punto de equivalencia. Efectuar simultáneamente la gráfica $pH = f(\text{vol. agregado})$.

5.0 PROCESAMIENTO DE DATOS Y CONCLUSIONES.

5.1 Elaborar las gráficas de $pH = f(\text{vol. agregado})$ en la misma hoja de papel milimetrado. Identificar los pares ácido/base responsables de las zonas amortiguadas de pH.

5.2 De la gráfica sin KF deducir por algún método gráfico o algebraico el volumen de punto final de la valoración de la mezcla de cationes sin fluoruros.

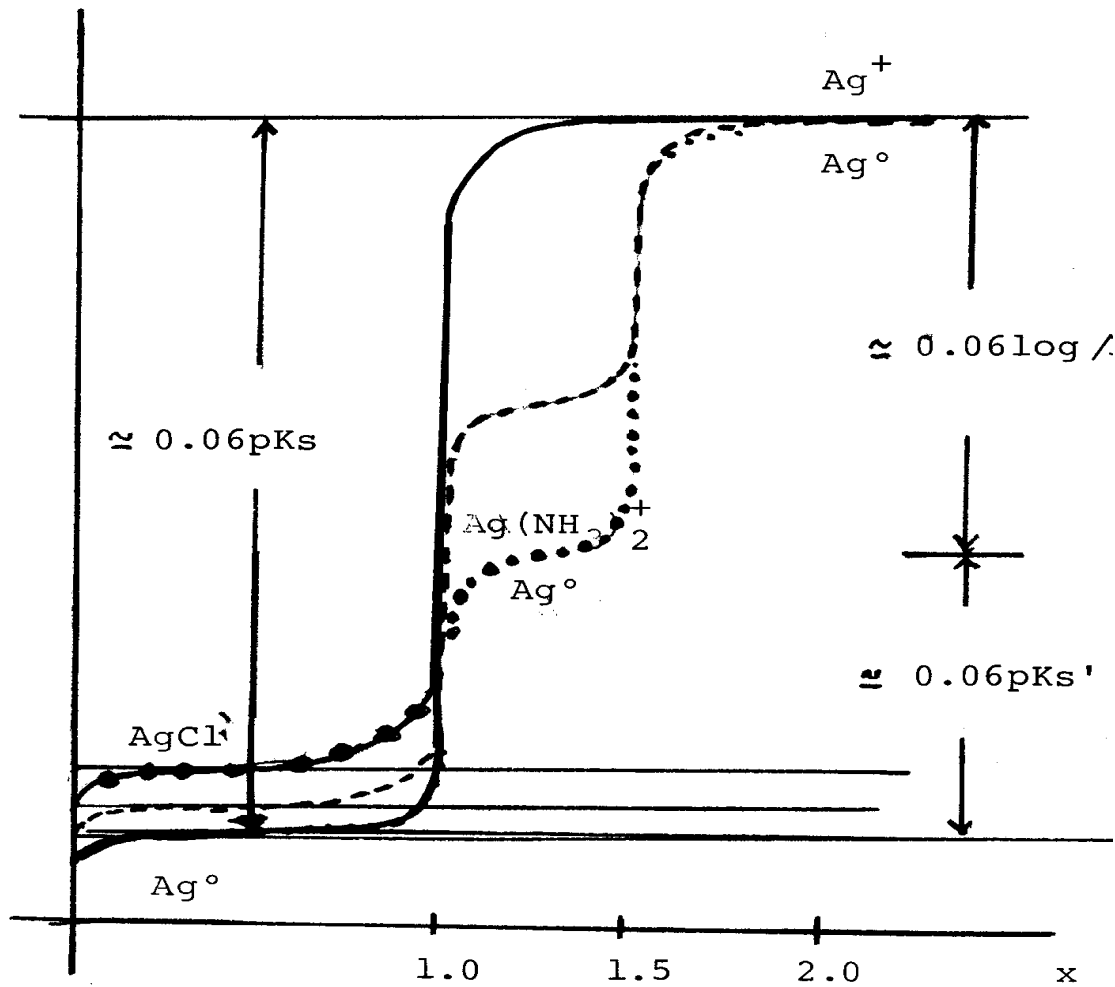
5.3 De la gráfica con KF deducir por algún método gráfico o algebraico el volumen el punto final de la valoración de la mezcla de cationes de fluoruros.

5.4 De los datos de 5.2 y 5.3 deducir las concentraciones exactas de Cu (II) y Al (III) en la mezcal

- Efectuar las valoraciones para cada disolución de halogenuro. Procurar limpiar la superficie del electrodo de Ag° antes de efectuar cada valoración.
- 6.0 REGISTRO Y PROCESAMIENTO DE DATOS.
- 6.1 Sistemas del AgCl .
- 6.1.1 Elaborar una tabla donde se muestre el E' medido y el volumen agregado de titulante para las valoraciones de KCl .
- 6.1.2 Elaborar una gráfica donde se muestren las valoraciones del Cl^- solo y en presencia de 1 y 4 ml de de amortiguador. Asignar las mesetas a los pares conjugados correctos.
- 6.1.3 Elaborar las gráficas de $\Delta E/\Delta v$ y mostrarlas en un solo eje de coordenadas. Deducir de ellas los volúmenes para el 50% y el 150% valorado.
- 6.1.4 Con los volúmenes al 50% y al 150% de cada valoración y con sendos valores de E' experimental deducir los valores de pK_s' y de $\log \beta_2$. Auxiliarse de las ecuaciones de la página 6 ya que es necesario considerar el efecto de dilución.
- 6.1.5 Calcular el volumen mínimo de AgNO_3 que hay que adicionar para que comience la precipitación en los tres medios reaccionales estudiados.
- 6.1.6 Elaborar una tabla donde se muestre el $p\text{NH}_3$, el pH , el pK_s' , el $\log \beta_2$ y el v_{in} de pp. obtenidos experimentalmente para cada medio reaccional estudiado.
- 6.2 Sistemas de AgBr .
- 6.2.1 Repetir los incisos del 6.1.1 al 6.1.6 para los datos experimentales de las valoraciones de KBr en los medios reaccionales estudiados.
- 6.3 Sistemas de AgI .
- 6.3.1 Repetir los incisos del 6.1.1 al 6.1.6 para los datos experimentales de las valoraciones de KI en los medios reaccionales estudiados.
- 7.0 Conclusiones.
- 7.1 Verter en una tabla única los datos de las tablas de los incisos 6.1.6, 6.2.6 y 6.3.6.
- 7.2 Concluir sobre la influencia de la complejación sobre la solubilidad de los halogenuros de plata.
- 7.3 Elaborar un esquema para efectuar la posible separación y/o valoración selectiva de una mezcla de halogenuros a $p\text{NH}_3$ y pH impuestos.

Alejandro Baeza.

- 4.0 ESTUDIO PREVIO A LA PRACTICA.
- 4.1 Trazar los diagramas $p\text{NH}_3 = f(p\text{Cl})$ para AgCl, AgBr y AgI al pH de trabajo de la práctica. Considerar $p\text{Co} = 2.0$.
- 4.2 Trazar los gráficos de $pK_s' = f(pC_{\text{NH}_3})$ al pH de trabajo de la práctica para el equilibrio de solubilidad de AgBr y AgI.
- 4.3 Trazar los diagramas logarítmicos de concentración en función del pAg para AgCl, AgBr y AgI para el $p\text{NH}_3$ de trabajo y obtener los diagramas de $p\text{Ag} = f(x)$ para las valoraciones que se ensayaran en la práctica.
- 4.5 Escribir las tablas de variación de especies en función de C_0 , V_0 , V_I , C_{Ag} , C_{BS} , V_{BS} Y v_{agreg} .
- 4.6 Calcular los volúmenes que se gastan en los puntos de equivalencia para las valoraciones que se efectuarán (en ausencia y en presencia de volúmenes variables de amortiguador).
- 5.0 DESARROLLO EXPERIMENTAL:
- 5.1 Material y reactivos:
- Potenciometro.
 - electrodos de Ag° , de referencia de $\text{Cu}^\circ/\text{Cu(II)}$.
 - barra y agitador magnéticos.
 - soporte para bureta.
 - bureta de 25 ml.
 - vaso de precipitados de 100 ml
 - pipetas volumetricas de 5, 1 y 2 ml.
- Disoluciones: AgNO_3 0.01F; $\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{NH}_3$ 0.05 M c/u.
 KI 0.01F; KCl 0.01F; KBr 0.01F.
- 5.2 Procedimiento:
- A) Valoración de halogenuro solo.
- Colocar en el vaso de precipitados los electrodos: de trabajo y de referencia. Introducir 5 ml del halogenuro y 45 ml de agua destilada. Valorar con la disolución de Ag(I) hasta tener la meseta, al 100% de exceso.
- B) Valoración de halogenuro en presencia de complejante.
- Colorar en el vaso de precipitados los electrodos: de trabajo y referencia. Introducir 5 ml del halogenuro y 2 ml de la disolución amortiguadora, adicionar 43 ml de agua destilada. Valorar con la disolución de Ag(I) hasta tener la meseta. al 100% de exceso.
- Repetir la valoración pero en presencia de 4 ml de disolución amortiguadora y 41 ml de agua destilada.



de las curvas de valoración $E' = f(x)$ para Cl^- en presencia de un amortiguador de amonio/amoniaco a pH fijo

- sin amortiguador.
- en presencia de un volumen V_1 de amortiguador
- en presencia de un volumen V_2 de amortiguador

$$V_1 < V_2$$

se ha considerado la dilución.

Método indicador:

Experimentalmente para estudiar la formación del precipitado de AgCl AgBr y AgI, se hace uso de la medida de potencial que se genera entre un alambre de Ag° y un electrodo de referencia. Se sabe que este electrodo de Ag°, electrodo indicador, es sensible a la concentración de Ag(I) y de los halogenuros así como de NH₃ total ya que es un sistema electroquímico del tercer tipo.

En efecto si se valora una disolución de Cl⁻ de concentración Co en presencia de V_{BS} mililitros de una solución amortiguadora de amonio amoniaco de concentración analítica C_{BS}, por adiciones de Ag(I) de concentración C_{Ag}, se tendrán tres puntos de equivalencia dados por la formación del precipitado AgCl, por la formación del complejo Ag(NH₃)₂⁺ y por el exceso de Ag⁺, según las ecuaciones de Nernst siguientes:

a. primer p.e.

$$E' = E_1^{\circ} - 0.06 \text{ pKs}' - 0.06 \log \left[\frac{C_{\text{Co}}V_{\text{Co}} - C_{\text{Ag}}v_{\text{agr.}}}{V_{\text{I}} + v_{\text{agr.}}} \right]$$

a. segundo p.e.

$$E' = E_1^{\circ} - 0.06 \log \beta_2 + 0.06 \log \left[\frac{(C_{\text{Ag}}v_{\text{agr.}} - C_{\text{Co}}V_{\text{Co}})(V_{\text{I}} + v_{\text{agr.}})}{[C_{\text{BS}}V_{\text{BS}} - 2(C_{\text{Ag}}v_{\text{agr.}} - C_{\text{Co}}V_{\text{Co}})]^2} \right]$$

d. segundo p.e.

$$E' = E_1^{\circ} + 0.06 \log \left[\frac{C_{\text{Ag}}v_{\text{agr.}} - 1/2 C_{\text{BS}}V_{\text{BS}} - C_{\text{Co}}V_{\text{Co}}}{V_{\text{I}} + v_{\text{agr.}}} \right]$$

donde $E_1^{\circ} = 0.8 \text{ v/ENH} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}^{\circ}}$

V_I = volúmen inicial de la valoración.

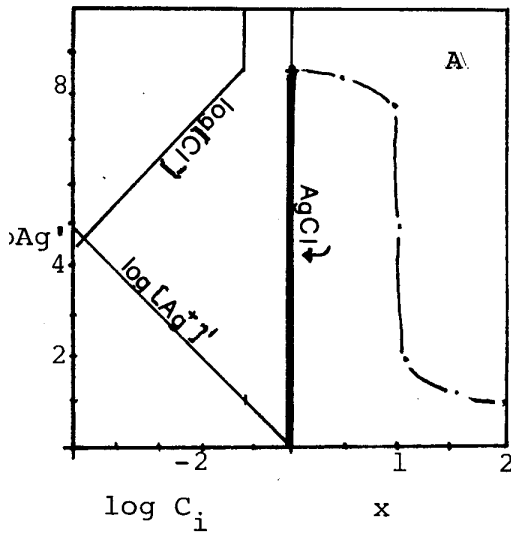
V_o = volúmen de la alícuota de halogenuro a valorar.

El valor de pKs' depende de C_{BS} de amonio/amoniaco y del pH fijado según las graficas mostradas antes.

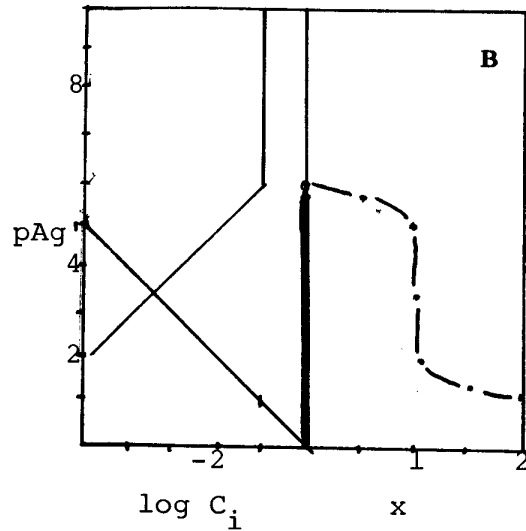
El perfil de las gráficas variará de acuerdo a la grafica mostrada en la siguiente página. De esta gráfica se observa que es posible determinar los valores experimentales de pKs' y de log de β₂ por el incremento de E' en las mesetas de la valoración.

(C) $(Cl^-) = 0.1M$; $pH=9.2$ $pC_{NH_3} = 0$

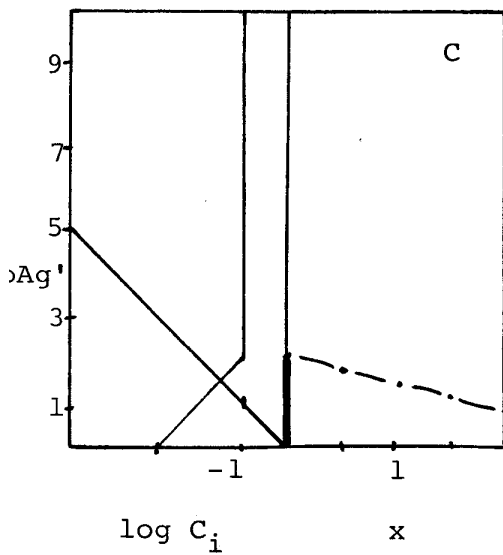
(D) $(Cl^-) = 0.1M$; $pH=7.2$ $pC_{NH_3} = 0$



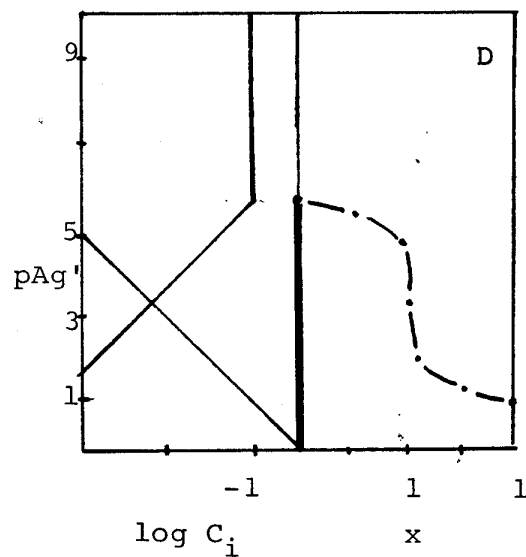
A: $pH=9.2$; $pC_{NH_3}=5.0$; $pKs'=9.6$



B: $pH=9.2$; $pC_{NH_3}=2.0$; pK



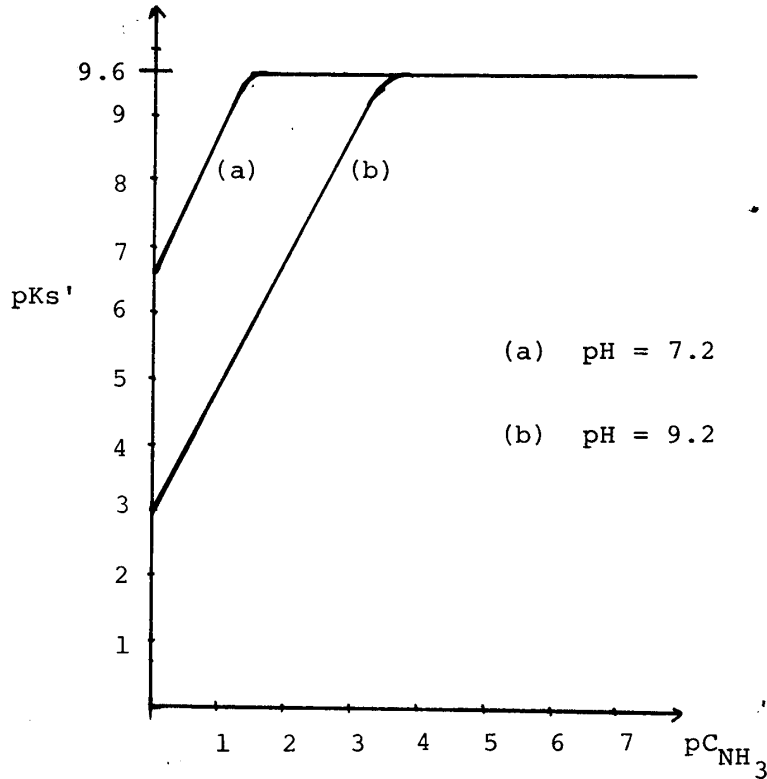
C: $pH=9.2$; $pC_{NH_3}=0.0$; $pKs'=3.0$



C: $pH=7.2$; $pC_{NH_3}=0.0$; pK

En esta práctica se estudia la evolución de las curvas de valoración de disoluciones de halogenuros por adición de nitrato de plata. Es conveniente conocer la variación del pKs' a diferentes concentraciones de amoníaco total a un valor de pH fijo para poder predecir la variación del pAg durante la valoración.

Con la ecuación de Ks' ya descrita y fijando el pH se puede representar la variación de pKs' para diferentes valores de pC_{NH_3} de la disolución:



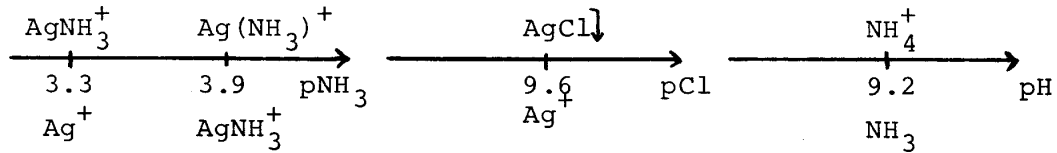
$$(a) \quad Ks' = 10^{-9.6} \left[1 + 10^{1.9} C_{NH_3} + 10^{3.2} C_{NH_3}^2 \right]$$

$$(b) \quad Ks' = 10^{-9.6} \left[1 + 10^{3.6} C_{NH_3} + 10^{6.6} C_{NH_3}^2 \right]$$

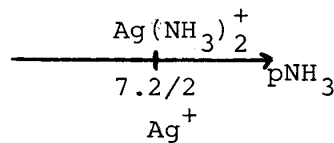
Una vez que se tienen los valores de pKs' puede predecirse la forma de las curvas de valoración para diferentes valores de pNH_3 impuesto por adición de amortiguador. Se ilustra con los siguientes casos:

- (A) $(Cl^-) = Co = 0.1 \text{ M}$; $pH=9.2$ y $pC_{NH_3} = 5$
- (B) $(Cl^-) = Co = 0.1 \text{ M}$; $pH=9.2$ y $pC_{NH_3} = 2$

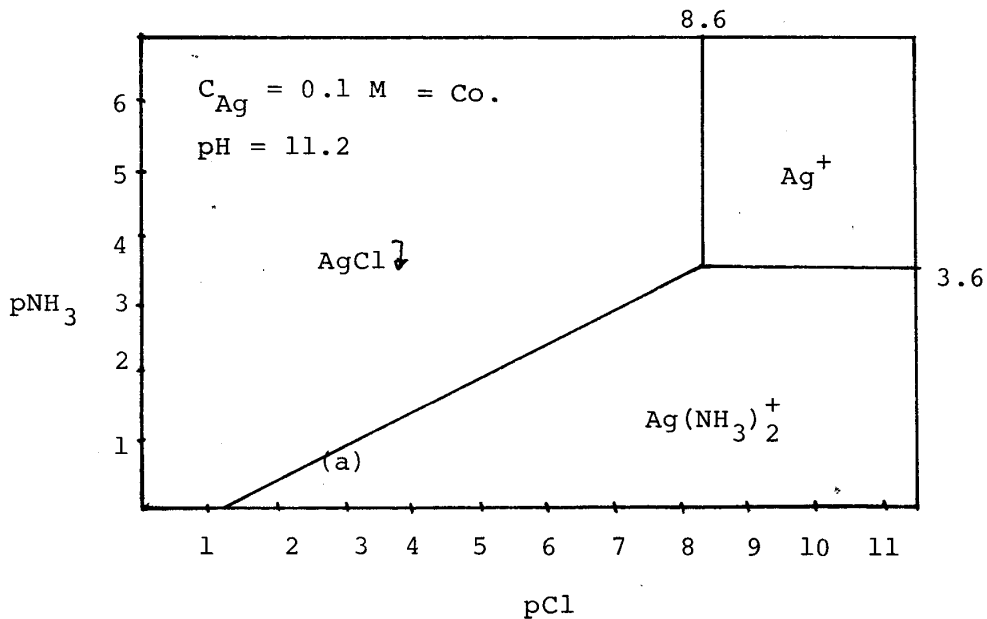
En el proceso reaccional global entonces queda definido el estado de equilibrio por las partículas intercambiadas y por sendos pares conjugados siguientes:



Ya que el interés de esta práctica es estudiar la solubilidad del halogenuro de plata por influencia del complejante, se mantendrá el pH del amortiguador en un valor constante. Por otro lado se observa de los valores de pKd de los complejos amin-plata que el anfolito monoamin-plata es poco estable por lo que su abundancia relativa será menor del 30% ($\Delta pK < 2$) y no predominará en solución por lo que es conveniente considerar el sistema global de los complejos:



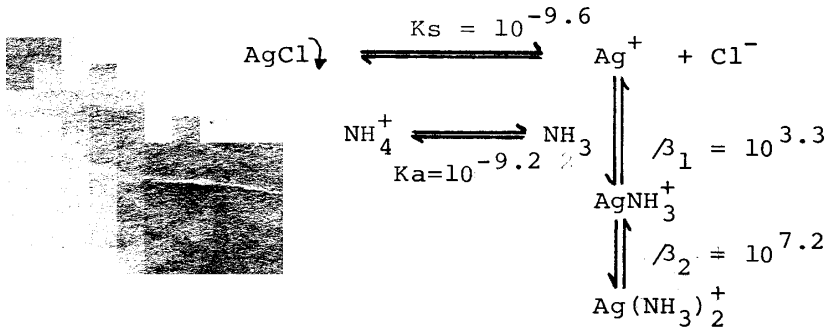
Con las escalas de pNH₃ a un valor de pH fijo, v.gr. pH=pKa+2, y con la escala de pCl, se puede trazar un diagrama de zonas de dominio en donde se muestre la transición del precipitado al complejo soluble:



(a) $\text{pNH}_3 = 1/2(\text{pCo} - \text{pKs}' + \log \beta_2) + 1/2 \text{pCl} = -0.7 + 1/2 \text{pCl}$.

3.0 FUNDAMENTOS TEORICOS.

Si se trabaja en condiciones de pCl y pH adecuados es posible hacer mínima la influencia de la formación de complejos hidróxido solubles e insolubles así como la formación de los complejos solubles de cloruros con plata. De esta manera los procesos reaccionales que ocurren colateralmente a la formación del AgCl insoluble son la complejación con NH₃ y la protonación de éste:



La reacción de interés en esta práctica es la solubilidad del AgCl por lo que el medio reaccional se fija en cuanto a la cantidad de complejante total, y el pH del medio. Ambas condiciones se fijan por medio de una disolución amortiguadora del pH constituida por nitrato de amonio y amoniaco en concentraciones adecuadas.

La solubilidad del AgCl dependerá entonces del valor de Ks' determinado por la cantidad de complejante y el pH:

$$\begin{aligned}
 K_s' &= (\text{Ag}^+) \cdot (\text{Cl}^-) \\
 (\text{Ag}^+) &= \{1 + 10^{3.3}(\text{NH}_3) + 10^{7.2}(\text{NH}_3)^2\} (\text{Ag}^+) \\
 (\text{Cl}^-) &= (\text{Cl}^-)
 \end{aligned}$$

la cantidad de NH₃ libre depende de la concentración total de amortiguador C_{NH₃} y del pH:

$$(\text{NH}_3) = \frac{C_{\text{NH}_3}}{1 + 10^{9.2}(\text{H}^+)}$$

Por lo que el valor de Ks' queda entonces en función de C_{NH₃} y del pH:

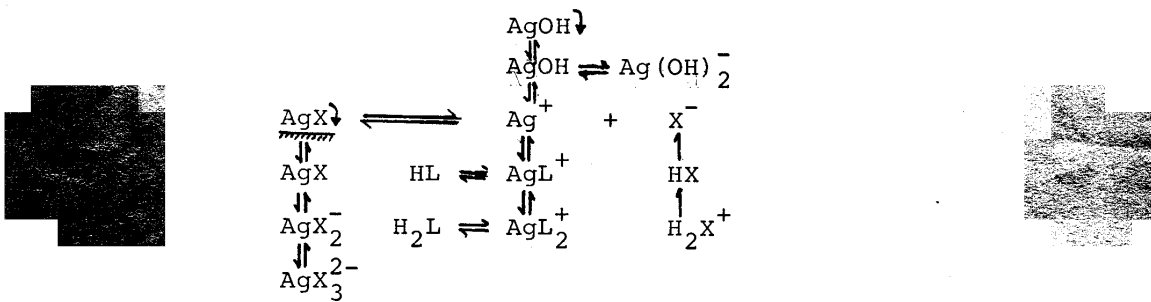
$$K_s' = K_s \left[1 + 10^{3.3} \frac{C_{\text{NH}_3}}{1 + 10^{9.2}(\text{H}^+)} + 10^{7.2} \frac{C_{\text{NH}_3}^2}{[1 + 10^{9.2}(\text{H}^+)]^2} \right]$$

Solubilidad y Complejos. Estudio de la formación de haluros de Ag en medio amoniacal tamponado.
Propuesta por: M. en C. Alejandro Baeza.

1. INTRODUCCION.

La solubilidad de los halogenuros de plata depende fuertemente del pH impuesto en la disolución tanto por la formación de complejos hidróxido solubles e insolubles de la Ag(I) - como por la dependencia que se encuentra frecuentemente de las propiedades ácido-base de ligantes complejantes de la plata. Los iones halogenuro Cl⁻, Br⁻ y I⁻ son prácticamente bases muy débiles en disoluciones diluidas.

En efecto la solubilidad entonces se verá condicionada por los - equilibrios ácido-base y estos a su vez condicionarán la complejación del catión provocando un aumento o disminución en la solubilidad de los halogenuros insolubles:



Es posible entonces proponer un estudio de los procesos reaccionales arriba mostrados para elegir el medio reaccional que nos permita efectuar operaciones químicas selectivas tales como separaciones a pH controlado en medio complejante actuando sobre la solubilidad condicional de los halogenuros de Ag(I); o bien efectuar operaciones como valoraciones potenciométricas en condiciones de enmascaramiento.

2. OBJETIVOS.

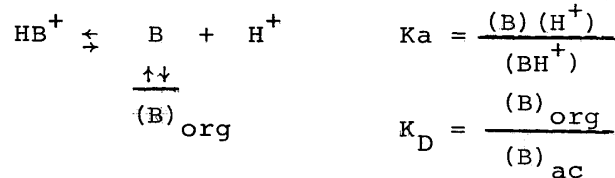
- Obtener las curvas de valoración potenciométricas de Cl(-I), Br(-I) y I(-I) en presencia de dos cantidades diferentes de Amoniac total manteniendo el pH tamponado .
- De las curvas de valoración obtenidas deducir la influencia de la complejación sobre la formación del precipitado de haluro de plata.
- De las curvas de valoración calcular el valor de pKs', de -log β₂ del complejo Ag(NH₃)₂⁺ .
- Calcular el efecto de la complejación sobre la cuantitatividad de la valoración de los halogenuros y reflexionar sobre su posible uso en la cuantificación selectiva de mezclas de estos halogenuros.

I/ OBJETIVOS:

- Demostrar como un equilibrio colateral de extracción modifica los valores de constante de acidez de la oxina lo cual permite mejorar la valoración de la oxina por el NaOH.
- Aplicar el principio del condicionamiento del pKa por extracción a la cuantificación de una base del tipo HB^+/B en un medicamento.

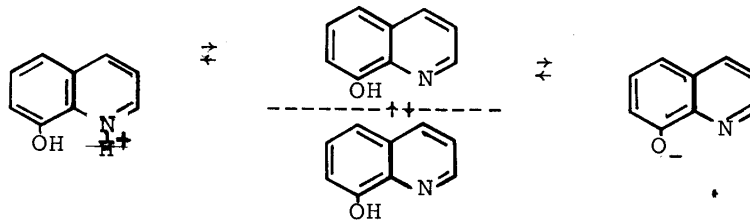
II/ INTRODUCCION:

En Química Farmacéutica un gran número de principios activos lo constituyen especies ácidas del tipo HB^+ (clorhidratos o bromhidratos) o bien del tipo HA. Debido a la estructura de estas especies la forma B o la forma HA, neutras, presentan poca solubilidad en agua y gran solubilidad en disolventes poco miscibles con el agua. Si se valora entonces un ácido en forma de HB^+ por la NaOH en presencia de un disolvente que solubilice a B, el valor del pKa de este par HB^+/B se modifica ya que la extracción de B por el disolvente desplaza el equilibrio de disociación del ácido y por ende la reacción con el titulante se vuelve más cuantitativa:



El equilibrio de disociación de HB^+ se desplazará hacia la derecha en función del valor de K_D y de la cantidad relativa de fase orgánica y acuosa, v_o/v_a .

La oxina (hidroxibenzopiridina) es poco soluble en agua y muy soluble en cloroformo. En agua presenta dos protonaciones de valores de pKa de 5.0 y 9.7; en cloroformo se reparte con una constante de 720:



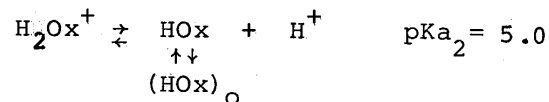
La oxina es un ligante muy usado para extraer cationes metálicos a nivel de trazas lo cual es muy útil en la cuantificación de dichos metales en minerales y diversas muestras. La oxina es usada también como desinfectante en medicina.

El dextrometorfan (dl-3-metoxi-N-metilmorfinan) es una base del tipo HB^+/B que se encuentra en el mercado en forma de bromhidrato ($C_{18}H_{26}BrNO$), es usado en el tratamiento de enfermedades respiratorias.

El dextrometorfan en forma básica es poco soluble en agua y muy soluble en cloroformo. En medio acuoso el bromhidrato no es valorable por el NaOH debido a que en agua se comporta como un ácido muy débil. En presencia de cloroformo la valoración se vuelve factible por la alta solubilidad de la forma básica del dextrometofán. La valoración en medio bifásica presenta un alternativa rápida y barata en la cuantificación de este compuesto en cápsulas ("Athos", Laboratorios Medix, S.A.).

III// FUNDAMENTO TEORICO.

Si se representa a la oxina como HOx, tendremos que los equilibrios principales de acidez de ésta se ven modificados por el equilibrio de reparto entre el cloroformo y la solución acuosa según los esquemas siguientes:



para este equilibrio el pH de la disolución dependerá del valor de K_D y la cantidad de V_o y V_a . De acuerdo al balance condicional de masa:

$$(\text{HOx})' = (\text{HOx}) + (\text{HOx})_o \cdot \frac{V_o}{V_a}$$

de acuerdo al valor de la constante de reparto:

$$K_D = \frac{(\text{HOx})_o}{(\text{HOx})} = 720$$

se puede expresar a $(\text{HOx})'$ en términos de parámetros constantes y HOx acuoso:

$$(\text{HOx})' = (\text{HOx}) \{1 + K_D (V_o/V_a)\}$$

de donde queda definido el coeficiente heterogéneo de reacción colateral:

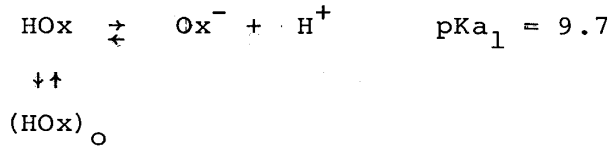
$$\frac{(\text{HOx})'}{(\text{HOx})} = \alpha_{\text{HOx}^o} = 1 + K_D (V_o/V_a)$$

Para este par ácido/base, $\text{H}_2\text{Ox}^+/\text{HOx}$, la relación entre el pH, el pKa y la relación ácido-base viene dada por la ecuación:

$$\text{pH}' = \text{pK}_{a_2}' + \log \frac{(\text{HOx})'}{(\text{H}_2\text{Ox}^+)}'$$

$$\text{pH}' = \text{pK}_{a_2} - \log \alpha_{\text{HOx}^o} + \log \frac{(\text{HOx})'}{(\text{H}_2\text{Ox}^+)}'$$

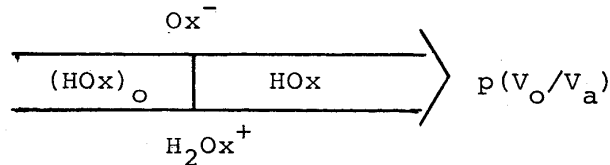
La segunda disociación de HOx se ve afectada de igual manera por el equilibrio de reparto pero ahora la fuerza relativa del par cambia en sentido inverso ya que es ahora el ácido del par que se ve afectado por el equilibrio colateral de reparto:



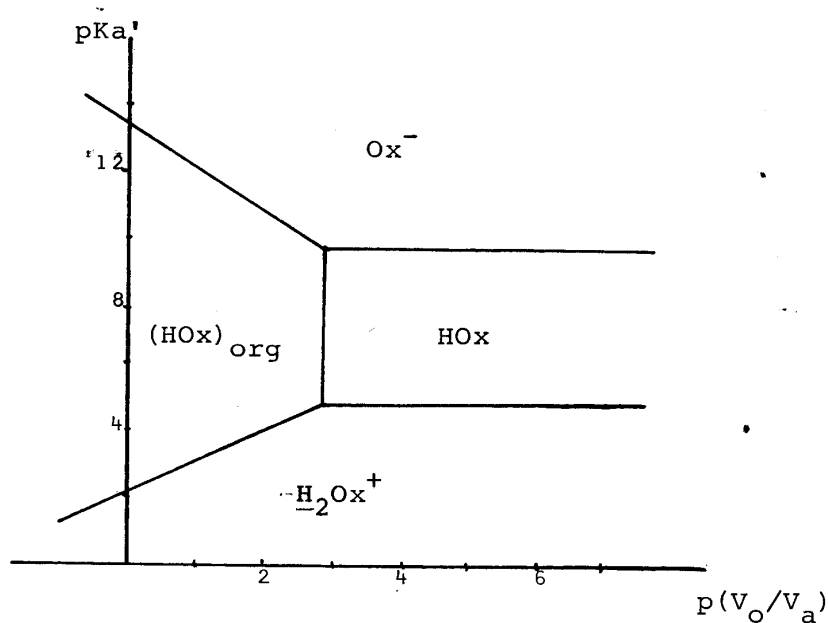
Para este par ácido/base, HOx/Ox⁻, la ecuación que relaciona - el pKa, el pH y la relación ácido base es:

$$\text{pH}' = \text{pKa}_1 + \log \alpha_{\text{HOx}^\circ} + \log \frac{(\text{Ox}^-)'}{(\text{HOx})'}$$

Los valores de pKa' son una función de K_D y de la relación de volúmenes, V_o/V_a. Dependiendo de tal relación será la distribución de dominio de ambos pares ácido/base:



Realizando un análisis de zonas de dominio se puede dar valores aproximados a $\alpha_{\text{HOx}^\circ}$ y representar la variación del pKa' de estos pares de la oxina en función de la relación de fases orgánica/acuosa:



Se observa pues que la presencia del equilibrio de reparto vuelve más ácido a H₂Ox⁺ y menos ácido a HOx.

IV/ REFLEXIONES PREVIAS.

- IV.1 Consultar en la literatura las propiedades químicas y físicas así como toxicidad de la oxina y del bromohidrato de dextrometorfán. Escribir sus formulas.
- IV.2 Con los datos proporcionados en la sección anterior para la oxina encontrar las ecuaciones de las rectas del diagrama $-pK_a' = f\{p(V_o/V_a)\}$.
- IV.3 Calcular los valores de pK_{a1}' y pK_{a2}' si se usa un sistema de extracción de oxina de 25 ml de disolución acuosa y 50 ml de cloroformo.

V/ DESARROLLO EXPERIMENTAL:

V.1 Material y reactivos.

- Equipo para valoraciones pHmétricas. ; -mortero.
- bureta de 25 o 50 ml. -piseta.
- vasos de precipitados de 100 ml. (2) -probeta.
- pipeta volumétrica de 5 ml -embudo y papel filtro poro fino.
- oxina r.a.
- HCl 0.100N
- cloroformo.
- agua destilada.
- 10 capsulas de "Athos".
- disoluciones amortiguadoras para calibrar el pHmetro.
- NaOH 0.05 N.

V.2 Técnica.

Experimento A: Valoración de oxina en medio ácido monofásico.

En el vaso de precipitados colocar aproximadamente 73 mg de oxina (0.5 mmol) y agregar 5 ml de HCl 0.1N. Disolver la oxina en el ácido agregado y si es necesario calentar ligeramente hasta disolución completa. Una vez disuelto agregar 25 ml de agua destilada y mezclar perfectamente. Introducir el electrodo de vidrio combinado y valorar por adición de NaOH 0.050N. Efectuar las adiciones de 0.5 en 0.5 ml hasta alcanzar el pH que corresponde a la meseta dada por el exceso de NaOH. Graficar el $pH=f(v)$ simultáneamente.

Experimento B: Valoración de oxina en medio ácido bifásico.

Se repite el procedimiento anterior pero ahora antes de efectuar la valoración con NaOH se adiciona al vaso 50 ml de cloroformo. Al sumergir el electrodo de vidrio debe tenerse cuidado de que el electrodo y el empalme líquido queden en la fase acuosa (superior) Operar durante la valoración de igual manera que en el expto. A.

Experimento C: Valoración del bromohidrato de dextrometorfán en medio monofásico.

Se vierte el contenido de 20 cápsulas de "Athos" en el mortero y se homogeniza perfectamente. Se pesa 2.5 g de este polvo y se coloca en un vaso de precipitados de 100 ml. Se vierten 25 ml de agua y se agita por espacio de 10 minutos con un agitador magnético. Después de ese tiempo se transfiere a la celda de valo-

ración. El volumen total de 25 ml se valora con el NaOH pHmétricamente. Se efectúan las adiciones de 0.5 en 0.5 ml. Gráficar el $\text{pH}=f(v)$ simultáneamente.

Experimento D: Valoración del bromohidrato de dextrometorfán en medio bifásico. Se repite la operación del experimento anterior pero antes de comenzar la adición de titulante se adicionan 50 ml de cloroformo. Se sigue la valoración pHmétrica cuidando que el electrodo quede en la fase acuosa. Gráficar el $\text{pH}=f(v)$ en la misma hoja de papel milimetrado del experimento anterior.

NOTA: "Athos" viene en cajas de 20 cápsulas y cada cápsula tiene un contenido de 30 mg de bromohidrato de dextrometorfán. El peso promedio de cada cápsula es de aproximadamente 0.3 g.

NOTA: Es necesario en los experimentos A, B y C medir el pH después de dos minutos antes de efectuar la siguiente adición de ti tulante.

VI/ PROCESAMIENTO DE DATOS Y CONCLUSIONES.

- VI.1 Graficar sobre la misma hoja de papel milimetrado las curvas de valoración de la oxina en medio homogéneo y heterogéneo. Explicar la forma de las curvas de valoración.
- VI.2 Deducir el valor del pK_a' experimental y de él deducir el valor de la constante de reparto, K_D .
- VI.3 Escribir las reacciones de valoración en medio homogéneo y heterogéneo.
- VI.4 Calcular la pureza de la oxina utilizada. De ser necesario normalizar la disolución de NaOH con un patrón primario conveniente.
- VI.5 Explicar la forma de las curvas de valoración del bromohidrato de dextrometorfán.
- VI.6 Calcular el porcentaje de dextrometorfán en cada cápsula. Comparar con el valor nominal y explicar las posibles causas de diferencia si la hay.

SEPARACION DE Hg(II) CON DITIZONA A pH IMPUESTO.
 Propuesta por: M. en C. Alejandro Baeza.

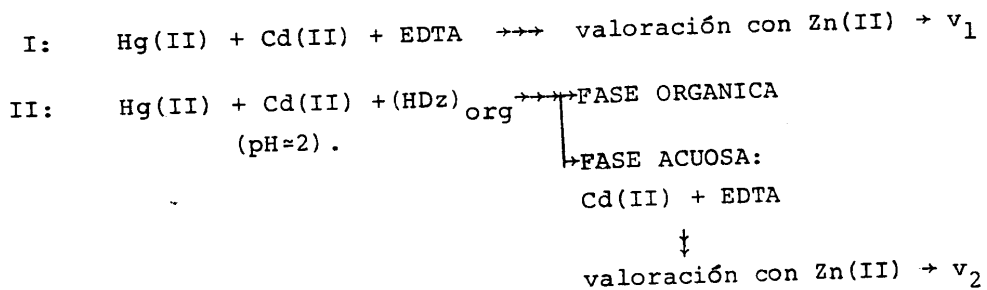
I/ OBJETIVOS:

- Aplicar el principio de extracción de quelatos metálicos con un disolvente poco miscible con el agua en una operación de separación en dos etapas de una mezcla de Hg(II) y Cd(II).
- Aplicar la separación de Hg(II) en una mezcla de Hg(II) y Cd(II) para cuantificarlos en una mezcla por una valoración complejométrica por retroceso.

II/ INTRODUCCION:

El Cadmio y el Mercurio pueden valorarse cuantitativamente por el EDTA cuando se encuentran separados. Sin embargo en mezcla la valoración selectiva no es factible. Pueden aprovecharse equilibrios de enmascaramiento para realizar la valoración de uno de ellos en una mezcla o bien puede aprovecharse algún método de separación selectivo que permita valorar al catión no separado después de la extracción del otro.

En esta práctica se propone valorar una mezcla de Cd(II) y Hg(II) en mezcla por una reacción por retroceso adicionando EDTA en exceso valorando el exceso de éste con Zn(II) estándar. La cuantificación se realiza de acuerdo a las siguientes etapas:

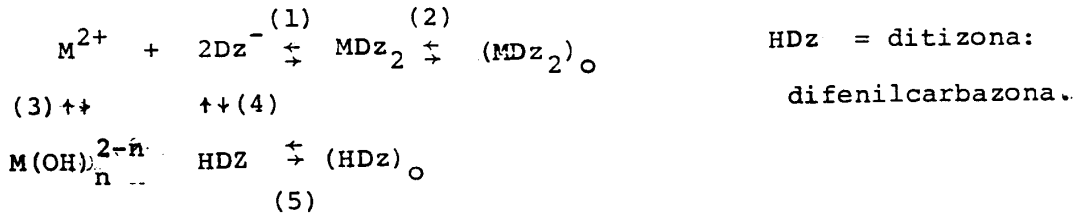


De los valores de volúmen v₁ y v₂ puede deducirse la cantidad de Hg(II) y Cd(II) en la muestra. La valoración complejométrica se efectúa por retroceso ya que la valoración directa del Cd(II) es lenta.

III/ FUNDAMENTO TEORICO:

Principios de la extracción con quelatos metálicos.

En los equilibrios de extracción los procesos de reacción involucran una serie de reacciones que pueden controlarse por elección del medio reaccional adecuado. Si se considera a la extracción del quelato metálico como el evento principal del proceso entonces las reacciones que condicionan tal evento pueden describirse como colaterales. Dichas reacciones colaterales mas comunes son:



- (1) formación del ditizonato soluble en agua.
- (2) reparto del ditizonato entre el agua y el disolvente orgánico.
- (3) formación de complejos hidróxido solubles con el metal.
- (4) protonación de la ditizona el agua.
- (5) reparto de la ditizona protonada entre los dos disolventes.

En general es posible encontrar los valores de K_{eq} para la reacción global de extracción:

$$M^{2+} + 2Dz^{-} \xrightleftharpoons{} (MDz_2)_o \quad K_E = \frac{(MDz_2)_o}{(M^{2+})(Dz^{-})^2}$$

Para considerar la influencia de las reacciones colaterales sobre K_E se expresan la reacción en su forma condicional. Para ello se definen los balances de masa condicionales:

$$(M^{2+})' + 2(Dz^{-})' \xrightleftharpoons{} (MDz_2)'_o \quad K'_E = \frac{(MDz_2)'_o}{(M^{2+})'(Dz^{-})'^2}$$

$$(M^{2+})' = (M^{2+}) + (MOH^+) + \dots + (M(OH)_n^{2-n})$$

$$(Dz^{-})' = (Dz^{-}) + (HDz) + (HDz)_o (Vo/Va)$$

recordar la relación entre balance de masa condicional y total:

$$(M^{2+})_T = (M^{2+})' + (MDz_2)_o (Vo/Va) = C_M$$

$$(Dz^{-})_T = (Dz^{-})' + 2(MDz_2)_o (Vo/Va) = C_{Dz}$$

donde (Vo/Va) es el cociente de volúmenes orgánico y acuoso.

Si la concentración de M es muy grande es posible que haya la formación de complejos polinucleares extraíbles: $M_m(Dz)_m$, además también es posible la formación de complejos mixtos extraíbles, $M(HDz)_n$. En las condiciones experimentales comunes es posible - despreciar la formación de tales especies por lo que se considera que no hay reacción colateral sobre el complejo extraído por lo que:

$$(MDz_2)'_o = (MDz_2)_o$$

Ahora se expresan los balances condicionales de M y de Dz en términos de valores de constante de formación y extracción y de (H^+) para definir los coeficientes de reacción parásita, α :

$$(M^{2+})' = (M^{2+}) \{1 + \beta_1 Ki / (H^+) + \dots + \beta_n Ki^n / (H^+)^n\}$$

donde β representa el valor de la constante global de formación de los complejos hidróxido solubles, K_i es el producto iónico del agua.

Para Dz:

$$(Dz^-)' = (Dz^-) + (HDz) + (HDz)_o (Vo/Va)$$

en agua la distribución de Dz^- y HDz puede expresarse en términos de (H^+) y el pKa de la ditizona según:

$$(Dz^-) + (HDz) = (Dz^-) \{1 + \beta_H (H^+)\} = (Dz^-) \alpha_{Dz(H)} ; \beta_H = 1/Ka$$

por tanto:

$$(Dz^-)' = (Dz^-) \alpha_{Dz(H)} + (HDz)_o (Vo/Va)$$

Ahora se expresa a $(HDz)_o$ en función de HDz acuoso y éste en función de Dz^- según el valor de D_{HDz} y β_H :

$$D_{HDz} = \frac{(HDz)_o}{(HDz)} ; (HDz) = \beta_H (Dz^-) (H^+)$$

$$(Dz^-)' = (Dz^-) \alpha_{Dz(H)} + (Dz^-) D_{HDz} \beta_H (H^+) (Vo/Va)$$

por tanto:

$$(Dz^-)' = (Dz^-) \{ \alpha_{Dz(H)} + D_{HDz} \beta_H (Vo/Va) (H^+) \}$$

Por lo que los coeficientes de reacción colateral para M y Dz quedan definidos:

$$\frac{(M^{2+})'}{(M^{2+})} = 1 + \beta_1 Ki / (H^+) + \dots + \beta_n Ki^n / (H^+)^n = \alpha_M$$

$$\frac{(Dz^-)'}{(Dz^-)} = \alpha_{Dz(H)} + D_{HDz} \beta_H (Vo/Va) (H^+) = 1 + \beta_H (1 + (Vo/Va) D_{HDz}) (H^+) = \alpha_{Dz}^o$$

nótese que el coeficiente heterogeneo de reacción colateral, α^o , de la ditizona incluye un coeficiente homogéneo, α .

Los valores de coeficiente de reacción colateral modificarán en consecuencia a K_p^+ dependiendo del pH, (Vo/Va) y la magnitud de los valores de constante de protonación, complejación y extracción involucrados en las reacciones colaterales.

$$K'_E = K_E / \alpha_M \alpha_{Dz}^2$$

El porcentaje extraído de metal en presencia de un exceso de ligante extractante viene dado según la tabla de variación siguiente:

	$(M^{2+})'$	$+ 2(Dz^-)'$	$+ (MDz_2)_o$		
in. $C_M Va$	exceso			$D'_{MDz_2} =$	$\frac{(MDz_2)_o}{(M^{2+})'}$
equil. $C_M Va(1-x)$	"	$x C_M Va$			

donde x es la fracción de metal extraída de la fase acuosa.

De la K'_E se puede expresar la relación entre M y MDz_2 extraído:

$$K'_E = \frac{(MDz_2)_o}{(M^{2+})'(Dz^-)'^2} = D'_{MDz_2} / (Dz^-)'^2$$

$$D'_{MDz_2} = K'_E (Dz^-)'^2 = \frac{K_E (Dz^-)'^2}{\alpha_M \alpha_{Dz}^2}$$

ya que se conoce la relación entre D'_{MDz_2} y x :

$$(MDz_2)_o = \frac{x C_M Va}{V_o} \quad \text{y} \quad (M^{2+})' = C_M (1-x)$$

$$D'_{MDz_2} = \frac{x(Va/V_o)}{1-x} \quad ; \quad x = \frac{D'(Vo/Va)}{1 + D'(Vo/Va)}$$

Finalmente en la práctica se opera en exceso de ligante extractante por lo que es válido considerar que:

$$(Dz^-)' \approx C_{Dz} \quad \text{ya que} \quad C_{Dz} \gg C_M \quad \text{y} \quad (MDz)_o \rightarrow C_M$$

En consecuencia es posible graficar la función de %x, porcentaje extraído, para todo el intervalo de pH, $x\% = f(\text{pH})$ si se fija la concentración total de ditizona, C_{Dz} , la relación de volúmenes orgánico-acuoso y se calculan los valores de coeficientes de reacción colateral, α :

$$\frac{x(Va/V_o)}{1-x} = \frac{K_E C_{Dz}^2}{\alpha_M \alpha_{Dz}^2}$$

Las gráficas $x\% = f(\text{pH})$ para el Hg(II) y el Cd(II) permiten decidir sobre el intervalo de pH óptimo para separarlos de una mezcla.

IV/ REFLEXIONES PREVIAS.

- IV.1 Con la información proporcionada abajo trazar en papel milimetrado las gráficas de $\log \alpha_M = f(\text{pH})$ y $\log \alpha_{Dz}^0 = f(\text{pH})$ para el Hg(II) y el Cd(II).
- IV.2 Con la información proporcionada abajo trazar $\log D'_{MDz_2} = f(\text{pH})$ para el Hg(II) y Cd(II).
- IV.3 Trazar las gráficas $\%x = f(\text{pH})$ para Hg(II) y Cd(II) sobre la misma hoja de papel milimetrado y decidir sobre el mejor intervalo de pH para separar dichos cationes de una mezcla. Calcular para el intervalo de pH entre -3 y 14.
- IV.4 Con la información proporcionada abajo predecir la curva de valoración de una mezcla de Hg(II) y Cd(II) 5 mM c/u en un amortiguador de amonio/amoniaco de pH=9.5 y $C_{BS} = 5M$. por el EDTA. Concluir sobre la factibilidad de valorar directamente la mezcla indicada.

DATOS:

complejo	$\log \beta_n$	
Hg(OH) ⁺	10.3	$\text{HgY}^{2-} + \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Hg}(\text{NH}_3)\text{Y}^{2-}$
Hg(OH) ₂	21.7	$\log K_f = 6.4$
Hg(NH ₃) _n ²⁺	n=1 8.0; n=2 17.5; n=3 18.5; n=4 19.4	
HgY ²⁻	21.8	
Cd(OH) _n ²⁻ⁿ	n=1 4.3; n=2 7.7; n=3 10.3; n=4 12.0 .	
Cd(NH ₃) _n ²⁺	n=1 2.6; n=2 4.65; n=3 6.04; n=4 6.92; n=5 6.6 n=6 4.9 .	
CdY ²⁻	26.5	
H ₄ Y	pKa= 10.34; 6.24; 2.75; 2.07.	
NH ₄ ⁺	9.2	
HDz	4.5	
(HgDz ₂) _o	$\log K_E = 43.8$	
(CdDz ₂) _o	$\log K_E = 18.8$	
(HDz) _o	$\log D_{HDz} = 4.0$	

Considerar $V_o = V_a$ y $C_{Dz} = 0.2M$

Los datos de extracción se reportan pa CCl_4

V/ DESARROLLO EXPERIMENTAL.

V.1 Material y reactivos.

- matraz erlen meyer de 125 ml (2)
- bureta de 50 ml. (2).
- 1 vaso de precipitados de 100 ml
- embudo de separación de 125 ml
- 1 pipeta volumétrica de 10 ml
- 1 pipeta volumétrica de 25 ml
- 1 pipeta graduada de 5 ml
- pHmetro.
- Mezcla problema $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ y $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 5 mM c/u disueltos en HNO_3 0.05M.
- Solución estándar de EDTA 0.01M
- amortiguador amonio/amoniaco 5M pH=9.2
- Eriocromo negro T al 0.1% en NaCl.
- Estándar primario de Zn(II) 0.01M.
- Ditizona en cloroformo 0.02M. NaOH. 2M.

V.2 Técnica.

Experimento A: Valoración de la mezcla.

A 25 ml de solución problema se le añade con bureta un exceso de EDTA (35 ml), se deja reposar 5 minutos. Posteriormente se añaden 5 ml de amortiguador amoniacal y unos cristales de eriocromo negro T. Se valora el exceso de EDTA con Zn(II) 0.01M hasta el vire permanente del indicador a rojo-púrpura.

Experimento B: Separación del Hg(II) de la mezcla.

A 25 ml de solución problema se le ajusta el pH en 0 aproximadamente. Se vierte la solución al embudo de separación y se agregan 10 ml de disolución de ditizona en cloroformo. Se agita vigorosamente y se deja reposar hasta separación completa de las fases. Eliminar la fase orgánica y repetir la extracción hasta que no se forme el quelato naranja de ditizonato de Hg(II). Separar la fase acuosa y reajustar a pH= 3 aprox. con NaOH. Añadir un exceso de EDTA (35 ml) y dejar reposar 5 minutos. Se añaden 5 ml de amortiguador amoniacal y unos cristales de eriocromo negro T. Se valora el exceso de EDTA con Zn(II) 0.01M hasta el vire permanente del indicador a rojo-púrpura.

VI/ PROCESAMIENTO DE DATOS Y CONCLUSIONES.

- VI.1 Escribir las reacciones de valoración antes de efectuar la separación con ditizona y después.
- VI.2 De los volúmenes de vire del indicador en la valoración de la mezcla determinar la concentración total de los cationes en solución.
- VI.3 Del volumen de vire de indicador después de efectuar la separación determinar la concentración del catión que permanece en la fase acuosa.
- VI.4 Deducir la concentración del catión extraído en la fase orgánica y en la fase acuosa.

QUIMICA ANALITICA III

EXAMEN: Equilibrios de distribución líquido-líquido.

Aplicación a una separación de Hg y Cd por extracción.

Dr. Alejandro Baeza

Planteamiento del sistema en estudio.

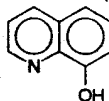
C.G. Ramsay⁽¹⁾ propone una operación química de enmascaramiento para resolver la cuantificación de una mezcla de Hg(II) y Cd(II) por valoración volumétrica por retroceso, con EDTA como patrón secundario. Es posible sustituir el enmascaramiento por separación previa de uno de los cationes por medio de una extracción en una etapa con ditizona en cloroformo a pH impuesto⁽²⁾, sin embargo la manipulación no es limpia operativamente y es poco reproducible con este extractante. La oxina es un extractante alternativo.

La oxina (I) forma complejos extraíbles en cloroformo⁽³⁾ de acuerdo a la siguiente información:

cación	log K _E *
Cd ²⁺	-5.29
Hg ²⁺	-3.00

oxina: pK_{a1}= 9.9; pK_{a2}=5.0; log K_D= 2.6;

* para el equilibrio de extracción siguiente: $M^{n+}_{(ac)} + nHL_{(org)} \rightleftharpoons MLn_{(org)} + nH^+_{(ac)}$



(I)

- (1) C.G. Ramsay, *Journal of Chemical Education* 54(1977)714
- (2) A. Baeza, *Manual de ejercicios prácticos de Química Analítica III*, Fac. de Química UNAM. 1987.
- (3) J. Inczédy, *Analytical Applications of Complex Equilibria*, Ellis Horwood Limited, 1976.

Preguntas.

- 1.0 Calcular la K_E para el equilibrio de extracción con la oxina en fase acuosa, C_L.
- 2.0 Escribir la expresión de coeficiente de especiación, α_{M(OH)}, para los cationes y el coeficiente de especiación heterogéneo, α°, para la oxina. Considerar p(Vo/Va)=0.4 y oxina 0.1 mol/L disuelta en cloroformo. Utilizar los valores de log β_n para los complejos hidróxido solubles de los cationes, reportados en la referencia (2).
- 3.0 Encontrar la expresión de $\log \left[\frac{f}{1-f} \right] = f(pH)$ para ambos cationes, donde f = (n_{extr}/n₀).
- 4.0 Trazar sendas gráficas de las funciones anteriores con auxilio de sendos DUZPs para los complejos hidróxido y para la oxina.
- 5.0 Diseñar un esquema de separación de Cd(II) y Hg(II) en una etapa.

EQUILIBRIOS QUÍMICOS SIMULTANEOS

Ejercicio práctico: Equilibrios de reparto líquido-líquido.

Extracción del I_2 .

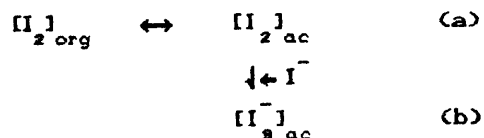
M. en C. Alejandro Baeza.

1.0 *Objetivos:*

- a) Determinar el valor de la constante de reparto, K_D , del yodo entre el agua y el tetracloruro de carbono.
- b) Determinar el valor de la constante de formación, K_f , del ión triyoduro, I_3^- .

2.0 *Metodología analítica:*Procesos de reacción:

El conjunto de equilibrios químicos involucrados son:



(a) equilibrio de reparto del yodo

(b) equilibrio de formación del complejo triyoduro.

Medios de reacción:

Como fase orgánica se emplean disoluciones de yodo en tetracloruro de carbono ($d = 0.86$) y como fase acuosa disoluciones diluidas de ácido sulfúrico (0.02 M) en ausencia y en presencia de KI 0.2M (en exceso con respecto al yodo).

Condiciones operatorias:

Estudio del equilibrio de reparto. Un volumen de disolución de yodo disuelto en fase orgánica se extrae con 10 porciones de fase acuosa ácida sin KI.

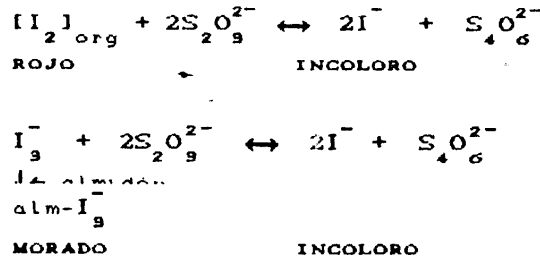
Se cuantifica la cantidad de yodo que quedó en la fase orgánica después de las extracciones sucesivas. Se valora el yodo total sin extraer. El yodo extraído se calcula por diferencia.

Estudio del equilibrio de formación de complejos. Un volumen de yodo disuelto en fase orgánica se extrae con una porción de fase acuosa ácida con KI. Se cuantifica el yodo no extraído en fase acuosa y el yodo extraído en fase acuosa.

Sistemas de monitoreo y medida:

La cuantificación del yodo se efectúa por medio de operaciones químicas de valoración con tiosulfato de sodio valorado como patrón secundario. El volumen a la equivalencia se monitorea por autoindicación en un caso y por indicación visual con indicador

de almidón:

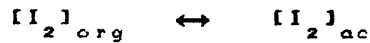


3.0 Principios teóricos:

Determinación de K_D :

La estrategia de cálculo se basa en el planteamiento de las ecuaciones del balance de masa del yodo en ambas fases y de la expresión de constante de reparto.

La tabla de variación de especies de la primera extracción es:



in. CoVorg

eq. $[I_2]_{org} V_{org} = [I_2]_{ac} V_{ac}$

el balance de masa total queda expresado de la siguiente manera:

$$CoVorg = [I_2]_{org} V_{org} + [I_2]_{ac} V_{ac} = n_T$$

expresando en función de Vorg el balance anterior se tiene:

$$Co = [I_2]_{org} + [I_2]_{ac} (V_{ac}/V_{org})$$

de la expresión de K_D se despeja la concentración de I_2 en la fase acuosa y se sustituye ésta en el balance de masa:

$$K_D = \frac{[I_2]_{org}}{[I_2]_{ac}} \quad ; \quad [I_2]_{ac} = [I_2]_{org} K_D^{-1}$$

$$Co = [I_2]_{org} + [I_2]_{org} K_D^{-1} (V_{ac}/V_{org})$$

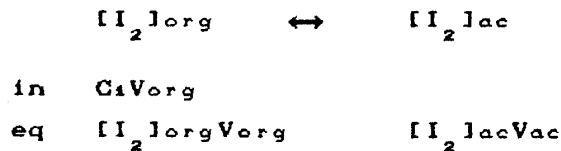
$$Co = [I_2]_{org} \left[1 + (V_{ac}/V_{org}) K_D^{-1} \right] = [I_2]_{org} \alpha^o$$

donde $\alpha^{\circ} = 1 + (V_{ac}/V_{org})K_D^{-1}$

Por lo que la concentración de yodo que queda en la fase orgánica después de la primera extracción es:

$$[I_2]_{org} = C_0/\alpha^{\circ} = C_1$$

La tabla de variación de especies para una segunda extracción es:



nuevamente el balance de masa queda:

$$C_1 = [I_2]_{org} + [I_2]_{org}(V_{ac}/V_{org})$$

$$C_1 = [I_2]_{org} \left[1 + (V_{ac}/V_{org})K_D^{-1} \right] = [I_2]_{org} \alpha^{\circ}$$

por lo que la cantidad de yodo remanente después de la segunda extracción es:

$$[I_2]_{org} = C_1/\alpha^{\circ}$$

puesto que $C_1 = C_0/\alpha^{\circ}$, la concentración de yodo remanente en la segunda extracción con respecto a la concentración de partida C_0 , queda:

$$[I_2]_{org} = C_0(\alpha^{\circ})^{-2}$$

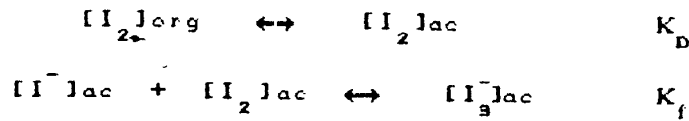
De lo anterior se desprende que después de n extracciones la concentración que queda de I_2 en la fase orgánica es:

$$[I_2]_{org} = \frac{C_0}{(\alpha^{\circ})^n} = \frac{C_0}{\left[1 + (V_{ac}/V_{org})K_D^{-1} \right]^n}$$

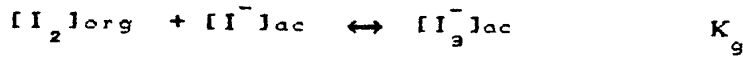
Si se cuantifica por valoración la concentración de yodo que queda después de n extracciones y la cantidad total extraída en fase acuosa se puede conocer la concentración real inicial C_0 . Con las concentraciones $[I_2]_{org}$ y C_0 es posible conocer el valor de K_D de la última ecuación mostrada arriba.

Determinación de K_f :

En presencia de I^- en exceso ocurren dos equilibrios simultáneamente:



el equilibrio global es entonces:



si $K_f > K_D$ y $[I^-]_{ac} \gg [I_2]_{org}$, el equilibrio global se desplazará más cuantitativamente hacia la extracción en fase acuosa.

Es conveniente expresar la relación de $[I_2]_{org}/[I_2]_{ac}$ en presencia del yoduro:

$$K'_D = \frac{[I_2]_{org}}{[I_2]_{ac}'}$$

donde $[I_2]_{ac}' = [I_2]_{ac} + [I_3^-]_{ac}$ (balance condicionado de masa).

Cabe hacer notar que el balance condicionado de masa solo considera la distribución de las especies en la fase acuosa. No confundir con el balance de masa riguroso ya establecido en la sección anterior que considera la cantidad de yodo en ambas fases.

La relación entre K_D y K'_D es la siguiente:

ya que: $[I_3^-]_{ac} = K_f [I_2]_{ac} [I^-]_{ac}$

$$K'_D = \frac{[I_2]_{org}}{[I_2]_{ac}'} = \frac{[I_2]_{org}}{[I_2]_{ac} + [I_3^-]} = \frac{[I_2]_{org}}{[I_2]_{ac} + K_f [I_2]_{ac} [I^-]_{ac}}$$

$$K'_D = \frac{[I_2]_{org}}{[I_2]_{ac} (1 + K_f [I^-]_{ac})} = \frac{K_D}{(1 + K_f [I^-]_{ac})} = \frac{K_D}{\alpha_I}$$

Si experimentalmente se determina la concentración de yodo en cada fase después de la extracción se puede determinar K'_D para la cantidad de yoduro en exceso empleada, dado que K_D se determina previamente, es posible conocer K_f .

Cabe hacer notar que la cantidad de $[I_2]_{org}$ que queda después de la extracción en presencia de yoduro es:

$$[I_2]_{org} = \frac{Co}{\left[1 + (V_{ac}/V_{org})(K'_D)^{-1} \right]} \cdot \frac{Co}{a^{0,}}$$

4.0 Parte experimental:

4.1 Materiales y reactivos:

- embudos de separación de 125 ml
- bureta de 50 ml
- bureta de 25 ml
- pipeta volumétrica de 10 ml
- vaso de precipitados de 250 ml
- matraces erlen meyer de 125 ml

✓ -I₂ en CCl₄ 1.2 mM

✓ -H₂SO₄ 2 mM

✓ -KI 0.2M en H₂SO₄ 2 mM

✓ -Na₂S₂O₃ 0.03M

✓ -almidón 0.21 g/ml en KI 0.3M.

- CCl₄.

4.2 TECNICA:

Experimento (A): Determinación de K_D:

En el embudo de separación se vierten 25 ml de disolución de yodo y con la bureta de 50 ml se vierten también 25 ml de fase acuosa de ácido sulfúrico. Se agita vigorosamente durante 1 minuto. Se dejan separar las fases y se colecta la fase acuosa en un vaso de precipitados. Se concluye la primera extracción.

A la fase orgánica remanente se le adicionan 25 ml más de fase acuosa y se extrae vigorosamente durante 1 minuto. Se colecta la fase acuosa juntandola con la obtenida de la primera extracción. Se concluye la segunda extracción.

Se realizan de la misma manera extracciones sucesivas hasta completar un total de 10 extracciones. Se colectan juntas las alícuotas de fase acuosa.

Cuantificación del yodo.

Se toman 10 ml de disolución orgánica de yodo remanente de las 10 extracciones acuosas. Se vierten en un matraz erlen meyer y se valora con disolución de tiosulfato de sodio hasta desaparición del color rojo del yodo en la fase orgánica. Se registra el volumen de punto final.

Se valoran de igual manera 10 ml de la disolución orgánica inicial.

Experimento (B): Determinación de K_f :

En un embudo de separación se vierten 25 ml de disolución orgánica de yodo y 25 ml de disolución de KI en medio sulfúrico acuoso. Se agita vigorosamente durante 1 minuto. Se permite la separación completa de las fases.

Se valoran 10 ml de la disolución orgánica con tiosulfato de sodio hasta desaparición completa del color rojo de la fase orgánica. Se registra el volumen de punto final.

Se valoran 10 ml de la disolución acuosa con tiosulfato de sodio en presencia de unas gotas de indicador de almidón hasta desaparición del color azul inicial. Se registra el volumen de punto final.

5.0 *Procesamiento de datos y conclusiones.*

5.1 En una tabla incluir los valores de volumen de punto final registrados durante los experimentos.

5.2 Calcular la cantidad total de yodo del experimento (A) con los datos de la valoración de la disolución de yodo original. Calcular la cantidad de yodo que quedó sin extraer. Calcular por diferencia la cantidad de yodo extraído en las 10 etapas de extracción.

5.3 Con la concentración de yodo en la fase orgánica remanente después de 10 extracciones y con el valor de C_0 calculado arriba, calcular el valor de K_D .

5.4 Calcular la concentración de yodo en fase orgánica y en fase acuosa en el experimento (B) después de la extracción. Calcular el cociente de K'_D . Calcular la K_f considerando la concentración total de yoduro en exceso en la fase acuosa.

6.0 *Bibliografía.*

"Teoría y práctica de la extracción líquido-líquido"

M. Varcárcel, M. Silva.

Ed. Alhambra.

1984.

"Equilibrio y Análisis Químico"

R. W. Ramette; P. Fiedler; R. T. Cisneros

Fondo Educativo Interamericano

1983. Pág. 596.

VALORACIONES EN MEDIO BIFASICO LIQUIDO-SOLIDO.

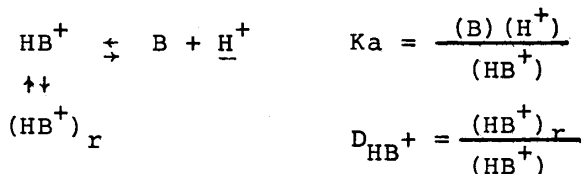
Propuesta por: M. en C. Alejandro Baeza.

I/ OBJETIVOS:

- Demostrar como un equilibrio colateral de intercambio iónico modifica los valores de constante de acidez del par hidroxilamonio/hidroxilamina y en consecuencia se modifica la curva de valoración del hidroxilamonio por el NaOH. Determinar D_{PH^+} .
- Aprovechar el principio del condicionamiento del pKa por el equilibrio de intercambio iónico colateral en la valoración de una mezcla de hidroxilamonio y ácido acético.

II/ INTRODUCCION:

El empleo de las resinas sintéticas intercambiadoras de iones ha sido muy útil en las operaciones químicas de separación de cationes metálicos en medios complejantes controlados. Poco se ha incursionado en el aprovechamiento del equilibrio de intercambio iónico en operaciones químicas de valoración volumétrica. En efecto para los ácidos del tipo HB^+/B es posible fijar sobre una resina catiónica al ácido lo que provoca que la fuerza de dicho ácido disminuya:



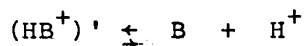
El equilibrio de disociación de HB^+ se desplazará hacia la izquierda en función del valor del coeficiente de intercambio de HB^+ , de la cantidad relativa de masa de resina/volumen y de la cantidad de Na^+ en solución si se emplea una resina catiónica fuerte en forma de Na(I) .

La hidroxilamina es una base capaz de protonarse cuyo valor de pKa es 6.15. Debido a la escasa información sobre valores de coeficientes de reparto de compuestos orgánicos no es posible encontrar el valor de D para el hidroxilamonio sin embargo las curvas de valoración propuestas en esta práctica permiten determinar experimentalmente dicho coeficiente.

El clorhidrato de hidroxilamina es usado como agente alternativo reductor en fotografía así como reactivo en análisis cuantitativo y en síntesis orgánica, y como antioxidante de grasas.

III/ FUNDAMENTO TEORICO:

Si se representa al hidroxilamonio como HB^+ , se tiene que el equilibrio de acidez condicional de este ácido es:



La ecuación que relaciona el pKa', la relación ácido/base y el pH' en la fase acuosa es:

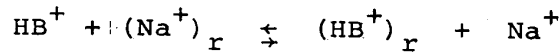
$$pH' = pKa' + \log \frac{(B)}{(HB^+)}$$

El valor del pKa' será función de la constante de intercambio iónico, de la cantidad de solución, de la cantidad de resina y de la capacidad científica de ésta; si se trabaja en condiciones operativas tales que:

$$(C_{HB^+}) \cdot (V_0) \ll C_I \cdot m$$

donde V_0 es el volumen de HB^+ a valorar, C_{HB^+} la concentración analítica del hidroxilamonio, C_I la capacidad de la resina y m la masa de resina en forma sodio empleada.

Considerando el equilibrio colateral de intercambio iónico y las condiciones operativas descritas, es fácil establecer el balance condicional de HB^+ :



$$K_I = \frac{(HB^+)_r (Na^+)}{(HB^+) (Na^+)_r}$$

$$(HB^+)_r = \frac{K_I C_I (BH^+)}{(Na^+)}$$

$$(HB^+)' = (HB^+) + (HB^+)_r \cdot (m/V_0)$$

$$(HB^+)' = (HB^+) \left\{ 1 + \frac{K_I C_I}{(Na^+)} \cdot \frac{m}{V_0} \right\}$$

de donde queda definido el coeficiente heterogéneo de reacción colateral:

$$\frac{(HB^+)'}{(HB^+)} = \alpha_{HB^0} = 1 + \frac{K_I C_I}{(Na^+)} \cdot \frac{m}{V_0}$$

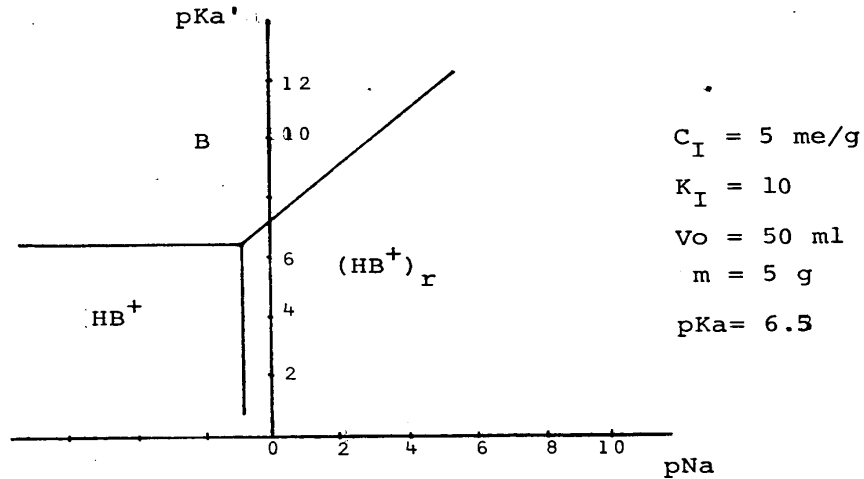
De tales relaciones puede entonces expresarse la relación de pH, pKa en términos de los parámetros condicionantes de la fuerza relativa del par HB^+/B :

$$pH' = pKa' + \log \frac{(B)}{(HB^+)}$$

$$pH' = pKa + \log \alpha_{HB^0} + \log \frac{(B)}{(HB^+)}$$

De la expresión de α se puede observar que es posible modificar el valor de pK_a' si se impone el pNa en solución o se modifica la relación cantidad de resina/volumen de solución, m/V_0 , para un par dado de K_I constante. Se admite que la capacidad de la resina practicamente no cambia en las condiciones operatorias ya establecidas.

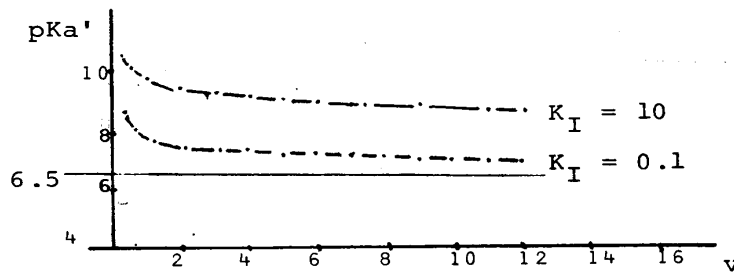
En la siguiente figura se muestra la variación del pK_a' para valores de pNa impuestos en solución.



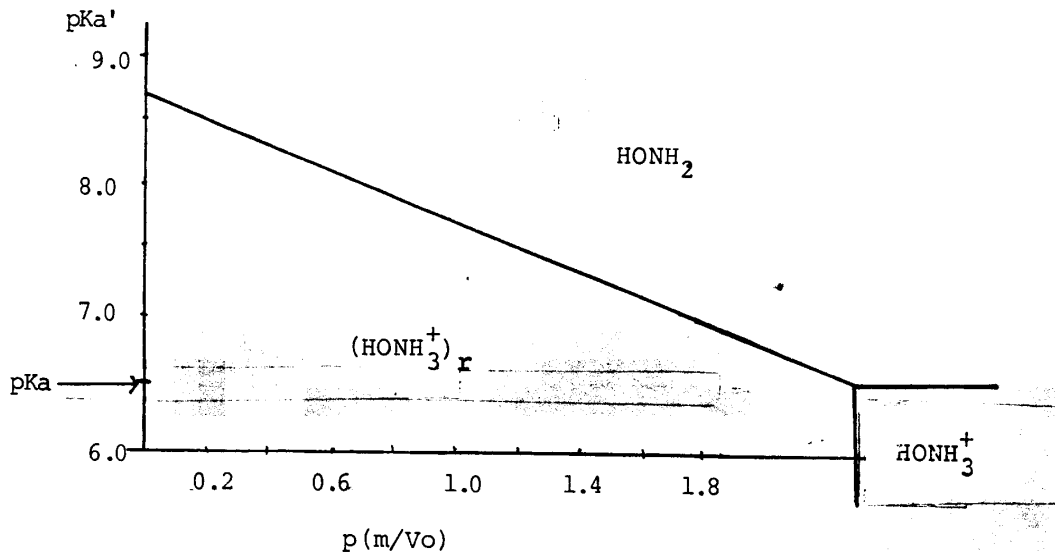
En el caso de la valoración de una disolución de HB^+ por adiciones de $NaOH$ se puede establecer que si la dilución no excede al 30% la concentración de Na^+ queda prácticamente constante hasta para un + 100% de exceso de reactivo titulante. La variación del pK_a' con el volumen de $NaOH$ agregado de concentración C_B es:

$$pK_a' = pK_a + \log \left\{ 1 + \frac{K_I C_I (V_0 + v)}{v C_B} \cdot \frac{m}{V_0} \right\}$$

Para las condiciones siguientes: $V_0=50 \text{ ml}$; $m= 5 \text{ g}$; $C_I= 5 \text{ meq/g}$ $C_B=0.1M$; $pK_a=6.3$; se puede representar la variación de $pK_a'=f(v)$ para dos valores hipotéticos de K_I :



Ya que el pNa durante la valoración permanece fijo por adición de NaOH se puede establecer que el otro factor que determina el valor de la constante condicional del par HB^+/B esta dado por la relación masa de resina/volumen. Para las condiciones establecidas arriba si se mantiene el pNa=2.0, el pKa' varia con el $\frac{m}{V_0}$ de la siguiente manera:



De todo lo anterior se desprende que el pKa del par hidroxilamonio/hidroxilamina aumentara tanto como el pNa se mantenga bajo y la relación $\frac{m}{V_0}$ grande ($\frac{m}{V_0}$) pequeña).

IV/ REFLEXIONES PREVIAS:

- IV.1 Encontrar las ecuaciones del diagrama $\text{pKa}' = f(\text{pNa})$ de la figura de la página 3.
- IV.2 Trazar la gráfica $\text{pKa}' = f(v)$ para un valor de $K_I = 0.5$ para las mismas condiciones de trabajo de las curvas ya presentadas en la pág. 3.
- IV.3 Trazar la curva de valoración teorica de una mezcla de clorhidrato de hidroxilamonio 0.01M y ácido acético 0.01M por el NaOH. Considerar 50 ml de solución y que el NaOH tiene una concentración de 0.1M. Se sugiere trazar la curva teorica $\text{pH} = f(v \text{ agregado})$ mediante el planteamiento de la ecuación de electroneutralidad.

Concluir si es posible determinar el punto de equivalencia de cada reacción de valoración de manera satisfactoria.

V/ DESARROLLO EXPERIMENTAL.

V.1 Material y reactivos.

- Equipo para valoraciones pHmétricas.
- bureta de 25 ml.
- vaso de precipitados de 100 ml
- 1 pipetas graduadas de 5 ml
- probeta de 50 ml.
- piseta.
- Solución mezcla de Acido acético 0.1M y clorhidrato de hidroxilamina 0.1M.
- Resina catiónica fuerte en forma de Na^+ .
- Solución de NaOH 0.100M normalizada.

V.2 Técnica.

Experimento A: Valoración de la mezcla en medio homogéneo.

En el vaso de precipitados se vierten 5 ml de la mezcla de ácidos y se completa con agua destilada a 50 ml. Se valora con NaOH 0.1M siguiendo la valoración por medición del pH después de adiciones de 0.5 ml en 0.5 ml de reactivo titulante. Obtener la gráfica $\text{pH}=f(v)$ simultáneamente.

Experimento B: Valoración de la mezcla en medio heterogéneo.

Repetir el procedimiento anterior pero ahora antes de empezar la adición de reactivo titulante agregar a la mezcla a valorar 5 g de resina catiónica fuerte en forma de Na^+ de capacidad científica previamente determinada. Debe tomarse en cuenta que los equilibrios de intercambio iónico no son instantáneos por lo que se recomienda tomar la lectura del pH después de 30 segundos de cada adición de titulante. Obtener la gráfica $\text{pH}=f(v)$ simultáneamente y graficarla sobre la obtenida en el experimento B.

VI/ PROCESAMIENTO DE DATOS Y CONCLUSIONES.

- VI.1 Obtener las graficas de la valoración de la mezcla en ausencia y presencia de resina. Explicar la diferencia después de asignar correctamente los pares conjugados responsables de las zonas amortiguadas en el pH.
- VI.2 Obtener las curvas $\Delta\text{pH}/\Delta v = f(v)$ para la mezcla en ausencia y en presencia de resina. Localizar los volúmenes en los puntos de equivalencia y explicar a qué especies valoradas corresponden tales volúmenes. Calcular la concentración de las especies ácidas correspondientes en meq/ml de (H^+) .
- VI.3 De la curva de valoración correspondiente a la mezcla en presencia de resina deducir el valor del pK_a' del hidroxilamonio/hidroxilamina. Con este valor y el valor del $\text{pK}_a=6.5$ en ausencia de resina deducir el valor de la constante de intercambio K_T del hidroxilamonio con respecto a Na^+ y con respecto a H^+ . Para ello recordar que el valor de K_T para el Na^+/H^+ es 1.56. Considerar el valor de capacidad de la resina empleada y las condiciones experimentales de trabajo. Deducir el valor de D_{BH^+} .

ESTUDIO DEL EQUILIBRIO DE INTERCAMBIO IÓNICO.
 DETERMINACION DE K_I Na/Ca.

Propuesta por: M. en C. Alejandro Baeza.

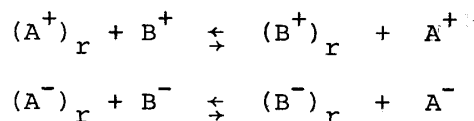
I/ OBJETIVOS.

- Determinar el valor de la constante de intercambio iónico del Ca(II) sobre una resina sintética catiónica fuerte en forma Na.

II/ INTRODUCCION.*

Los cambiadores de iones son redes tridimensionales de macromoléculas con ciertas cargas electrostáticas fijas por unidad estructural. Estas sustancias sólidas pueden tomar iones de una disolución electrolítica y ceder otros iones de la misma carga a la disolución en cantidad equivalente.

El proceso de cambio iónico se puede representar por las ecuaciones:



donde las especies en paréntesis representan a las sustancias fijadas al intercambiador sólido, estas especies representan a los iones "móviles" o contrarios. Se denominan co-iones a los iones de la disolución con el mismo signo que la carga de los iones fijos que retienen a los iones "móviles" en la resina. Un cambiador de cationes puede considerarse como un polianión cristalino y un cambiador de aniones como un poliación.

La importancia del estudio del equilibrio de intercambio iónico radica básicamente en el diseño de operaciones de separación cromatográfica. Sus espectaculares aplicaciones en Química Inorgánica (v.i. la separación de una veintena de iones de tierras raras, o la separación de polifosfatos) fueron las primeras que se pusieron de manifiesto, y para los no conocedores a fondo de las técnicas de separación son las más conocidas y de interés. No obstante, actualmente es probable que la separación de compuestos orgánicos y de naturaleza bioquímica (v.i. aminoácidos) sea la aplicación más importante. No debe dejarse de mencionar su trascendencia en procesos industriales.

Una ventaja del cambio iónico respecto a otros procesos de separación es que permite cambiar la composición iónica de una disolución sin la introducción de sustancias indeseables, lo que unido a la sencillez de la técnica, proporciona a este tipo de separaciones valiosos aspectos positivos.

*"Técnicas Analíticas de Separación"

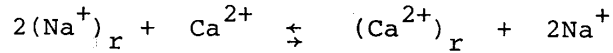
M. Valcárcel Cases, A. Gómez Hens.

Editorial Reverté,

1988.

III/ FUNDAMENTO TEORICO.

El equilibrio de intercambio iónico del Ca^{2+} y el Na^+ fijado en una resina catiónica fuerte viene representado por la siguiente ecuación:



Representada por la constante de concentraciones:

$$K_I = \frac{(\text{Ca}^{2+})_r (\text{Na}^+)^2}{(\text{Ca}^{2+}) (\text{Na}^+)_r^2}$$

En la práctica la forma de operar en el control de la adsorción de Ca(II) sobre una masa m de resina en forma Na^+ requiere que la cantidad de Na^+ en la resina se encuentre en cantidad suficiente para no limitar el intercambio y además que la concentración de Na^+ en solución permanezca controlada. En tales condiciones se debe cumplir lo siguiente:

$$C_I m \gg C_{\text{Ca}} V_o \quad \text{y} \quad (\text{Na}^+)_r \approx \text{constante} = C_I$$

donde C_I es la capacidad científica de la resina expresada en meq/g, C_{Ca} es la concentración total de calcio en solución expresada en meq/ml y V_o el volumen de solución en contacto con m gramos de resina.

En tales condiciones se puede expresar a la constante de intercambio:

$$K_I = \frac{(\text{Ca}^{2+})_r 10^{-2p\text{Na}}}{(\text{Ca}^{2+}) C_I^2}$$

De manera análogo a los equilibrios de extracción es posible definir el coeficiente de partición:

$$D_{\text{Ca}} = \frac{(\text{Ca}^{2+})_r}{(\text{Ca}^{2+})}$$

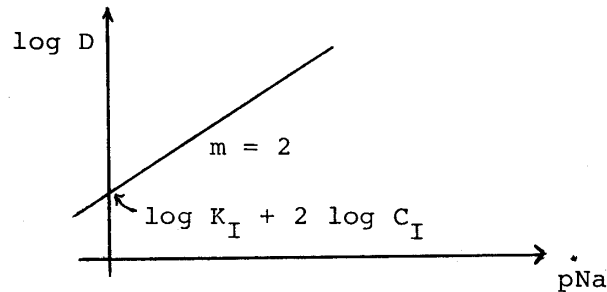
Este coeficiente o relación de partición variará para los diferentes estados de equilibrio en solución a $p\text{Na}$ impuesto:

$$D_{\text{Ca}} = K_I C_I^2 10^{2p\text{Na}}$$

Expresando en forma logarítmica:

$$\log D_{\text{Ca}} = \log K_I + 2 \log C_I + 2 p\text{Na}.$$

De esta forma si se determina experimentalmente la cantidad total de Ca(II) inicial antes del intercambio y la cantidad de Ca(II) después del intercambio para una cantidad fijada de pNa en solución, es factible conocer el valor de log D para cada estado de equilibrio impuesto con Na(I) en solución. La gráfica experimental $\log D = f(\text{pNa})$ conduce a la posibilidad de determinar K_I :



IV/ REFLEXIONES PREVIAS.

- IV.1 Calcular el pNa de las disoluciones de trabajo experimental descritas en la sección correspondiente a la técnica.
- IV.2 Calcular la concentración de Ca(II) total de las disoluciones de trabajo experimental.
- IV.3 Escribir la ecuación que representa la reacción de valoración para cuantificar Ca(II) en solución en la práctica.

V/ DESARROLLO EXPERIMENTAL.

V.1 Material y reactivos.

- 6 matraces aforados de 50 ml
- bureta de 50 ml
- pipeta volumétrica de 5 ml
- pipeta volumétrica de 10 ml
- matraz erlen meyer 125 ml
- 6 vasos de precipitados de 100 ml
- NaCl 2M
- CaCl_2 0.5M
- amortiguador amonio/amoniaco 2 M pH=9.2
- eriocromo negro T al 1% en NaCl sólido.
- EDTA normalizado 0.03M
- resina catiónica fuerte en forma Na^+ de capacidad conocida y aproximada a 5 meq/g.

V.2 Técnica.

En sendos matraces aforados se preparan las disoluciones de composición indicada a continuación:

matraz	NaCl 2M (ml)	CaCl ₂ 0.5M (ml)	H ₂ O cbp (ml)
0	25	5	50
1	2.5	5	50
2	7.5	5	50
3	12.5	5	50
4	17.5	5	50
5	25.0	5	50



Se vierten las disoluciones en sendos vasos de precipitados que contienen 2 g de resina en forma Na⁺ a excepción del vaso que reciba la disolución del matraz 0. Se agita por espacio de 10 minutos cada muestra.

Después de agitar se toman 10 ml del sobrenadante y se colocan en un matraz erlen meyer. Se añade al matraz con la muestra 10 ml de amortiguador amonio/amoniaco 2 M pH-9.2 y algunos cristales del indicador eriocromo negro T. Se valora con la disolución de EDTA hasta el vire del indicador.

VI/ PROCESAMIENTO DE DATOS Y CONCLUSIONES.

VI.1 Elaborar una tabla donde se contemple la siguiente información:

matraz	pNa	v _{equiv.}
--------	-----	---------------------

VI.2 Calcular la cantidad de Ca(II) no retenida en la resina para cada muestra. Deducir la cantidad retenida y el valor de D_{Ca} para cada muestra.

VI.3 Elaborar la gráfica log D = f (pNa).

VI.4 Deducir el valor de K_I. Se recomienda tratar los datos con un análisis de regresión lineal conveniente.

VI.5 Consultar el valor de K_I en la literatura y comparar. Comentar las diferencias.

PRACTICA : Disolventes no acuosos.
Resolución de una mezcla de ácidos.
Propuesta por: **Dr. Alejandro Baeza.**

I/ OBJETIVO :

Estudiar el efecto del cambio de disolvente en la valoración de una mezcla de ácidos.

II/ INTRODUCCION :

Si se valora una mezcla de HCL y ácido benzoico en agua a concentraciones iguales a 0.01M con NaOH de igual concentración, los puntos de equivalencia no son distinguibles a pesar de tratarse de una mezcla de ácido totalmente dissociado y un ácido débil. El pH de inicio y valor de pKa del par benzoico/benzoato no permite alcanzar un Δ pH suficiente para definir el punto de equivalencia del HCL.

Si embargo si se efectúa la valoración en etanol es posible valorar la mezcla de ácidos con éxito ya que el par benzoico/benzoato es un par del tipo HA/A⁻ los cuales en el etanol presentan valores de pKa mayores que en agua. El HCL interacciona de manera parcial con el etanol como disolvente establecido un equilibrio de disociación con un valor de pKa aproximadamente de 3 el cual es suficiente bajo para permitir su valoración en presencia del ácido benzoico cuyo pKa en etanol se incrementa en 5 unidades aproximadamente.

III/ CUESTIONARIO PREVIO.

1.) Investigar la clasificación del etanol como disolvente.
2.) Investigar las solubilidades del ácido benzoico en agua y en etanol.
3.) Investigar el valor de pKa del par benzoico/benzoato en agua.
4.) Predecir la curva de valoración teórica de una mezcla de HCL y ácido benzoico 0.01M cada uno con NaOH 0.01M todo en medio acuoso.

IV/ MATERIAL Y REACTIVOS.

- pHmetro.
- electrodo combinado de vidrio.
- agitador y barra magnéticos.
- bureta de 25 o 50 ml.
- probeta de 100 ml.
- vasos de precipitados de 100 ml.
- pipetas volumétricas de 5 ml.

- Solución acuosa de NaOH 0.01M.
- Solución etanólica de NaOH 0.01M.
- Mezcla acuosa de HCL + ác. benzoico 0.01M c/u.
- Mezcla etanólica de HCL + ác. benzoico 0.01M c/u.
- Soluciones acuosas amortiguadoras estándar de pH = 7.0 y 4.0.

- Solución etanólica amortiguadora de acetato de sodio 0.1M + ácido acético 0.1M (considerar dicha mezcla con valor de pH = 10.1.
- Etanol absoluto.

V/ PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

1.) Valoración en medio acuoso.

Se valoran 5 ml de mezcla de ácidos en medio acuoso con NaOH acuosa 0.01M. Completar con 35 ml de agua. Se mide el pH y el potencial de la disolución.

La calibración del potenciómetro se realiza en pH=7.0 e INTERCEPT y en pH= 4.0 y SLOPE. Con la perilla en "pH". Utilizar las disoluciones amortiguadoras acuosas.

2.) Valoración en medio etanólico.

Se valoran 5 ml de mezcla de ácidos en medio etanólico con NaOH etanólica 0.01M. Completar con 35 ml de etanol. Se mide el pH y el potencial de la disolución. Si se alcanzan valores de pH mayores a 14 registrar como ">14". El potencial de la disolución si es medible durante toda la valoración.

La calibración del potenciómetro se realiza de la siguiente manera :

en "STANDBY" e INTERCEPT SE AJUSTA a pH = 8.4.
en "pH" y "SLOPE" se ajusta a pH = 10.1.

Utilizar el amortiguador en etanol de acético/acetato.

VI/ PROCESAMIENTO DE DATOS Y CONCLUSIONES.

1) Elaborar el gráfico de $E = f(\text{pH})$ para los datos en medio acuoso y etanólico. Efectuar un análisis de regresión lineal.

2) Con la ecuación de la recta obtenida para los datos en medio etanólico calcular los valores de pH por arriba de 14 por medio de sus valores respectivos de potencial.

3) Gráficar las curvas de valoración en medio acuoso y etanólico sobre la misma hoja de papel milimetrado.

4) De la curva de valoración en medio etanólico deducir el pKa del HCL/CL⁻ y benzoico/benzoato.

5) Con el valor del pKa del par benzoico/benzoato en agua y etanol deducir el valor de pKa del HCL/CL⁻ en agua por medio de una correlación de las escalas. Considerar el valor de pKw del agua igual a 14 y del etanol igual a 19.1.

6) Deducir los volúmenes de punto final y la concentración en la mezcla etanólica.

Citlalli Gama, Anel Flores,
Liliana Quintanar, Alejandro Baeza

DISOLVENTES NO ACUOSOS
RESOLUCION DE UNA MEZCLA DE ACIDOS

OBJETIVO: Estudiar el efecto del cambio de disolvente en la valoración de una mezcla de ácidos.

Lograr la resolución de dicha mezcla en medio etanólico.

FUNDAMENTO TEORICO:



* Acción del Disolvente:

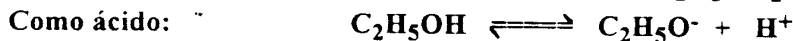


* La disociación se favorece entre mayor sea la constante dieléctrica del disolvente.

$$\epsilon_{\text{agua}} = 78.5 \qquad \epsilon_{\text{etanol}} = 24.3$$

El etanol es un disolvente menos disociante que el agua.

* El etanol presenta comportamientos básico y ácido: es un disolvente anfiprótico:



* La curva de valoración de una mezcla de ácidos clorhídrico y benzoico 0.01 M (cada uno) en medio acuoso se obtiene según la ecuación:

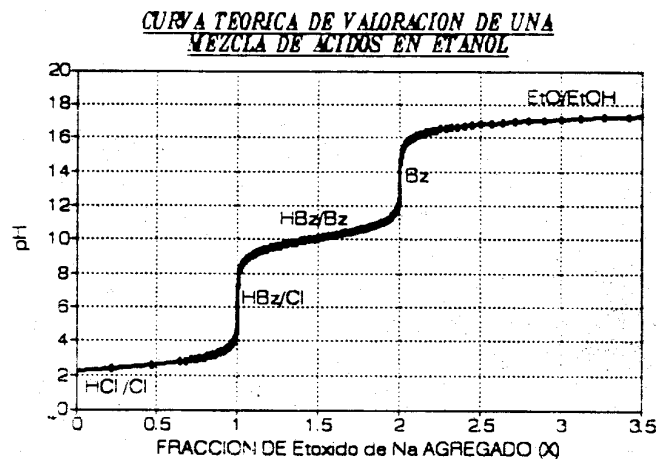
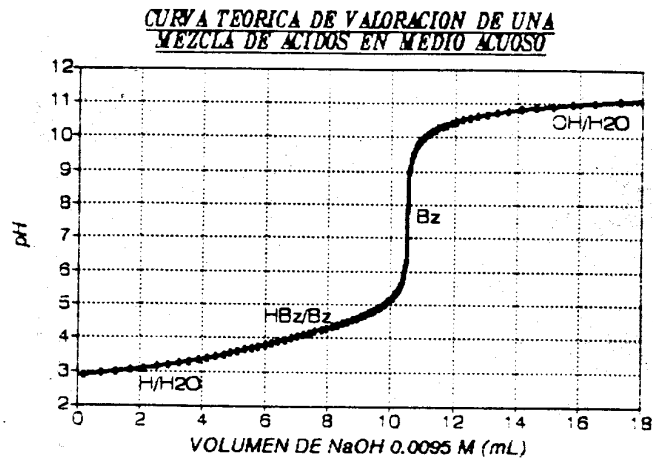
$$V = \frac{n_0 \Phi_{Bz} + n_0 + V_0 (10^{pH-14}) - V_0 (10^{-pH})}{10^{-pH} + C_t - 10^{pH-14}}$$

donde: $\Phi_{Bz} = [1 + 10^{4.19-pH}]^{-1}$ $C_t = 9.5 \text{ mM}$
 $n_0 = 0.05 \text{ mmol}$ $V_0 = 0.04 \text{ L}$

* Mientras que la curva de valoración en etanol sigue la ecuación:

$$X = \Phi_{Bz} + \Phi_{Cl} + 10^{pH-17.1} - 10^{2-pH}$$

donde $\Phi_{Bz} = [1 + 10^{10.1-pH}]^{-1}$ y $\Phi_{Cl} = [1 + 10^{2.2-pH}]^{-1}$



ESTRATEGIA EXPERIMENTAL:

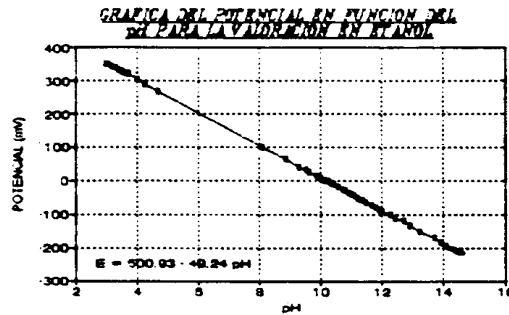
Valoración de una mezcla de ácidos clorhídrico y benzoico 0.01 M (cada uno) en medios acuoso y etanólico.

Titulantes: Disoluciones acuosa y etanólica de NaOH 0.01 M. Normalizadas con biftalato de potasio como patrón primario y fenolftaleína como indicador.

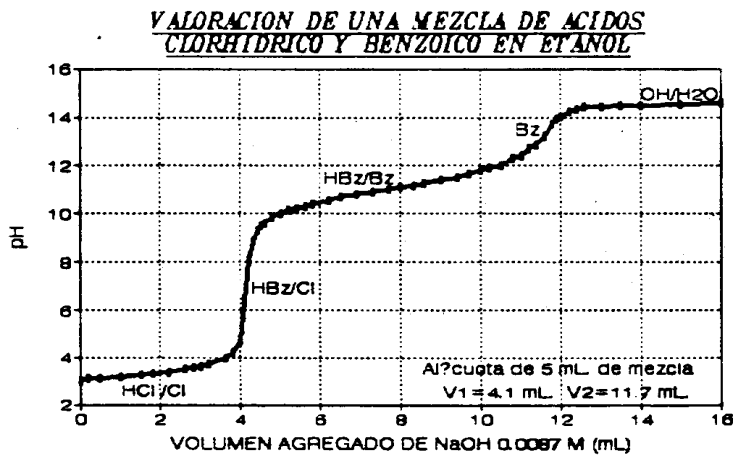
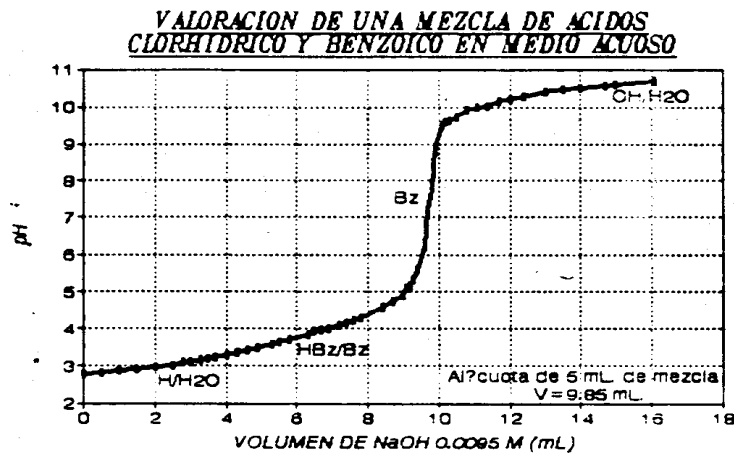
Técnica: Potenciométrica, con electrodo de vidrio (monitoreo del pH y potencial de la disolución). Nota: Para realizar la valoración en etanol, el potenciómetro debe ser calibrado

RESULTADOS Y PROCESAMIENTO DE DATOS:

- * Con la ayuda del gráfico $E = f(\text{pH})$ se obtuvieron los valores de pH mayores de 14 para la valoración en medio etanólico.



- * Las curvas de valoración experimental son:



* Las constantes de acidez asociadas a los pares HCl / Cl⁻ y HBz / Bz⁻ en medio etanólico, se calcularon de acuerdo a las siguientes consideraciones:

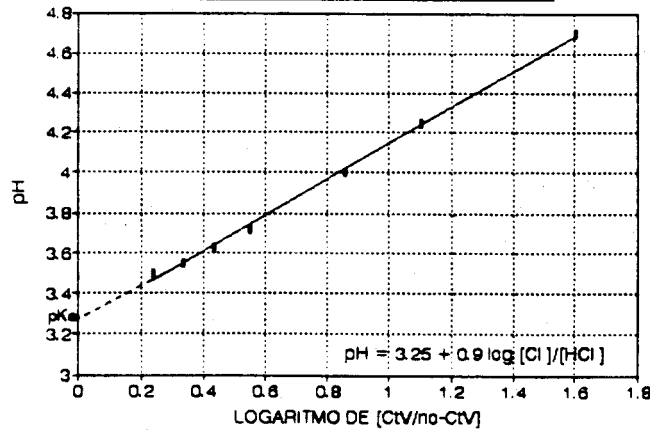
1. Antes del primer punto a la equivalencia el pH está impuesto por el par HCl / Cl⁻, cuyas concentraciones están dadas por

$$[HCl] = (n_0 - CtV) / (V_0 + V) \quad \text{y} \quad [Cl^-] = CtV / (V_0 + V)$$

por lo que

$$pH = pk_{H^+}^{HCl} + \log (CtV / (n_0 - CtV))$$

DETERMINACION DE LA CONSTANTE DE ACIDEZ DEL ACIDO CLORHIDRICO EN ETANOL



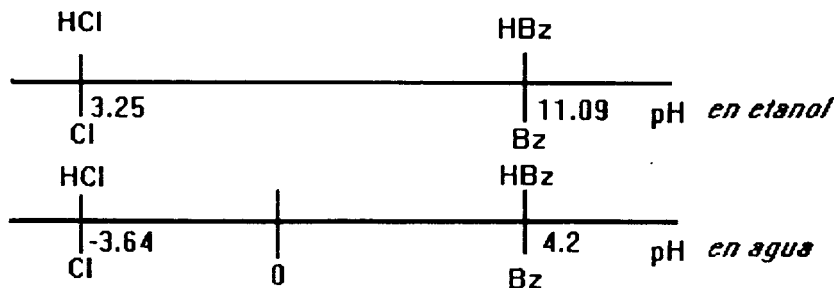
2. Entre el primer y segundo puntos de equivalencia el pH está impuesto por el par HBz/Bz⁻, cuyas concentraciones son:

$$[HBz] = [n_0 - Ct(V - V_1)] / (V_0 + V) \quad \text{y} \quad [Bz^-] = Ct(V - V_1) / (V_0 + V)$$

por lo que:

$$pH = pka + \log [Ct(V - V_1) / n_0 - Ct(V - V_1)]$$

* Se correlacionaron las escalas de pH en ambos disolventes, para estimar por extrapolación el pKa del ácido clorhídrico en agua:



CONCLUSIONES:

- * Comparando los sistemas HCl/Cl⁻ y HBz/Bz⁻ en agua y en etanol:

AGUA

El HCl es un ácido nivelado:



El HBz es un ácido no nivelado:



ETANOL

Tanto el HCl como el HBz son ácidos no nivelados:



concluimos que el etanol es un disolvente menos disociante que el agua.

- * Sin embargo, es posible correlacionar las escalas de pH en medios acuoso y etanólico, para extrapolar valores de pK_a de ácidos nivelados en agua, como el HCl:

$$pK_{\text{H}^+}^{\text{HCl}} = -3.64 \quad (-3.7)$$

$$pK_{\text{H}^+}^{\text{HCl}} = 3.25 \quad (2.2)$$

$$pK_{\text{H}^+}^{\text{HBz}} = 4.2$$

$$pK_{\text{H}^+}^{\text{HBz}} = 11.09 \quad (10.1)$$

- * La mezcla de ácidos en cuestión fué resoluble al utilizar etanol como disolvente: las concentraciones de la mezcla resultaron ser:

$$[\text{HCl}] = 7.13 \text{ mM} \quad \text{y} \quad [\text{HBz}] = 13.22 \text{ mM}$$

- * El electrodo de vidrio respondió adecuadamente al potencial de la disolución en medio etanólico.

BIBLIOGRAFÍA.

CHARLOT G. 1975 'Curso de Química Analítica General'
Tomo I. Ed. Toray-masson, 2nda. edición, España

LABORATORIO DE QUIMICA ANALITICA III
PRACTICA: REDOX – PRECIPITACION
Determinación de Cu por yodometría

Objetivo:

Aprovechar la estabilización del
Cu(I)
por precipitación con yoduro para
cuantificarlo en muestras metálicas.



62

Solubilización y preparación de las muestras (estándares o analíticas)

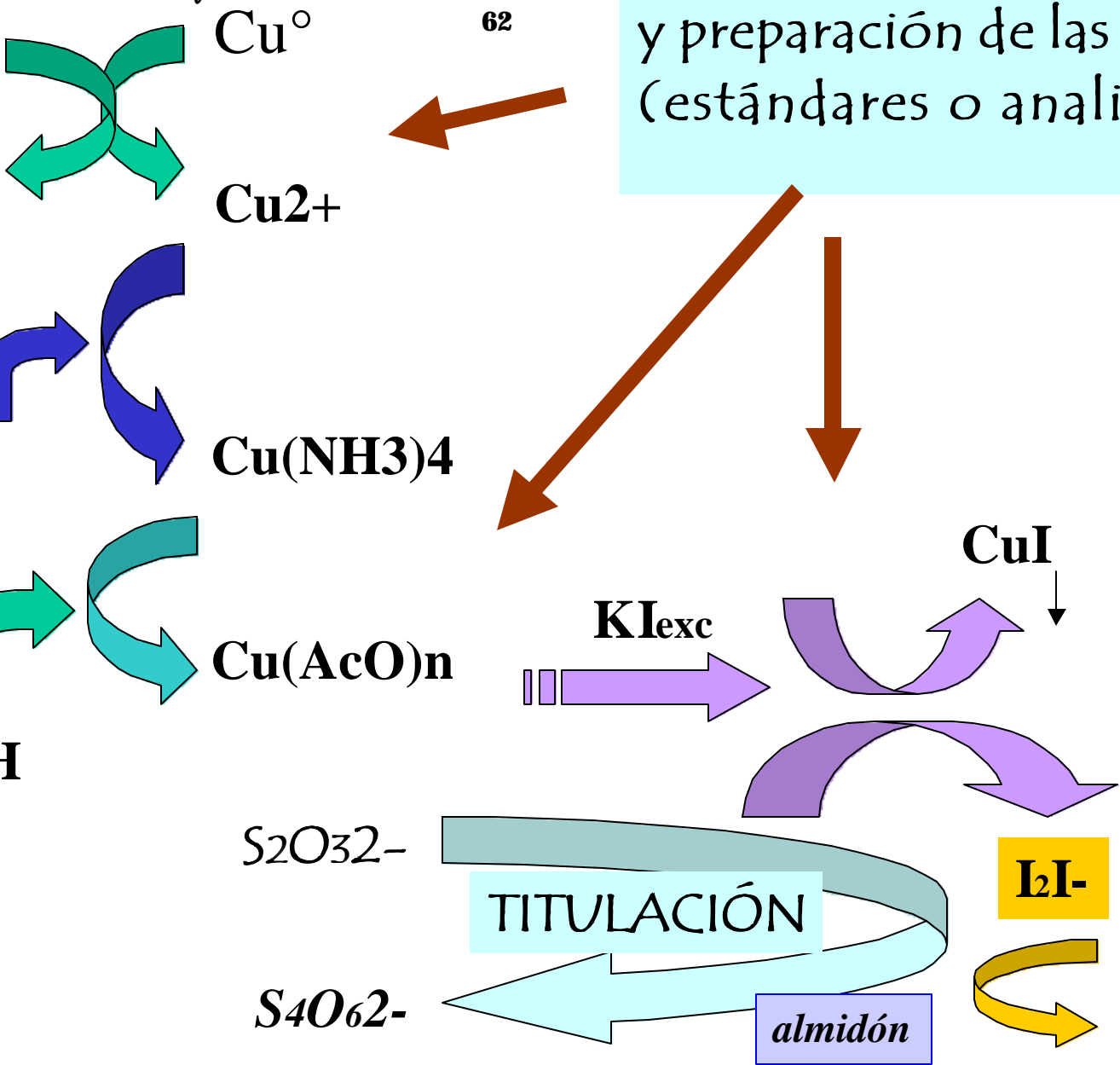


TITULACIÓN



almidón

3



Sustancia patrón Primario: cobre electrolítico o sulfato de cobre(II)

Patrón secundario: tiosulfato de sodio

Muestra a analizar: alambre de cobre para cableado

Medios de determinación: débilmente ácido

Indicador: almidón

