UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN

Química Analítica II
(Manual para Química)

José Franco Pérez Arévalo
María Eugenia Carbajal Arenas
María del Carmen Campo Garrido

UNAM
CUAUTITLÁN

Ediciones FESC

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN
DEPARTAMENTO DE CIENCIAS QUÍMICAS
SECCIÓN DE QUÍMICA ANALÍTICA

Química Analítica II

(Manual para Química)

Asignatura: Química Analítica II
Clave: 1518

Carrera: Química
Clave: 211

Autores:
José Franco Pérez Arévalo
María Eugenia Carbajal Arenas
María del Carmen Campo Garrido

Revisión: Agosto de 2012

TABLA DE CONTENIDO

INTRODUCCIÓN	9
Objetivo general	10
Objetivos del curso experimental	12
Evaluación	13
Manejo de residuos	14
Reglamento interno de laboratorio	14
Índice de prácticas	17
Actividades generales	19
SEMANA 1	23
Serie 1 de problemas	
Disoluciones acuosas de ácidos monopróticos y monobases	24
Problemas resueltos de la serie 1	25
SEMANA 2	31
Serie 2 de problemas	
Mezcla equimolar de un ácido monoprótico con una base fuerte	32
Problemas resueltos de la serie 2	33
Fundamentos de la medición del pH	38
Práctica 1. Medición de pH	39
SEMANA 3	47
Serie 3 de problemas	
Valoración de un ácido monoprótico fuerte con una monobase fuerte	47
Problemas resueltos de la serie 3	50
Práctica 2. Determinación de la pureza de ácido clorhídrico	54

SEMANA 4 67
Serie 4 de problemas
Valoración de un ácido monoprótico débil (y de fuerza media) con una monobase fuerte 67
Resolución del problema 2 de la serie 4 69
Práctica 3. Identificación y cuantificación de ácido acético en vinagre 76

SEMANA 5 83
Realización del examen del Bloque 1 83

SEMANA 6 85
Serie 5 de problemas
Valoración de ácido sulfúrico, C_0(M), con hidróxido de sodio, $C_T=2C_0$(M) 85
Problemas resueltos de la serie 5 86
Práctica 4. Determinación de los coeficientes estequiométricos de la reacción de ácido maleico con hidróxido de sodio 101

SEMANA 7 111
Práctica 5. Cuantificación de ácido cítrico en jugo de limón 111

SEMANA 8 115
Práctica 6. Valoración de una mezcla de ácido clorhídrico y ácido acético con hidróxido de sodio 115

SEMANA 9 121
Serie 6 de problemas
Valoración de la mezcla (no equimolar) de un ácido fuerte y un ácido débil con una base fuerte 121
Problemas resueltos de la serie 6 122

SEMANA 10 131
Realización del examen del Bloque 2 131

SEMANA 11 133
Serie 7 de problemas
Espectrofotometría 133
Problemas resueltos de la serie 7 134
Práctica 7. Valoración de cobre(II) con EDTA 136

SEMANA 12 147
Serie 8 de problemas
Valoraciones en donde ocurren reacciones de óxido-reducción (1) 147
Práctica 8. Determinación de permanganato de potasio con ácido oxálico 148

SEMANA 13 155
Serie 9 de problemas
Valoraciones en donde ocurren reacciones de óxido-reducción (2) 155
Práctica 9. Valoración de una solución de Fe(II) con una de Ce(IV) seguida potenciométricamente 156

SEMANA 14 163
Serie 10 de problemas
Valoración de yoduro de potasio con nitrato de plata 163
Problemas resueltos de la serie 10 165
Práctica 10: Cuantificación de cloruro en una muestra comercial mediante el método de Mohr 171

SEMANA 15 177
Examen del Bloque 3 177

SEMANA 16 179
Entrega de calificaciones 179

ANEXOS 181
Anexo 1. GIREQE's Esquema monoprótico 181
Anexo 2. Tabla de indicadores químicos ácido-base 183
Anexo 3. Hojas de seguridad 184

BIBLIOGRAFÍA 201

INTRODUCCIÓN

Química Analítica II es una asignatura obligatoria teórico-práctica del plan de estudios de la carrera de Química. El hecho de que la asignatura sea teórico-práctica implica que existen dos cursos en la misma asignatura, el curso teórico y el curso práctico (o curso de laboratorio). El presente documento corresponde al curso del laboratorio de la asignatura de Química Analítica II de la carrera de Química.

El desarrollo de un tratamiento analítico de las reacciones químicas, esto es, la predicción cuantitativa y metodológica de las condiciones en que se desarrollan, permite lograr objetivos prácticos de las reacciones en solución que son: la identificación y cuantificación de las sustancias, la disolución de la materia prima, las transformaciones químicas selectivas (síntesis química) y la separación de los constituyentes de una mezcla.

La rama de la química analítica general que se ocupa de la descripción analítica de las reacciones para utilizarlas sistemáticamente de una manera controlada, combinándolas con el fin de obtener los resultados más eficientes, encuentra su campo de aplicación en el desarrollo y comprensión de diversos procesos químicos para establecer técnicas de análisis químico cuantitativo (enfoque más útil en la carrera de Química).

El desarrollo de un proceso químico proviene de identificar un producto o un material que necesita prepararse a partir de una materia prima seleccionada. El proceso de manufactura de un producto está generalmente formado por dos etapas. La primera es la síntesis, la cual conduce al desarrollo del producto requerido. La segunda consiste en aislar y purificar el producto obtenido, para transformarlo en una forma útil o comercial; esta es, por tanto, una etapa de separación. Ya sea en la selección de la materia prima, en la etapa de formación del producto intermedio, así como en la de formación del producto terminado, es necesario aplicar técnicas de análisis químico cuantitativo para tener un control real del proceso químico industrial.

Un medio líquido de reacción es favorable, debido al desarrollo rápido de la reacción y al mejor control de los procesos de reacción en condiciones de temperatura y

presión ambientes, así como también, al fácil manejo de los líquidos. Por tal razón, el lugar que ocupa la química analítica en disolución, y en particular, la química en analítica en disolución acuosa, es de gran importancia.

Por las razones mencionadas, la asignatura de Química Analítica se encarga del estudio de las valoraciones en disolución acuosa: ácido-base, formación de complejos, precipitación y oxidorreducción, para lograr la cuantificación de las sustancias a través de la técnica de análisis cuantitativo denominada "volumetría". Bajo esta idea se ha elaborado el presente texto: *Química Analítica II (Manual para Química)*.

Objetivo General

El programa de Química Analítica II de la carrera de Química pretende alcanzar el siguiente objetivo general:

Que el estudiante desarrolle un razonamiento sistemático que le permita aplicar los conceptos de equilibrio químico de intercambio de una partícula en disolución acuosa (esto es, equilibrios: ácido-base, de complejación, de solubilidad y precipitación, y de oxidorreducción) al estudio de las valoraciones químicas, para que sea capaz de comprender, interpretar, aplicar y adaptar la técnica de análisis volumétrico. Asimismo, que sea capaz de determinar parámetros fisicoquímicos de interés a partir de las curvas de valoración experimentales.

Al terminar de cursar la asignatura de Química Analítica II, el estudiante deberá alcanzar las siguientes habilidades y destrezas:

- Identificar, con base en las especies químicas inicialmente presentes, el tipo de reacción (o interacción) que podría ocurrir, entre las siguientes: ácido-base, formación de complejos, precipitación (solubilidad), y oxidorreducción.
- Clasificar, con base en su estabilidad, las especies químicas en solución, antes de que participen en una reacción química.
- Identificar una reacción y una interacción, utlizando escalas de pH, o pL/pM o E (diferencia de potencial eléctrico a intensidad nula).

- Utilizando las escalas de pH o pL/pM o E, escribir la ecuación química balanceada de la reacción (o interacción), asociándole un valor a la constante de equilibrio.
- Aplicar la ley de acción de masas en términos de la concentración (molaridad) de las especies involucradas, reconociendo que esta constante se denomina constante aparente.
- Expresar el estado de equilibrio de la reacción, utilizando a las ecuaciones químicas (o interacciones), una vez que son conocidas las concentraciones iniciales de los reactivos y los criterios de estabilidad de especies.
- Calcular las concentraciones de equilibrio de las especies, por medio de la constante de equilibrio, siempre y cuando las ecuaciones algebraicas obtenidas (más complicadas) correspondan a polinomios de segundo grado.
- Utilizar parámetros que permitan saber cuándo una reacción ocurre casi completamente y, por tanto, poder incorporar, en forma válida, aproximaciones para realizar los cálculos de las concentraciones de equilibrio; sobre todo cuando las ecuaciones algebraicas obtenidas correspondan a polinomios de grado mayor que dos.
- Efectuar cálculos teóricos de las propiedades fisicoquímicas (que se medirán en el laboratorio) que están asociadas al equilibrio químico que se establece entre las especies involucradas (pH, E y absorbancia).
- Comprender la utilidad de los indicadores químicos de fin de reacción, ácido-base, de formación de complejos, de precipitación, y de óxido-reducción en solución acuosa.
- Establecer la tabla de variación de las concentraciones (en molaridad) de las especies involucradas durante una valoración química.
- Efectuar cálculos que permitan construir curvas de valoración (teóricas): de absorbancia corregida, diferencia de potencial eléctrico y pH, en función del volumen agregado del reactivo titulante.
- Simular una curva de valoración, a partir de los resultados experimentales de la valoración.

- Conocer el principio fundamental de las mediciones de la absorbancia, diferencia de potencial eléctrico y pH.
- Comprender, interpretar y aplicar las valoraciones experimentales, seguidas instrumentalmente y utilizando indicadores químicos, en el análisis químico cuantitativo: volumetría.
- Determinar parámetros fisicoquímicos experimentales, a partir de los resultados experimentales de la valoración.

Objetivos del Curso Experimental

En las sesiones experimentales se pretende que el estudiante adquiera las siguientes habilidades y destrezas:

- Conocer, identificar y manejar el material químico de uso más frecuente para efectuar valoraciones químicas experimentales.
- Conocer, identificar y manejar los instrumentos de uso más frecuente en las sesiones experimentales, estos son: la balanza analítica, el pH-metro o potenciómetro y el espectrofotómetro (uv, visible).
- Preparar soluciones de uso común, incluyendo las soluciones amortiguadoras de pH y verificar que las soluciones han sido preparadas correctamente mediante valoraciones volumétricas.
- Aplicar el método ciéntífico para realizar el estudio experimental de las valoraciones químicas.
- Efectuar los experimentos (trabajo de equipo) con una calidad aceptable, en lo que se refiere a: observaciones, adquisición de datos experimentales, repetibilidad y limpieza.
- Elaborar informes de trabajo.
- Conocer y manejar en forma apropiada el tipo de residuos generados en las sesiones experimentales.

Además, los requisitos del producto, según el Sistema de gestion de calidad (SGC), se desglosan en cada práctica y corresponden a los objetivos ahí enunciados.

Evaluación

Para la evaluación, el contenido del curso del laboratorio se divide en tres bloques, según la siguiente tabla.

BLOQUE	PRÁCTICAS
Primero	1, 2 y 3
Segundo	4, 5, 6 y 7
Tercero	8, 9 y 10

La condición límite para aprobar el curso de laboratorio consiste en aprobar al menos dos bloques con una calificación final promedio de 6.0.

Los **bloques** se evalúan considerando los siguientes aspectos:

- La resolución y entrega, por parte del estudiante, de un cuestionario previo a cada sesión experimental.
- El desempeño del trabajo experimental, por parte del grupo de trabajo de estudianes, por cada sesión experimental.
- La elaboración y entrega de un informe, por parte del grupo de trabajo de estudiantes, por cada sesión experimental.
- La realización de un examen, por parte del estudiante, por cada bloque.

La contribución de cada uno de estos elementos en la evaluación del bloque es la siguiente:

Cuestionario previo	12.5 %
Trabajo experimental	12.5 %
Informe	30 %
Examen	45 %

La calificación aprobatoria del curso del laboratorio corresponde al 50 % de la calificación de la asignatura de Química Analítica II (Q), por lo que, en el caso de que no se apruebe el curso de laboratorio, no se aprobará la asignatura.

Manejo de Residuos

Los profesionales del área química deben tener plena conciencia del riesgo de sus actividades y de las consecuencias de las mismas. Es por ello que la industria se enfrenta a normas ambientales cada vez más exigentes, por lo que es necesario que todos sus profesionales conozcan la manera de prevenir, reducir, tratar o manejar los desechos o residuos que sus actividades producen.

El manejo apropiado de los residuos químicos no sólo es un problema que debe enfrentar la química a escala industrial sino también a escala del laboratorio. Por tal motivo, se pretende que el estudiante conozca los principios básicos sobre el manejo, prevención, reducción y tratamiento de los residuos químicos producidos.

Lo anterior se logra adquiriendo el criterio y los conocimientos necesarios para el manejo racional de reactivos, estos son: la disminución de la cantidad de reactivos utilizados en cada experiencia y el **microanálisis**. Así, una vez que se han generado los residuos, el estudiante aprenderá a manipularlos, lo que implica clasificarlos, reunirlos y, si es posible, tratarlos; esto es, que si fuesen peligrosos, deberán ser transformados en especies inocuas o en formas tales que el daño ambiental sea de bajo impacto.

Reglamento Interno de Laboratorio

1. Es obligatorio el uso de bata y lentes de seguridad en el laboratorio. Está prohibido quitarse el equipo de seguridad durante la sesión experimental.

2. Se deberán conservar limpias las instalaciones (en especial campanas de extracción, canaletas y tarjas de las mesas de laboratorio), el material y el equipo de trabajo (incluyendo balanzas analíticas), al inicio y al final de cada sesión experimental.

3. Se deberá guardar orden y disciplina dentro del laboratorio y durante la sesión experimental. Queda prohibida la entrada a personas al mismo.

4. Queda estrictamente prohibido fumar y consumir alimentos dentro del laboratorio, ya que muchas de las sustancias químicas que se emplean son inflamables o tóxicas.

5. Es importante que, antes de trabajar, el usuario conozca las características de las sustancias químicas que va a utilizar para que puedan ser manipuladas adecuadamente (consultar fichas de seguridad).

6. Para la extracción de líquidos que contengan sustancias químicas, se deberán emplear perillas de hule y nunca succionar con la boca.

7. Los reactivos químicos no deberán ser manipulados con las manos, se deben usar los implementos adecuados como pipetas, espátulas, cucharas, etc.

8. Después de haber manipulado sustancias químicas, es necesario lavarse las manos con agua y jabón.

9. Si se utilizan mecheros, parrillas o cualquier otro aparato, se deberá estar atento en su manipulación para evitar un accidente.

10. En caso de ingestión, derrame o algún accidente dentro del laboratorio, deberá ser notificado al asesor o al laboratorista del grupo, con previa consulta de las fichas de seguridad.

11. Al término de la sesión experimental, las disoluciones empleadas deberán regresarse a su lugar de resguardo ubicado en el anaquel.

12. Los desechos resultantes de cada experimento deberán eliminarse adecuadamente, previa consulta de las fichas de seguridad y con el apoyo del asesor.

13. Cuando el desecho no pueda ser eliminado, deberá resguardarse en un contenedor adecuado y debidamente etiquetado. Posteriormente, debe colocarse en el anaquel destinado para ello.

14. Antes de iniciar las actividades experimentales, se le solicitará al laboratorista el material y equipo necesarios. Para ello, una persona responsable del equipo dejará su credencial (UNAM) en depósito y firmará un vale por el material y equipo recibidos. En caso de que existiera un defecto en el material o equipo recibido, deberá ser anotado en el vale.

15. Es responsabilidad del alumno revisar el estado en que recibe el material, ya que, al término de la sesión experimental, lo debe regresar en buenas condiciones y perfectamente limpio.

16. En caso de extravío o daño, del material o del equipo de laboratorio, se extenderá un vale de adeudo con los nombres de todos los integrantes del equipo y quedará retenida la credencial del responsable del daño o extravío del material o equipo, hasta su reposición.

17. Los alumnos que adeuden material de laboratorio, deberán reponerlo a la mayor brevedad posible, o a más tardar el último día de realización de prácticas, de lo contrario los deudores serán reportados al Departamento de Servicios Escolares y no podrán inscribirse en el siguiente semestre.

18. El número máximo de alumnos que podrán permanecer en el cuarto de balanzas será el mismo que el número de balanzas disponibles.

19. Cuando se asigne una gaveta en el laboratorio a los alumnos, queda prohibido forzarla por razones de olvido o pérdida de la llave. Deberán hacer la solicitud de apertura al responsable del laboratorio, previa autorización del profesor del grupo en el que están inscritos los alumnos. La gaveta podrá usarse hasta la semana 15 del semestre, por lo que se deberá desocupar en dicha semana.

Índice de Prácticas

No. DE PRÁCTICA	TÍTULO DE LA PRÁCTICA	UNIDAD TEMÁTICA
1	Medición de pH	**2. Ténicas instrumentales** 2.1.Potenciometría a intensidad nula
2	Determinación de la pureza de ácido clorhídrico	**3. Valoraciones representadas por una ecuación química** 3.2. Valoraciones ácido-base (valoración de un ácido fuerte con una base fuerte)
3	Identificación y cuantificación de ácido acético en vinagre	**3. Valoraciones representadas por una ecuación química** 3.2. Valoraciones ácido-base (valoración de un ácido fuerte con una base fuerte)
4	Determinación de los coeficientes estequiométricos de la reacción de ácido maleico con hidróxido de sodio	**4. Valoraciones de sistemas que se representan por más de una ecuación química** 4.3.Valoraciones de sistemas que pertenecen al esquema diprótico
5	Cuantificación de ácido cítrico en jugo de limón	**4. Valoraciones de sistemas que se representan por más de una ecuación química** 4.3.Valoraciones de sistemas que pertenecen al esquema triprótico
6	Valoración de una mezcla de ácido clohídrico y ácido acético con hidróxido de sodio	**4. Valoraciones de sistemas que se representan por más de una ecuación química** 4.2.Valoraciones de sistemas ácido-base

7	Valoración de cobre (II) con EDTA	**3. Valoraciones representadas por una ecuación química** 3.3.2 Valoraciones de formación de complejos seguidas por espectro-fotometría
8	Determinación de permanganato de potasio con ácido oxálico	**3. Valoraciones representadas por una ecuación química** 3.3.2 Valoraciones de óxido-reducción y espectrofotometría
9	Valoración de una solución de Fe(II) con una de Ce(IV)	**3. Valoraciones representadas por una ecuación química** 3.4 y 2.2 Valoraciones de óxido-reducción y espectrofotometría
10	Cuantificación de cloruro en una muestra comercial mediante el método de Mohr	**3. Valoraciones representadas por una ecuación química** 3.1 y 2.1 Valoraciones de precipitación y potenciometría a intensidad nula

Actividades Generales

	UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN DEPARTAMENTO DE CIENCIAS QUÍMICAS SECCIÓN DE QUÍMICA ANALÍTICA

Asignatura:_____Grupo_____Semestre_____

SEMANA	ACTIVIDAD	FECHA	OBSERVACIONES
1	Introducción al curso de laboratorio Clase de problemas: Disolución acuosa de un ácido monoprótico y una monobase (uso de las GIREQE's) Clase de problemas: mezclas equimolares de reacción ácido-base (uso de las GIREQE's) Fundamentos de la medición del pH Práctica 1. Medición de pH		
2	Clase de problemas: mezclas equimolares de reacción ácido-base (uso de las GIREQE's). Fundamentos de la medición del pH. Práctica 1. Medición de pH.		
3	Clase de problemas: valoración de un ácido fuerte y un ácido débil con una base fuerte. Práctica 2. Determinación de la pureza de ácido clorhídrico.		

4	Clase de problemas: valoración de un ácido de fuerza media con una base fuerte. Práctica 3. Identificación y cuantificación de ácido acético en vinagre.		
5	1.er examen.		
6	Clase de problemas: valoraciones de ácidos dipróticos con una base fuerte. Práctica 4. Determinación de coeficientes estequiométricos.		
7	Clase de problemas: valoraciones de ácidos dipróticos con una base fuerte. Práctica 5. Valoración de jugo de limón con hidróxido de sodio		
8	Clase de problemas: valoraciones de una mezcla de dos ácidos con una base fuerte. Práctica 6. Valoración de una mezcla de ácido clorhídrico y acético con hidróxido de sodio.		
9	Clase de problemas: valoraciones de una mezcla de dos ácidos con una base fuerte.		
10	2.° examen		
11	Clase de problemas: valoración de un ion metálico con un ligando, seguida por espectrofotometría, en donde absorben una y dos especies. Práctica 7. Valoración de cobre (II) con EDTA en medio acético-acetato seguida espectrofotométricamente.		

12	Clase de problemas: valoraciones de precipitación y valoraciones redox. Práctica 8. Determinación de permanganato de potasio con ácido oxálico.		
13	Clase de problemas: valoraciones redox. Práctica 9. Valoración de Fe(II) con Ce^{4+} seguida potenciométricamente		
14	Clase de problemas: valoraciones en donde ocurren reacciones de precipitación. Práctica 10. Valoración de nitrato de plata con cloruro de sodio seguida potencio métricamente		
15	Aplicación de cuestionario (seguimiento de calidad). 3.er examen.		
16	Entrega de calificaciones y firma de hojas de control		

Elaboró (nombre y firma)

Profesor del grupo (nombre y firma)

SEMANA 1

ACTIVIDADES

Las actividades que se realizarán en la primera semana del curso de laboratorio-son las siguientes:

1. El profesor expondrá una introducción sobre el curso de laboratorio, explicando las actividades por realizar y la forma de evaluar (cuestionario previo 12.5 %, trabajo experimental 12.5 %, informe 30 %, examen 45 %).

2. Se incluirán las fechas en el plan de actividades calendarizadas.

3. Se les solicitará el siguiente material a los estudiantes:

Por equipo (2 o 3 estudiantes)	**Por grupo**
Bata	Un candado con dos llaves
Jerga	Servitoallas
Etiquetas o masking tape	Detergente
2 copas tequileras	Escobillones
2 frascos goteros	
2 frascos de plástico de 250 ml	
2 frascos de plástico de 50 ml	
1 embudo de plástico	
Guantes de hule latex	
Propipetas de 5 y 20 ml	
2 barras magnéticas	

4. El profesor explicará brevemente cómo se construye el estado de equilibrio general de la solución acuosa de un ácido monoprótico y el de la solución acuosa de una monobase, así como el uso general de las GIREQE's en el cálculo de pH de estos sistemas.

5. Los estudiantes leerán, y el profesor explicará en detalle, los problemas resueltos A y B de la serie 1.

6. Los estudiantes resolverán (asesorados por el profesor) los problemas: D, E y F de la serie 1.

7. Antes de terminar la sesión los estudiantes entregarán (por escrito) los nombres de los integrantes del equipo (máximo tres estudiantes).

8. Se dejará la resolución de los problemas C y G de la serie 1 para ejercicio en casa.

SERIE 1 DE PROBLEMAS

Disoluciones acuosas de ácidos monopróticos y monobases

A partir de las gráficas de importancia relativa de ecuaciones químicas y estabilidad (GIREQE's), del ácido monoprótico y de la monobase (Anexo 1), señalar, para cada uno de los siguientes sistemas, la región a la que pertenece, las aproximaciones válidas que se pueden incorporar sobre el estado de equilibrio general, el estado de equilibrio particular, el grado de disociación del ácido (o el de hidrólisis de la base), las concentraciones de equilibrio de todas las especies involucradas y el pH de la solución.

A. Solución acuosa de hidróxido de sodio (NaOH), 10^{-3} molar

B. Solución acuosa de hidróxido de sodio, 10^{-7} molar

C. Solución acuosa de ácido nítrico (HNO_3), 3×10^{-8} molar

D. Solución acuosa de ácido hipocloroso (HClO), 10^{-4} molar

E. Solución acuosa de hipoclorito de sodio (NaClO), 10^{-2} molar

F. Solución acuosa que contiene al ion dimetil amonio ($(CH_3)_2$ –HN : H^+)), 10^{-5} molar

G. Solución acuosa de ácido yódico (HIO_3), 10^{-5} molar

H. Solución acuosa de ácido yódico, 10^{-7} molar (*)

Datos: El hidróxido de sodio se comporta en agua como un electrolito fuerte.

El ácido nítrico se comporta en agua como un ácido fuerte.

El par conjugado ácido-base: $HClO/ClO^-$ tiene un $pK_a = 7.53$.

El hipoclorito de sodio se comporta en agua como un electrolito fuerte.

El ion dimetilamonio y la dimetilamina forman un par conjugado ácido-base: $(CH_3)_2$ –HN : H^+ /$(CH_3)_2$ –HN :, con un $pK_a = 10.72$.

El par conjugado ácido-base: HIO_3/IO_3^- tiene un $pK_a = 0.79$.

(*) Este sistema se encuentra resuelto en el folleto *Valoración de un ácido monoprótico con una base fuerte* (sección 1.4.2).

PROBLEMAS RESUELTOS DE LA SERIE 1

Resolución del sistema A

En el estudio de este sistema, primero se considerará el hecho de que el hidróxido de sodio (NaOH) sólido se comporta en agua como un electrolito fuerte, esto significa que, en la solución acuosa de NaOH, el sólido se ha disuelto completamente en forma iónica; según el siguiente proceso de disolución:

$$\begin{array}{ccccc} NaOH\,(s) & \rightarrow & OH^-\,(ac) & + & Na^+\,(ac) \\ 0 & & 10^{-3} & & 10^{-3} \end{array}$$

Así que, los iones sodio e hidróxido se encuentran en la solución en una concentración 10^{-3} M. Debido a que los iones OH^- se encuentran completamente libres, desde el punto de vista ácido-base, el hidróxido de sodio se clasifica como una base fuerte. Por consiguiente, no es necesario conocer el valor numérico de K_B (de la base respectiva), ya que al saber que esta especie es fuerte, el grado de hidrólisis de la base es casi igual a uno ($\alpha' \approx 1$). Sin embargo, aunque no es necesario conocer específicamente el valor de K_B de la hidrólisis de la base, se sabe que una base fuerte cumple con la siguiente desigualdad: $-\log(K_B/C_0) < -1.50$, así que el dominio de valores que puede tomar pK_B sería el siguiente:

$$pK_B < (-1.50 + 3) \Rightarrow pK_B < 1.5$$

Y el dominio de valores que puede tomar pK_a es:

$$pK_a > [14 - 1.5] \Rightarrow pK_a > 12.5$$

Aplicando la metodología propuesta en la sección 2.3 del folleto *Valoración de un ácido monoprótico con una base fuerte*, primero se determinan los valores $\left[-\log\left(K_B/C_0\right), -\log\left(K_W/C_0^2\right)\right]$, esto es:

$$-\log\left(K_B/C_0\right) < -1.50$$

$$\left[-\log\left(K_W/C_0^2\right)\right] = -\log\left[10^{-14}/\left(10^{-3}\right)^2\right] = 8.00$$

Enseguida, el intervalo (<−1.50, 8.00) se sitúa en la GIREQE de la monobase. Como puede observarse en la figura 1, el intervalo se encuentra en la región: I-{H} (flecha).

La región I-{H} implica, por una parte, que el hidróxido de sodio se comporta como una base inestable o fuerte, y por otra parte, que la ecuación química de mayor importancia relativa es la hidrólisis de la base; por lo tanto, en este sistema se pueden incorporar (de manera válida) dos aproximaciones: $\alpha' \approx 1$ y $\sigma << \alpha'$. Al incorporar estas aproximaciones sobre el estado de equilibrio general, se obtiene el siguiente estado de equilibrio aproximado (tabla 1):

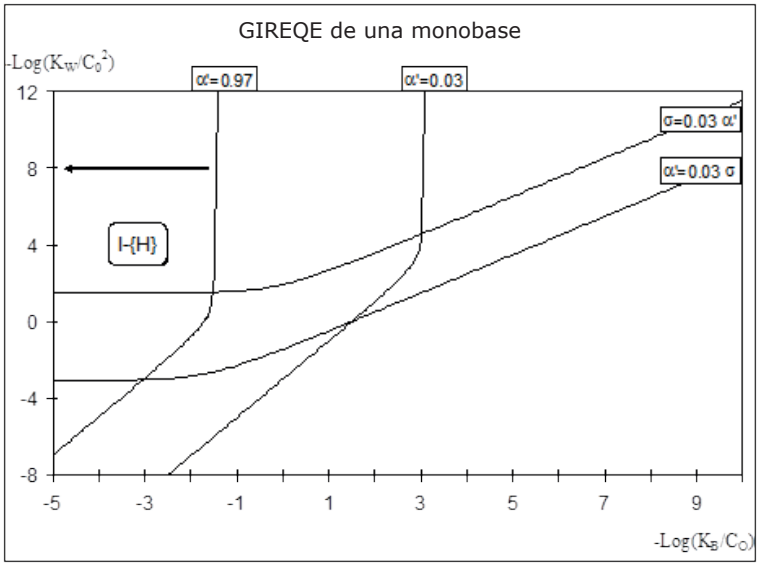


Figura 1. Región que le corresponde en la GIREQE (flecha) a la solución acuosa de hidróxido de sodio de concentración inicial 10^{-3} M. Esta región es I-{H}

Tabla 1. Estado de equilibrio aproximado de la disolución acuosa de NaOH, de concentración analítica 10^{-3} molar, cuando el sistema pertenece a la región I-{H} de la GIREQE

	$NaOH$	$+ H_2O$	$===$	Na^+	$+ OH^-$	H_2O	$===$	OH^-	$+ H^+$
inicio	10^{-3}								
equilibrio	0	1		$\approx 10^{-3}$	$\approx 10^{-3}$	1		$\approx 10^{-3}$	$10^{-3}\,\sigma$

Como puede observarse en las expresiones del estado de equilibrio aproximado (tabla 1), el sistema puede representarse sólo por la hidrólisis de la base (ya que es la ecuación química de mayor importancia relativa) y, en donde además, la base es fuerte. El estado de equilibrio particular para este sistema es:

	$NaOH$	$+ H_2O$	$\rightarrow$	Na^+	$+ OH^-$
equilibrio	0	1		$\approx 10^{-3}$	$\approx 10^{-3}$

El grado de hidrólisis de la base es: $\alpha' \approx 1$

Mientras que las ecuaciones aproximadas que se pueden aplicar en este sistema para calcular las concentraciones de equilibrio de las especies son las siguientes (ver tabla 2.2 del folleto *Valoración de un ácido monoprótico con una base fuerte*):

$$[NaOH] \rightarrow 0\,, \qquad [Na^+] \approx C_0\,, \qquad [OH^-] \approx C_0\,, \qquad , [H^+] \approx \frac{K_W}{C_0}$$

En la tabla 2 se encuentran los resultados numéricos del cálculo de las concentraciones de equilibrio, así como el pH y el pOH de la disolución, al aplicar el conjunto de ecuaciones algebraicas aproximadas.

Tabla 2. Cálculos aproximados de las concentraciones de equilibrio de las especies involucradas en la solución acuosa de hidróxido de sodio, 10^{-3} molar, así como el pH y el pOH de la solución

Especie	Concentración (M)	
$NaOH$	≈ 0	
Na^+	10^{-3}	
OH^-	10^{-3}	pOH = 3.00
H^+	$\frac{K_W}{C_0} = \frac{10^{-14}}{10^{-3}} = 10^{-11}$	pH = 11.00

Finalmente, es importante señalar que la metodología del modelo de perturbaciones aditivas ha permitido establecer que en el caso de una solución acuosa de hidróxido de sodio 10^{-3} molar, es válido aplicar la ecuación: $\left[OH^-\right] \approx C_0$, en lugar de resolver la ecuación cúbica en $[OH^-]$ (ecuación 2.1 del folleto *Valoración de un ácido monoprótico con una base fuerte*).

Resolución del sistema B

Como se analizó en el problema anterior, la solución acuosa de hidróxido de sodio, desde el punto de vista ácido-base, corresponde a la disolución de una base fuerte.

Aplicando la metodología propuesta en la sección 2.3 del folleto *Valoración de un ácido monoprótico con una base fuerte*, primero se determinan los valores $\left[-\mathbf{log}\left(K_B/C_0\right), -\mathbf{log}\left(K_W/C_0^2\right)\right]$, esto es:

$$-\mathbf{log}\left(K_B/C_0\right) < -1.50$$

$$\left[-\mathbf{log}\left(K_W/C_0^2\right)\right] = -\mathbf{log}\left[10^{-14}/\left(10^{-7}\right)^2\right] = 0$$

Enseguida, el intervalo $\left(-\mathbf{log}\left(K_B/C_0\right) < -1.50, 0\right)$ se sitúa en la GIREQE de la monobase. Como puede observarse en la figura 2, la región a la que pertenece este sistema es I-{H, A}.

La región I-{H, A} implica, por una parte, que el hidróxido de sodio se comporta como una base inestable o fuerte; y por otra parte, que en la descripción química del sistema se requieren dos ecuaciones químicas: la de la hidrólisis de la base y la de la autoprotólisis del agua, ya que σ no es despreciable frente a α'; por lo tanto, en este sistema se puede incorporar (de manera válida) una aproximación: $\alpha' \approx 1$. Al incorporar esta aproximación sobre el estado de equilibrio general, se obtiene el siguiente estado de equilibrio aproximado (tabla 3):

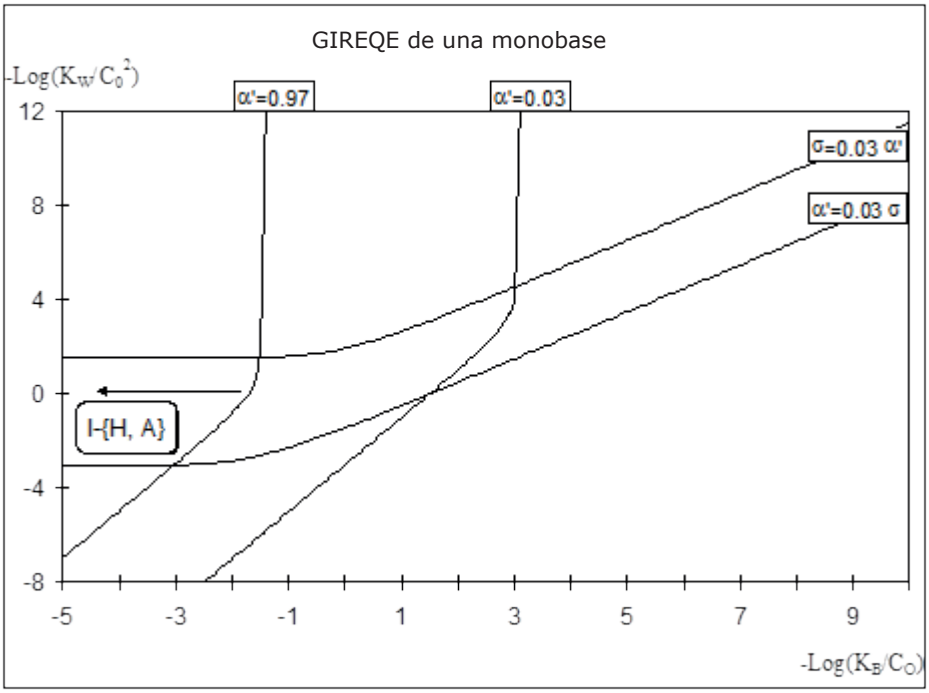


Figura 2. Región que le corresponde en la GIREQE (flecha) a la solución acuosa de hidróxido de sodio de concentración inicial 10^{-7} M. Esta región es I-{H, A}

Tabla 3. Estado de equilibrio aproximado de la disolución acuosa de NaOH, de concentración analítica 10^{-7} molar, cuando el sistema pertenece a la región I-{H, A} de la GIREQE

	$NaOH$	$+$	H_2O	$\rightarrow$	Na^+	$+$	OH^-		H_2O	$===$	OH^-	$+$	H^+
inicio	10^{-7}												
equilibrio	0		1		10^{-7}		$10^{-7}(1+\sigma)$		1		$10^{-7}(1+\sigma)$		$10^{-7}\sigma$

Como puede observarse de las expresiones del estado de equilibrio aproximado (tabla 3), el sistema puede representarse por el siguiente estado de equilibrio particular:

	H_2O	$===$	OH^-	$+$	H^+
equilibrio	1		$10^{-7}(1+\sigma)$		$10^{-7}\sigma$

El grado de hidrólisis de la base es: $\alpha' \approx 1$, mientras que el grado de autoprotólisis del agua se puede obtener a partir de la siguiente ecuación:

$$K_W / C_0^2 = \sigma(1+\sigma) = 1$$

Ecuación que se puede escribir como un polinomio de segundo grado de la siguiente forma: $\sigma^2 + \sigma - 1 = 0$

Resolviendo este polinomio se obtiene el siguiente valor de σ:

$$\sigma = \frac{-1 + \sqrt{1^2 - 4 \times 1 \times (-1)}}{2 \times 1} = 0.6180$$

Las ecuaciones aproximadas que se pueden aplicar en este sistema para calcular las concentraciones de equilibrio de las especies son las siguientes (ver tabla 2.2 del folleto *Valoración de un ácido monoprótico con una base fuerte*):

$$[NaOH] \rightarrow 0\,, \qquad [Na^+] \approx C_0\,, \qquad [OH^-] \approx \frac{C_0}{2}\left(\sqrt{1 + \frac{4K_W}{C_0^2}} + 1\right), \qquad , [H^+] \approx \frac{C_0}{2}\left(\sqrt{1 + \frac{4K_W}{C_0^2}} - 1\right)$$

En la tabla 4 se encuentran los resultados numéricos del cálculo de las concentraciones de equilibrio así como el pH y el pOH de la disolución, al aplicar el conjunto de ecuaciones algebraicas aproximadas.

Tabla 4. Cálculos aproximados de las concentraciones de equilibrio de las especies involucradas en la solución acuosa de hidróxido de sodio, 10^{-7} molar, así como el pH y el pOH de la solución

Especie	Concentración (M)	
NaOH	≈ 0	
Na^+	10^{-7}	
OH^-	$[OH^-] \approx \frac{10^{-7}}{2}\left(\sqrt{1+4}+1\right) = 1.618 \times 10^{-7}$	pOH = 6.79
H^+	$[H^+] \approx \frac{10^{-7}}{2}\left(\sqrt{1+4}-1\right) = 0.618 \times 10^{-7}$	pH = 7.21

Finalmente, es importante señalar que la metodología del modelo de perturbaciones aditivas ha permitido establecer que: en el caso de una solución acuosa de hidróxido de sodio 10^{-7} M, es válido aplicar la ecuación aproximada: $[OH^-] \approx \frac{C_0}{2}\left(\sqrt{1 + \frac{4K_W}{C_0^2}} + 1\right)$, en lugar de resolver la ecuación cúbica en $[OH^-]$ (ecuación 2.1 del folleto *Valoración de un ácido monoprótico con una base fuerte*).

SEMANA 2

Los estudiantes deberán contar con los siguientes documentos:

1. La serie 2 de problemas *Mezcla equimolar de un ácido monoprótico con una base fuerte*

2. La resolución del problema de la serie 2

3. El formato de la práctica 1 (Medición de pH)

4. Diagramas del electrodo combinado, red de silicatos y membrana hidratada (*Fundamento de la medición del pH*)

5. Copia de la tabla 15.3 del Harris

6. Hoja de cálculo que muestre los cálculos de $[H_3O^+]$ de las soluciones acuosas (y del pH) por medio del polinomio de tercer grado de las disoluciones:

   A. Ácido clorhídrico 0.1 M

   B. Ácido acético 0.1 M

   C. Hidróxido de sodio 0.1 M

ACTIVIDADES

Las actividades que se realizarán en la segunda semana son las siguientes:

1. Los estudiantes pedirán, al inicio de la sesión del laboratorio, su material y equipo de laboratorio, y sumergirán los electrodos en agua destilada.

2. Los estudiantes leerán y el profesor explicará en detalle el problema resuelto de la serie 2.

3. El profesor y los estudiantes discutirán en forma general el cuestionario previo de la práctica 1, revisando la hoja de cálculo.

4. El profesor expondrá una introducción sobre los fundamentos de la medición del pH, estos son:, la descripción del electrodo combinado, señalando que está constituido por dos electrodos (referencia y vidrio) y mostrando que hay una referencia externa y una referencia interna; el funcionamiento de la membrana de vidrio (potencial de membrana) en la medición del pH y la respuesta "nernstiana" del electrodo de vidrio. Calibración del pH-metro.

5. Se realizará la práctica 1 y se discutirá en forma general.

SERIE 2 DE PROBLEMAS

Mezcla equimolar de un ácido monoprótico con una base fuerte

Se mezclan 20 mL ácido hipobromoso (HBrO) 0.05 M con 10 ml de hidróxido de sodio (NaOH) 0.1 M.

Utilizando la metodología de la GIREQE de la monobase:

A. Establezca el estado de equilibrio del sistema

B. Calcule las concentraciones de equilibrio de las especies en solución

C. Calcule el porcentaje de la cuantitatividad de la mezcla de reacción

D. Calcule el pH de la solución mezcla

Datos: El ácido hipobromoso y el ion hipobromito forman un par conjugado ácido-base, $HBrO/BrO^-$, de pK_a=8.63. El hidróxido de sodio se comporta en agua como un electrolito fuerte.

Ejercicio

Se mezclan 20 mL de hipoclorito de sodio (NaClO) 0.015 M con 10 ml de ácido clorhídrico (HCl) 0.03 M.

Utilizando la metodología de la GIREQE del ácido monoprótico:

A. Establezca el estado de equilibrio del sistema

B. Calcule las concentraciones de equilibrio de las especies en solución

C. Calcule el porcentaje de la cuantitatividad de la mezcla de reacción

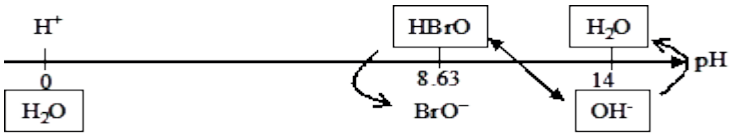
D. Calcule el pH de la solución mezcla

Datos: El ácido clorhídrico en solución acuosa se comporta como un electrolito fuerte. El hipoclorito de sodio en solución acuosa se comporta como un electrolito fuerte. El ácido hipocloroso y el ion hipoclorito forman un par conjugado ácido-base, $HClO/ClO^-$, de $pK_a=7.53$.

PROBLEMAS RESUELTOS DE LA SERIE 2

Con base en los datos del problema, el ácido hipobromoso (HBrO) se comporta en la solución acuosa como un ácido monoprótico; la molaridad inicial del ácido en la mezcla es: $0.05(20/30)=3.33 \times 10^{-2}$ M. Por otra parte, debido a que el hidróxido de sodio (NaOH) se comporta como un electrolito fuerte en solución acuosa, esta especie se clasifica como una base fuerte, desde el punto de vista ácido-base. La molaridad inicial de OH^- en la mezcla es: $0.1(10/30)=3.33 \times 10^{-2}$ M. Por consiguiente, esta solución acuosa, corresponde a la mezcla equimolar de un ácido monoprótico y una base fuerte. Este sistema de reacción se puede resolver, utilizando la GIREQE de la monobase aplicando la metodología propuesta en la sección 3.2 del folleto *Valoración de un ácido monoprótico con una base fuerte*.

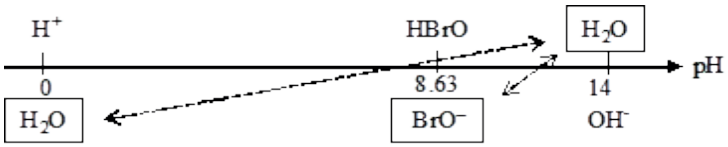
Primero, se considera que la reacción entre HBrO y OH^- ocurre completamente. La ecuación química de la reacción puede establecerse a partir de la siguiente escala de pH:



Así que:

$$\begin{array}{ccccccc} HBrO & + & OH^- & \rightarrow & BrO^- & + & H_2O \\ 3.33\times10^{-3} & & 3.33\times10^{-3} & & & & 1 \\ \approx 0 & & \approx 0 & & 3.33\times10^{-3} & & 1 \end{array}$$

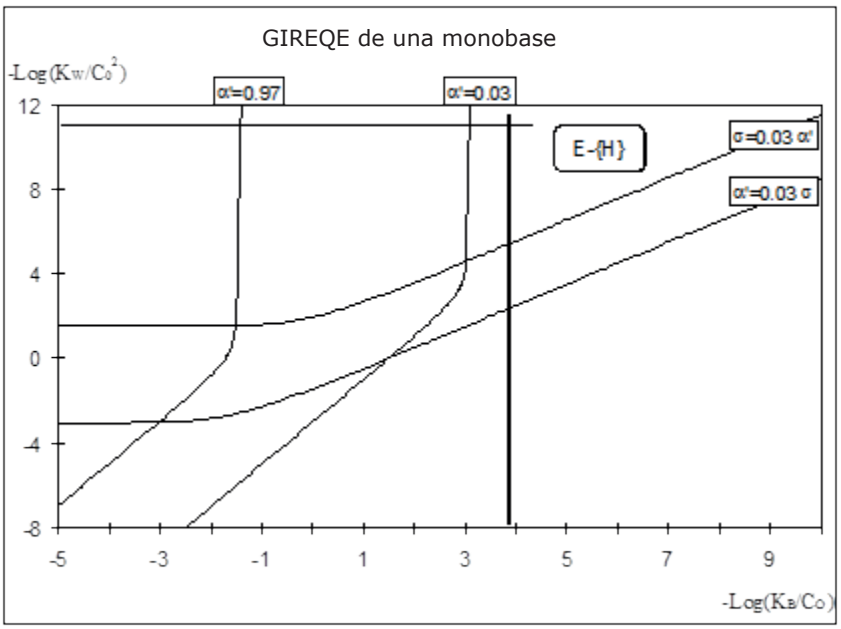
Enseguida, se establece la escala de pH (después de la reacción); la cual queda de la siguiente forma:



Esta escala de pH muestra que, una vez que se ha considerado la reacción, el sistema es equivalente al de una solución acuosa de la monobase: BrO^-, de molaridad inicial 3.33 x 10^{-2} M. Al aceptar esta equivalencia se puede aplicar, en la resolución del problema, la metodología de la GIREQE de la monobase, desarrollada en la sección 2.3 del folleto *Valoración de un ácido monoprótico con una base fuerte*. Esto es:

Se determinan los valores de $\left[-\log\left(K_B/C_0\right), -\log\left(K_W/C_0^2\right)\right]$, los resultados son los siguientes:

$$\left[-\log\left(\frac{10^{(14-8.63)}}{3.33\times10^{-2}}\right)=3.89,\ -\log\left(\frac{10^{-14}}{\left(3.33\times10^{-2}\right)^2}\right)=11.05\right]$$



El punto (3.89, 11.05) se sitúa en la GIREQE de la monobase; la región a la que pertenece este sistema es: E-{H}, como se observa en la figura que se muestra más adelante. Por una parte, la región E-{H} significa que la base es estable, por lo que el grado de hidrólisis es despreciable frente a 1; y por otra parte, que la ecuación química de mayor importancia relativa es la hidrólisis de la base. Así que el grado de autoprotólisis es despreciable respecto al grado de hidrólisis. Al incorporar estas dos aproximaciones sobre el estado de equilibrio general, se obtiene el siguiente estado de equilibrio particular (tabla 1):

Tabla 1. Estado de equilibrio (aproximado) particular de la disolución acuosa de la monobase: BrO^-, de molaridad inicial 3.33 x 10^{-2} M, cuando el sistema pertenece a la región E-{H} de la GIREQE

$$\begin{array}{ccccccc} BrO^- & + & H_2O & == & HBrO & + & OH^- \\ \approx 3.33\times10^{-2} & & 1 & & 3.33\times10^{-2}\,\alpha' & & \approx 3.33\times10^{-2}\,\alpha' \end{array}$$

Sin embargo, el estado de equilibrio expresado en la tabla 1 también se puede escribir de la siguiente forma, al tomar a la reacción química como la ecuación química principal (tabla 2):

Tabla 2. Estado de equilibrio (aproximado) particular de la mezcla de reacción de HBrO y NaOH (ambas especies de concentración 3.33 x 10^{-2} M) cuando el sistema pertenece a la región E-{H} de la GIREQE de la monobase

$$\begin{array}{ccccccc} HBrO & + & OH^- & === & BrO^- & + & H_2O \\ 3.33\times10^{-2}\,\varepsilon & & \approx 3.33\times10^{-2}\,\varepsilon & & \approx 3.33\times10^{-2} & & 1 \end{array}$$

Al comparar las expresiones de la tablas 1 y 2, se puede establecer que: α' y ε tienen el mismo valor numérico (aunque diferente interpretación). Así que, si la base formada en la reacción es estable ($\alpha'<<1$), esto implica que la reacción es cuantitativa, ya que: $\varepsilon<<1$.

El conjunto de ecuaciones algebraicas válidas que se puede aplicar en la región E-{H} para calcular las concentraciones de equilibrio de las especies en solución (al considerar la tabla 2.2 del folleto *Valoración de un ácido monoprótico con una base fuerte*) es el siguiente:

$$[BrO^-]\approx C_0\,,\quad [HBrO]\approx\sqrt{K_B C_0}\,,\quad [OH^-]\approx\sqrt{K_B C_0}\,,\quad [H^+]\approx\frac{K_W}{\sqrt{K_B C_0}}\,,\quad [Na^+]=C_0$$

La composición química del sistema se calcula al utilizar este conjunto de ecuaciones algebraicas. En la tabla 3 se encuentran los resultados numéricos de las concentraciones de equilibrio, así como el pH y el pOH de la disolución.

Tabla 3. Cálculos aproximados (válidos) de las concentraciones de equilibrio de las especies involucradas en la mezcla acuosa de ácido hipobromoso e hidróxido de sodio, ambos de molaridad inicial 3.33 x 10^{-2} M, así como el pH y el pOH de la solución

Especie	Concentración (M)	
BrO^-	$\approx 3.33\times10^{-2}$ M	
Na^+	3.33×10^{-2} M	
HBrO	$\sqrt{(10^{-5.37}\times 3.33\times10^{-2})}=3.77\times10^{-4}$	
OH^-	$\sqrt{(10^{-5.37}\times 3.33\times10^{-2})}=3.77\times10^{-4}$	pOH = 3.42
H^+	$\dfrac{10^{-14}}{\sqrt{(10^{-5.37}\times 3.33\times10^{-2})}}=2.65\times10^{-11}$	pH = 10.58

El porcentaje de conversión del ácido hipobromoso durante la reacción, es decir, el porcentaje de la cuantitatividad, puede determinarse a partir de la siguiente relación:

$$\%Q_{PE}^{HBrO} = \left(\frac{[HBrO]_{in} - [HBrO]_{PE}}{[HBrO]_{in}}\right) \times 100 = \left(1 - \frac{[HBrO]_{PE}}{[HBrO]_{in}}\right) \times 100$$

Sustituyendo en la expresión anterior la concentración inicial de HBrO (3.33 x 10^{-2} M) y su concentración de equilibrio (tabla 3), el porcentaje de la cuantitatividad es el siguiente:

$$\%Q_{pe}^{HF} = \left(1 - \frac{3.77 \times 10^{-4}}{3.33 \times 10^{-2}}\right) \times 100 = 98.9\ \%$$

Este resultado muestra que la reacción es cuantitativa (% Q ≥ 97 %).

También se puede utilizar la siguiente expresión para calcular la cuantitatividad de la reacción:

$$\%Q_{PE}^{HBrO} = (1 - \varepsilon) \times 100 \quad \text{ó} \quad \%Q_{PE}^{HBrO} = (1 - \alpha') \times 100$$

En donde el valor de ε (ó α') se obtiene a partir de la ecuación:

$$\varepsilon = \alpha' = \sqrt{K_B / C_0^*}$$

El cálculo del porcentaje de la cuantitatividad a partir de ε es:

$$\%Q_{PE}^{HBrO} = \left(1 - \sqrt{10^{-3.89}}\right) \times 100 = 98.9\ \%$$

Fundamentos de la medición del pH

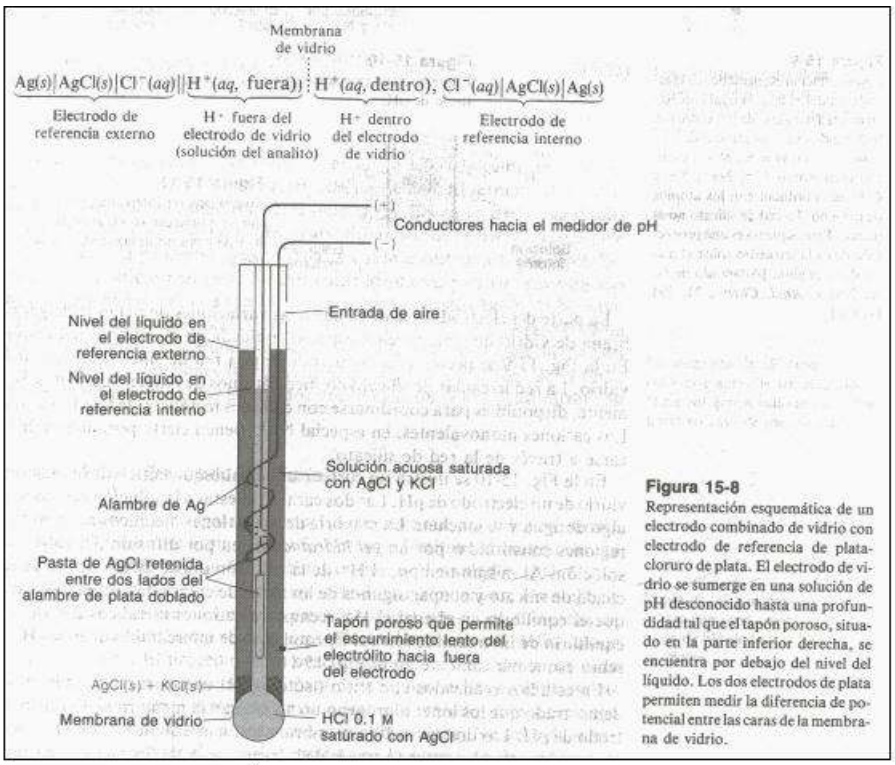


Figura 15-8
Representación esquemática de un electrodo combinado de vidrio con electrodo de referencia de plata-cloruro de plata. El electrodo de vidrio se sumerge en una solución de pH desconocido hasta una profundidad tal que el tapón poroso, situado en la parte inferior derecha, se encuentra por debajo del nivel del líquido. Los dos electrodos de plata permiten medir la diferencia de potencial entre las caras de la membrana de vidrio.

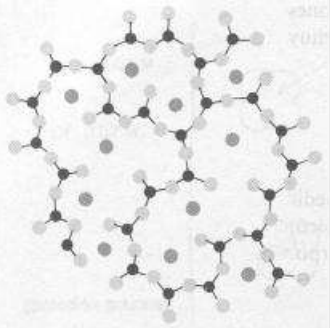


Figura 15-9
Representación esquemática de la estructura del vidrio, la cual consiste en una red irregular de tetraedros de SiO_4 unidos por sus átomos de oxígeno. ○ = O, ● = Si, ● = catión. Cationes como Li^+, Na^+, K^+ y Ca^{2+} se coordinan con los átomos de oxígeno. La red de silicato no es planar. Este esquema es una proyección de cada tetraedro sobre el plano de la página. [Adaptado de G. A. Perley, *Anal. Chem.*, **21**, 394 (1949).]

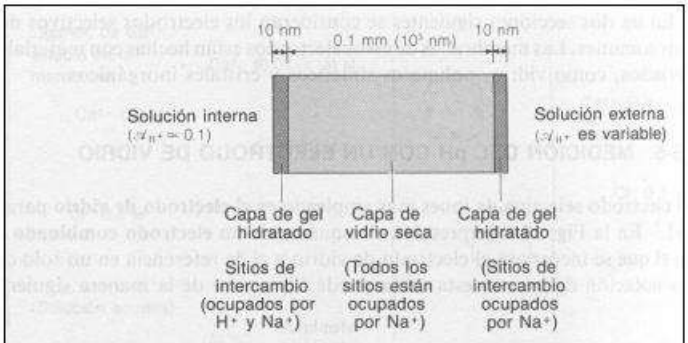


Figura 15-10
Esquema de una sección transversal de la membrana de vidrio de un electrodo de pH.

Figura 15-11
Equilibrios de intercambio iónico que se establecen en las superficies interna y externa de la membrana de vidrio.

Práctica 1. Medición de pH

I. Introducción

En el mercado existen muchas soluciones estándar que permiten calibrar a un pH-metro; la mayoría de ellas son de importación, por lo que los precios pueden ser relativamente altos. En esta práctica, se enseña al estudiante cómo preparar estas soluciones con los recursos de un laboratorio y se le explica el uso de las mismas. Para calibrar el pH-metro y conocer la eficiencia electromotriz de los electrodos de vidrio, se consulta la tabla 15-3 del libro de Harris, el cual indica que los valores de pH de estas soluciones se determinaron en el U. S. National Institute of Standards and Technology y se considera que su exactitud es de ± 0.01 unidad de pH. Asimismo, se prepararán 9 soluciones que contienen ácidos y bases de un esquema monoprótico y las respectivas mezclas de reacción, con la finalidad de efectuar mediciones de pH y analizar qué especie química impone el pH de la solución. El análisis de resultados se realiza con base en el modelo de perturbaciones aditivas y el uso de GIREQE's del sistema monoprótico. El estudiante debe diferenciar entre la preparación de una solución tampón o buffer patrón utilizada para estandarizar un electrodo de vidrio y una solución buffer para imponer el pH de una solución.

II. Objetivos

Preparar soluciones de pH conocido, a partir de un procedimiento establecido en la literatura química, para usarlas en la calibración del pH-metro y en la determinación de la eficiencia electromotriz del electrodo de vidrio. Asimismo, efectuar la medición de pH de diversos sistemas acuosos para determinar la estabilidad de las especies y la cuantitatividad de las reacciones ácido-base.

Al finalizar esta práctica, el alumno adquirirá las siguientes destrezas:

1. Entender los fundamentos de la medición de pH.

2. Conocer el principio de funcionamiento de los electrodos de vidrio.

3. Preparar soluciones amortiguadoras patrones de pH (tampón, o "buffer").

4. Estandarizar el electrodo de vidrio con las soluciones amortiguadoras y determinar la eficiencia electromotriz del electrodo.

5. Preparar diferentes mezclas de disoluciones ácido-base de distintos pH.

6. Efectuar las mediciones de pH de las soluciones preparadas.

7. Con base en su estabilidad, clasificar las especies ácido-base en solución.

8. Calcular los valores teóricos de pH y compararlos con los obtenidos experimentalmente.

9. Elaborar un informe de trabajo adecuadamente.

10. Conocer el tipo de residuos generados en la sesión experimental y manejarlos en forma apropiada.

III. Actividades previas a la práctica

Cuestionario previo

1. Utilizando la metodología de las GIREQE's, calcule el pH de las siguientes soluciones acuosas:

   a) Ácido clorhídrico 0.04 M. (1 punto)

   b) Hidróxido de sodio 0.04 M. (1 punto)

   c) Mezla de ácido clorhídrico, 0.04 M, e hidróxido de sodio, 0.04 M. (2 puntos)

   d) Ácido acético 0.04 M. (1 punto)

2. Explique cómo se mide el pH de una disolución acuosa. (2 puntos)

3. Explique en qué consiste la calibración de un pH-metro y la medición de la fuerza electromotriz de un electrodo. (3 puntos)

Datos: El ácido clorhídrico (HCl) y el hidróxido de sodio (NaOH) se comportan en las disoluciones acuosas como electrolitos fuertes. El ácido acético (CH_3COOH) y el ion acetato (CH_3COO^-) forman un par conjugado ácido-base de pK_a=4.76. Además, pK_w=14.00

IV. Material, equipo y reactivos

Material	Equipo	Reactivos
3 matraces volumétricos de 25 mL 1 matraz volumétrico de 100 mL 2 matraces volumétricos de 50 mL	1 pH-metro	Biftalato de potasio o sodio (reactivo analítico)
5 vasos de precipitados de 50 ml	1 electrodo combinado (referencia y vidrio)	Fosfato monoácido de sodio (reactivo analítico)
5 vasos "tequileros"	1 agitador magnético	Fosfato diácido de potasio (reactivo analítico)
3 pipetas volumétricas de 10 ml	2 barras magnéticas	Solución de NaOH 0.1 M
1 pipeta volumétrica de 5 ml		Solución de HCl 0.1 M
1 pipeta graduada de 5 ml		Solución de CH_3COOH 0.1 M
1 espátula		

V. Procedimiento experimental

a) Calibración del pH-metro

Preparar, para todo el grupo, 50 mL de tres soluciones ácido-base de pH conocido, según el procedimiento establecido en la tabla 15.3 del libro de Harris (Harris, D. C. (2001). Análisis químico cuantitativo. 2ª Edición, pp. 380-381), de tal forma que a 25 °C: pH=4.008, pH=6.865 y pH=7.413. Seleccionar a una de estas soluciones y con ella calibrar el pH-metro. Medir la diferencia de potencial (eléctrico) y el pH de las otras dos soluciones. Graficar E=f(pH) y comparar los resultados obtenidos con los esperados.

b) Medición de pH de diversos sistemas acuosos

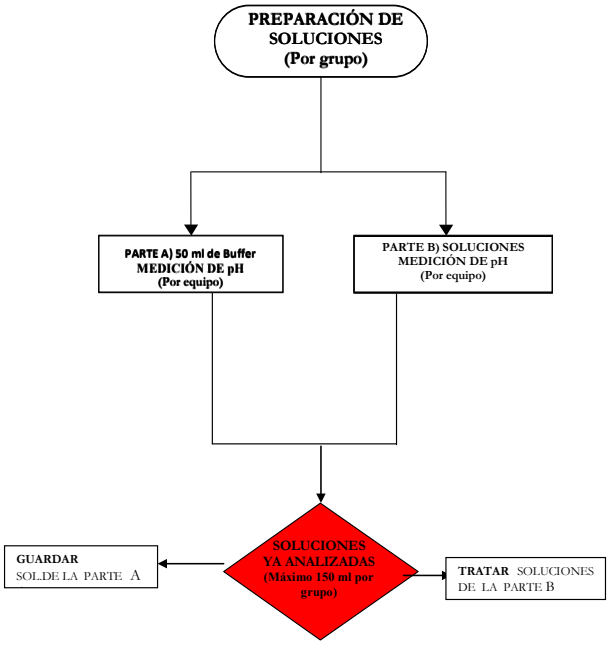
Preparar 50 mL de ácido clorhídrico (HCl) 0.1 M, 50 mL de ácido acético (CH_3COOH) 0.1 M y 100 mL de hidróxido de sodio (NaOH) 0.1 M. A partir de estas disoluciones, preparar los siguientes sistemas:

Sistema	HCl (mL)	NaOH (mL)	CH_3COOH (mL)	Aforar con agua (mL)
1	10			25
2		10		25
3			10	25
4	10	5		25
5	10	10		25
6	10	15		25
7		5	10	25
8		10	10	25
9		15	10	25

Medir el pH de los sistemas acuosos 1 a 9.

VI. Orientaciones para el tratamiento y disposición de residuos

Diagrama ecológico



Tratamiento de residuos

Recolectar en un recipiente los residuos generados por todo el grupo en la parte B de la práctica, neutralizarlos con cal a 6<pH<7.5 y desecharlos en la tarja, con abundante agua.

Guardar las soluciones de concentración 0.1 M en frascos de plástico etiquetados apropiadamente, para un uso posterior.

VII. Tablas de resultados experimentales

Sistema	1	2	3	4	5	6	7	8	9
pH									

VIII. Puntos a considerar para elaborar el informe

El informe debe contener los siguientes puntos:

- Carátula. Debe incluir: nombre de la institución, nombre de la licenciatura, nombre de la asignatura, número y nombre de la práctica, nombre de los integrantes del equipo, grupo de laboratorio y fecha de entrega.
- Objetivos. Debe escribirse un objetivo general y puntualizar los objetivos particulares que el equipo pretenda alcanzar con la realización de la práctica.
- Introducción. Exclusivamente relacionada con el tema de la práctica y con una cuartilla de extensión, como máximo.
- Metodología experimental. Debe describirse el procedimiento experimental.
- Resultados. Reportar todos los resultados obtenidos durante la práctica mediante tablas y gráficas.
- Análisis de resultados. Se debe realizar con base en los puntos mínimos que se indican al final de cada práctica.
- Conclusiones. Deben plantearse con base en el análisis de resultados y a los objetivos planteados.

- Bibliografía. Se debe indicar toda referencia bibliográfica, hemerográfica o dirección electrónica que sea consultada para la realización del informe de trabajo.

Puntos mínimos a considerar para la elaboración del informe

1. Explique qué es una solución de calibrado de pH y cuál es su función.

2. Con base en el procedimiento utilizado en la preparación de la soluciones de la calibración del pH-metro, calcule el pH teórico de cada solución, suponiendo que la concentración inicial de las especies estuviese expresada en molaridad (y no en molalidad como es el caso).

3. Explique brevemente el principio por medio del cual se puede medir el pH con un electrodo de vidrio.

4. Explique, con base en la gráfica: E=f(pH) obtenida en el experimento, si el electrodo de vidrio presenta una respuesta "nernstiana".

5. Determine la eficiencia electromotriz del electrodo de vidrio utilizado.

6. Calcule los valores teóricos de pH de los sistemas: 1 al 9.

7. Compare los valores teóricos de pH con los experimentales de los sistemas 1 al 9 y concluya sobre la validez de la experimentación.

8. Señale el procedimiento experimental a seguir para realizar mediciones de pH en disoluciones acuosas.

Tabla 15-3
Valores de pH de tampones del National Institute of Standards and Technology

Temperatura (°C)	Tartrato ácido de potasio saturado (25°C)	Citrato diácido de potasio 0.05 *m*	Ftalato ácido de potasio 0.05 *m*	Fosfáto diácido de potasio 0.025 *m* Fosfato ácido disódico 0.025 *m*	Fosfáto diácido de potasio 0.008 695 *m* Fosfato ácido disódico 0.030 43 *m*	Bórax 0.01 *m*	Bicarbonato de sodio 0.025 *m* Carbonato de sodio 0.025 *m*
0	—	3.863	4.003	6.984	7.534	9.464	10.317
5	—	3.840	3.999	6.951	7.500	9.395	10.245
10	—	3.820	3.998	6.923	7.472	9.332	10.179
15	—	3.802	3.999	6.900	7.448	9.276	10.118
20	—	3.788	4.002	6.881	7.429	9.225	10.062
25	3.557	3.776	4.008	6.865	7.413	9.180	10.012
30	3.552	3.766	4.015	6.853	7.400	9.139	9.966
35	3.549	3.759	4.024	6.844	7.389	9.102	9.925
38	3.548	—	4.030	6.840	7.384	9.081	—
40	3.547	3.753	4.035	6.838	7.380	9.068	9.889
45	3.547	3.750	4.047	6.834	7.373	9.038	9.856
50	3.549	3.749	4.060	6.833	7.367	9.011	9.828
55	3.554	—	4.075	6.834	—	8.985	—
60	3.560	—	4.091	6.836	—	8.962	—
70	3.580	—	4.126	6.845	—	8.921	—
80	3.609	—	4.164	6.859	—	8.885	—
90	3.650	—	4.205	6.877	—	8.850	—
95	3.674	—	4.227	6.886	—	8.833	—

Nota: El símbolo *m* significa molalidad.

Para preparar las soluciones tampón, es indispensable utilizar reactivos de alta pureza y agua recién destilada o desionizada cuya conductividad no sea mayor de 5 micromho/cm. Las soluciones que tienen pH 6 o más deben conservarse en recipientes de plástico y de preferencia con una trampa de NaOH para evitar la penetración de dióxido de carbono atmosférico. Normalmente pueden conservarse entre 2 y 3 semanas o un poco más si están en un refrigerador.

1. Tartrato ácido de potasio, $KHC_4H_4O_6$, saturado (25°C). Agitar en agua un exceso de la sal; puede almacenarse en esta forma. Antes de utilizarla, se filtra o decanta a una temperatura comprendida entre 22 y 28°C.
2. Citrato diácido de potasio, $KH_2C_6H_5O_7$, 0.05 *m*. Disolver 11.41 g de la sal en un litro de solución a 25°C.
3. Ftalato ácido de potasio 0.05 *m*. Aunque esto no suele ser indispensable, los cristales pueden secarse durante una hora a 110°C; luego se dejan enfriar en un desecador. A 25°C, se disuelven en agua 10.12 g de $C_6H_4(CO_2H)(CO_2K)$, y la solución se lleva a un litro.
4. Fosfato ácido disódico 0.025 *m*, fosfato diácido de potasio 0.025 *m*. Es preferible utilizar las sales anhidras; cada una de ellas se seca durante dos horas a 120°C y se deja enfriar en un desecador, debido a que son ligeramente higroscópicas. Deben evitarse temperaturas de secado más altas, para evitar la formación de fosfatos condensados. Se disuelven 3.53 g de Na_2HPO_4 y 3.39 g de KH_2PO_4 en agua para tener un litro de solución a 25°C.
5. Fosfato diácido de potasio 0.008 695 *m*, fosfato ácido disódico 0.030 43 *m*. Se prepara de la misma forma que en el inciso 4 y se disuelven 1.179 g de KH_2PO_4 y 4.30 g de Na_2HPO_4 en agua para tener un litro de solución a 25°C.
6. Tetraborato de sodio decahidratado 0.01 *m*. Se disuelven 3.80 g de $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ en agua para tener un litro de solución. Esta solución de bórax es particularmente sensible a los cambios de pH causados por la absorción de dióxido de carbono, por lo que debe aislarse de la atmósfera.
7. Bicarbonato de sodio 0.025 *m*, carbonato de sodio 0.025 *m*. Se seca Na_2CO_3 de calidad patrón primario a 250°C durante 90 minutos y se almacena sobre $CaCl_2$ y Drierita. Se seca $NaHCO_3$ de calidad patrón primario sobre tamiz molecular y Drierita durante dos días a la temperatura ambiente. Se disuelven 2.092 g de $NaHCO_3$ y 2.640 g de Na_2CO_3 en un litro de solución a 25°C.

FUENTE: R. G. Bates, *J. Res. National Bureau of Standards*, **66A**, 179 (1962), y B. R. Staples y R. G. Bates, *J. Res. National Bureau of Standards*, **73A**, 37 (1969). Las instrucciones para preparar estas soluciones provienen en parte de G. Mattock, en C. N. Reilley, comp., *Advances in Analytical Chemistry and Instrumentation* (Nueva York: Wiley, 1963), Vol. 2, pág. 45. Véase también R. G. Bates, *Determination of pH: Theory and Practice*, 2a. ed. (Nueva York: Wiley, 1973), cap. 4.

SEMANA 3

Los estudiantes deberán contar con los siguientes documentos:

1. La serie 3 de problemas *Valoración de un ácido monoprótico fuerte con una base fuerte*.

2. La resolución del problema de la serie 3

3. El formato de la práctica 2 (Determinación de la pureza de ácido clorhídrico)

ACTIVIDADES

Las actividades que se realizarán en la tercera semana son las siguientes:

1. Los estudiantes pedirán, al inicio de la sesión del laboratorio, su material y equipo, y sumergirán los electrodos en agua destilada.

2. Los estudiantes leerán, y el profesor explicará en detalle, el problema resuelto de la serie 3.

3. Se discutirá en forma general el cuestionario previo de la práctica 2.

4. Se discutirá en forma general y se realizará la práctica 2.

5. Se informará a los estudiantes que tienen que traer una muestra comercial de vinagre para la siguiente semana.

SERIE 3 DE PROBLEMAS

Valoración de un ácido monoprótico fuerte con una monobase fuerte

Se desea determinar el porcentaje en masa de una muestra de ácido clorhídrico, reactivo analítico (RA). Para ello, primero, se miden 5 mL de la solución del ácido concentrado y se mezclan con agua destilada, preparándose 50 mL de solución. Enseguida, una alícuota de 7 mL de la solución anterior se diluye y se afora con agua destilada a 100 mL. Finalmente, una alícuota de 30 mL de la última solución

se titula con una solución de hidróxido de sodio, 0.075 M, midiéndose el pH de la solución en función del volumen agregado (V) de NaOH. A continuación, se muestran los resultados obtenidos del pH de la solución en función de V.

V (mL)	pH
0	1.12
3	1.21
6	1.30
9	1.39
12	1.49
15	1.60
18	1.73
21	1.88
24	2.08
25.5	2.22
27	2.40
27.6	2.51
28.2	2.63
28.8	2.82
29.4	3.12
30	6.90
30.6	10.67
31.2	10.97
31.8	11.14
32.4	11.26
33	11.35
34.5	11.52
36	11.63
39	11.79
42	11.90
45	11.98
48	12.04
51	12.09
54	12.13
57	12.17
60	12.20

Además, con el propósito de seleccionar el indicador químico ácido base que detecte el volumen del punto de equivalencia de la valoración con el error más bajo, se efectuaron titulaciones del ácido (volumen de la alícuota: 30 mL), en presencia de tres distintos indicadores. A continuación, se muestran los valores en donde ocurrió el cambio de color de la solución, según el indicador utilizado:

Indicador	**Intervalo de transición (pH)**	**Color de la forma ácida**	**Color de la forma básica**	**Volumen en donde ocurre el cambio de color (mL)**
Eritrosina disódica	2.2-3.6	anaranjado	rojo	25.3

Verde de bromocresol	3.8-5.4	amarillo	azul	29.8
Timolftaleína	8.3-10.5	incoloro	azul	31.1

A. Trace la curva de valoración experimental pH=f(V).

B. A partir de la curva de valoración, determine el volumen del punto de equivalencia de la valoración, mediante el método de las "tangentes".

C. Determine a partir de los datos: pH=f(V), mediante el método de la "segunda derivada", el volumen del punto de equivalencia de la valoración.

D. Determine la concentración analítica (experimental) del ácido clorhídrico de las dos soluciones que se prepararon.

E. Determine el porcentaje en masa del ácido clorhídrico reactivo analítico.

F. Estime el valor experimental de la constante de reacción, utilizando el valor del pH en el punto de equivalencia (pH_{PE}).

G. Determine el valor experimental de la constante de reacción, empleando los valores de pH que se encuentran después del punto de equivalencia. Lo anterior se logra graficando los valores de pH_{DPE}, contra el logaritmo negativo base diez de la concentración de OH^- y realizando una regresión lineal de estos datos.

H. Determine el valor experimental de la constante de reacción, realizando una regresión lineal de los datos de pH_{DPE}, en términos del logaritmo negativo base diez de la concentración de OH^-.

I. Determine la cuantitatividad experimental de la reacción de valoración.

J. Determine el error experimental de la valoración en la detección del volumen del punto de equivalencia de cada uno de los indicadores.

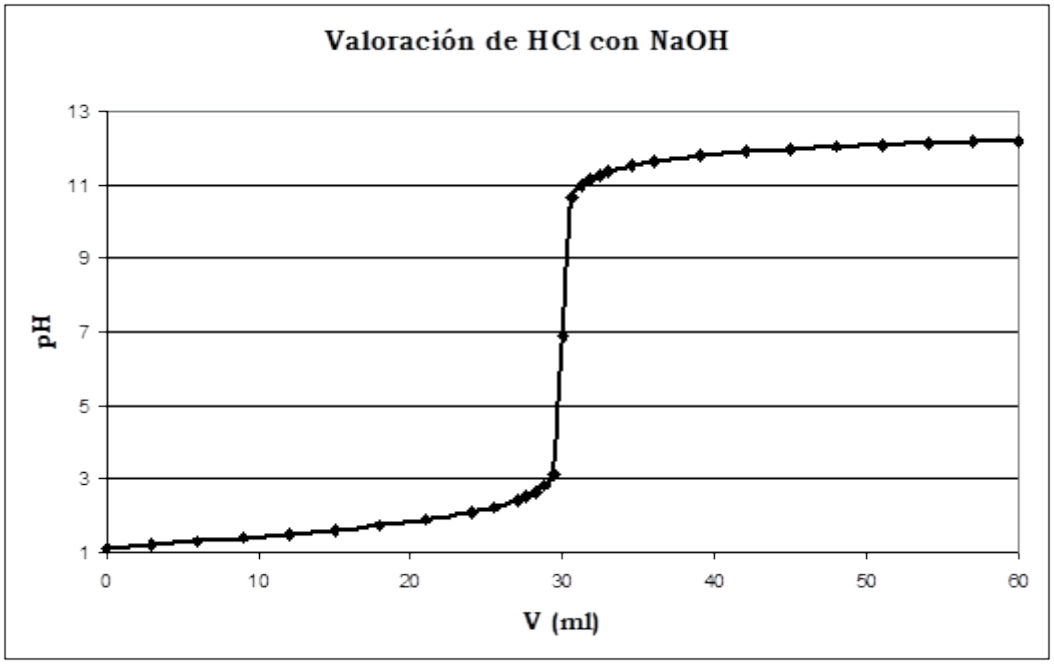
K. Señale el indicador químico que detecta el volumen del punto de equivalencia con el error más bajo.

L. Calcule el error teórico de valoración en la detección del volumen del punto de equivalencia de cada uno de los indicadores y compare este valor con el obtenido experimentalmente.

Datos: El ácido clorhídrico y el hidróxido de sodio se comportan en solución acuosa como electrolitos fuertes. La masa molecular de HCl es de 36.45 g mol^{-1}. La densidad de la solución concentrada del ácido es: 1.17 g mL^{-1}.

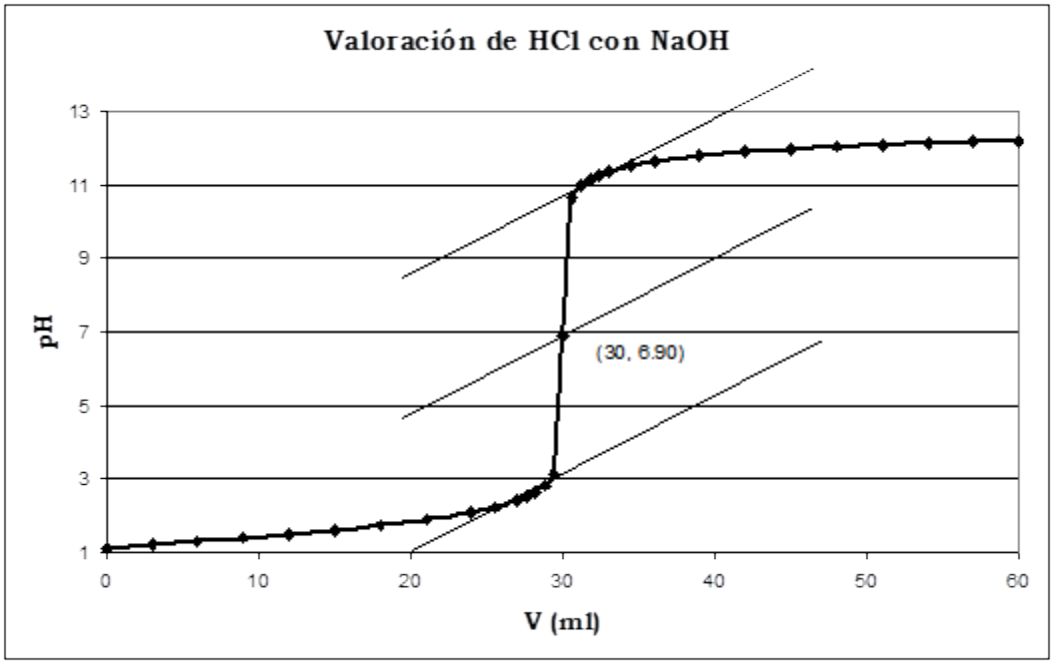
PROBLEMAS RESUELTOS DE LA SERIE 3

a) A continuación, se muestra la curva experimental pH=f (V) de la valoración de HCl con NaOH.



La forma de la curva es típica de una función logarítmica, en donde se presenta un punto de inflexión en la vecindad del punto estequiométrico, lugar en donde la pendiente de la curva tiende a ser máxima. El cambio brusco del pH en la vecindad del V_{PE} indica que la reacción de valoración es cuantitativa.

b) La localización gráfica del V_{PE}, mediante el método de las "tangentes", se realiza encontrando la mitad geométrica del cambio brusco del pH, mediante el trazo de dos líneas tangentes a la curva de valoración, esto es:

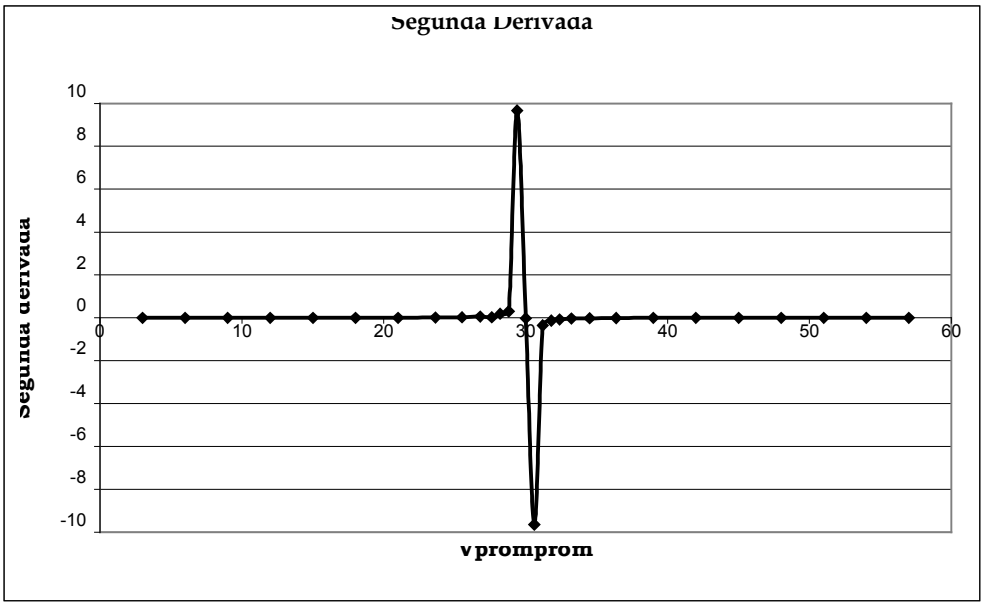


El valor de V_{PE} obtenido gráficamente es 30.0 mL y el pH_{PE} es 6.90.

c) Para obtener el V_{PE} mediante el método de la "segunda derivada" es necesario realizar un tratamiento de los datos de pH=f(V), como el que se muestra en la siguiente hoja de cálculo:

V (mL)	pH	Vprom	1aD	Vprom prom	2a D
0	1.12				
3	1.21	1.5	0.03		
6	1.3	4.5	0.03	3	2.4286E-17
9	1.39	7.5	0.03	6	-2.4286E-17
12	1.49	10.5	0.03333333	9	0.00111111
15	1.6	13.5	0.03666667	12	0.00111111
18	1.73	16.5	0.04333333	15	0.00222222
21	1.88	19.5	0.05	18	0.00222222
24	2.08	22.5	0.06666667	21	0.00555556
25.5	2.22	24.75	0.09333333	23.625	0.01185185
27	2.4	26.25	0.12	25.5	0.01777778
27.6	2.51	27.3	0.18333333	26.775	0.06031746
28.2	2.63	27.9	0.2	27.6	0.02777778
28.8	2.82	28.5	0.31666667	28.2	0.19444444
29.4	3.12	29.1	0.5	28.8	0.30555556
30	6.9	29.7	6.3	29.4	9.66666667
30.6	10.67	30.3	6.28333333	30	-0.02777778
31.2	10.97	30.9	0.5	30.6	-9.63888889
31.8	11.14	31.5	0.28333333	31.2	-0.36111111
32.4	11.26	32.1	0.2	31.8	-0.13888889
33	11.35	32.7	0.15	32.4	-0.08333333
34.5	11.52	33.75	0.11333333	33.225	-0.03492063
36	11.63	35.25	0.07333333	34.5	-0.02666667
39	11.79	37.5	0.05333333	36.375	-0.00888889
42	11.9	40.5	0.03666667	39	-0.00555556
45	11.98	43.5	0.02666667	42	-0.00333333
48	12.04	46.5	0.02	45	-0.00222222
51	12.09	49.5	0.01666667	48	-0.00111111
54	12.13	52.5	0.01333333	51	-0.00111111
57	12.17	55.5	0.01333333	54	-1.9718E-16
60	12.2	58.5	0.01	57	-0.00111111

La gráfica de la segunda derivada en función de $V_{prom\ prom}$ es la siguiente:



Esta gráfica confirma que: V_{PE}=30.0 mL.

d) Se determinará primero la concentración de HCl de la solución valorada; para ello, se sabe que las moles iniciales de HCl son iguales a las moles que reaccionan estequiométricamente con NaOH, ya que la estequiometría de la reacción es uno a uno:

$$C_0 V_0 = C_T V_{PE}$$

Así que la concentración analítica (inicial) de ácido clorhídrico de la solución valorada es:

$$C_0 = \frac{C_T V_{PE}}{V_0} = \frac{0.075\,(M) \times 30.0\,(mL)}{30\,(mL)} = 0.0750\ M$$

Ahora, se determinará la concentración de HCl de la primera solución preparada, para ello, la concentración de HCl de la solución valorada se multiplica por el inverso del factor de dilución, ya que la solución valorada proviene de la dilución de la primera solución preparada:

$$C_1 = C_0 \times \frac{1}{f_d} = 0.075\,(M)\frac{100\,(mL)}{7\,(mL)} = 1.071\ M$$

Finalmente, se puede determinar la concentración de HCl de la solución del reactivo analítico, multiplicando C_1 por el inverso del factor de dilución respectivo, esto es:

$$C_{(M)} = C_1 \times \frac{1}{f_d} = 1.071 \times \left(\frac{50}{5}\right) = 10.71 \text{ M}$$

e) La relación que hay entre la molaridad del HCl de la solución del reactivo analítico, la densidad de la solución, el porcentaje en masa y la masa molecular de HCl es:

$$C_{(M)} = 10\,\frac{d \times \%\,P}{(MM)}$$

Así que el porcentaje en masa del ácido clorhídrico es:

$$\%P = \frac{C_{(M)} \times (MM)}{10 \times d} = \frac{10.71 \times 36.45}{10 \times 1.17} = 33.37\,\%$$

f) En el punto de equivalencia de la valoración se sabe que:

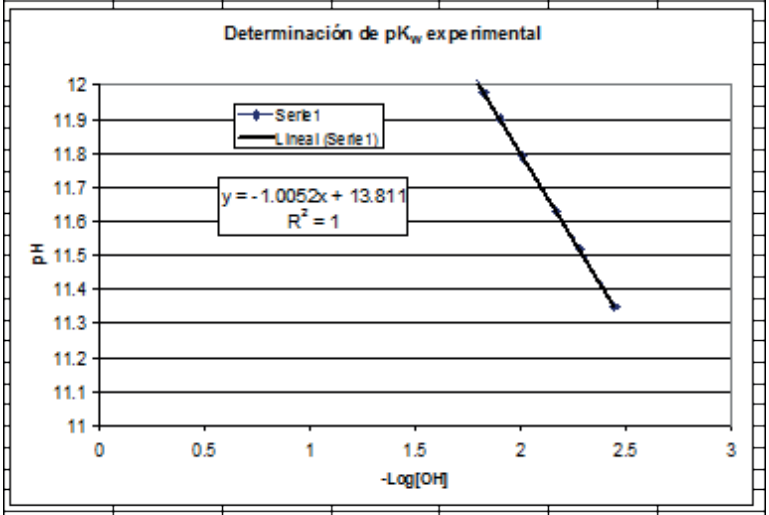
$$pH_{PE} = \frac{1}{2}\,pK_W$$

Así que el valor de la constante (experimental) de la reacción de valoración es el siguiente:

$$K_R = 10^{2pH_{PE}} = 10^{(2\times 6.90)} = 10^{13.8}$$

g) Con base en la ecuación de pH válida en la zona de "después del punto de equivalencia (DPE) de la valoración", se puede inferir que si se graficara el pH_{DPE} en función de – Log [OH^-] se esperaría obtener una línea recta cuya ordenada al origen sería igual al pK_W. El tratamiento de los datos experimentales después del punto estequiométrico y la gráfica respectiva, se encuentran en la siguiente hoja de cálculo:

V	OH	-Log[OH]	pH
33	0.00357143	2.44715803	11.35
34.5	0.00523256	2.28128594	11.52
36	0.00681818	2.16633142	11.63
39	0.00978261	2.00954532	11.79
42	0.0125	1.90308999	11.9
45	0.015	1.82390874	11.98
48	0.01730769	1.76176083	12.04
51	0.01944444	1.71120446	12.09
54	0.02142857	1.66900678	12.13
57	0.02327586	1.63309423	12.17
60	0.025	1.60205999	12.2



Como se puede observar en la gráfica anterior: $pK_W = 13.81$, por lo que la constante experimental de la reacción de valoración es:

$$K_R = 10^{pK_W} = 10^{13.81}$$

Este método para determinar es más preciso que el realizado en el inciso F, ya que se utilizaron 6 puntos experimentales en lugar de uno.

Práctica 2. Determinación de la pureza de ácido clorhídrico

I. Introducción

Una de las operaciones esenciales de la química consite en la preparación de soluciones; las cuales, en muchas ocasiones, se utilizan para efectuar reacciones en solución. Al mezclar al menos dos soluciones, en las que sus solutos reaccionan, es importante saber cuál es la cantidad inicial en que se encuentra cada uno de estos

reactivos. Por ejemplo, para conocer el grado de conversión de los reactivos una vez que se conoce la concentración de los mismos, después de ocurrida la reacción.

Una de las aplicaciones fundamentales de la química analítica consiste en el desarrollo de técnicas que permiten cuantificar sustancias químicas. La volumetría es una técnica de análisis químico cuantitativo que permite determinar la concentración en molaridad (inicial) de una especie de interés en solución, al efectuar un proceso de valoración (o titulación).

El proceso de titulación consiste en la adición de porciones sucesivas de la solución del reactivo titulante (que, en general, corresponde al reactivo de concentración correctamente conocida, en molaridad) a un volumen inicial correctamente conocido de la solución del reactivo por titular (que, en general, corresponde al reactivo cuya concentración se desea determinar). Ambos reactivos participan en una reacción química, denominada reacción de valoración. El fin primordial de este proceso consiste en determinar el volumen de la solución del reactivo valorante necesario para reaccionar estequiométricamente con el reactivo de interés, denominado "volumen del punto estequiométrico o volumen del punto de equivalencia".

En el caso de que la estequiometría de la reacción de valoración sea 1 a 1, se cumple el siguiente balance en moles en el punto estequiométrico: las moles iniciales del reactivo valorado son exactamente iguales a las moles agregadas del reactivo valorante, esto es:

$$\left(V_0 C_0\right)_{\text{valorado}} = \left(V_{PE} C_0\right)_{\text{valorante}}$$

Por consiguiente, la concentración de la solución del reactivo valorado se puede determinar de la siguiente forma:

$$C_0^{\text{valorado}} = \frac{V_{PE} C_0^{\text{valorante}}}{V_0^{\text{valorado}}} \quad \text{o en forma simplificada} \quad C_0 = \frac{V_{PE} C_T}{V_0}$$

II. Objetivos

Al finalizar esta sesión de laboratorio, en general, el alumno será capaz de preparar una solución por dilución a partir de una solución concentrada de ácido clorhí-

drico (reactivo analítico) y determinar el porcentaje de pureza en peso experimental de la misma, mediante una valoración volumétrica con una solución estandarizada de hidróxido de sodio.

En particular, el estudiante será capaz de:

1. Realizar cálculos del volumen un reactivo analítico líquido para preparar un determinado volumen de una solución de cierta concentración en molaridad.

2. Preparar una solución a partir de un reactivo analítico líquido.

3. Manejar y calibrar un pH-metro junto con sus electrodos para medir pH.

4. Establecer el montaje necesario para efectuar una valoración seguida instrumentalmente; identificando: reactivo por titular, reactivo titulante, reacción de valoración y propiedad a medir.

5. Realizar una valoración volumétrica, midiendo el pH durante este proceso.

6. Determinar el volumen del punto estequiométrico de la reacción de valoración, aplicando el método de las "tangentes" sobre la curva de valoración pH=f (V).

7. Determinar la concentración empírica de la solución diluida de HCl.

8. Determinar el porcentaje de pureza en peso de la solución comercial de HCl.

III. Actividades previas a la práctica

Cuestionario previo

1. Utilizando la metodología del modelo de perturbaciones aditivas, calcule el pH de las siguientes mezclas acuosas:

    a) 20 mL de ácido clorhídrico 0.08 M + 0 mL de hidróxido de sodio NaOH 0.08 M. (1.5 puntos)

b) 20 mL de ácido clorhídrico 0.08 M + 10 mL de hidróxido de sodio NaOH 0.08 M. (1.5 puntos)

c) 20 mL de ácido clorhídrico 0.08 M + 20 mL de hidróxido de sodio NaOH 0.08 M. (1.5 puntos)

d) 20 mL de ácido clorhídrico 0.08 M + 30 mL de hidróxido de sodio NaOH 0.08 M. (1.5 puntos)

Datos: El ácido clorhídrico (HCl) y el hidróxido de sodio (NaOH) se comportan en las disoluciones acuosas como electrolitos fuertes.

1. Explique en qué consiste una valoración volumétrica ácido-base. (2 puntos)

2. Explique el principio de funcionamiento de un indicador químico ácido-base en la detección del volumen del punto de equivalencia (o de fin de valoración) de una valoración ácido-base. (2 puntos)

Tabla 1. Cálculos para la preparación de soluciones

Soluciones concentradas							
Datos			**Incógnita**		**Desarrollo**		**Resultado**
Fórmula			Concentración (M) de la solución comercial				
Peso molecular					$C_{(M)}$ =		$C_{(M)}$
Porcentaje de pureza							
Densidad de la solución (g/mL)							
DILUCIÓN							
Datos			**Incógnita**		**Desarrollo**		**Resultado**
$C_{(M)}$			Concentración (M) de la solución diluida				
$V_{(M)}$					$C_{(DIL)}$ =		$C_{(DIL)}$
$C_{(DIL)}$							
$V_{(DIL)}$							

IV. Material, equipo y reactivos

Material	Equipo	Reactivos
1 matraz volumétrico de 100 mL	1 pH-metro	Biftalato de potasio (reactivo analítico)
1 matraz volumétrico de 50, 10 mL	1 electrodo combinado (referencia y vidrio)	Ácido clorhídrico (reactivo analítico)
3 pipetas volumétricas, una de 1 mL, otra de 5 mL y otra de 10 mL	1 agitador magnético	Hidróxido de sodio (reactivo analítico)
3 vasos de precipitados de 50 mL	2 barras magnéticas	Solución amortiguadora de pH conocido
5 copas tequileras		Solución de verde de bromocresol (indicador químico)
1 bureta de 10 mL		Solución de rojo neutro (indicador químico)
soporte y pinzas para la bureta		Solución de fenolftaleína (indicador químico)
1 espátula		
1 piseta		

V. Procedimiento experimental

a) Preparación de soluciones

Preparar 100 mL de una solución acuosa de hidróxido de sodio 0.1 M < C < 0.15 M y estandarizarla (ver inciso b).

Preparar 50 mL de una solución acuosa de ácido clorhídrico, a partir del reactivo analítico, realizando dos diluciones sucesivas, de tal forma que la concentración de la muestra por titular sea del orden de magnitud que la de hidróxido de sodio.

b) Estandarización de la solución de hidróxido de sodio

En un vaso de precipitados de 50 mL, pesar aproximadamente una masa de 0.15 g de biftalato de potasio (anotando el valor del peso exacto) y disolverlo en 15 mL de agua destilada. Agregar tres gotas de fenolftaleína a la solución y efectuar la valoración, de tal forma que la solución de hidróxido de sodio se encuentre en la bureta. Detener la valoración cuando aparezca una coloración ligeramente rosa y permanezca por lo menos 15 segundos. Anotar el volumen en donde cambia la coloración y determinar la concentración exacta de la solución de hidróxido de sodio (NaOH). Repetir la operación anterior una vez más y determinar la concentración promedio de la solución de NaOH.

c) Calibración del pH-metro

Sumergir el electrodo combinado (vidrio-referencia) en la solución amortiguadora de pH conocido. Conectar el electrodo al pH-metro y conectar el pH-metro a la corriente eléctrica. Calibrar el pH-metro por medio de una solución de de pH conocido.

d) Valoración de ácido clorhídrico

d1) Seguida en forma instrumental (midiendo el pH)

Medir 10 mL de la solución de ácido clorhídrico (HCl), de manera exacta. Sumergir el electrodo combinado en la solución y armar el montaje necesario para llevar a cabo la valoración y la medición de pH. Realizar la valoración, agregando la solución de hidróxido de sodio con una bureta. Medir el pH inicial y los pH para cada adición de la solución de hidróxido de sodio. Anotar los valores de pH en función del volumen agregado de hidróxido de sodio.

d2) En presencia de un indicador químico

Medir 10 mL de la solución de ácido clorhídrico (HCl), de manera exacta y agregarle de tres a cinco gotas de anaranjado de metilo. Mezclar la solución y realizar la valoración, agregando la solución de hidróxido de sodio con la bureta(mantener durante la valoración la agitación). Detener la valoración cuando ocurra el cambio de coloración en la solución y anotar el valor del volumen de hidróxido de sodio en donde ocurre esto.

Repetir el procedimiento anterior, sustituyendo al anaranjado de metilo por rojo neutro.

Repetir el procedimiento anterior, sustituyendo al anaranjado de metilo por fenolftaleína.

VI. Orientaciones para el tratamiento y disposición de residuos

La solución de NaOH preparada que no haya sido utilizada se debe guardar en un frasco debidamente etiquetado, señalando el valor de la concentración obtenida por titulación.

La solución de HCl obtenida por dilución de la solución comercial que no haya sido utilizada se debe guardar en un frasco debidamente etiquetado, señalando el valor de la concentración obtenida por titulación.

A la solución generada durante la valoración, seguida midiendo el pH, se le debe adicionar poco a poco una solución de HCl hasta que el pH se encuentre en el siguiente intervalo: $5.5<pH<10$, luego se debe verter en la tarja, manteniendo el grifo del agua abierto.

La solución generada durante la valoración en presencia de un indicador se debe verter en la tarja, manteniendo el grifo del agua abierto, siempre y cuando el pH se haya ajustado en el intervalo: $5.5<pH<10$.

VII. Tablas de resultados experimentales

Después de realizado el procedimiento experimental, complete las siguientes tablas y realice el tratamiento de datos solicitado.

Tabla 2. Valoración de una solución de NaOH con una solución de HCI: pH vs. V

Dato	V (mL)	pH
1	0.00	
2	0.50	
3	1.00	
4	1.50	
5	2.00	
6	2.50	
7	3.00	
8	3.50	
9	4.00	
10	4.20	
11	4.40	
12	4.50	
13	4.60	
14	4.70	
15	4.80	
16	4.90	
17	5.00	
18	5.10	
19	5.20	
20	5.30	
21	5.40	
22	5.50	
23	5.60	
24	5.80	
25	6.00	
26	6.50	
27	7.00	
28	7.50	
29	8.00	
30	8.50	
31	9.00	
32	9.50	
33	10.00	

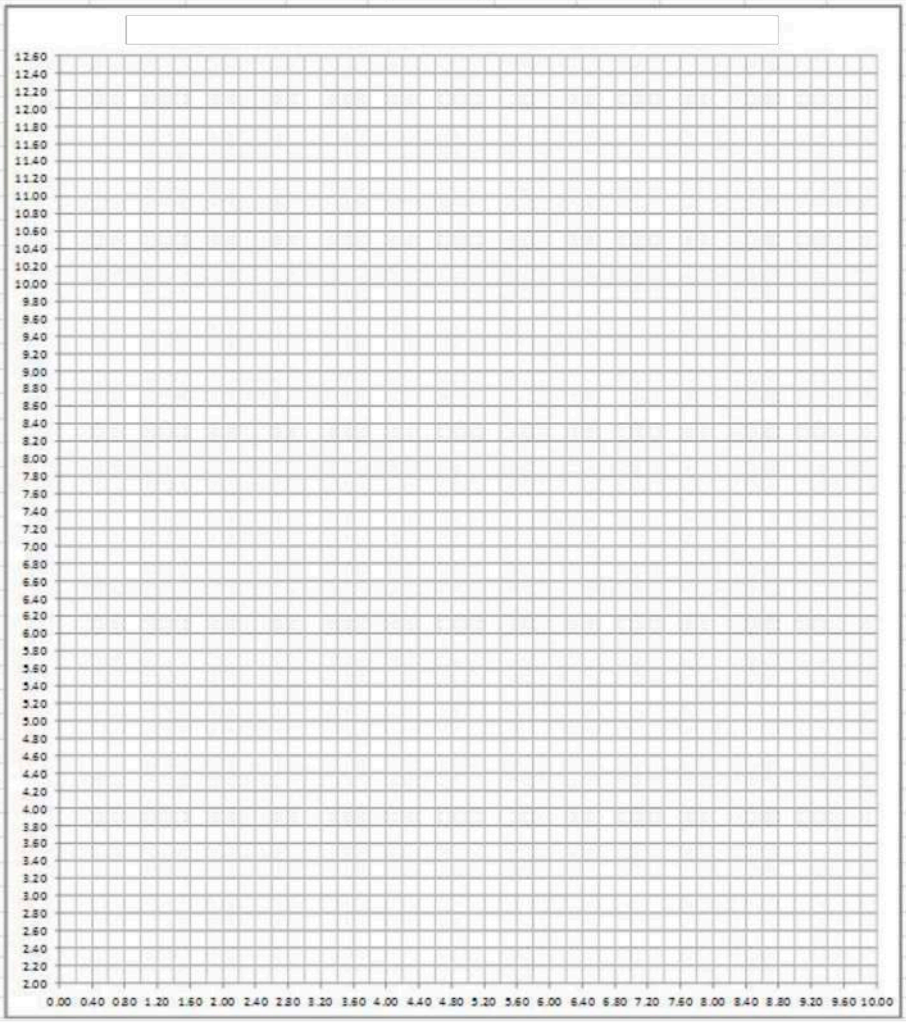


Tabla 3. Determinación de la concentración empírica de una solución de HCI (V_{PE})

C_{DIL}				
Datos	**Incógnita**	**Ecuación química**	**Desarrollo**	**Resultado**
Volumen de la alícuota de HCl (mL)	Concentración de la solución valorada de HCl		estequiometría de la reacción:	C_{DIL} (M)
Concentración de la soluc. estandarizada de NaOH (M)				$C_0^{NaOH} = \frac{V_{PE}^{HCl} \times C_0^{HCl}}{V_0^{NaOH}}$
Volumen de NaOH para alcanzar el PE (mL)				
C_M				
Datos	**Incógnita**	**Ecuación de balance**	**Resultado**	
Volumen de la alícuota de HCl diluido (mL)	Concentración de la solución de HCl concentrado (M)		C_M (M)	
Concentración de la soluc. de HCl diluido (M)				
Volumen de la alícuota de HCl concentrado (mL)				
Concentración de la soluc. de HCl concentrado (M)				

Tabla 4. Determinación del porcentaje en peso (empírico) de HCL en una muestra comercial

Datos	**Incógnita**	**Desarrollo**	**Resultado**
Densidad de la solución comercial de HCl (g/mL)	Porcentaje en peso de HCl en la muestra comercial		C (NaOH) M
Concentración de la soluc. comercial de HCl (M)			
Peso molecular de HCl			

VIII. Puntos a considerar para elaborar el informe

- Carátula. Debe incluir: nombre de la institución, nombre de la licenciatura, nombre de la asignatura, número y nombre de la práctica, número de equipo, nombre de los integrantes del equipo, grupo de laboratorio y fecha de entrega.
- Objetivos. Debe escribirse un objetivo general y puntualizar los objetivos particulares que el equipo pretenda alcanzar en la realización de la práctica.
- Introducción. Exclusivamente relacionada al tema de la práctica y con una cuartilla de extensión como máximo.
- Metodología experimental. Debe describirse el procedimiento experimental.
- Resultados. Reportar todos los resultados obtenidos durante la práctica mediante tablas y gráficas:
- Analisis de resultados. Se deben analizar completamente todos los resultados con base en los puntos mínimos que se indican al final de cada práctica.
- Conclusiones. Deben plantearse con base en el análisis de resultados y los objetivos planteados.
- Bibliografía. Se debe indicar toda referencia bibliográfica, hemerográfica o dirección electrónica que sea consultada para la realización del informe de trabajo.

Puntos mínimos del informe

Seguida en forma instrumental (midiendo el pH)

1. Utilizando el método gráfico de las "tangentes" y el de la segunda derivada, determine el volumen de punto de equivalencia de la valoración.
2. Determine la concentración inicial (en molaridad) del HCl de la solución valorada.

3. Determine el porcentaje en peso (o pureza) experimental de HCl del reactivo analítico (R.A.) y compare este valor con el reportado en la etiqueta del frasco.

4. En el caso de que los valores obtenidos en el inciso 3 sean diferentes, proponga una explicación para esta diferencia.

5. A partir del valor experimental: pH_{PE}, estime el valor experimental del pK_W; además, determine este valor a partir de los datos pH_{DPE} y log $[OH^-]$. Señale el valor experimental de la constante de la reacción de valoración.

Utilizando los resultados obtenidos en los incisos anteriores y aplicando el modelo de perturbaciones aditivas:

- Analice el comportamiento químico del sistema de valoración en las siguientes zonas de la valoración: en el inicio, APE, en el PE y DPE. Además, demuestre si la reacción de valoración es cuantitativa.
- Construya la tabla particular de la variación de concentraciones (TPVC) de las especies que participan en la reacción durante la valoración.
- Establezca la metodología particular para calcular el pH en cada zona de la valoración.
- Calcule suficientes valores de pH=f(V) para trazar apropiadamente la curva de valoración.
- Sobre la gráfica en donde trazó la curva experimental: pH=f(V), trace la curva de valoración teórica y compare estas dos curvas.

En presencia de un indicador químico:

- Utilizando el volumen agregado de NaOH en donde ocurre el cambio de coloración y el V_{PE}, determine (sobre la misma base de cálculo) el error experimental de cada indicador en la detección del punto de equivalencia de la valoración.
- Con los resultados del inciso 1, indique cuál (o cuáles) de los indicadores cumplen en señalar de manera apropiada el valor del punto de equivalencia de la valoración.

- Calcule el error teórico de cada indicador en la detección del punto de equivalencia de la valoración y compárelo con el error experimental. En el caso de que los valores sean diferentes, proponga una explicación para estas diferencias.

- Señale las ventajas y desventajas entre realizar una valoración (ácido-base), seguirla instrumentalmente (midiendo el pH) y realizar la valoración, utilizando un indicador químico (ácido-base) de fin de valoración.

SEMANA 4

Los estudiantes deberán contar con los siguientes documentos:

1. La serie 4 de problemas *Valoración de un ácido monoprótico débil y de fuerza media con una base fuerte*.

2. La resolución del problema de la serie 4.

3. El formato de la práctica 3 (Identificación y cuantificación de ácido acético en vinagre).

ACTIVIDADES

Las actividades que se realizarán en la tercera semana son las siguientes:

1. Los estudiantes pedirán, al inicio de la sesión del laboratorio, su material y equipo, y sumergirán los electrodos en agua destilada.

2. Los estudiantes leerán, y el profesor explicará en detalle, el problema resuelto de la serie 4.

3. Se discutirá en forma general el cuestionario previo de la práctica 3.

4. Se discutirá en forma general y se realizará la práctica 3.

5. Se les recordará a los estudiantes que la próxima semana se realizará el examen del bloque 1.

SERIE 4 DE PROBLEMAS

Valoración de un ácido monoprótico débil (y de fuerza media) con una monobase fuerte

Problema 1. 40 ml de una solución de ácido acético, 0.07 M, se valoran con hidróxido de sodio, 0.14 M.

Problema 2. Posteriormente, se realiza nuevamente esta valoración, pero previamente, tanto el ácido acético, como el hidróxido de sodio, se diluyen en una proporción 1:100.

Resuelva las siguientes preguntas para las dos valoraciones:

A. Con base en la metodología del modelo de perturbaciones aditivas, explique en detalle:

1) Cuáles son las ecuaciones químicas de mayor importancia relativa en las siguientes zonas de la valoración: al inicio, antes del punto estequiométrico, en el punto estequiométrico y después del punto estequiométrico.

2) Si al inicio el ácido es débil o de fuerza media y si la reacción de valoración es o no cuantitativa.

B. Construya la tabla particular de la variación de la concentración (en molaridad), TPVC, de las especies involucradas en la valoración.

C. Explique la metodología del cálculo de pH, indicando las ecuaciones por aplicar en cada zona de la valoración.

D. Calcule y tabule los datos suficientes de pH=f(V) para trazar en forma apropiada la curva de valoración.

E. Trace la curva teórica pH=f(V) de la valoración.

Datos: El ácido acético (CH_3COOH) y el ion acetato (CH_3COO^-) forman un par conjugado ácido-base: pK_a=4.76. El hidróxido de sodio se comporta en solución acuosa como un electrolito fuerte. La ecuación química de la autoprotólisis del agua presenta un valor de pK_w=14.0

El estudio de la valoración del problema 1 (C_0 = 0.07 M), se encuentra resuelta en la sección 4.4 del folleto: *Valoración de un ácido monoprótico con una base fuerte*.

RESOLUCIÓN DEL PROBLEMA 2 DE LA SERIE 4

Para C_0 = 0.0007 M

a) Inicio, V = 0 mL

En el inicio de la valoración, el sistema corresponde a la disolución acuosa de un ácido monoprótico; por lo tanto, para conocer las ecuaciones de mayor importancia relativa y la estabilidad del ácido, se utilizará la GIREQE de este sistema, para C_0 = 0.0007 M. Esto significa que se evaluará el punto [$-\log(K_A/C_0)$,$-\log(K_W/C^2_0)$], se situará sobre la GIREQE y se localizará la región a la que pertenece el sistema; dependiendo de esta región, se incorporarán sobre el sistema las aproximaciones que pudiesen ser válidas. Al tomar los datos específicos del problema, se obtiene:

$$-\log\left(K_A/C_0\right) = pK_A + \log C_0 = 4.76 + \log\left(0.0007\right) = 1.61$$

$$\log\left(K_W/C_0^2\right) = pK_W + 2\log C_0 = 14 + 2\log(0.0007) = 7.69$$

El punto (1.61, 7.69) queda situado en la región S-{D} de la GIREQE (del ácido monoprótico), lo que significa que el ácido es semiestable (fuerza media) y que la ecuación de mayor importancia relativa es la disociación del ácido. Así que, en este sistema, sólo es posible incorporar la siguiente aproximación (válida): $\sigma \ll \alpha$; esto es, que el efecto de la ecuación química de la autoprotólisis del agua es despreciable en la descripción química del sistema. Por lo que, el estado de equilibrio puede representarse de la siguiente forma:

$$\begin{array}{ccccc} CH_3COOH & === & CH_3COO^- & + & H^+ \\ 10^{-3.15}(1-\alpha) & & 10^{-3.15}\,\alpha & & 10^{-3.15}\,\alpha \end{array}$$

Después de haber estudiado la valoración en V = 0 ml, se sabe que, por estrategia, conviene analizarla primero en el volumen del punto estequiométrico (V_{PE}) y, después, estudiarla en la zona de antes del punto estequiométrico ($0<V<V_{PE}$).

Punto estequiométrico (PE), $V_{PE} = \frac{V_0}{z} = \frac{40}{2} = 20\text{ml}$

En este punto de la valoración, se ha neutralizado estequiométricamente el ácido acético, por lo que la solución corresponde a la solución del ion acetato (una

monobase), de una concentración que es igual a la inicial afectada por el factor de dilución, es decir:

$$\mathbf{C^*_{0PE} = C_0\left[V_0/(V_0 + V_{PE})\right] = 0.0007\left[40/(40+20)\right] = 10^{-3.33}\ M}$$

Con el propósito de establecer las ecuaciones de mayor importancia relativa en el sistema y la estabilidad de la base, se aplicará la GIREQE de la monobase, es decir, que se evaluará el punto [$-\log(K_B/C^*_{0PE})$,$-\log(K_W/C^{*2}_{0PE})$], se situará sobre la GIREQE y se localizará la región a la que pertenece el sistema. Al tomar los datos específicos del problema, se obtiene:

$$\mathbf{-\log\left(K_B/C^*_{0PE}\right) = \left(pK_W - pK_A\right) + \log C^*_{0PE} = (14 - 4.76) + \log 10^{-3.33} = 5.91}$$

$$\mathbf{-\log\left(K_W/C^{*2}_{0PE}\right) = pK_W + 2\log C^*_{0PE} = 14 + 2\log 10^{-3.33} = 7.34}$$

El punto (5.91, 7.34) queda situado en la región E-{H, A} de la GIREQE; esto significa que el ion acetato (formado por la reacción) es estable (débil) y que, tanto la hidrólisis del acetato, como la autoprotólisis del agua son las ecuaciones químicas de mayor importancia relativa. Por lo que, el estado de equilibrio está descrito de la siguiente manera:

CH_3COO^-	+	H_2O	===	CH_3COOH	+	OH^-	H_2O	===	H^+	+	OH^-
$\approx 10^{-3.33}$		1		$10^{-3.33}\ \alpha'$		$10^{-3.33}\ (\alpha'+\sigma)$	1		$10^{-3.33}\ \sigma$		$10^{-3.33}\ (\alpha'+\sigma)$

Desde la perspectiva de la reacción de valoración, el estado de equilibrio se representaría de la siguiente manera:

CH_3COOH	+	OH^-	===	CH_3COO^-	+	H_2O	H_2O	===	H^+	+	OH^-
$10^{-3.33}\ (\varepsilon-\sigma)$		$10^{-3.33}\ \varepsilon$		$\approx 10^{-3.33}$		1	1		$10^{-3.33}\ \sigma$		$10^{-3.33}\ \varepsilon$

De lo anterior se concluye que: $\varepsilon = \alpha' + \sigma$

Debido a que la base (formada por la reacción) es débil, esto implica que la reacción de valoración es cuantitativa. Para calcular la cuantitatividad, primero se evaluarán α' y σ, utilizando las siguientes ecuaciones:

$$\sigma = \frac{K_W/C^{*2}_{0PE}}{\sqrt{K_B/C^*_{0PE} + K_W/C^{*2}_{0PE}}} = \frac{10^{-7.34}}{\sqrt{10^{-7.34} + 10^{-5.91}}} = 4.05\times 10^{-5}$$

$$\alpha' = \frac{K_B/C^*_{0PE}}{\sqrt{K_B/C^*_{0PE} + K_W/C^{*2}_{0PE}}} = \frac{10^{-5.91}}{\sqrt{10^{-7.34} + 10^{-5.91}}} = 1.09\times 10^{-3}$$

La relación entre el grado de hidrólisis y el de autoprotólisis es:

$$\frac{\sigma}{\alpha'} \times 100 = \frac{4.05 \times 10^{-5}}{1.09 \times 10^{-3}} \times 100 = 3.72 \ \%$$

Este valor muestra numéricamente que la ecuación de la autoprotólisis afecta significativamente (más del 3%) a la ecuación de la hidrólisis de la base.

La cuantitatividad de la reacción es: $\%Q_{PE}^{HAc} = (1-\alpha') \times 100 = (1-0.00109) \times 100 = 99.89\ \%$

Antes del punto estequiométrico (APE), $0<V<V_{PE}$

La zona de la valoración de antes del punto estequiométrico (APE) se caracteriza por el hecho de que se ha agregado una parte del reactivo titulante, esto es, que está ocurriendo la reacción de valoración (RV), pero sin llegar a neutralizar estequiométricamente al ácido acético.

En principio, en esta zona del sistema se deben considerar tres ecuaciones químicas: la reacción de valoración (RV):

$$CH_3COOH \quad + \quad OH^- \quad === \quad CH_3COO^- \quad + \quad H_2O$$

Esta ecuación química establece cuánto ácido acético queda en solución y cuánto ion acetato se forma por el efecto de la reacción (nótese que en esta zona de la valoración estas cantidades son variables).

Pero además, hay que considerar dos ecuaciones químicas de interferencia (sobre la reacción), la disociación del ácido y la autoprotólisis del agua (nótese que la ecuación química de la RV es la ecuación inversa de la hidrólisis): {RV (H), D, A}.

De las tres ecuaciones químicas que definen el sistema, es posible despreciar el efecto de la autoprotólisis del agua, siempre y cuando se cumplan las siguientes desigualdades:

$$pH_{APE} \leq 6.2 \quad y \quad pH_{DPE} \geq 7.8$$

Según los valores específicos del problema, lo anterior ocurre en:

$$V \quad < 19.2\ ml \quad y \quad V_{DPE} \geq 20.4\ ml$$

Así que, mientras se utilice un valor V_{APE} inferior a 19.2 ml, se puede despreciar el efecto de interferencia de la autoprotólisis del agua.

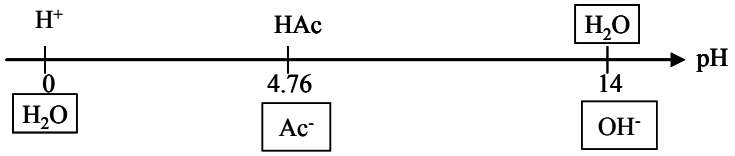
Por otra parte, ya que la cantidad variable de ácido acético depende de la cantidad agregada de OH^-, el equilibrio de interferencia de la disociación del ácido evolucionará según esta cantidad agregada. La dirección en que se desplazará el equilibrio de interferencia puede establecerse a través del principio de LeChatelier. La reacción de valoración provoca que la concentración de ácido acético disminuya, mientras que la del ion acetato aumenta; así que la ecuación química de la disociación se desplazará, según el principio de LeChatelier, hacia la izquierda.

$$\downarrow HAc \xleftarrow{===} Ac^- \uparrow + H^+$$

Así que, conforme se agrega el reactivo titulante (OH^-), el grado de disociación del ácido acético disminuye, por lo que el grado de disociación es máximo al inicio de la valoración. Lo anterior permite establecer la siguiente conclusión: si al inicio de la valoración el ácido es de fuerza media, entonces, en esta zona de la valoración (APE), el grado de disociación también es apreciable. Por tanto, la disociación del ácido acético es significativa (no puede despreciarse) en esta zona. Así que, de las tres ecuaciones químicas que describen completamente el sistema, sólo dos son las de mayor importancia relativa, la reacción de la valoración y la disociación del ácido: {RV (H), D, A} ≈ {RV (H), A}.

Después del punto estequiométrico (DPE); $V > V_0/z$ (= 20 mL)

En esta zona de la valoración, la cantidad de hidróxido de sodio agregado se encuentra en exceso respecto a la cantidad inicial del ácido, es decir, ya se ha neutralizado estequiométricamente el ácido acético, y la cantidad agregada en exceso de OH^- se encuentra libre. La escala de pH para esta zona de la valoración (DPE) es la siguiente:



Según la escala de pH, se observa que en esta región hay una mezcla acuosa de la base "ion acetato", que es débil, y el ion OH^-. Una base débil sola, en presencia de OH^- se comporta aún más débil (principio de LeChatelier), por lo que, en esta

zona de la valoración (DPE), el pH de la solución esta impuesto por la concentración en exceso de OH^-, concentración que puede expresarse mediante la ecuación química de la reacción de valoración (RV). Así que, la ecuación química de mayor importancia relativa en esta zona de la valoración es la reacción de valoración: {RV}.

Los resultados obtenidos del análisis químico del sistema, en forma resumida, son los siguientes:

V=0 Ácido de fuerza media:

$$\begin{array}{ccccc} HAc & === & Ac^- & + & H^+ \\ \approx 10^{-3.15}(1-\alpha) & & \alpha(10^{-3.15}) & & \alpha(10^{-3.15}) \end{array}$$

0<V<20 Ácido de fuerza media: $HAc + OH^- == Ac^- + H_2O$ $\quad HAc == Ac^- + H^+$

V=20 Reacción cuantitativa:

$$\begin{array}{ccccccccccc} HAc & + & OH^- & == & HAc & + & OH^- & & H_2O & == & H^+ & + & OH^- \\ 10^{-3.33}(\varepsilon-\sigma) & & 10^{-3.33}\varepsilon & & \approx 10^{-3.33} & & 10^{-3.33}\varepsilon & & 1 & & 10^{-3.33}\sigma & & 10^{-3.33}\varepsilon \end{array}$$

V>20 Reacción cuantitativa: $HAc + OH^- == Ac^- + H_2O$

b) Tabla particular de variación de las concentraciones (en molaridad), TPVC, de las especies durante la valoración de 40 mL de ácido acético, 0.0007 M con NaOH, 0.0014 M.

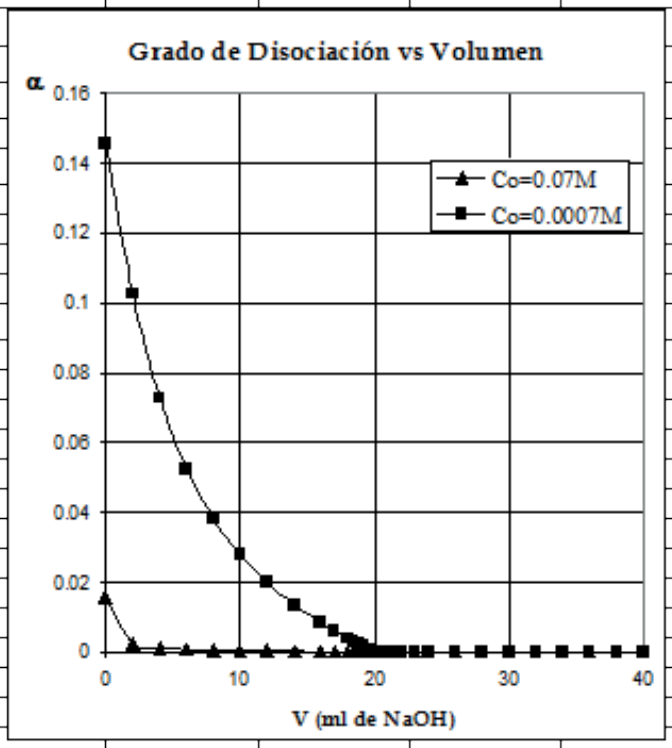
	Reacción de valoración					Equilibrio de interferencia			
	HAc	$+\ OH^-$	$====$	Ac^-	$+\ H_2O$	HAc	$====$	Ac^-	$+\ H^+$
$V=0$									
inicio	$.0007(1-\alpha)$			$.0007\alpha$	1	$.0007(1-\alpha)$		$.0007\alpha$	$.0007\alpha$
se agrega		$2V(.0007)$							
$0<V<20$									
ape	$\frac{.028}{40+V}\left(1-\alpha-\frac{V}{20}\right)$	$\frac{.028}{40+V}\varepsilon$		$\frac{.028}{40+V}\left(\alpha+\frac{V}{20}\right)$	1	$\frac{.028}{40+V}\left(1-\alpha-\frac{V}{20}\right)$		$\frac{.028}{40+V}\left(\alpha+\frac{V}{20}\right)$	$\frac{.028}{40+V}\alpha$
$V=20$						H_2O	$====$	OH^-	$+\ H^+$
pe	$\frac{0.028}{60}(\varepsilon-\sigma)$	$\frac{0.028}{60}\varepsilon$		$\frac{0.028}{60}$	1	1		$\frac{0.028}{60}\varepsilon$	$\frac{0.028}{60}\sigma$
$V>20$									
dpe	$\frac{.028}{40+V}\varepsilon$	$\frac{.028}{40+V}\left(\frac{V}{20}-1\right)$		$\frac{.028}{40+V}$	1				

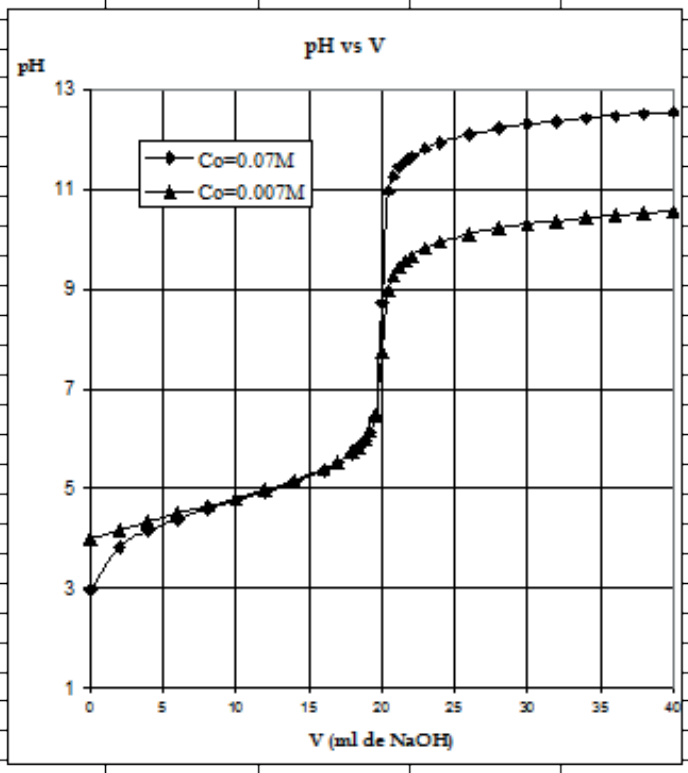
c) Ecuaciones particulares válidas de [H⁺] y pH durante la valoración de 40 mL de una solución de ácido acético 0.0007 M con hidróxido de sodio 0.0014 M.

V (mL)	**Ecuaciones de α, α' y σ**	**Ecuaciones de [H+] y pH**
Inicio V = 0	$\alpha^2 + 10^{-1.61}\alpha - 10^{-1.61} = 0$ α = 0.1456	$[H^+] = 0.1456 \times 0.0007 = 1.02 \times 10^{-4}$ $pH = -Log(1.02 \times 10^{-4}) = 3.99$
APE 0 < V < 15	$\alpha^2 + \left(\frac{10^{-4.76}}{\frac{0.028}{(40+V)}} + \frac{V}{20}\right)\alpha - \left(1 - \frac{V}{20}\right)\frac{10^{-4.76}}{\frac{0.028}{(40+V)}} = 0$	$[H^+] = \alpha C_0^*$ $pH = -Log(\alpha\ C_0^*)$
PE V = 15	$\alpha' = \frac{10^{-5.91}}{\sqrt{10^{-5.91} + 10^{-7.34}}} = 1.09 \times 10^{-3}$ $\sigma = \frac{10^{-7.34}}{\sqrt{10^{-5.91} + 10^{-7.34}}} = 4.05 \times 10^{-5}$	$[H+] = \sigma C_{0PE}^* = 1.89 \times 10^{-8}$ $pH = -Log(1.89 \times 10^{-8}) = 7.72$
DPE V > 15		$[H^+] = \frac{10^{-14}}{\frac{0.028}{40+V}\left(\frac{V}{20} - 1\right)}$ $pH = 14 + Log\left[\frac{0.028}{40+V}\left(\frac{V}{20} - 1\right)\right]$

d) y e)

Valoración de Acido Acético con NaOH				
pK_A = 4.76				
V_0 = 40 ml				
V_{PE} = 20 ml				
C_0		C_T		
0.07 M		0.14 M		
0.0007 M		0.0014 M		
	C_0 = 0.07 M		C_0 = 0.0007 M	
V (ml)	α	pH	α	pH
0	0.0156	2.96	0.1456	3.99
2	0.0023	3.82	0.1026	4.16
4	0.0011	4.16	0.0728	4.33
6	0.0007	4.39	0.0525	4.50
8	0.0004	4.58	0.0382	4.65
10	0.0003	4.76	0.0278	4.81
12	0.0002	4.94	0.0198	4.97
14	0.0001	5.13	0.0135	5.16
16	0.0001	5.36	0.0082	5.38
17	0.0001	5.51	0.0060	5.53
18	0.0000	5.71	0.0038	5.73
18.4	0.0000	5.82	0.0030	5.84
18.8	0.0000	5.96	0.0022	5.97
19.2	0.0000	6.14	0.0015	6.16
19.6	0.0000	6.45	0.0007	6.47
20	0.0000	8.71	0.0000	7.72
20.4	0.0000	10.97	0.0000	8.97
20.8	0.0000	11.27	0.0000	9.27
21.2	0.0000	11.44	0.0000	9.44
21.6	0.0000	11.56	0.0000	9.56
22	0.0000	11.65	0.0000	9.65
23	0.0000	11.82	0.0000	9.82
24	0.0000	11.94	0.0000	9.94
26	0.0000	12.10	0.0000	10.10
28	0.0000	12.22	0.0000	10.22
30	0.0000	12.30	0.0000	10.30
32	0.0000	12.37	0.0000	10.37
34	0.0000	12.42	0.0000	10.42
36	0.0000	12.47	0.0000	10.47
38	0.0000	12.51	0.0000	10.51
40	0.0000	12.54	0.0000	10.54





Práctica 3. Identificación y cuantificación de ácido acético en vinagre

I. Introducción

En esta práctica, los estudiantes valorarán una muestra de ácido acético (reactivo analítico) de dos concentraciones iniciales diferentes y una muestra de vinagre con una solución estandarizada de hidróxido de sodio. Durante el proceso de valoración, se medirá el pH de la solución en función del volumen agregado de la solución de hidróxido de sodio. Al final, se compararán las tres curvas de valoración.

II. Objetivos

Al finalizar esta sesión de laboratorio, el alumno deberá ser capaz de identificar y cuantificar el ácido acético de una muestra comercial de vinagre.

En particular, el estudiante será capaz de:

1. Preparar soluciones por dilución, a partir de una solución concentrada de ácido acético (reactivo analítico) y una muestra de vinagre; de tal forma, que ambas tengan una concentración del mismo orden de magnitud que la concentración del hidróxido de sodio.

2. Manejar y calibrar un pH-metro, junto con sus electrodos, para medir el pH.

3. Establecer el montaje necesario para efectuar una valoración seguida instrumentalmente, identificando: reactivo por titular, reactivo titulante, reacción de valoración y propiedad a medir.

4. Realizar una valoración volumétrica midiendo el pH durante este proceso.

5. Determinar el volumen del punto estequiométrico de la reacción de valoración, aplicando el método de las “tangentes”, sobre la curva de valoración pH=f(V).

6. Determinar la concentración empírica de la solución de ácido acético (r. a.).

7. Determinar la concentración empírica de la solución de ácido acético en el vinagre y compararlo con el valor reportado por el fabricante.

8. Determinar los pk_a de las dos valoraciones y compararlos.

9. Analizar el efecto que tiene la dilución sobre la curva de valoración.

III. Actividades previas a la práctica

Cuestionario previo

1. Lea el ejercicio resuelto de la sección 4.4 (*Valoración de un ácido monoprótico débil con una base fuerte*) del folleto *Valoración de un ácido monoprótico con una base fuerte*.

2. Considere el siguiente sistema de valoración: 10 mL de una solución de ácido acético, 0.1 M, que se valoran con una disolución de hidróxido de sodio, 0.15 M. Tomando como referencia el inciso 1, realice el análisis del comportamiento químico del sistema, en función del volumen agregado de la solución de hidróxido de sodio. (10 puntos)

Datos: El ácido acético (CH_3COOH) y el ion acetato (CH_3COO-) forman un par conjugado ácido-base de pK_a=4.76. El hidróxido de sodio (NaOH) se comporta en el agua como un electrolito fuerte. pK_w=14.

IV. Material, equipo y reactivos

Material	Equipo	Reactivos
4 matraces volumétricos de 50 mL y 1 matraz volumétrico de 100 mL	1 pH-metro	Biftalato de potasio (reactivo analítico)
1 matraz volumétrico de 10 mL	1 electrodo combinado (referencia y vidrio)	Ácido acético (reactivo analítico)
4 pipetas volumétricas: una de 0.5 mL, otra de 1 mL, otra de 3 mL y otra más de 6 mL	1 agitador magnético	Hidróxido de sodio (reactivo analítico)
3 vasos de precipitados de 50 mL	2 barras magnéticas	Solución amortiguadora de pH conocido

5 vasos "tequileros"		Solución de fenolftaleína (indicador químico)
1 bureta de 10 mL		
Soporte y pinzas para la bureta		
1 espátula		
1 piseta		

V. Procedimiento experimental

a) Preparación de soluciones

a1) De NaOH

Preparar 100 mL de una solución acuosa de hidróxido de sodio (0.10 M < C < 0.15 M) y estandarizarla: solución 1.

A partir de la solución anterior, preparar 50 mL de una solución diluida 1:100: solución 2.

a2) De ácido acético (reactivo analítico)

A partir del reactivo analítico, medir de manera exacta 1 mL de la solución y preparar (con agua destilada) 10 mL de solución (solución 3). Después, medir de manera exacta 3 mL de la solución 3 y preparar (con agua destilada) 50 mL de solución (solución 4).

A partir de las solución 4, preparar 50 mL de una solución diluida en una proporción 1:100 (solución 5).

a3) De vinagre

Medir de manera exacta 6 mL de la muestra comercial de vinagre y preparar, con agua destilada, 50 ml de solución.

b) Estandarización de la solución de NaOH

En un vaso de precipitados de 50 mL, pesar aproximadamente una masa de 0.15 g de biftalato de potasio (anotando el peso exacto) y disolverlo en 15 mL de agua

destilada. Agregar tres gotas de fenolftaleína a la solución y efectuar la valoración, de tal forma que la solución de hidróxido de sodio (solución 1) se encuentre en la bureta. Detener la valoración cuando aparezca una coloración ligeramente rosa y permanezca por lo menos 15 segundos. Anotar el volumen en donde cambia la coloración, y determinar la concentración exacta de la solución de hidróxido de sodio (NaOH). Repetir la operación anterior una vez más y determinar la concentración promedio de la solución de NaOH.

c) Calibración del pH-metro

Sumergir el electrodo combinado (vidrio-referencia) en la solución amortiguadora de pH conocido. Conectar el electrodo al pH-metro y conectar el pH-metro a la corriente eléctrica. Calibrar el pH-metro por medio de la solución de pH conocido.

d) Valoración de ácido acético y vinagre

Medir de manera exacta 10 mL de la solución de ácido acético (solución 4). Sumergir el electrodo combinado en la solución y armar el montaje necesario para llevar a cabo la valoración y la medición de pH. Realizar la valoración, agregando la solución de hidróxido de sodio con una bureta (solución 1). Medir el pH inicial y los pH para cada adición de la solución de hidróxido de sodio y anotar los valores de pH, en función del volumen agregado de hidróxido de sodio.

Repetir el procedimiento anterior, sustituyendo la solución de ácido acético (solución 4) por la solución de vinagre.

Repetir el procedimiento anterior, sustituyendo la solución 4 de ácido acético por la solución 5 de ácido acético, y la solución 1 de hidróxido de sodio por la solución 2 de hidróxido de sodio.

VI. Orientaciones para el tratamiento y disposición de residuos

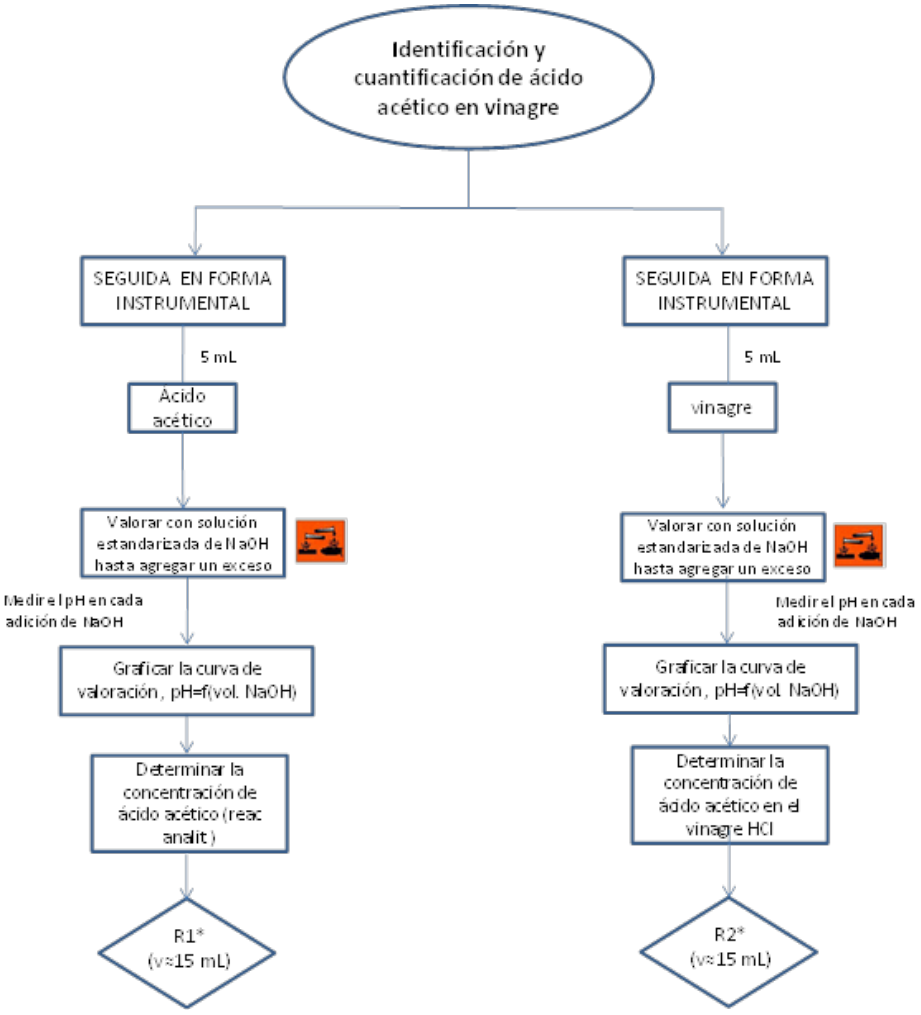
La solución de NaOH preparada que no haya sido utilizada se debe guardar en un frasco debidamente etiquetado, señalando el valor de la concentración obtenida por titulación.

La solución de ácido acético obtenida por dilución de la solución comercial que no haya sido utilizada se debe guardar en un frasco debidamente etiquetado.

La solución de ácido acético obtenida por dilución de la solución comercial de vinagre que no haya sido utilizada se debe neutralizar con una solución de hidróxido de sodio, hasta que el pH se encuentre en el siguiente intervalo: 5.5<pH<10, luego se debe verter en la tarja, manteniendo el grifo del agua abierto.

A las soluciones generadas durante las valoraciones, seguidas midiendo el pH, R 1 y R 2 (ver diagrama ecológico), se les debe adicionar poco a poco una solución de HCl, hasta que el pH se encuentre en el siguiente intervalo: 5.5<pH<10, luego se deben verter en la tarja, manteniendo el grifo del agua abierto.

Diagrama ecológico



VII. Puntos a considerar para elaborar el informe

El informe deberá tener carátula, objetivos, introducción, metodología experimental, resultados, análisis de resultados, conclusiones y bibliografía. En la sección apropiada, incorpore los siguientes puntos mínimos:

Para cada valoración realizada

- Utilizando el método gráfico de las "tangentes" y el de la segunda derivada, determine el volumen del punto de equivalencia de la valoración.
- Determine la concentración inicial (en molaridad) del ácido de la solución valorada.
- A partir del valor experimental de:$V_{PE}/2$, estime gráficamente el valor experimental del pK_a. Además, determine este valor a partir de la regresión lineal de los datos de pH_{APE} y $\log([CH_3COO^-]/[CH_3COOH])$. Señale el valor experimental de la constante de la reacción de valoración.

Utilizando los resultados obtenidos en los incisos anteriores y aplicando el modelo de perturbaciones aditivas:

- Analice el comportamiento químico del sistema de valoración en las siguientes zonas de la valoración: el inicio, APE, en el PE y DPE. Además, demuestre si la reacción de valoración es cuantitativa.
- Construya la tabla particular de la variación de concentraciones (TPVC) de las especies durante la valoración.
- Establezca las ecuaciones particulares para calcular el pH de la solución en cada zona de la valoración.
- Calcule suficientes valores de pH=f(V) para trazar apropiadamente la curva de valoración.
- Sobre la gráfica en donde trazó la curva experimental: pH=f(V), trace la curva de valoración teórica y, compare estas dos curvas.

Explique con detalle si una muestra comercial de vinagre contiene ácido acético y, de ser así, señale cuánto ácido acético contiene el vinagre comercial.

SEMANA 5

ACTIVIDADES

Realización del examen del Bloque 1

SEMANA 6

Los estudiantes deberán contar con los siguientes documentos:

1. La serie 5 de problemas *Valoración de ácido sulfúrico, C_0 (M), con hidróxido de sodio, C_T=2C_0 (M)*.

2. La resolución de los problemas de la serie 5.

ACTIVIDADES

Las actividades que se realizarán en la sexta semana son las siguientes:

1. Los estudiantes pedirán, al inicio de la sesión del laboratorio, su material y equipo, y sumergirán los electrodos en agua destilada.

2. Los estudiantes leerán, y el profesor explicará en detalle, el problema resuelto de la serie 5.

3. Se discutirá en forma general el cuestionario previo de la práctica 4.

4. Se discutirá en forma general y se realizará la práctica 4.

5. Se les avisará a los estudiantes que tendrán que traer dos limones (por estudiante) la próxima semana.

SERIE 5 DE PROBLEMAS

Valoración de ácido sulfúrico, C_0 (M), con hidróxido de sodio, C_T=2C_0 (M)

Considere la valoración de 25 mL de una solución de ácido sulfúrico, 0.01 M, con una solución de hidróxido de sodio, 0.02 M.

A. Con base en la metodología del modelo de perturbaciones aditivas, explique con detalle el comportamiento químico de la valoración; es decir, las ecuaciones químicas de mayor importancia relativa que describen el sistema, la estabilidad (o fuerza) del ácido y la cuantitatividad de las reacciones de valoración:

1) Indique, además, cuántos cambios bruscos de pH se esperan observar en la curva de valoración pH=f(V)

B. Construya la tabla particular de variación de concentraciones (TPVC) (en molaridad) de la valoración.

C. Explique la metodología del cálculo de pH, indicando las ecuaciones por aplicar en cada región de la valoración.

D. Calcule el pH para los siguientes valores de hidróxido de sodio agregado: 0, 2, 4, 6, 8, 10, 11, 12, 12.5, 13, 14, 16, 18, 20, 22, 24, 24.5, 25, 25.5, 26, 28, 30, 32, 34, 36, 38, 40, 42, 44, 46, 48 y 50 mL.

E. Trace la curva teórica pH=f(V) de la valoración.

F. Analice la posibilidad de utilizar verde de bromocresol como indicador de fin de valoración.

G. Una muestra de 40 mL de ácido sulfúrico se valora con hidróxido de sodio 0.1820 M, utilizando fenolftaleína como indicador químico de fin de valoración; determine la molaridad y la normalidad de la solución original de ácido sulfúrico, si el volumen de vire ocurre en 28.8 mL; determine, además, la precisión teórica de la valoración al utilizar este indicador.

Datos: El ácido sulfúrico (H2SO4) es un ácido diprótico cuyos valores de pK_a son: pK_{a1}=-3.00 y pK_{a2}=1.99. El hidróxido de sodio se comporta en agua como una base fuerte. La ecuación química de la autoprotólisis presenta un valor de pK_W=14.0. El intervalo de transición de pH de la fenolftaleína es 8.0<pH<9.6 y el del verde de bromocresol es 3.8<pH<5.4.

PROBLEMAS RESUELTOS DE LA SERIE 5

Inicio, V = 0 mL

En este punto de la valoración, el sistema corresponde a la disolución acuosa de un ácido diprótico. Para conocer el comportamiento químico de la disolución, es decir, las ecuaciones químicas de mayor importancia relativa que describen el sistema

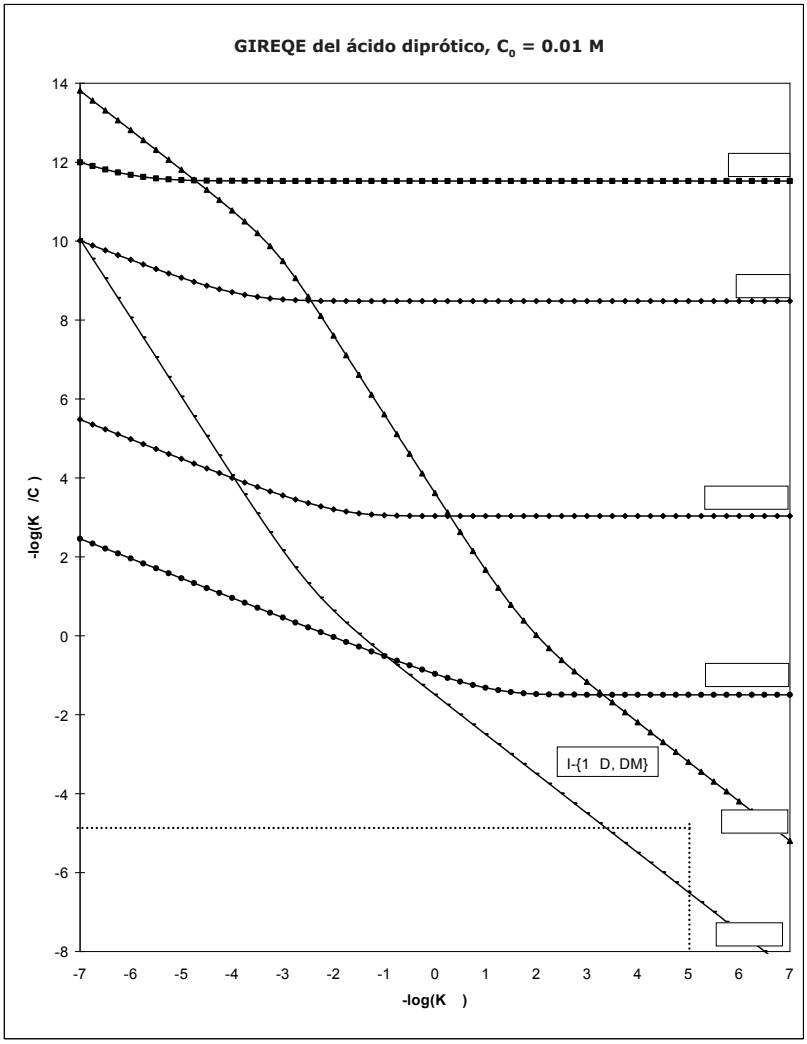
y, la estabilidad (o fuerza) del ácido, se utilizará la GIREQE del ácido diprótico para un valor de C_0 = 0.01 M.

Primero, se evaluará el punto [–log(K_{DM}),–log(K_{A1}/C_0)]. Para este sistema, el resultado es el siguiente: $\left(-\log\frac{10^{-1.99}}{10^{3.00}}, -\log\frac{10^{3.00}}{10^{-2}}\right)$ = (4.99, -5.00)

Enseguida, las coordenadas del punto se sitúan en la GIREQE del ácido diprótico ($C_0 = 10^{-2}$ M).

Como se puede observar en la siguiente figura, el punto (4.99, -5.00) queda situado en la región:

I-{1ªD, DM}.



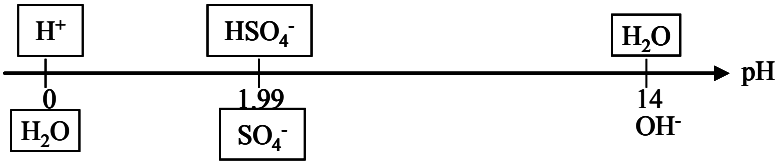
Posteriormente, se identifican las aproximaciones que se pueden incorporar sobre el sistema. La región I-{1ªD, DM} indica que el H_2SO_4 es fuerte (α-$\gamma \approx 1$) y que las ecuaciones químicas de mayor importancia relativa son la primera disociación del ácido y la dismutación. Ahora, se plantea el estado de equilibrio incorporando las aproximaciones (válidas). Al sustituir la relación: $\alpha \approx (1+\gamma)$, el estado de equilibrio para la región I-{1ªD, DM} queda de la siguiente forma:

$$\begin{array}{ccccccccccc} H_2SO_4 & === & HSO_4^- & + & H^+ & & 2\,HSO_4^- & === & H_2SO_4 & + & SO_4^{2-} \\ \approx 0 & & 0.01(1-\gamma) & & 0.01(1+\gamma) & & 0.01(1-\gamma) & & \approx 0 & & 0.01\gamma \end{array}$$

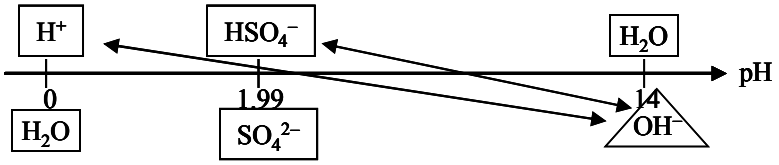
Con base en las expresiones de las concentraciones de equilibrio de las especies, puede escribirse el siguiente resultado:

$$\begin{array}{ccccc} HSO_4^- & === & SO_4^{2-} & + & H^+ \\ 0.01(1-\gamma) & & 0.01\gamma & & 0.01(1+\gamma) \end{array}$$

Este resultado muestra que una solución de ácido sulfúrico es equivalente a una mezcla equimolar de un ácido fuerte (H_2SO_4) con un ácido de fuerza media (HSO_4^-). Esto significa que la especie HSO_4^- no se comporta como un anfolito sino como un ácido (ha perdido su propiedad básica, peroo mantiene su propiedad ácida). La escala de pH después de considerar las disociaciones de H_2SO_4 y HSO_4^- es la siguiente:



Por lo tanto, al agregar el hidróxido de sodio, las reacciones de valoración que ocurrirán pueden establecerse a partir de la escala de pH:



Como puede observarse en la escala, hay dos reacciones de valoración. La primera reacción de valoración ocurre entre el ion hidronio y el ion hidróxido (reacción de un ácido fuerte con una base fuerte). Mientras que la segunda reacción de valoración es entre el ion sulfato ácido y OH^-.

Primera reacción de valoración (1.ª RV): $H^+ + OH^- === H_2O$

Segunda reacción de valoración (2.ª RV): $HSO_4^- + OH^- === SO_4^{2-}$

Después de haber estudiado la valoración en V=0 mL, por estrategia conviene analizarla primero en el volumen del primer punto estequiométrico V_{1erPE} y, después, estudiarla en la región de antes del primer punto estequiométrico (A1.^{er} PE).

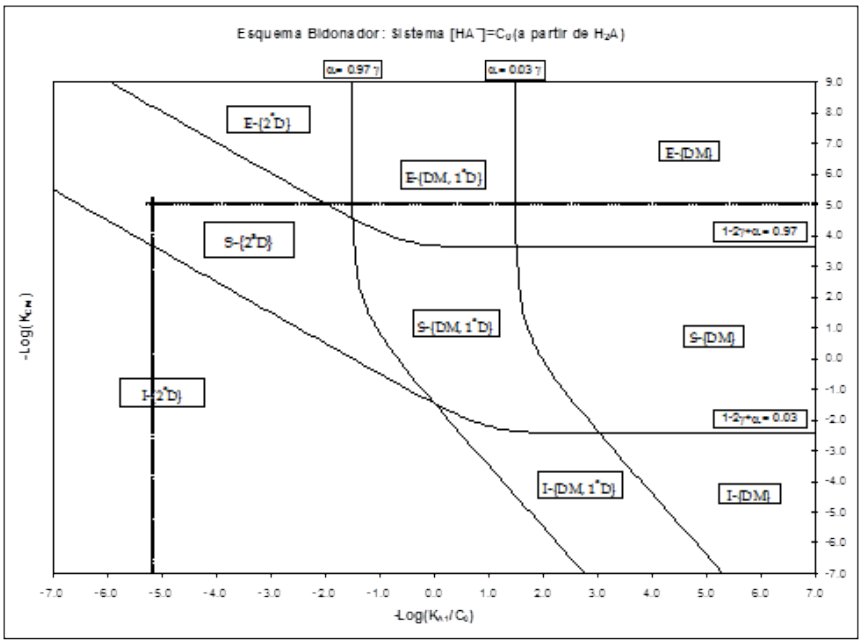
Primer punto estequiométrico (1.er PE), V = 12.5 mL

En este punto de la valoración, se ha efectuado la 1.ª RV hasta neutralizar estequiométricamente al ion hidronio, así que en la solución se encuentra la especie HSO_4^-, que aún no se ha neutralizado, en una concentración que es igual a: 0.01[25/(25+12.5)] = 0.00667 M (= $10^{-2.176}$ M).

Con el propósito de establecer las ecuaciones de mayor importancia relativa y la estabilidad de la especie HSO_4^-, primero, se desprecia el efecto de la autoprotólisis; bajo esta simplificación, esta especie pertenece a un sistema bidonador, por lo que se aplica la metodología de la GIREQE de HA- del esquema bidonador.

Primero, se evaluará el punto: [$-\log(K_{A1}/C_0)$,$-\log(K_{DM})$]. Para este volumen, el resultado es el siguiente: [$-\log(10^{3.00}/10^{-2.176})$,$-\log(10^{-1.99}/10^{3.00})$] = (-5.176, 4.99)

Luego, las coordenadas del punto se situarán en la GIREQE de HA^- del esquema bidonador. Como puede observarse en la siguiente figura, el punto (-5.176, 4.99) queda situado en la región S-{2ªD}.

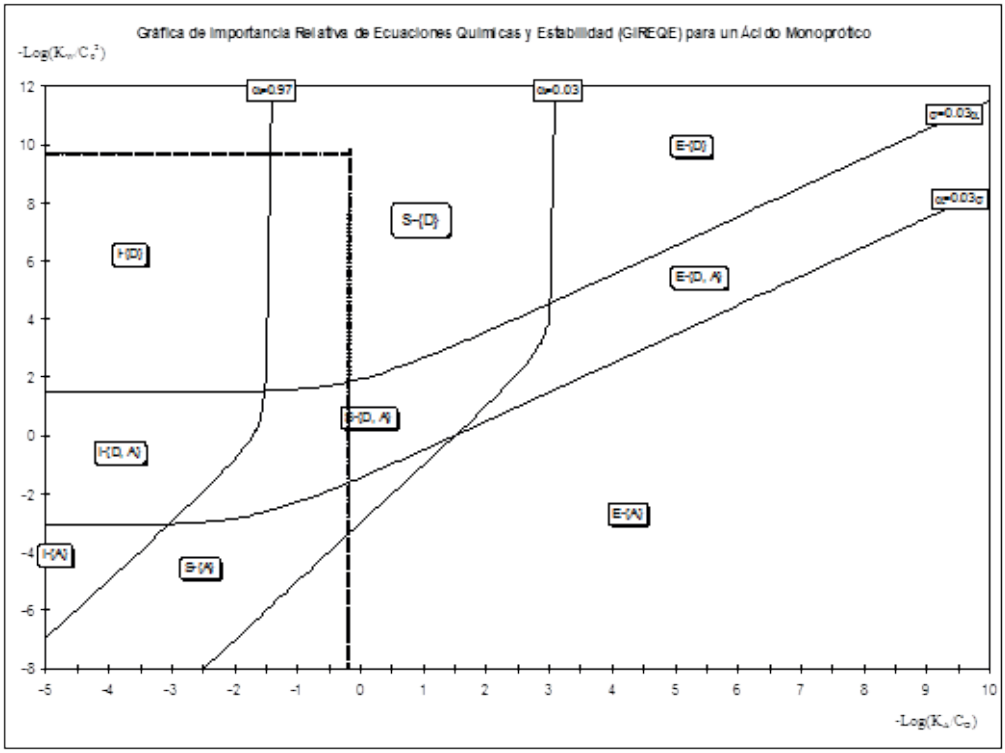


Después, se identificarán las aproximaciones válidas que se pueden incorporar sobre el sistema. La región S-{2.ªD} indica que la especie HSO_4^- se comporta como un ácido (no como un anfolito) de fuerza media, lo cual es congruente con el resultado obtenido en: V=0 mL.

Enseguida, se analizará si la autoprotólisis del agua tiene una influencia significativa en este punto de la valoración; para ello, se aplicará la metodología de la GIREQE del ácido monoprótico (ya que HSO_4^- se comporta como si fuese un ácido monoprótico).

Se evaluará el punto $[-\log(K_{A2}/C^*_{01.er\ PE}), -\log(K_W/C^{*2}_{01.er\ PE})]$. El resultado es el siguiente: $[-\log(10^{-1.99}/10^{-2.176}), -\log(10^{-14}/(10^{-2.176})^2)] = (-0.186, 9.648)$

Las coordenadas del punto (-0.186, 9.648) se sitúan en la GIREQE del ácido monoprótico, y como puede observarse en la siguiente figura, el punto queda situado en la región S-{2.ªD}. Así que la hipótesis inicial, acerca de que el efecto de la autoprotólisis es poco significativo en la descripción química del sistema es correcta.



Se plantea el estado de equilibrio aproximado, esto es:

$$\begin{array}{ccccc} HSO_4^- & === & SO_4^{2-} & + & H^+ \\ \frac{0.25}{37.5}(1-\alpha) & & \frac{0.25}{37.5}\alpha & & \frac{0.25}{37.5}\alpha \end{array}$$

Además, se puede concluir que la 1.ª RV es poco cuantitativa debido a que la especie HSO_4^- es semiestable (fuerza media). Aplicando la definición de la cuantitatividad, se tiene que:

$$\%Q_{1.^{er}\,PE}^{H^+} = \frac{V_0C_0 - \alpha V_0C_0}{V_0C_0} \times 100 = (1-\alpha) \times 100$$

Esta ecuación muestra que la cuantitatividad depende de: α. El valor de α se obtiene al resolver el siguiente polinomio:

$$\alpha^2 + 10^{-0.186}\alpha - 10^{-0.186} = 0$$

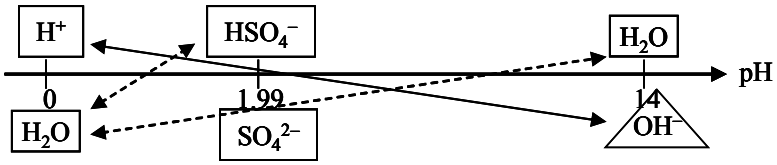
Obteniéndose como resultado: α=0.6899. Por lo que, la cuantitatividad es:

$$\%Q_{1.^{er}\,PE}^{H^+} = (1-0.6899) \times 100 = 31.01\ \%$$

Por lo tanto, la 1.ª RV es poco cuantitativa (menos del 50 %). Es importante señalar que el desarrollo anterior demuestra que la cuantitatividad de la 1.ª RV no depende de la ecuación química de la 1.ª RV sino de la disociación de HSO_4^-.

Antes del primer punto estequiométrico (A1.er PE), 0 <V < 12.5 (mL)

En esta zona de la valoración (A1.er PE), está ocurriendo la 1.ª RV, pero sin llegar a neutralizar estequiométricamente a H^+. Al considerar esta zona de la valoración, la escala de pH es la siguiente:



Con base en la escala de pH, se observa que el sistema está descrito (completamente) por tres ecuaciones químicas: la 1.ª RV, que establece cuánto H^+ queda en solución (cantidad variable), y como ecuaciones químicas de interferencia: la disociación de HSO_4^- y la autoprotólisis del agua; sin embargo, la ecuación química de la autoprotólisis del agua es la ecuación inversa de la 1.ª RV, así que esta ecuación ya está contabilizada, por lo que, el sistema está descrito completamente (sin

ninguna aproximación) por la primera reacción de valoración y la disociación de HSO_4^-, esto es: {1.ª RV, 2.ª D}.

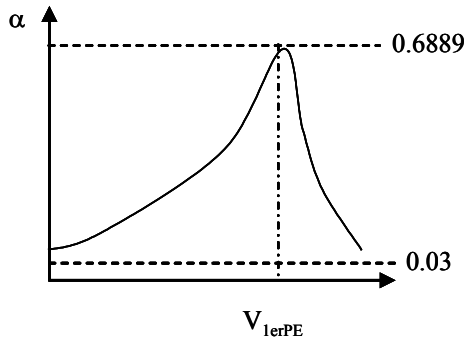
El equilibrio de interferencia de la 2.ª D evoluciona según la cantidad agregada de OH^-. La dirección en que se desplaza el equilibrio de interferencia puede establecerse a través del principio de Le Chatelier. La 1.ª RV provoca que la cantidad de H^+ disminuya, así que la ecuación química de la 2.ª D se desplaza, según el principio de LeChatelier, hacia la derecha:

$$HSO_4^- \rightleftharpoons SO_4^{2-} + \downarrow H^+$$

Esto significa que conforme se agrega el reactivo titulante, el grado de disociación de HSO_4^- aumenta. En cambio, cuando se desarrolla la 2.ª RV, la concentración de HSO_4^- disminuye, porque esta especie está reaccionando, mientras que, la concentración de SO_4^{2-} aumenta, porque esta especie se está formando, según el principio de LeChatelier, la ecuación química de la 2.ª disociación, se desplazará, ahora, hacia la izquierda:

$$\downarrow HSO_4^- \rightleftharpoons \uparrow SO_4^{2-} + H^+$$

Gráficamente, el comportamiento cualitativo del grado de disociación en función de V es el siguiente:



Según la gráfica, el grado de disociación es importante al inicio, también lo es en la zona de A1.er PE, es máximo en el 1.er PE y sigue siendo importante en la zona A2.° PE, así que la ecuación química de la 2.ª D debe considerarse como una ecuación química interferente importante sobre la reacción de valoración, en las zonas de: A1.er PE y de A2.° PE, es decir: {1.ª RV, 2.ª D}.

Inicio de la 2.ª RV; V′ = 0 mL (V = 12.5 mL)

Cuando se considera el inicio de la 2.ª RV, las ecuaciones de mayor importancia relativa, así como la estabilidad de especie HSO_4^-, están dadas por los resultados obtenidos en V=12.5 mL. Sin embargo, resulta práctico definir, en este punto, la variable (independiente) V′, la cual corresponde al volumen agregado de reactivo titulante utilizado exclusivamente para la 2.ª RV. Es importante señalar que V′ y V están relacionadas a través de la siguiente ecuación: V′=V–12.5.

Por estrategia, es conveniente analizar primero la 2.ª RV de la valoración en el segundo punto estequiométrico y, después, analizar la zona de antes del segundo punto estequiométrico (A2.° PE).

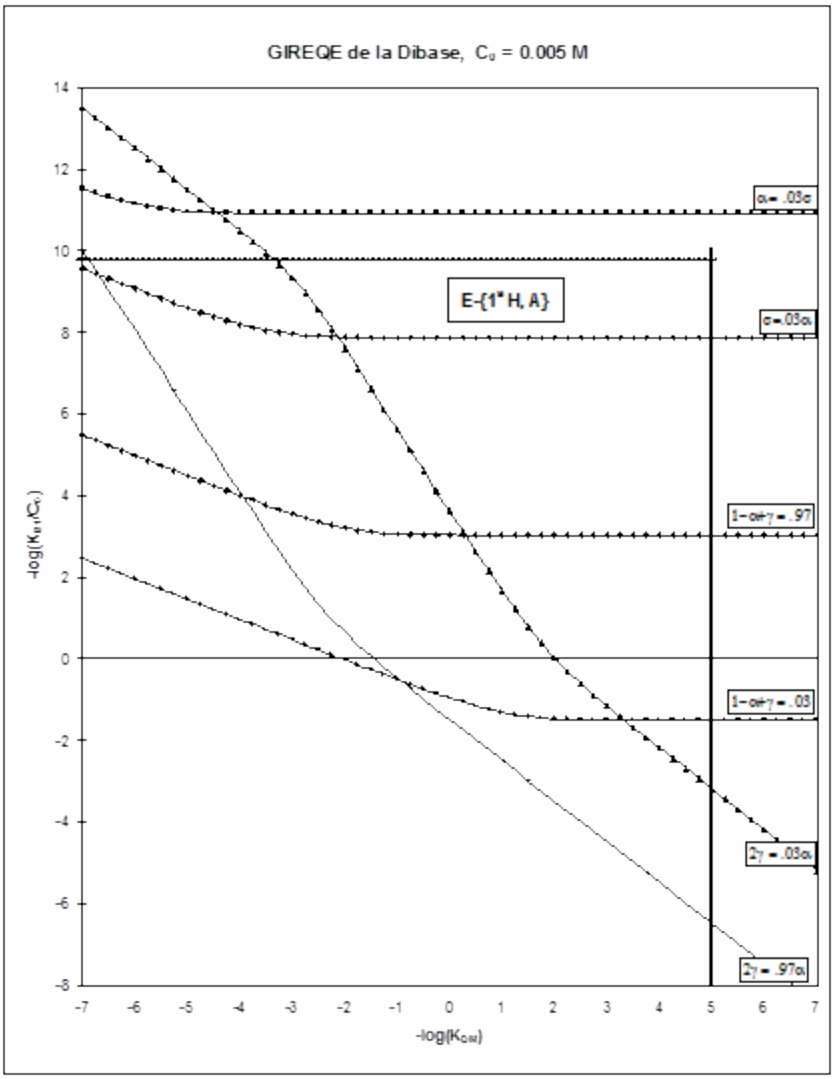
Segundo punto estequiométrico (2.º PE), V′ = 12.5 mL (V = 25 mL)

En este punto de la valoración, el sistema corresponde a la solución acuosa de una dibase de concentración: $C^*_{02.°\ PE}$ = 0.01 x (25/25+25) = 0.005 M.

Con el propósito de saber la cuantitatividad de la 2.ª RV así como las ecuaciones químicas de mayor importancia relativa se utilizará la GIREQE de la dibase para C_0 = 0.005 M.

Primero, se evaluará el punto [–log(K_{DM}),–log($K_{B1}/C^*_{O2.°\ PE}$)]. Para este sistema el resultado es el siguiente: [–log($10^{-1.99}/10^{3.00}$),–log($10^{-(14-1.99)}$/0.005)] = (4.99, 9.71).

Las coordenadas del punto se sitúan en la GIREQE de la dibase (C_0=0.005 M). El punto (4.99, 9.71) queda situado en la región E-{1.ª H, A}, como se puede observar en la siguiente figura.



Se identifican las aproximaciones que se pueden incorporar en el sistema. En la región E-{1.ª H, A}, se cumple que la especie SO_4^- es una base estable (débil, $\alpha' << 1$) y que las ecuaciones químicas de mayor importancia relativa son la primera hidrólisis de SO_4^- y la autoprotólisis del agua.

Se plantea el estado de equilibrio aproximado; al sustituir la relación: $\alpha' << 1$, el estado de equilibrio para la región E-{1.ª H, A} es el siguiente:

$$\begin{array}{ccccccccccc} SO_4^{2-} & + & H_2O & === & HSO_4^- & + & OH^- & H_2O & === & H^+ & + & OH^- \\ \approx 0.005 & & 1 & & 0.005\,\alpha' & & 0.005\,(\alpha'+\sigma) & 1 & & 0.005\sigma & & 0.005\,(\alpha'+\sigma) \end{array}$$

Debido a que la especie SO_4^- es una base estable, entonces la 2.ª RV es cuantitativa. A continuación se calcula α' de la siguiente manera:

$$\alpha' = \frac{K_{B1}/C^{*}_{02.^{\circ}\,PE}}{\sqrt{\left(K_B/C^{*}_{02.^{\circ}\,PE}\right)+\left(K_W/C^{*2}_{02.^{\circ}\,PE}\right)}} = \frac{10^{-9.71}}{\sqrt{10^{-9.71}+10^{-9.40}}} = 8.01\times10^{-6}$$

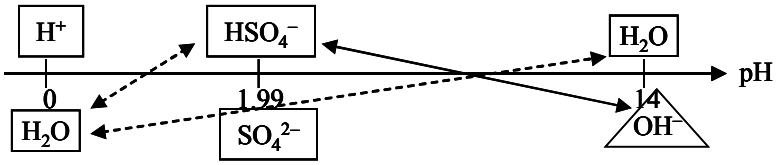
Con este valor de α', se calcula la cuantitatividad de la segunda reacción de valoración:

$$\%Q^{HSO_4^-}_{2.^{\circ}\,PE} = (1-\alpha')\times100 = (1-8.01\times10^{-6})\times100 = 99.9992\ \%$$

El cálculo muestra que efectivamente esta reacción es cuantitativa.

Antes de la 2.ª RV; 0 < V′ < 12.5 (12.5 < V < 25)

Durante la zona de A2.º PE se está desarrollando la 2.ª RV sin haber neutralizado estequiométricamente a la especie HSO_4^-. La escala de pH al considerar esta zona es la siguiente,



Como se puede observar en la escala de pH, el sistema está representado, sin realizar ninguna aproximación, por tres ecuaciones químicas, la 2.ª RV y, como ecuaciones interferentes, la disociación de HSO_4^- y la autoprotólisis del agua, {2.ª RV, 2.ª D, A}. Nótese que la ecuación de la primera hidrólisis (1.ª H) ya está considerada, puesto que en su sentido inverso corresponde a la segunda reacción de valoración (2.ª RV).

De las tres ecuaciones químicas que definen el sistema, es posible despreciar el efecto de la autoprotólisis del agua, ya que: pH_{PE}=7.09, así que seguramente se cumplirán las siguientes desigualdades:

$$pH_{APE} \le 6.2 \quad y \quad pH_{DPE} \ge 7.8$$

En el caso de la disociación de HSO_4^- (2.ª D), como ya se discutió en las páginas: 52 y 53, sigue siendo una interferencia importante (sobre la 2.ª RV) en esta zona de la valoración (A2.º PE).

En conclusión, cuando 12.5<V<25, las ecuaciones químicas: {2.ª RV, 2.ª D} describen el comportamiento químico del sistema.

Después de la 2.ª RV; V′ > 12.5 mL (V > 25 mL)

En esta zona de la valoración, la cantidad agregada de OH^- se encuentra en exceso respecto a la neutralización de HSO_4^-, y se encuentra libre en el sistema, por lo que, en esta zona, hay una mezcla acuosa de una base débil (SO_4^{2-}) y un exceso de OH^-. Según el principio de Le Chatelier, una base que es débil cuando no hay exceso de OH^-, se encuentra menos hidrolizada (es más débil) cuando hay exceso de OH-, por lo que después del 2.º PE, el pH esta impuesto por la concentración en exceso de la base fuerte, la cual puede expresarse mediante la 2.ª RV. Así que, la ecuación de mayor importancia relativa en esta región es: ≈{2.ª RV}.

Los resultados del análisis químico durante la valoración se muestran de manera resumida a continuación:

V = 0 mL, mezcla de un ácido fuerte y uno de fuerza media

$$\begin{array}{ccccc} HSO_4^- & === & SO_4^{2-} & + & H^+ \\ 0.01(1-\alpha) & & 0.01\alpha & & 0.01(1+\alpha) \end{array}$$

0 < V< 12.5, conforme se agrega OH^-, α aumenta

$$H^+ + OH^- == H_2O \qquad HSO_4^- == SO_4^{2-} + H^+$$

V = 12.5 mL (V′=0 mL) HSO_4^- se comporta como un ácido fuerza media, 1.ª RV poco cuantitativa

$$\begin{array}{ccccc} HSO_4^- & === & SO_4^{2-} & + & H^+ \\ \frac{0.25}{37.5}(1-\alpha) & & \frac{0.25}{37.5}\alpha & & \frac{0.25}{37.5}\alpha \end{array}$$

12.5 mL<V<25 mL (0 mL<V′<12.5 mL) conforme se agrega OH^-, α disminuye

$$HSO_4^- + OH^- == SO_4^{2-} + H_2O \qquad HSO_4^- == SO_4^{2-} + H^+$$

V = 25 mL (V′ = 12.5 mL) 2.ª Reacción de valoración cuantitativa

$$HSO_4^- + OH^- == SO_4^{2-} + H_2O \qquad H_2O == H^+ + OH^-$$

V > 25 mL (V'>12.5 mL)

$$HSO_4^- + OH^- == SO_4^{2-} + H_2O$$

La 1.ª RV es poco cuantitativa: $\%Q^{H^+}_{1.^{er}\,PE}$ = 31.01 %. La 2.ª RV es cuantitativa: $\%Q^{HSO_4^-}_{PE} = 99.9992\ \%$.

a) Sólo se espera observar un cambio brusco de pH en la vecindad de 25 mL (volumen de neutralización global).

b) Tabla particular de la variación de concentraciones (en molaridad)

	Reacción de valoración				Equilibrio de interferencia		
	H^+ +	OH^- ====	H_2O		HSO_4^- ====	SO_4^{2-} +	H^+
$V=0$							
inicio	$.01(1+\alpha)$		1		$.01(1-\alpha)$	$.01\alpha$	$.01(1+\alpha)$
se agrega		$2V(.01)$					
$0<V<12.5$							
A1.^{er}PE	$\frac{.25}{25+V}\left(1+\alpha-\frac{2V}{25}\right)$	$\frac{.25}{25+V}\varepsilon$	1		$\frac{.25}{25+V}(1-\alpha)$	$\frac{.25}{25+V}\alpha$	$\frac{.25}{25+V}\left(1+\alpha-\frac{2V}{25}\right)$
$V=12.5$							
1.^{er}PE	$\frac{.25}{37.5}\alpha$	$\frac{.25}{37.5}\varepsilon$	1		$\frac{.25}{37.5}(1-\alpha)$	$\frac{.25}{37.5}\alpha$	$\frac{.25}{37.5}\alpha$
	HSO_4^{2-} +	OH^- ====	SO_4^{2-} +	H_2O			
$V'=0$ $(V=12.5)$							
inicio	$\frac{.25}{37.5}(1-\alpha)$		$\frac{.25}{37.5}\alpha$	1	$\frac{.25}{37.5}(1-\alpha)$	$\frac{.25}{37.5}\alpha$	$\frac{.25}{37.5}\alpha$
se agrega		$2V'(.01)$					
$0<V'<12.5$							
A2.°PE	$\frac{.25}{37.5+V'}\left(1-\alpha-\frac{2V'}{25}\right)$	$\frac{.25}{37.5+V'}\varepsilon'$	$\frac{.25}{37.5+V'}\left(\alpha+\frac{2V'}{25}\right)$	1	$\frac{.25}{37.5+V'}\left(1-\alpha-\frac{2V'}{25}\right)$	$\frac{.25}{37.5+V'}\left(\alpha+\frac{2V'}{25}\right)$	$\frac{.25}{37.5+V'}\alpha$
$V'=12.5$					H_2O ====	H^+ +	OH^-
2.°PE	$\frac{.25}{50}(\varepsilon'-\sigma)$	$\frac{.25}{50}\varepsilon'$	$\frac{.25}{50}$	1	1	$\frac{.25}{50}\sigma$	$\frac{.25}{50}\varepsilon'$
$V'>12.5$							
D2.°PE	$\frac{.25}{37.5+V'}\varepsilon'$	$\frac{.25}{37.5+V'}\left(\frac{2V'}{25}-1\right)$	$\frac{.25}{37.5+V'}$	1			

c) Ecuaciones de pH válidas durante la valoración

$$V = 0$$

$$0 < V < \frac{V_0}{z} \qquad \alpha^2 + \left(\frac{K_{A2}}{C_0^*} + 1 - \frac{zV}{V_0}\right)\alpha - \frac{K_{A2}}{C_0^*} = 0 \;\Rightarrow\; pH = -Log\left[C_0^*\left(1 + \alpha - \frac{zV}{V_0}\right)\right]$$

$$V = \frac{V_0}{z}$$

$$'V' = 0 \left(V = \frac{V_0}{z}\right) \qquad \alpha^2 + \left(\frac{K_{A2}}{C_0^*} + \frac{zV'}{V_0}\right)\alpha - \frac{K_{A2}}{C_0^*}\left(1 - \frac{zV'}{V_0}\right) = 0 \;\Rightarrow\; pH = -Log\left(\alpha C_0^*\right)$$

$$0 < V' < \frac{V_0}{z}\left(\frac{V_0}{z} < V < \frac{2V_0}{z}\right)$$

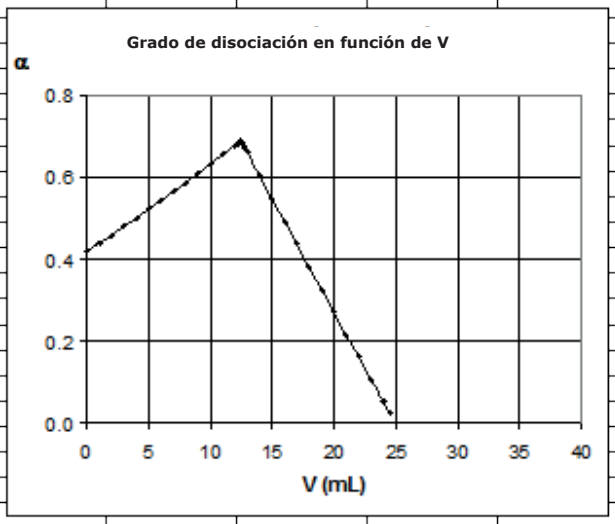
$$V' = \frac{V_0}{z} \left(V = \frac{2V_0}{z}\right) \qquad pH = pK_W + Log\left(\sqrt{K_{B1}C_{02oPE}^* + K_W}\right)$$

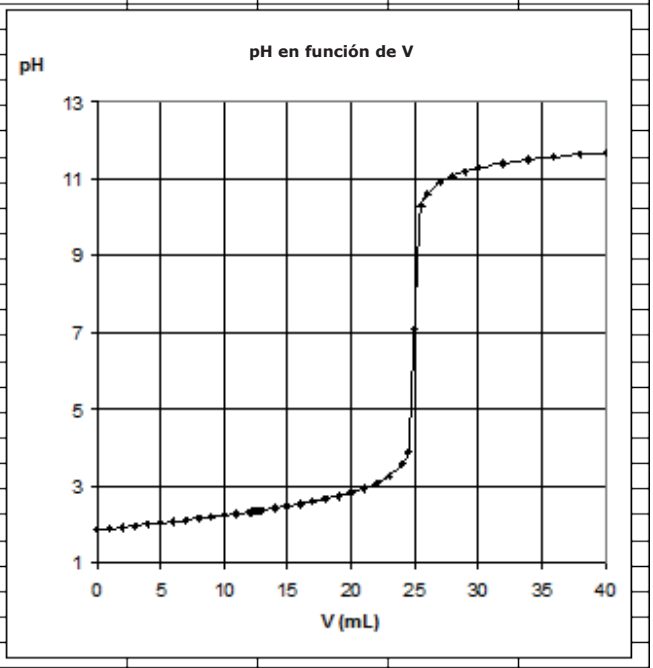
$$V' > \frac{V_0}{z} \left(V > \frac{2V_0}{z}\right) \qquad pH = pK_W + Log\left[C_0^*\left(\frac{zV}{V_0} - 1\right)\right]$$

d) y e) Los datos tabulados de pH=f(V), así como las gráficas de α=f(V) y pH=f(V) se muestran a continuación:

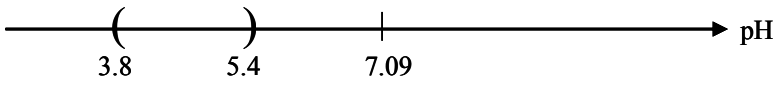
Valoración de ácido sulfúrico, 0.01 M, con hidróxido de sodio 0.02 M

V (mL)	V' (mL)	α	pH
0		0.4190	1.85
1		0.4391	1.88
2		0.4596	1.92
3		0.4803	1.96
4		0.5012	1.99
5		0.5224	2.03
6		0.5439	2.07
7		0.5657	2.10
8		0.5877	2.14
9		0.6099	2.18
10		0.6325	2.23
11		0.6553	2.27
12		0.6783	2.31
12.1		0.6806	2.32
12.2		0.6829	2.32
12.3		0.6853	2.33
12.4		0.6876	2.33
12.5	**0**	**0.6899**	**2.34**
12.6	0.1	0.6842	2.34
12.7	0.2	0.6786	2.35
12.8	0.3	0.6729	2.35
12.9	0.4	0.6672	2.36
13	0.5	0.6616	2.36
14	1.5	0.6051	2.41
15	2.5	0.5489	2.46
16	3.5	0.4930	2.52
17	4.5	0.4372	2.58
18	5.5	0.3818	2.65
19	6.5	0.3265	2.73
20	7.5	0.2715	2.82
21	8.5	0.2168	2.93
22	9.5	0.1622	3.06
23	10.5	0.1079	3.25
24	11.5	0.0539	3.56
24.5	12	0.0269	3.87
25	**12.5**		**7.09**
25.5	13		10.30
26	13.5		10.59
27	14.5		10.89
28	15.5		11.05
29	16.5		11.17
30	17.5		11.26
32	19.5		11.39
34	21.5		11.48
36	23.5		11.56
38	25.5		11.62
40	27.5		11.66





f) Con base en la forma de la curva de pH=f(V), el indicador (verde de bromocresol) podría servir para detectar el volumen de la neutralización global. El intervalo de pH de transición del indicador, así como el pH del punto de equivalencia de la 2.ª RV, se encuentran en la siguiente escala de pH:



Como se puede observar (en la escala de pH), el error más grande en la en la detección del punto de equivalencia (y, por tanto, el que limita el método) se presenta para el valor pH=3.8, por lo que el error (por defecto) se determinará con este valor. Se puede observar, en la tabulación de los datos pH=F(V) (inciso D), que cuando V=24.5 mL, pH=3.87; así que el volumen en el cual: pH=3.80 debe ser menor que 24.5 mL. El cálculo exacto da el siguiente resultado: cuando pH=3.80 entonces V=24.41 mL (o V'=11.91 mL). Así, que el error (por defecto) para este pH es:

$$\%\,\text{error} = \frac{V_{2.^\circ\,PE} - V_{Trans}}{V_{2.^\circ\,PE}} \times 100 = \frac{25 - 24.41}{25} \times 100 = 2.36\,\%$$

El error máximo que se comete con este indicador es 2.36 %, por lo que no es un "buen" indicador en la detección del punto de equivalencia de esta valoración, ya que un error aceptable debería ser menor o igual al 2 %.

g) Con base en la curva de valoración pH=f(V) (inciso E), el cambio de coloración de la fenolftaleína ocurre en la vecindad el volumen global de neutralización ($V_{2.^\circ\,PE}$); así que, para calcular la molaridad del ácido sulfúrico es necesario utilizar la ecuación química de la neutralización global:

$$H_2SO_4 \;+\; 2\,OH^- \;==\; SO_4^{2-} \;+\; 2\,H_2O$$

Con base en esta ecuación química, la molaridad inicial del ácido sulfúrico es:

$$C_0 = \frac{V_{PE} \times C_T}{2\,V_0} = \frac{28.8 \times 0.182}{2 \times 40} = 0.0655\,M\,.$$

Mientras que la normalidad inicial el ácido sulfúrico es el doble de la molaridad, ya que este ácido es diprótico: $[H_2SO_4]_0$ = 2 x 0.0655 = 0.1310 N.

La precisión mínima de la fenolftaleína, es decir, cuando pH=9.6, se determina a partir de la siguiente relación:

$$\%P = \left[2 - \frac{\left[z\,C_0 + (z+1)10^{pH_{Tran} - pK_W} \right]}{\left(z\,C_0 - 10^{pH_{Tran} - pK_W} \right)} \right] \times 100$$

Esta ecuación es válida para determinar la precisión mínima, por exceso (de una base fuerte), de un indicador químico en la detección del segundo punto de equivalencia, ya sea para la valoración de un ácido diprótico con una base fuerte, o para la valoración de una mezcla equimolar de dos ácidos monopróticos con una base fuerte). Sustituyendo los valores particulares de la valoración en la ecuación anterior, el porcentaje de la precisión es:

$$\%P = \left[2 - \frac{\left[(2 \times 0.01) + (2+1) \times 10^{9.6\text{-}14}\right]}{\left[(2 \times 0.01) - 10^{9.6\text{-}14}\right]} \right] \times 100 = 99.2 \ \%$$

Este resultado indica que la fenolftaleína es un "buen" indicador para la detección del V_{PE} de esta valoración ya que su precisión es mejor que el 98 %.

Práctica 4. Determinación de los coeficientes estequiométricos de la reacción de ácido maleico con hidróxido de sodio

I. Introducción

La determinación experimental de los coeficientes estequiométricos entre reactivos que participan en una reacción química es indispensable en la resolución de problemas reales tales como:

a) Determinar las ecuaciones químicas balanceadas.

b) Determinar la concentración de un compuesto en una muestra.

c) Proponer métodos de síntesis.

Para alcanzar este propósito, es necesario disponer de un procedimiento sistemático que permita su conocimiento; uno de estos procedimientos son las valoraciones químicas, que consisten en obtener las curvas de valoración de cantidades perfectamente conocidas del reactivo por titular, en función de la relación molar del reactivo titulante respecto al reactivo por titular: $\phi^{tit}_{por\ tit}$, en donde:

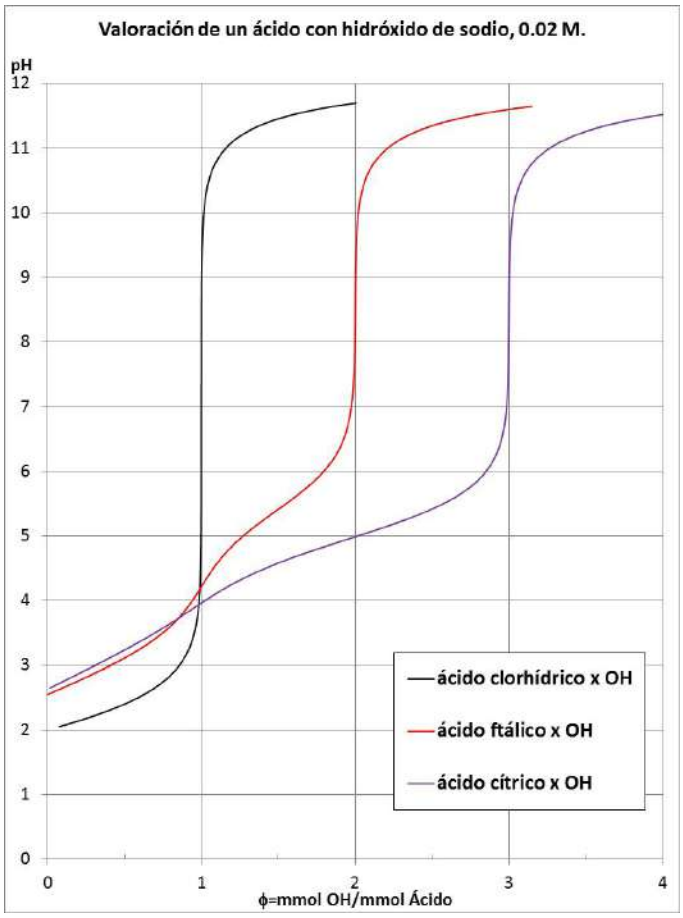
$$\phi^{tit}_{por\ tit} = \frac{\text{moles de la especie titulante}}{\text{moles de la especie por titular}}$$

Experimentalmente, $\phi^{tit}_{por\ tit}$ puede conocerse de la siguiente forma: por una parte, las moles de la especie titulante se conocen mediante el volumen agregado de este

reactivo multiplicado por la concentración del mismo; por otra parte, las moles del reactivo por titular se pueden conocer con la masa exacta (pesada con una balanza semimicro), la masa molar y la pureza del reactivo por titular, esto es:

$$\phi^{tit}_{por\ tit} = \frac{VC_T}{masa \times pureza / masa\ molar}$$

A continuación, se muestran las curvas pH vs $\phi^{OH}_{H_nA}$ de la valoración de un ácido con hidróxido de sodio para n = 1, 2, y 3 (ácido clorhídrico, ácido ftálico y ácido cítrico respectivamente). Como se puede observar, el cambio brusco de pH (que se presenta en reacciones de alto porcentaje de conversión) se obtiene en $\phi^{OH}_{HCl} = 1$, $\phi^{OH}_{H_2Ft} = 2$ y $\phi^{OH}_{ac.\,cítrico} = 3$, respectivamente, lo cual indica el número de moles de OH que se necesitan relativamente para neutralizar a las moles iniciales del ácido y, por tanto, esto corresponde a identificar los coeficientes estequiométricos de la reacción entre el ácido y el NaOH.



La importancia de conocer los coeficientes estequiométricos en la cuantificación experimental de un ácido poliprótico mediante una valoración con NaOH tiene que

ver con las ecuaciones de balance (estequiométrico) que se tienen que utilizar para obtener esta cuantificación, esto es:

$$HA + OH^- \xrightarrow{\approx 100\%} A^- + H_2O$$

$$C_0 = \frac{V_{PE} C_{OH}}{V_0}$$

$$H_2A + 2\,OH^- \xrightarrow{\approx 100\%} A^{2-} + H_2O$$

$$C_0 = \frac{V_{PE} C_{OH}}{2V_0}$$

$$H_3A + 3\,OH^- \xrightarrow{\approx 100\%} A^{3-} + H_2O$$

$$C_0 = \frac{V_{PE} C_{OH}}{3V_0}$$

En donde:

C_o es la concentración molar inicial del ácido que se desea determinar

V_o es el volumen de la alícuota del ácido

V_{PE} es el volumen del punto estequiométrico (en donde hay un cambio brusco de pH en el gráfico de pH=f (Vol de NaOH)

C_{OH} es la concentración exacta del NaOH, determinada por estandarización

II. Objetivos

En esta práctica, los estudiantes:

1. Determinarán experimentalmente los coeficientes estequiométricos de la reacción de ácido maleico con NaOH, utilizando una valoración química.

2. Determinarán, además, la concentración de una muestra problema de ácido maleico, mediante una valoración con NaOH, utilizando un indicador químico.

3. Identificarán si las reacciones de valoración ocurren en forma sucesiva o en forma simultánea.

4. En el caso de que las reacciones ocurran en forma sucesiva, estimarán los valores experimentales de los pK_a y de las constantes de las reacciones

III. Actividades previas a la práctica

Cuestionario previo

1. Utilizando la metodología del modelo de perturbaciones aditivas y las GIREQUE's apropiadas, calcule el pH de los siguientes sistemas:

   a) Solución acuosa de ácido maleico 0.05 M. (2 puntos)

   b) Solución acuosa de maleato ácido de sodio 0.05 M. (2 puntos)

   c) Solución acuosa de maleato de sodio 0.05 M. (2 puntos)

Datos: El ácido maleico (cis-butenodioico) se simbolizará por simplicidad como: H_2Ma. El par conjugado ácido maleico (H_2Ma) ion maleato ácido (HMa^-) tiene un pK_a=1.910. El par conjugado ion maleato ácido (HMa^-) ion maleato (Ma^{2-}) tiene un pK_a=6.332. El maleato ácido de sodio (NaHMa) se comporta en agua como un electrolito fuerte. El maleato de sodio (Na_2Ma) se comporta en agua como un electrolito fuerte.

2. Investigue la relación que existe entre la molaridad y la normalidad de un ácido diprótico. (2 puntos)

   Establezca las ecuaciones químicas y algebraicas que se deben utilizar para determinar C_0, cuando un indicador químico cambia su color en la vecindad del primer punto de equivalencia y cuando cambia su color en la vecindad del segundo punto de equivalencia. (2 puntos)

IV. Material, equipo y reactivos

Material	Equipo	Reactivos
1 matraz volumétrico de 100 mL	1 pH-metro	Solución comercial de HCl, 0.0998 molar (Baker)
3 pipetas volumétricas: una de 5 ml, otra de 10 mL y una más de 25 mL 1 pipeta graduada de 5 mL	1 electrodo combinado (referencia y vidrio)	Hidróxido de sodio (reactivo analítico sólido)
2 copas tequileras 3 vasos de precipitados de 50 mL 3 vasos del precipitados de 100 mL	1 agitador magnético	Ácido maleico (reactivo analítico sólido)
1 bureta de 10 mL con soporte metálico y pinzas	2 barras magnéticas	Solución para calibrar el pH-metro; pH= 4.01 ó pH= 7.00
Una espátula		Solución de fenolftaleína (indicador químico)
Una piseta		

V. Procedimiento experimental

a) Preparación de la solución de NaOH

Preparar 100 mL de una solución acuosa de hidróxido de sodio (C≈ 0.15 M) y estandarizarla con una solución comercial de HCl, 0.0998 molar (Baker), utilizando a la fenolftaleína como indicador de fin de reacción. Realizar la estandarización una vez más y tomar como valor representativo el promedio de la concentración de NaOH obtenida de las dos estandarizaciones (completar la tabla 1).

b) Calibración del pH-metro

Conectar a la corriente eléctrica el pH-metro (potenciómetro) y conectar el electrodo combinado (vidrio-referencia) en el pH-metro. En un vaso "tequilero", colocar un cierto volumen de una solución comercial de pH=7.00 (o pH=4.01), sumergir el electrodo combinado dentro de esta solución y dejar bajo agitación, al menos durante 2 minutos (utilizar una barra y agitador magnéticos). Encender el pH-metro y

calibrarlo de tal forma que el pH medido coincida con el valor de pH de la solución comercial, repetir esta operación hasta que el valor de pH no cambie. Una vez efectuada la calibración, desactivar la medición de pH y sacar el electrodo combinado, enjuagarlo con agua destilada y secarlo con papel absorbente sin frotar.

c) Determinación de los coeficientes estequiométricos de la reacción

Pesar (utilizando la balanza semimicro) entre 45 y 50 mg de ácido maleico (anotar el valor realmente pesado), tranferir el sólido a la copa tequilera, agregar 5 mL de agua destilada y agitar (mediante el agitador y la barra magnéticos), hasta la disolución de la muestra. Sumergir el electrodo combinado en la solución y armar el montaje necesario para llevar a cabo la valoración y la medición de pH. Realizar la valoración, agregando la solución estandarizada de NaOH con una bureta. Medir el pH inicial y los pH's para cada adición de la solución valorante, anotando los valores de pH en función del volumen agregado de la solución de NaOH en la tabla 2.

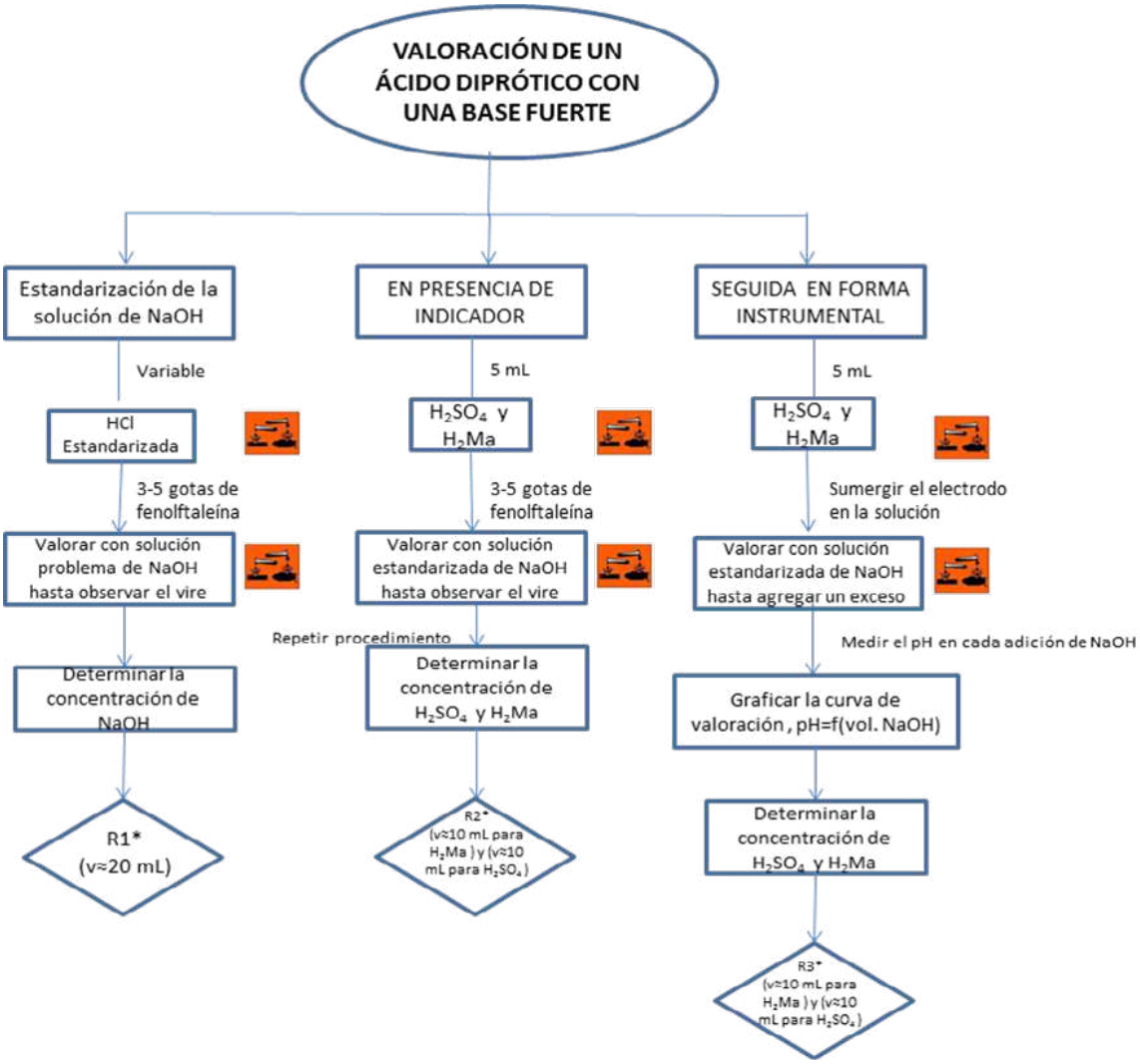
d) Valoración de una solución problema de ácido maleico (con indicador)

Medir de manera exacta 5 mL de la solución problema de ácido maleico (pipeta volumétrica) y agregarle de dos a tres gotas de fenolftaleína. Mezclar la solución y realizar la valoración, agregando la solución estandarizada de NaOH con una bureta. Detener la valoración cuando ocurra el cambio de coloración y se mantenga por lo menos 15 segundos. Realizar la estandarización una vez más y tomar como valor representativo el promedio del volumen de vire de NaOH obtenido de las dos valoraciones. Anotar este valor en la tabla 3.

VI. Orientaciones para el tratamiento y disposición de residuos

Tratamiento de residuos: mezclar R1, R2 y R3 (ver el diagrama ecológico), medir el pH de la mezcla resultante. Si el valor de pH se encuentra entre 5.5 y 10, verter en el desagüe. De lo contrario, neutralizar con ácido diluido (ácido acético) o con NaOH antes de desecharlo.

Diagrama ecológico



VII. Tablas de resultados experimentales

Tabla 1. Determinación de la concentración experimental de una solución NaOH (indicador químico)

	Datos	Incógnita	Ecuación química	Desarrollo	Resultado
Volumen de la alícuota de NaOH (mL)		Concentración de la solución preparada de NaOH	$NaOH + HCl \rightarrow NaCl + H_2O$	Dado que la reacción presenta una estequiometría 1 a 1	C (NaOH) M
Concentración de la soluc. estandarizada de HCl (M)			$OH^- + H_3O^+ \rightarrow 2H_2O$		$C_0^{NaOH} = \frac{V_{PE}^{HCl} \times C_0^{HCl}}{V_0^{NaOH}}$
Volumen promedio de HCl para alcanzar el vire (mL)				$V_0^{NaOH} \times C_0^{NaOH} = V_{PE}^{HCl} \times C_0^{HCl}$	
Indicador químico					

Tabla 2. Valoración de una solución de ácido maleico con una solución de NaOH

Método de tangentes

V (mL)	ϕ	pH
0.00		
0.50		
1.00		
1.50		
2.00		
2.25		
2.50		
2.60		
2.70		
2.80		
2.90		
3.00		
3.10		
3.20		
3.30		
3.40		
3.50		
3.75		
4.00		
4.50		
5.00		
5.25		
5.50		
5.60		
5.70		
5.80		
5.90		
6.00		
6.10		
6.20		
6.30		
6.40		
6.50		
6.75		
7.00		
7.25		
7.50		
7.75		
8.00		
8.50		
9.00		
9.50		
10.00		

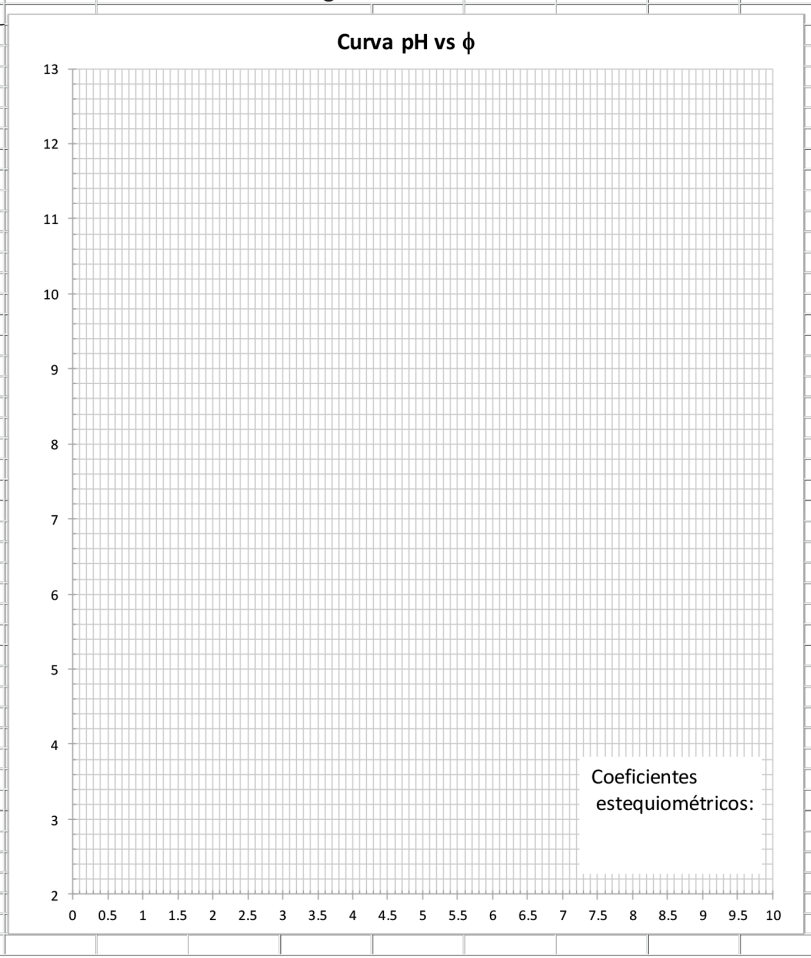


Tabla 3. Determinación de la concentración experimental de una solución problema de ácido maleico (indicador químico)

	Datos	Incógnita	Ecuación química	Desarrollo	Resultado
Volumen de la alícuota de ácido maleico (mL)		Concentración de la solución problema de ácido maleico		Dado que la reacción presenta una estequiometría:	C (maleico) M
Concentración de la soluc. estandarizada de NaOH (M)					
Volumen promedio de NaOH para alcanzar el vire					
Indicador químico					

VIII. Puntos a considerar para elaborar el informe

Determinación de los coeficientes estequiométricos de la reacción de ácido maleico y NaOH

- Utilizando el método gráfico de las "tangentes" y el método de la "segunda derivada", determine los valores de: $\phi_{H_2A}^{OH}$, de los puntos de equivalencia de la valoración. Señale cuál de los dos valores es el más confiable.
- Explique cuántas reacciones ocurren durante la valoración, señale si son sucesivas o simultáneas y señale cuál de las reacciones presenta un mayor porcentaje de conversión.
- Determine los valores experimentales de los coeficientes estequiométricos de cada una de las reacciones de valoración.
- Estime gráficamente (a partir de la curva $pH = f\left(\phi_{H_2A}^{OH}\right)$, los valores experimentales de los pK_a del ácido maleico y, a partir de ellos, determine los valores experimentales de las constantes de las reacciones que ocurren durante la valoración.

Modelo de perturbaciones aditivas.

- Analice el comportamiento químico del sistema de valoración en las siguientes zonas de la valoración: inicio, A1.^{er} PE, 1.er PE, A2.^{o} PE, 2.º PE y D2.^{o} PE
- Construya la tabla particular de la variación de concentraciones (TPVC) de las especies durante la valoración.
- Establezca la metodología particular para calcular el pH de la solución en cada zona de la valoración.
- Calcule suficientes valores de pH=f(V) para trazar apropiadamente la curva de valoración.
- Sobre la gráfica en donde trazó la curva experimental: pH=f(V), trace la curva de valoración teórica y compare estas dos curvas.
- Analice la posibilidad de utilizar verde de bromocresol como indicador de fin de valoración.

Valoración de una solución problema de ácido maleico (con indicador)

- Utilizando el volumen agregado de NaOH, en donde ocurre el cambio de coloración de la solución, escriba la ecuación química de la reacción.

- Determine la concentración (en molaridad) de la solución problema del ácido maleico.

Datos: El ácido maleico (COOH-HC=CH-COOH) es un ácido diprótico cuyos valores de pK_a son: pK_{a1}=1.94 y pK_{a2}=6.22. El hidróxido de sodio se comporta en agua como una base fuerte. La ecuación química de la autoprotólisis presenta un valor de pK_W=14.0 El intervalo de transición de pH de la fenolftaleína es 8.0<pH<9.6.

SEMANA 7

Los estudiantes deberán contar con la hoja de cálculo de la *Valoración de un ácido triprótico con una base fuerte*.

ACTIVIDADES

Las actividades que se realizarán en esta semana son las siguientes:

1. Los estudiantes pedirán, al inicio de la sesión del laboratorio, su material y equipo, y sumergirán los electrodos combinados en agua destilada.

2. Utilizando la hoja de cálculo de la valoración de un ácido triprótico con una base fuerte, los estudiantes entregarán en forma impresa la curva teórica pH vs. $\phi_{H_3A}^{OH}$ de valoración de ácido cítrico con hidróxido de sodio.

3. Los estudiantes aplicarán la metodología para determinar experimentalmente los coeficientes estequiométricos entre la reacción de ácido cítrico con NaOH mediante una valoración química. Los estudiantes, integrados en equipos, llenarán las tablas que les proporcionará el profesor.

4. Los estudiantes determinarán la concentración de ácido cítrico en el jugo de limón mediante una valoración con NaOH y determinarán el porcentaje de ácido cítrico por cada limón. Los estudiantes integrados en equipos llenarán las tablas que les proporcionará el profesor.

Práctica 5. Cuantificación de ácido cítrico en jugo de limón

I. Introducción

En esta práctica, los estudiantes determinarán la cantidad de ácido cítrico que hay en un limón. Para ello, primero se determinará la estequiometría experimental de la reacción de ácido cítrico con NaOH utilizando una valoración química. Enseguida, se realizará la valoración de una muestra de jugo de limón con una solución estandarizada de hidróxido de sodio. Finalmente, se determinará el porcentaje de ácido cítrico por cada limón. Durante los procesos de valoración, se medirá el pH de la solución, en función del volumen agregado de la solución de hidróxido de sodio.

II. Objetivos

Los propondrá el grupo de trabajo de los estudiantes

III. Actividades previas a la práctica

1. Leer con detalle la introducción y los objetivos de la práctica 4.

2. Utilizando la hoja de cálculo de la valoración de un ácido triprótico con una base fuerte, elaborar la curva teórica pH vs. $\phi_{H_3A}^{OH}$ de valoración de ácido cítrico con hidróxido de sodio (una copia impresa de esta gráfica se entregará el día de la práctica).

3. Justificar el uso de la ecuación de balance: $V_0^{H_3A}C_0^{H_3A} = \left(V_{PE}^{OH}C_0^{OH}\right)/3$, en la valoración de ácido cítrico con hidróxido de sodio.

Datos: El ácido cítrico ($C_6H_8O_7$, 192.13 g/mol) se comporta en agua como un ácido triprótico en donde: pK_{a1}=3.15, pK_{a2}=4.77 y pK_{a3}=5.19. La ecuación química de la autoprotólisis presenta un valor de pK_w=14.0.

IV. Material, equipo y reactivos

Los propondrá el grupo de trabajo de los estudiantes.

V. Procedimiento experimental

Lo propondrá el grupo de trabajo de los estudiantes.

Los estudiantes, integrados en equipos, llenarán las tablas impresas que les proporcionará el profesor.

VI. Puntos a considerar para elaborar el informe

Determinación de los coeficientes estequiométricos de la reacción de ácido cítrico con NaOH

- Utilizando el método gráfico de las "tangentes" y el método de la "segunda derivada", determine el valor de: $\phi_{H_3A}^{OH}$, del punto de equivalencia de la valoración.
- Explique cuántas reacciones ocurren durante la valoración, señale si son sucesivas o simultáneas y señale cuál de las reacciones presenta un mayor porcentaje de conversión.
- Determine los valores experimentales de los coeficientes estequiométricos de la reacción de valoración en donde se observa el cambio brusco de pH.
- Estime gráficamente (a partir de la curva $pH = f\left(\phi_{H_3A}^{OH}\right)$, los valores experimentales de los pK_a del ácido cítrico y, a partir de ellos, determine los valores experimentales de las constantes de las reacciones que ocurren durante la valoración.

Utilizando los resultados obtenidos en los incisos anteriores y aplicando el modelo de perturbaciones aditivas, explique con detalle:

- Cuáles son las ecuaciones químicas de mayor importancia relativa en los siguientes valores de V: 0, V_{PE1}, V_{PE2} y V_{PE3}.
- Si las reacciones que ocurren durante la valoración son o no cuantitativas.
- ¿Cuántos cambios bruscos de pH se esperarían observar teóricamente en la curva de valoración pH=f(V)? ¿Coincide esta predicción con el resultado experimental?
- Si el volumen del punto de equivalencia que se esperaría observar (y el obtenido experimentalmente) corresponde con el volumen global de neutralización.
- Cuáles de las reacciones de la valoración experimental son cuantitativas y cuáles son poco cuantitativas.
- Utilizando una escala de pH, escriba las reacciones que ocurren durante la valoración y determine el valor teórico de las constantes de cada reacción.

- Utilizando la metodología del modelo de perturbaciones aditivas, analice y señale cuántos y cuáles puntos de equivalencia presentarían un cambio brusco de pH.
- Utilizando la hoja de cálculo de la valoración de una solución acuosa de un ácido triprótico con una solución acuosa de una base fuerte, simule la curva de valoración $pH = f\left(\phi_{H_3A}^{OH}\right)$ y grafíquela junto con la curva experimental.

Cuantificación de ácido cítrico en los limones.

- Utilizando el método gráfico de las "tangentes" y el método de la "segunda derivada", determine el valor del volumen de NaOH, del punto de equivalencia de la valoración.
- Determine la concentración (en molaridad) del ácido cítrico en el jugo de limón y a partir de esto determine el porcentaje de ácido cítrico por cada limón.
- Estime gráficamente, a partir de la curva $pH=f(V^{OH})$, los valores experimentales de los pK_a y, a partir de ellos, concluya sobre la presencia del ácido cítrico en el jugo de limón.

Datos: El ácido cítrico ($C_6H_8O_7$, 192.13 g/mol) se comporta en agua como un ácido triprótico en donde: $pK_{a1}=3.15$, $pK_{a2}=4.77$ y $pK_{a3}=5.19$. El hidróxido de sodio se comporta en agua como un electrolito fuerte. La ecuación química de la autoprotólisis presenta un valor de $pK_w=14.0$ El intervalo de transición de pH de la fenolftaleína es $8.0<pH<9.6$; la forma ácida del indicador es incolora, el color de la forma básica del indicador es rojo.

SEMANA 8

Los estudiantes deberán contar con el siguiente documento:

El formato de la práctica 5 (Valoración de una mezcla de ácido clorhídrico y ácido acético con hidróxido de sodio).

ACTIVIDADES

Las actividades que se realizarán en esta semana son las siguientes:

1. Los estudiantes pedirán, al inicio de la sesión del laboratorio, su material y equipo, y sumergirán los electrodos combinados en agua destilada.

2. Los estudiantes leerán, y el profesor explicará con detalle, los ejemplos de los temas: "Mezcla equimolar de dos ácidos monopróticos" y "Mezcla de dos monobases".

3. Se discutirá en forma general el cuestionario previo de la práctica 5.

4. Se discutirá en forma general y se realizará la práctica 5.

Práctica 6. Valoración de una mezcla de ácido clorhídrico y ácido acético con hidróxido de sodio

I. Introducción

En esta práctica, los estudiantes realizarán la valoración de la mezcla de dos ácidos monopróticos, ácido clorhídrico y ácido acético, con una solución estandarizada de hidróxido de sodio. Durante el proceso de valoración, se medirá el pH de la solución, en función del volumen agregado de la solución de hidróxido de sodio. Además, realizarán la valoración en presencia de dos diferentes indicadores químicos ácido-base.

II. Actividades previas a la práctica

Cuestionario previo

1. Leer los temas: "Mezcla equimolar de dos ácidos monopróticos" y "Mezcla de dos monobases" en el folleto *Valoraciones en donde ocurren reacciones ácido-base*.

2. Tomando como base los temas leídos en el inciso 1, calcule el pH de las siguientes mezclas acuosas:

   a) Ácido clorhídrico, 0.08 M, y ácido acético, 0.08 M. (2.5 puntos)

   b) Ácido acético, 0.08 M, y cloruro de amonio, 0.08 M. (2.5 puntos)

   c) Ácido acético, 0.08 M, cloruro de amonio, 0.08 M, e hidróxido de sodio, 0.08 M. (2.5 puntos)

   d) Ácido acético, 0.08 M, cloruro de amonio, 0.08 M, e hidróxido de sodio, 0.16 M. (2.5 puntos)

Datos: El ácido clorhídrico (HCl) se comporta en agua como un electrolito fuerte. El hidróxido de sodio (NaCl) se comporta en agua como un electrolito fuerte. El cloruro de amonio (NH_4Cl) se comporta en agua como un electrolito fuerte. El par conjugado de ácido acético (CH_3COOH) y de ion acetato (CH_3COO-) tiene un: pK_a=4.76. El par conjugado ion amonio (NH_4^+) amoniaco (NH_4) tiene un: pK_a=9.24.

III. Material, equipo y reactivos

Material	Equipo	Reactivos
1 matraz volumétrico de 50 mL y de 100 mL	1 pH-metro	Solución comercial de ácido clorhídrico (valorada)
2 pipetas volumétricas de 10 mL	1 electrodo combinado (referencia y vidrio)	Hidróxido de sodio (reactivo analítico)
1 pipeta graduada de 5 mL	1 agitador magnético	Solución de fenolftaleína (indicador químico)
3 vasos de precipitados de 50 mL	2 barras magnéticas	Solución de naranja de metilo (indicador químico)

5 vasos "tequileros"		Solución amortiguadora de pH conocido
1 bureta de 10 mL		
soporte y pinzas para la bureta		
1 espátula y 1 piseta		

IV. Procedimiento experimental

a) Preparación de soluciones

a1) De NaOH

Preparar 50 mL de una solución acuosa de hidróxido de sodio (0.10 M < C < 0.15 M) y estandarizarla con una solución comercial de HCl, 0.0998 molar (Baker), utilizando la fenolftaleína como indicador de fin de reacción. Realizar la estandarización una vez más y tomar como valor representativo el promedio de la concentración de NaOH obtenida de las dos estandarizaciones.

a2) De la solución problema

Medir de manera exacta 10 mL de la muestra problema (mezcla de ácido clorhídrico y ácido acético); transferir la muestra a un matraz volumétrico de 50 mL, agregarle agua destilada hasta la marca de aforo y mezclar perfectamente.

b) Calibración del pH-metro

Conectar a la corriente eléctrica el pH-metro (potenciómetro) y conectar el electrodo combinado (vidrio-referencia) en el pH-metro. En un vaso "tequilero", colocar un cierto volumen de una solución comercial de pH=7.00 (o pH=4.01), sumergir el electrodo combinado dentro de esta solución y dejar bajo agitación al menos durante 2 minutos (utilizar una barra y agitador magnéticos). Encender el pH-metro y calibrarlo de tal forma que el pH medido coincida con el valor de pH de la solución comercial, repetir esta operación hasta que el valor de pH no cambie. Una vez efectuada la calibración, desactivar la medición de pH y sacar el electrodo combinado, enjuagarlo con agua destilada y secarlo con papel absorbente sin frotar.

c) Valoración de la mezcla de ácidos

c1) Seguida instrumentalmente

Medir de manera exacta 10 mL de la solución problema, sumergir el electrodo combinado en la solución y armar el montaje necesario para llevar a cabo la valoración y la medición de pH. Realizar la valoración agregando la solución de hidróxido de sodio con una bureta. Medir el pH inicial y los pH para cada adición de la solución de hidróxido de sodio y anotar los valores de pH=f(V).

c2) En presencia de indicadores ácido-base

Medir de manera exacta 10 mL de la solución problema y agregarle unas gotas de anaranjado de metilo. Realizar la valoración agregando la solución de hidróxido de sodio con una bureta. Medir y anotar el volumen en el cual el sistema cambia de color.

Repetir el procedimiento anterior sustituyendo el anaranjado de metilo por la fenolftaleína.

V. Puntos a considerar para elaborar el informe

El informe deberá tener carátula, objetivos, introducción, metodología experimental, resultados, análisis de resultados, conclusiones y bibliografía. En la sección apropiada, incorporar los siguientes puntos mínimos:

Para la valoración seguida en forma instrumental

- Utilizando el método gráfico de las "tangentes" y el de la "segunda derivada", determine los volúmenes experimentales de los puntos de equivalencia de la valoración.
- Determine la concentración inicial de ácido clorhídrico y de ácido acético (en molaridad) de la solución valorada.
- Determine la concentración inicial de ácido clorhídrico y de ácido acético (en molaridad) de la muestra original.
- Determine gráficamente (a partir de la curva pH=F[V]) el valor experimental del pK_a del par conjugado: CH_3COOH/CH_3COO^-.

- Determine los valores de: pK_a (del par: CH_3COOH/CH_3COO^-) y pK_W, a partir de la regresión lineal de los datos apropiados.
- Señale los valores experimentales de las constantes de las reacciones involucradas en la valoración.

Modelo de perturbaciones aditivas

- Analice el comportamiento químico del sistema de valoración en las siguientes zonas de la valoración: inicio, A1.er PE, 1.er PE, A2.º PE, 2.º PE y D2.º PE.
- Construya la tabla particular de la variación de concentraciones (TPVC) de las especies durante la valoración.
- Establezca la metodología particular para calcular el pH de la solución en cada zona de la valoración.
- Calcule suficientes valores de pH=f (V) para trazar apropiadamente la curva de valoración.
- Sobre la gráfica en donde trazó la curva experimental: pH=f(V), trace la curva de valoración teórica y compare estas dos curvas.

Para la valoración en presencia de los indicadores

- Calcule el error experimental de la valoración en presencia de naranja de metilo.
- Calcule el error experimental de la valoración en presencia de fenolftaleína.
- Calcule el error teórico de la valoración en presencia de naranja de metilo.
- Calcule el error teórico de la valoración en presencia de fenolftaleína.
- Concluya sobre la validez de la utilización de estos indicadores en la detección del primer punto de equivalencia y del segundo punto de equivalencia de la valoración.

Datos: El intervalo de transición de pH de la fenolftaleína es: $8.0<pH<9.6$. El intervalo de transición de pH del naranja de metilo es: $3.1<pH<4.4$.

SEMANA 9

Los estudiantes deberán contar con los siguientes documentos:

1. La serie 6 de problemas *Valoración de la mezcla (no equimolar) de un ácido fuerte y un ácido débil con una base fuerte*.

2. La resolución del problema de la serie 6 *Valoración de la mezcla (no equimolar) de un ácido fuerte y un ácido débil con una base fuerte*.

ACTIVIDADES

Las actividades que se realizarán en esta semana son las siguientes:

1. Los estudiantes leerán, y el profesor explicará con detalle, la resolución del problema de la serie 6 *Valoración de la mezcla (no equimolar) de un ácido fuerte y un ácido débil con una base fuerte*.

2. El profesor propondrá un problema sobre una valoración de la mezcla no equimolar de un ácido fuerte y un ácido débil con una base fuerte, y los estudiantes, bajo la supervisión del profesor resolverán este problema.

3. Se les avisará a los estudiantes que la próxima semana se realizará el examen del segundo bloque.

SERIE 6 DE PROBLEMAS

Valoración de la mezcla (no equimolar) de un ácido fuerte y un ácido débil con una base fuerte

Considere que 30 mL de una solución de ácido clorhídrico, 0.05 M, y ácido acético, 0.1 M, se valoran con una solución de hidróxido de sodio, 0.15 M. Los datos relevantes del sistema son: el ácido clorhídrico se comporta como un ácido fuerte, el ácido acético presenta un valor pK_A=4.76, el hidróxido de sodio se comporta como una base fuerte y el pK_W del agua es 14.0.

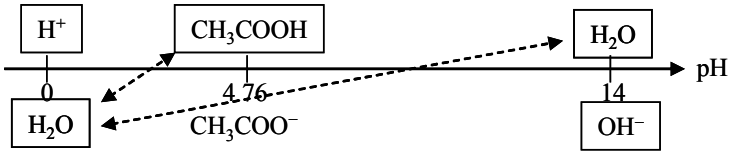
A continuación, se aplica el modelo de perturbaciones aditivas (sin el uso de las GIREQE's) con el propósito de establecer las ecuaciones de mayor importancia relativa así como la estabilidad de las especies durante la valoración.

PROBLEMAS RESUELTOS DE LA SERIE 6

Análisis del comportamiento químico del sistema durante la valoración

Inicio, V=0 mL

Al inicio de la valoración, se tiene la mezcla de dos ácidos monopróticos, en donde uno de ellos es fuerte, $\alpha_1 \approx 1$. La escala de pH en este punto de la valoración es la siguiente:



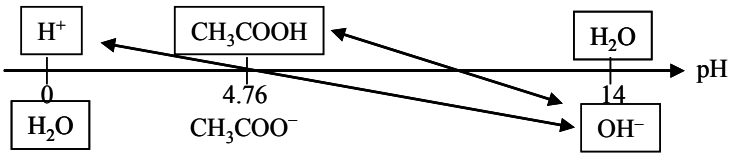
Con base en la escala de pH, puede establecerse que en el sistema hay dos ecuaciones que describen completamente al sistema: la disociación del ácido acético y la autoprotólisis del agua. Para analizar la posibilidad de que el efecto de la autoprotólisis sea poco significativo, se compararán los parámetros: $-\log(K_{A2}/C_{0HAc})$ y $-\log(K_w/C^2_0)$, mediante la diferencia: $[-\log(K_w/C^2_0)]-[-\log(K_{A2}/C_{0HAc})]$, esto es:

$$[-\log(10^{-14}/0.05^2)]-[-\log(10^{-4.76}/2 \times 0.05)] = (11.40 - 3.76) = 7.64$$

Este resultado significa que, a perturbación nula, el grado de autoprotólisis es 6,600 $\left(\approx\sqrt{10^{7.64}}\right)$ veces más pequeño que el grado de disociación del ácido acético ($\sigma° << \alpha°_2$). Además como: $[-\log(K_{A2}/C_{0HAc})]=3.76>3.02$, el ácido acético, a perturbación nula, es débil, por lo que en la mezcla (en donde se encuentra presente un ácido fuerte) es aún más débil ($\alpha_2 << 1$). El estado de equilibrio al incorporar las aproximaciones válidas es el siguiente:

$$\begin{array}{ccccc} CH_3COOH & = & CH_3COO^- & + & H^+ \\ \approx 0.1 & & 0.1\alpha_2 & & \approx 0.05 \end{array}$$

Al agregar el hidróxido de sodio en el sistema, se desarrollarán dos reacciones de valoración, como puede observarse en la siguiente escala de pH:

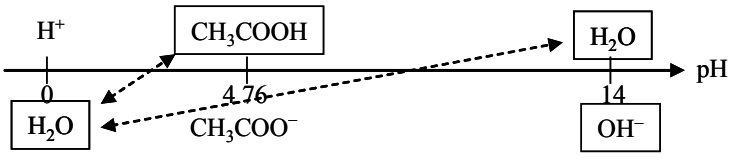


Primera reacción de valoración (1.ª RV): $H^+ + OH^- == H_2O$

Segunda reacción de valoración (2.ª RV): $CH_3COOH + OH^- == CH_3COO^- + H_2O$

1.er PE, V=10 mL

Cuando se agregan 10 mL de NaOH se neutraliza estequiométricamente el ácido fuerte, así que el sistema corresponde a la solución de ácido acético de concentración 0.075 M. La escala de pH en esta zona de la valoración es la siguiente:



Como puede observarse en la escala de pH, en el sistema hay, nuevamente, dos ecuaciones químicas que describen completamente al sistema: la disociación del ácido acético y la autoprotólisis del agua. Para analizar la posibilidad de que la interferencia de la autoprotólisis sea despreciable, se compararán los parámetros: $-\log(K_{A2}/C^*_{0HAc})$ y $-\log(K_W/C_0^{*2})$, mediante la diferencia: $[-\log(K_W/C_0^{*2})]-[-\log(K_{A2}/C^*_{0HAc})]$, esto es:

$$[-\log(10^{-14}/0.0375^2)]-[-\log(10^{-4.76}/0.075)] = (11.15 - 3.64) = 7.51$$

Este resultado significa que, a perturbación nula, el grado de autoprotólisis es 5,700 $\left(\approx\sqrt{10^{7.51}}\right)$ veces más pequeño que el grado de disociación del ácido acético ($\sigma^o << \alpha^o_2$). Además como: $[-\log(K_{A2}/C^*_{0HAc})]=3.64>3.02$, el ácido acético, a perturbación nula, sigue siendo débil en este punto de la valoración ($\alpha^o_2 << 1$). El estado de equilibrio al incorporar estas aproximaciones válidas es el siguiente:

$$\begin{array}{ccccc} CH_3COOH & = & CH_3COO^- & + & H^+ \\ \approx 0.075 & & 0.075\,\alpha_2 & & \approx 0.075\,\alpha_2 \end{array}$$

Para saber la cuantitatividad de la 1.ª RV es necesario aplicar la definición de Q que en este caso particular quedaría como:

$$\%Q_{1erPE}^{H^+} = \frac{V_0C_0 - \alpha_2 V_0 C_1}{V_0C_0} \times 100 = (1 - 2\alpha_2) \times 100$$

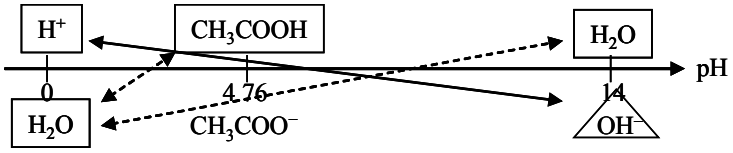
Nótese que, en este caso, es necesario introducir la relación que hay entre la concentración del ácido acético respecto a la concentración del ácido clorhídrico que es: 2. Debido a que el ácido acético es débil, α_2 se determina de la siguiente manera:

$$\alpha_2 = \sqrt{10^{-4.76}/0.075} = 0.01522$$

Por lo que el porcentaje de cuantitatividad es: $\%Q_{1erPE}^{H^+} = [1 - (2 \times 0.01522)] \times 100 = 97\ \%$; y la 1.ª RV está en el límite de una reacción cuantitativa.

A1.er PE, 0 < V < 10 (mL)

En esta zona de la valoración (A1.er PE), está ocurriendo la 1.ª RV, pero sin llegar a neutralizar estequiométricamente a H^+; por lo que la escala de pH se plantea de la siguiente manera:



Con base en la escala de pH, se observa que el sistema está descrito (completamente) por dos ecuaciones químicas: la 1.ª RV, que establece cuánto H^+ queda en solución (cantidad variable), y como ecuación química de interferencia la disociación del ácido acético, nótese que la autoprotólisis del agua es la ecuación química inversa de la 1.ª RV, así que esta ecuación ya está contabilizada. Esto es: {1.ª RV, D_{HAc}}.

El equilibrio de interferencia de la disociación del ácido acético evoluciona según la cantidad agregada de OH^-. La dirección en que se desplaza el equilibrio de interferencia puede establecerse a través del principio de Le Chatelier. La 1.ª RV provoca que la cantidad de H^+ disminuya, así que la ecuación química {D_{HAc}} se desplaza, según el principio de LeChatelier, hacia la derecha:

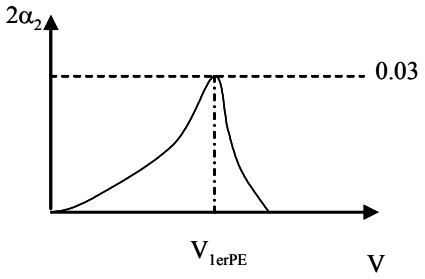
$$HAc \rightleftharpoons Ac^- + \downarrow H^+$$

Esto significa que, conforme se agrega el reactivo titulante, el grado de disociación de ácido acético aumenta.

En cambio, cuando se desarrolle la 2.ª RV, la concentración de ácido acético disminuirá, porque esta especie está reaccionando, mientras que, la concentración de ion acetato aumentará, porque esta especie se está formando, y con base en el principio de LeChatelier, la ecuación química de la 2.ª disociación, se desplazará, ahora, hacia la izquierda:

$$\uparrow HAc \leftrightharpoons \uparrow Ac^- + H^+$$

Gráficamente, el comportamiento cualitativo del grado de disociación del ácido acético en función del volumen agregado de NaOH es el siguiente:



Debido a este comportamiento, puede establecerse que la ecuación química de la disociación del ácido acético puede despreciarse en la zonas de: A1.er PE y A2.º PE, de la valoración; por lo que la ecuación química de mayor importancia relativa, en esta región de la valoración, es la 1.ª RV:

$$\{1.^a\ RV,\ D_{HAc}\} \approx \{1.^a\ RV\}$$

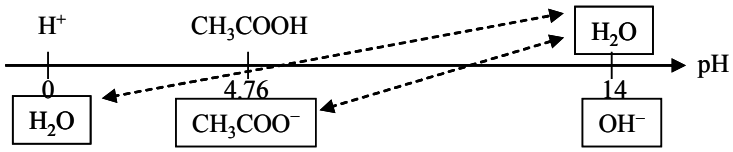
Inicio de la 2.ª RV; V' = 0 ml (V = 10 mL)

Cuando se considera el inicio de la 2.ª RV, las ecuaciones químicas de mayor importancia relativa, así como la estabilidad del ácido acético, están dadas por los resultados obtenidos en V = 10 mL. Sin embargo, resulta práctico definir en este

punto, la variable (independiente) V', la cual corresponde al volumen agregado de titulante utilizado exclusivamente para la 2ª RV, es importante señalar que V' y V están relacionadas mediante la ecuación: V' = V – 10.

2.º PE, V' = 20 mL (V = 30 mL)

En este punto de la valoración, el ácido acético se ha neutralizado estequiométricamente, así que la escala de pH es la siguiente,



Según la escala de pH, el sistema corresponde a la solución acuosa de la monobase: ion acetato, de concentración: C^*_{0HAc} = 0.05 M. Así que las dos ecuaciones químicas que describen el sistema son la hidrólisis del ion acetato y la autoprotólisis del agua: $\{H_{Ac}, A\}$. Sin embargo, con el propósito de conocer si hay alguna ecuación química de mayor importancia relativa, se compararán los parámetros: $-\log(K_{B2}/C^*_{0HAc})$ y $-\log(K_W/C^{*2}_O)$, mediante la diferencia: $[-\log(K_W/C^{*2}_O)]-[-\log(K_{B2}/C^*_{0HAc})]$, esto es:

$$[-\log(10^{-14}/0.025^2)]-[-\log(10^{-9.24}/0.05)] = (10.80 - 7.94) = 2.86$$

Este resultado significa que, a perturbación nula, el grado de autoprotólisis es aproximadamente 30 $\left(\approx\sqrt{10^{2.86}}\right)$ veces más pequeño que el grado de hidrólisis del ion acetato. Sin embargo, en la mezcla se debe cumplir, según el principio de Le Chatelier, que $\sigma << \alpha'_2$. Así que, la ecuación química $\{H_{Ac}\}$ es la de mayor importancia relativa ($\{H_{Ac}, A\} \gg \{H_{Ac}\}$). Además, como: $[-\log(K_{B2}/C^*_{0HAc})]=7.94>3.02$, el ion acetato, a perturbación nula, es una base débil en este punto de la valoración ($\alpha°'_2 << 1$). El estado de equilibrio al incorporar estas aproximaciones válidas es el siguiente:

$$\begin{array}{ccccccc} CH_3COO^- & + & H_2O & == & CH_3COOH & + & OH^- \\ \approx 0.05 & & 1 & & 0.05\,\alpha'_2 & & 0.05\,\alpha'_2 \end{array}$$

Para saber la cuantitatividad de la 2.ª RV, es necesario aplicar la definición:

$$\%Q^{HAc}_{2oPE} = \frac{V_0C_{0HAc} - \alpha'_2\,V_0C_{0HAc}}{V_0C_{0HAc}} \times 100 = \left(1-\alpha'_2\right)\times 100$$

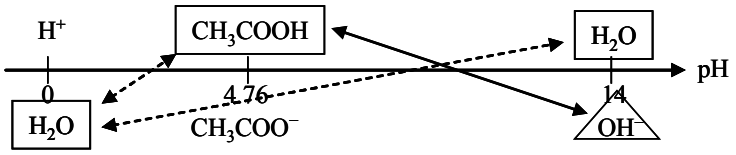
Debido a que el acetato es una base débil, α'_2 se determina de la siguiente manera:

$$\alpha'_2 = \sqrt{10^{-9.24}/0.05} = 1.07 \times 10^{-4}$$

Por lo que el porcentaje de cuantitatividad es: $\%\,Q^{HAc}_{2.^{o}\,PE} = \left(1 - 1.07 \times 10^{-4}\right) \times 100$ = 99.99 % y la 2.ª RV es cuantitativa.

A2.º PE; 0 < V'< 20 (10 < V < 30)

En esta zona de la valoración (A2.º PE) se está desarrollando la 2.ª RV sin llegar a neutralizar estequiométricamente al ácido acético; por lo que la escala de pH se plantea de la siguiente manera:



La escala de pH permite establecer que el sistema está representado, sin realizar ninguna aproximación, por tres ecuaciones químicas: la 2.ª RV y como ecuaciones interferentes la disociación del ácido acético y la autoprotólisis del agua: {2.ª RV, D_{HAc}, A}. Nótese que la ecuación química de la hidrólisis del acetato ya esta considerada, puesto que en su sentido inverso corresponde a la 2.ª RV.

De las tres ecuaciones químicas que definen el sistema, es posible despreciar el efecto de la autoprotólisis del agua, ya que ésta no afecta ni en el inicio de la 2.ª RV ni en el 2.º PE.

En el caso de la disociación de HAc, como ya se discutió en las páginas 80 y 81, esta interferencia es muy poco significativa sobre la 2.ª RV, así que en esta zona de la valoración (A2.º PE) la ecuación química de mayor importancia relativa es la 2.ª RV.

Después del 2.º PE; V' > 20 mL (V > 30 mL)

En esta región de la valoración, la cantidad agregada de OH^- se encuentra en exceso respecto a la neutralización de ácido acético, y se encuentra libre. El sistema corresponde con una mezcla acuosa de dos bases, una débil (Ac^-) y una fuerte

(OH^-). La base débil en presencia de una base fuerte se comporta aún más débil, por lo que después del 2.º PE, el pH esta impuesto por la concentración en exceso de la base fuerte, la cual puede expresarse mediante la 2.ª RV. Así que la ecuación de mayor importancia relativa en esta región es: ≈{2.ª RV}.

Resumen del comportamiento químico del sistema

Los resultados del análisis químico durante la valoración se muestran de manera resumida a continuación:

V=0, mezcla de un ácido fuerte y uno débil

$$\underset{\approx 0.1}{CH_3COOH} = \underset{0.1\,\alpha_2}{CH_3COO^-} + \underset{\approx 0.05}{H^+}$$

0<V<10, conforme se agrega OH, α_2 aumenta pero: α_2<<1

$$H^+ + OH^- == H_2O$$

V=10 (V'=0), HAc es un ácido débil, la 1.ª RV es cuantitativa

$$\underset{\approx 0.075}{CH_3COOH} = \underset{0.075\,\alpha_2}{CH_3COO^-} + \underset{\approx 0.075\,\alpha_2}{H^+}$$

10<V<30 (0<V'<20), conforme se agrega OH, α_2 disminuye pero: α_2<<1

$$CH_3COOH + OH^- == CH_3COOH^- + H_2O$$

V=30 (V'=20), 2.ª Reacción de valoración cuantitativa

$$\underset{0.05\,\varepsilon'}{CH_3COOH} + \underset{0.05\,\varepsilon'}{OH^-} == \underset{\approx 0.05}{CH_3COO^-} + \underset{1}{H_2O}$$

V>30 (V'>20), mezcla de una base fuerte y una débil

$$CH_3COOH + OH^- == CH_3COOH^- + H_2O$$

Tabla de variación de concentraciones (TVC)

Con la información anterior, es posible construir una tabla (TPVC) que muestre la variación de la concentración en molaridad, en el equilibrio, de cada una de las especies involucradas en las ecuaciones químicas de mayor importancia relativa, durante la valoración (tabla 1).

Tabla 1. Valoración de 30 mL de una mezcla de ácido clorhídrico, 0.05 M y ácido acético, 0.1 M, con hidróxido de sodio 0.15 M

						Equilibrio de Interferencia					
1aRV	H^+	+	OH^-	====	H_2O	CH_3COOH	====	CH_3COO^-	+	H^+
$V=0$										
inicio	0.05				1	0.1		0.1α		0.1
se agrega			$3V(.05)$							
$0<V<10$										
A1erPE	$\frac{1.5}{30+V}\left(1-\frac{3V}{30}\right)$		$\frac{1.5}{30+V}\varepsilon$		1					
$V=10$										
1erPE	$\frac{3}{40}\alpha$		$\frac{3}{40}\varepsilon$		1	$\frac{3}{40}$		$\frac{3}{40}\alpha$		$\frac{3}{40}\alpha$
2aRV	CH_3COOH	+	OH^-	====	CH_3COO^-	+	H_2O			
$V'=0\ (V=10)$										
inicio	$\frac{3}{40}$						1			
seagrega			$1.5\,V'(0.1)$							
$0<V'<20$										
A2oPE	$\frac{3}{40+V'}\left(1-\frac{1.5V'}{30}\right)$		$\frac{3}{40+V'}\varepsilon'$		$\frac{3}{40+V'}\left(\frac{1.5V'}{30}\right)$		1			
$V'=20$										
2oPE	$\frac{3}{60}\varepsilon'$		$\frac{3}{60}\varepsilon'$		$\frac{3}{60}$		1			
$V'>20$										
D2oPE	$\frac{3}{40+V'}\varepsilon'$		$\frac{3}{40+V'}\left(\frac{1.5V'}{30}-1\right)$		$\frac{3}{40+V'}$		1			

Ecuaciones de pH

Primera reacción de valoración

$V=0$ $\quad pH=-\log(0.05)$

$0<V<10$ $\quad pH=-\log\left[\frac{1.5}{30+V}\left(1-\frac{3V}{30}\right)\right]$

$V=10$ $\quad pH=\frac{1}{2}\left[4.76-\log\left(\frac{3}{40}\right)\right]$

Segunda reacción de valoración

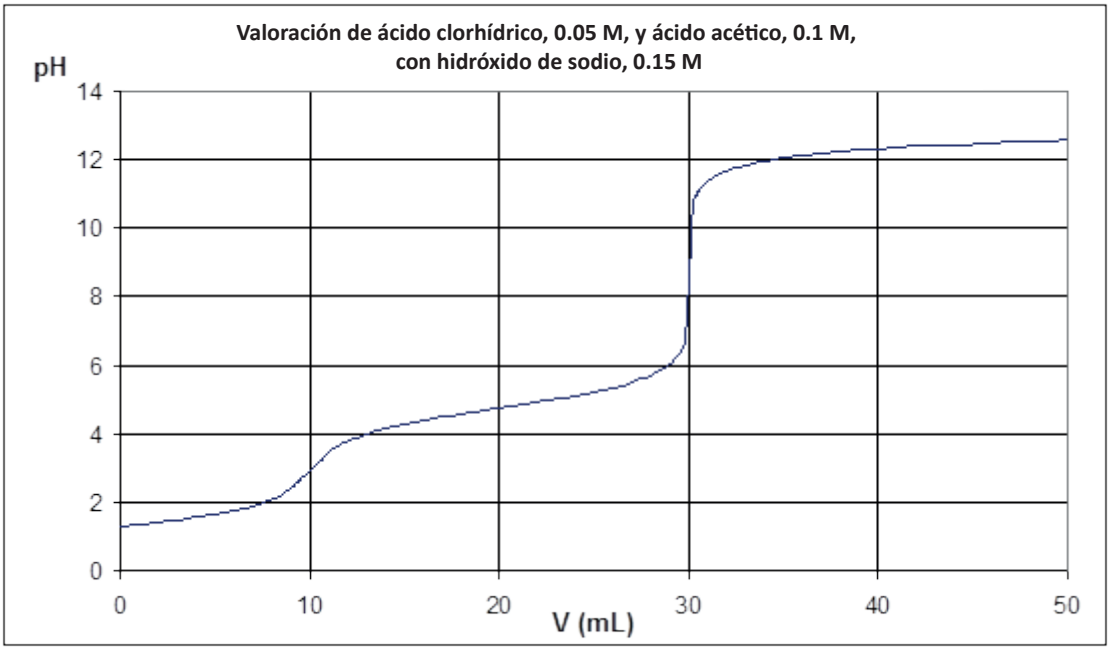
$V'=0$ $\quad pH=\frac{1}{2}\left[4.76-\log\left(\frac{3}{40}\right)\right]$

$0<V'<20$ $\quad pH=4.76+\log\left(\frac{1.5V'}{30-1.5V'}\right)$

$V'=20$ $\quad pH=14-\frac{1}{2}\left[9.24-\log\left(\frac{3}{60}\right)\right]$

$V'>20$ $\quad pH=14+\log\left[\frac{3}{40+V'}\left(\frac{1.5V'}{30}-1\right)\right]$

Curva de valoración pH = f (V)



SEMANA 10

ACTIVIDADES

Realización del examen del Bloque 2

SEMANA 11

Los estudiantes deberán contar con los siguientes documentos:

1. El formato de la práctica 7 (Valoración de cobre (II) con EDTA)

2. Un problema resuelto de espectrofotometría (problema 1)

ACTIVIDADES

Las actividades que se realizarán en la décima primera semana son las siguientes:

1. El profesor expondrá (a manera de recordatorio) una introducción sobre los fundamentos de la espectrofotometría (ultravioleta, visible).

2. Se discutirá en forma general el cuestionario previo de la práctica 7.

3. Se discutirá en forma general y se realizará la práctica 7.

SERIE 7 DE PROBLEMAS

Espectrofotometría

Se valoran 40 mL de un ión metálico M con una solución del ligando L, 2 x 10^{-3} M, según la reacción: M + L ⇋ ML. La valoración se sigue espectrofotométricamente a una longitud de onda fija, en una celda de 1 cm de ancho y utilizando un "blanco" apropiado. Los resultados de la valoración se encuentran en la tabla 1.

A. Determine la posición del punto de equivalencia.

B. Calcule la concentración inicial (en molaridad) del ion metálico.

C. Con base en la forma de la curva (absorbancia corregida vs. ml agregados de L), explique: cuántas especies absorben y si la reacción de valoración es o no cuantitativa.

D. Determine los valores experimentales de los coeficientes de absortividad molar de las especies que absorben.

E. Calcule la cuantitatividad experimental de la reacción en el punto estequiométrico y estime el valor de la constante en este punto.

Tabla 1

V(ml)	A^{λ}	V(ml)	A^{λ}	V(ml)	A^{λ}	V(ml)	A^{λ}
0	0.000	14	0.500	28	0.592	42	0.534
2	0.094	16	0.543	30	0.584	44	0.526
4	0.180	18	0.577	32	0.575	46	0.519
6	0.257	20	0.598	34	0.566	48	0.512
8	0.328	22	0.605	36	0.558	50	0.505
10	0.391	24	0.605	38	0.549		
12	0.449	26	0.599	40	0.541		

PROBLEMAS RESUELTOS DE LA SERIE 7

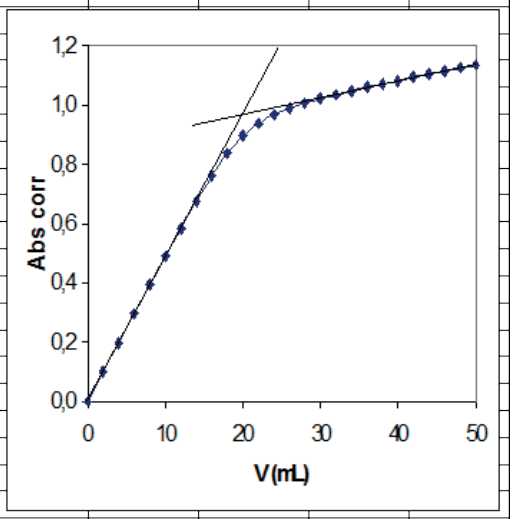
A). Para determinar el volúmen del punto estequiométrico:

obtener los datos de Abs corregida vs V a partir de la tabla 1

graficar Abs corregida vs V, seleccionar los puntos que son lineales y realizar una regresión lineal

La intersección de las rectas obtenidas por regresión corresponde en X al V p.e.

V	Abs	Abs corr
0	0,000	0,000
2	0,094	0,099
4	0,180	0,198
6	0,257	0,296
8	0,328	0,394
10	0,391	0,489
12	0,449	0,584
14	0,500	0,675
16	0,543	0,760
18	0,577	0,837
20	0,598	0,897
22	0,605	0,938
24	0,605	0,968
26	0,599	0,988
28	0,592	1,006
30	0,584	1,022
32	0,575	1,035
34	0,566	1,047
36	0,558	1,060
38	0,549	1,071
40	0,541	1,082
42	0,534	1,095
44	0,526	1,105
46	0,519	1,116
48	0,512	1,126
50	0,505	1,136



Los primeros 7 puntos presentan una tendencia lineal

Los últimos 11 puntos presentan una tendencia lineal

	ordenada	pendiente	r cuadrada
7 puntos	0,001885714	0,048692857	0,99992873
11 puntos	0,852959091	0,005709318	0,99872164

intersección X		intersección Y	
Vpe	19,8	Abs corr teo	0,9660

B) para determinar la concentración inicial del ion metálico se aplica la ecuación:

$$C_0 = \frac{V_{pe} C_{tit}}{V_0}$$

0,00099 **M**

C) para conocer las especies que absorben se analiza la forma de la gráfica

Como al inicio la Abs corr es prácticamente cero, la especie M no absorbe
como ape la Abs corr aumenta, implica que la especie ML absorbe
ya que después del pe la Abs corr aumenta entonces la especie L absorbe

Absorben las especies ML, L

D) para determinar las absortividades molares se aplican las ecuaciones correspondientes junto con los resultados de las regresiones

para determinar la absortividad molar de ML se aplica la fórmula

$$\epsilon_{ML} = \frac{A^{teo}_{corr,pe}}{bC_0}$$

976 **L/mol cm**

para determinar la absortividad molar de L se sabe que la ordenada al origen de la recta 2 es

$$B_2 = (\epsilon_{ML} - \epsilon_L) bC_0$$

de esta ecuación se despeja la absortividad molar de L y se sustituyen los valores

$$\epsilon_L = \epsilon_{ML} - \frac{B_2}{bC_0}$$

114 **L/mol cm**

E) para calcular la fracción que no reaccion en el punto estequiométrico se aplica la ecuación

$$\varepsilon_{pe} = \frac{\left(A^{teo}_{corr,pe} - A^{real}_{corr,pe}\right)}{B_2}$$

0,0809

y para estimar el valor de la constante de reacción se aplica la ecuación

$$K_r = \frac{1}{C^*_{0,pe}} \left(\frac{1 - \varepsilon_{pe}}{\varepsilon^2_{pe}} \right)$$

$$10^{5.33}$$

Práctica 7. Valoración de cobre (II) con EDTA

I. Introducción

La espectrofotometría (ultravioleta, visible) es una de las técnicas experimentales más utilizadas para la detección específica de moléculas. Es una técnica instrumental que relaciona la capacidad de absorción de radiación ultravioleta o visible que presenta alguna especie, en general en solución, con la concentración de dicha especie.

En esta práctica, los estudiantes cuantificarán un catión metálico mediante una valoración (volumétrica) de formación de complejos, la cual es seguida midiendo una propiedad fisicoquímica que tiene una relación lineal con la concentración de dos de las especies que participan en la reacción de valoración. Para ello, realizarán la valoración de una solución de Cu(II) con una solución de EDTA (en un medio doblemente amortiguado) y medirán la absorbancia (a una longitud de onda fija) durante el proceso de valoración.

II. Objetivos

El objetivo general consiste en cuantificar un catión metálico mediante una valoración de formación de complejos, la cual es seguida espectrofotométricamente.

Objetivos particulares

1. Aprender el manejo y cuidados del espectrofotómetro UV visible.

2. Determinar la longitud de onda óptima a la cual se efectuará la valoración, por medio de la obtención de espectro de absorción.

3. Identificar, a partir de la forma de la curva de valoración obtenida, las especies que absorben a la longitud de onda de trabajo.

4. Obtener el volumen de punto de equivalencia mediante un método gráfico y uno analítico, a partir de la curva de Acorr=f (V).

5. Obtener los coeficientes de absortividad molar (experimentales) de las especies absorbentes.

6. Identificar, a partir de la forma de la curva de valoración obtenida, si la reacción es cuantitativa o no.

III. Actividades previas a la práctica

Cuestionario previo

1. Tomando como base la información proporcionada en la siguiente figura, establecer una escala de zonas de predominio de pH para el sistema EDTA-H_2O. (1 punto)

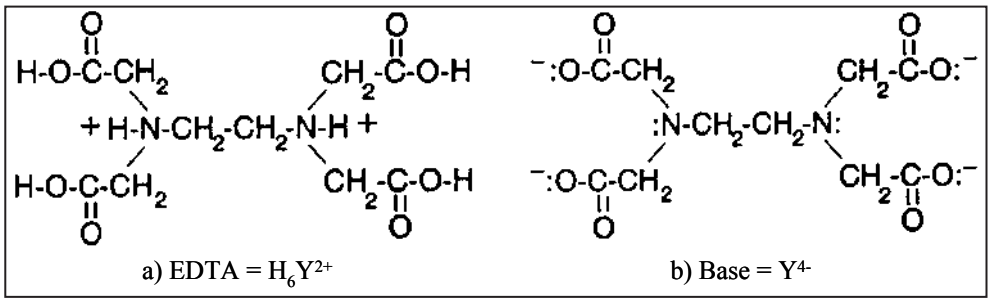


Figura 1. a) Ácido etilendiamín tetra-acético: EDTA (es un ácido hexaprótico pK_a: 0.0, 1.5, 2.0, 2.66, 6.16, 10.24), b) Forma básica del EDTA (Y^{4-}). En la estructura de la forma básica del EDTA se muestran los 6 pares de electrones que se compartirán con el ion metálico

2. Si se sabe que la especie Y^{4-} reacciona con la especie Cu^{2+} para formar un complejo, de tal forma que:

$$Cu^{2+} + Y^{4-} == CuY^{2-} \quad \left(\beta = \frac{|CuY^{2-}|}{|Cu^{2+}||Y^{4-}|} = 10^{+18.8} \right)$$

   a) Escribir las diferentes ecuaciones químicas predominantes de la reacción de Cu(II) con EDTA en los siguientes valores de pH: 11.0, 9.2, 5.0, 2.5 y 1.7; además, determine los valores de la constantes condicionales para cada ecuación química predominante. (5 puntos)

   b) Tomando en cuenta sólo los resultados del inciso anterior, explicar la influencia que tiene el pH sobre la reacción de complejación del Cu(II) con EDTA. (1 punto)

3. Explique brevemente en qué consiste la técnica instrumental denominada espectrofotometría de luz visible y ultra violeta. (1 punto)

4. Realice los cálculos para preparar 25 ml de solución buffer de una concentración total de "acetato" 0.5 M y pH = 5.0, además describa el procedimiento experimental para prepararla. (2 puntos)

IV. Material, equipo y reactivos

Material	Equipo	Reactivos
3 matraces volumétricos de 25 mL	1 espectrofotómetro	25 ml de una solución problema de cobre (II) en un medio ácido acético/ acetato (a pH=5) de concentración aproximada 0.01 M
3 pipetas volumétricas: una de 3 mL, otra de 5 mL y la tercera de 10 mL	Celdas espectrofotométricas	Solución estandarizada de EDTA (reactivo analítico) de concentración 0.02 M
1 pipeta graduada de 5 mL	1 agitador magnético	50 ml de solución amortiguadora (acético/ acetato) 0.2 M de pH=5
5 vasos de precipitados de 50 mL	2 barras magnéticas	10 ml de solución "blanco"
1 matraz volumétrico de 10 mL	1 pH-metro con electrodos	Solución estandarizada NaOH 0.04M
2 buretas de 10 o 25 mL	Solución buffer pH conocido	
2 soportes y 2 pinzas para las buretas		
1 piseta		

V. Procedimiento experimental

a) Preparación de soluciones

a1) De EDTA

Preparar 25 mL de una solución acuosa de EDTA 0.02M y estandarizarla.

a2) De solución amortiguadora pH=5

Preparar 25 mL de una solución acuosa de acético/acetato 20 veces más concentrada de la concentración del cobre.

a3) De solución de sulfato de cobre a pH=5

Preparar 25 mL de una solución problema de cobre (II), concentración aproximada 0.01 M, en un medio ácido acético/acetato (a pH=5). Disuelva el sólido de $CuSO_4$ con aproximadamente 5 ml de agua y utilice la solución amortiguadora de pH=5 para aforar.

b) Estandarización de la solución de EDTA

La solución de EDTA se estandariza con NaOH de concentración conocida (alrededor de 0.04 M), se mide una alícuota de 5 mL, se agregan 5 ml de agua destilada y se adiciona $BaCl_2$, de tal forma que la concentración en la mezcla sea el doble que la del EDTA (esto con la finalidad de formar complejo BaY^{2-} y liberar iones hidronio los cuales serán neutralizados con el NaOH). La cantidad de cloruro de bario será 2 veces mayor que las milimoles de EDTA en la alícuota. Siga la valoración potenciométricamente.

Concentración real de NaOH

Resultados de la valoración potenciométrica de EDTA con NaOH

Volumen	pH	Volumen	pH	Volumen	pH

c) Calibración del espectrofotómetro

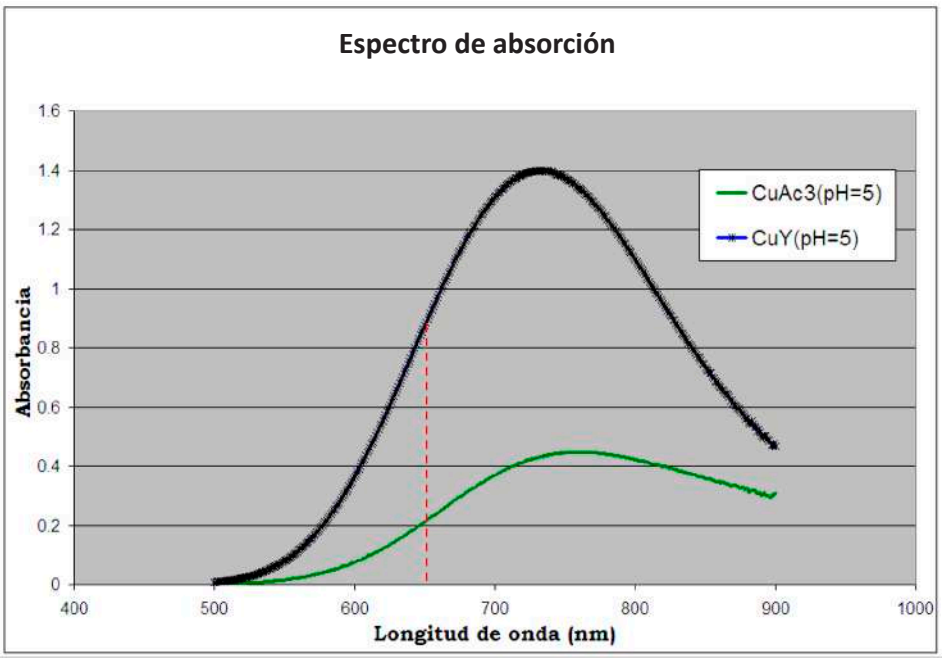
Encender el espectrofotómetro y dejarlo encendido al menos 10 minutos antes de utilizarlo.

Preparar un "blanco" de la siguiente forma: medir 3 ml de solución amortiguadora (de pH=5.0) y diluirla con agua destilada (en un matraz aforado de 10 ml) hasta la marca de aforo.

Se ajusta el espectrofotómetro a la longitud de onda de trabajo y se calibra a cero de absorbancia ($A^{\lambda} = 0$), utilizando la solución "blanco".

d) Espectros de absorción

Los alumnos trazarán los espectros de absorción de los sistemas: Cu(II)-Acetato y Cu(II)-EDTA, a pH=5. A partir de los espectros, seleccionar la longitud de onda de trabajo (λ); para ello, se seleccionará la longitud de onda en donde se encuentre el máximo de absorción del espectro del sistema Cu(II)-EDTA. Más adelante, se muestra un espectro de absorción trazado en el equipo espectronic 20 Bausch & Lomb en semestres anteriores. Para trazar los espectros, utilice las soluciones de la muestra problema y la solución de CuY proporcionada o preparada según indicaciones del profesor.



Resultados del espectro de absorción Cu(II) – Acetato

λ	Abs	λ	Abs

Resultados del espectro de absorción Cu(II) – EDTA

λ	Abs	λ	Abs

e) Valoración del Cu(II) con el EDTA

Medir exactamente 10 mL de la solución de cobre (a pH impuesto de 5.0). Realizar la valoración agregando (mediante una bureta) porciones sucesivas de 0.25 mL de la solución de EDTA, hasta adicionar 10 mL de la solución del valorante.

Durante cada adición de reactivo titulante: esperar un tiempo de agitación suficiente para que la reacción se desarrolle; enseguida, extraer una alícuota de la solución que se está valorando, depositándola en la celda espectrofotométrica y

medir la absorbancia de la solución (en la longitud de onda de trabajo y calibrado previamente el espectrofotómetro). Finalmente, regresar la alícuota extraída (que se encuentra en la celda espectrofotométrica) en la solución que se está valorando.

Nota: es necesario evitar al máximo las pérdidas de solución durante todo el proceso de valoración.

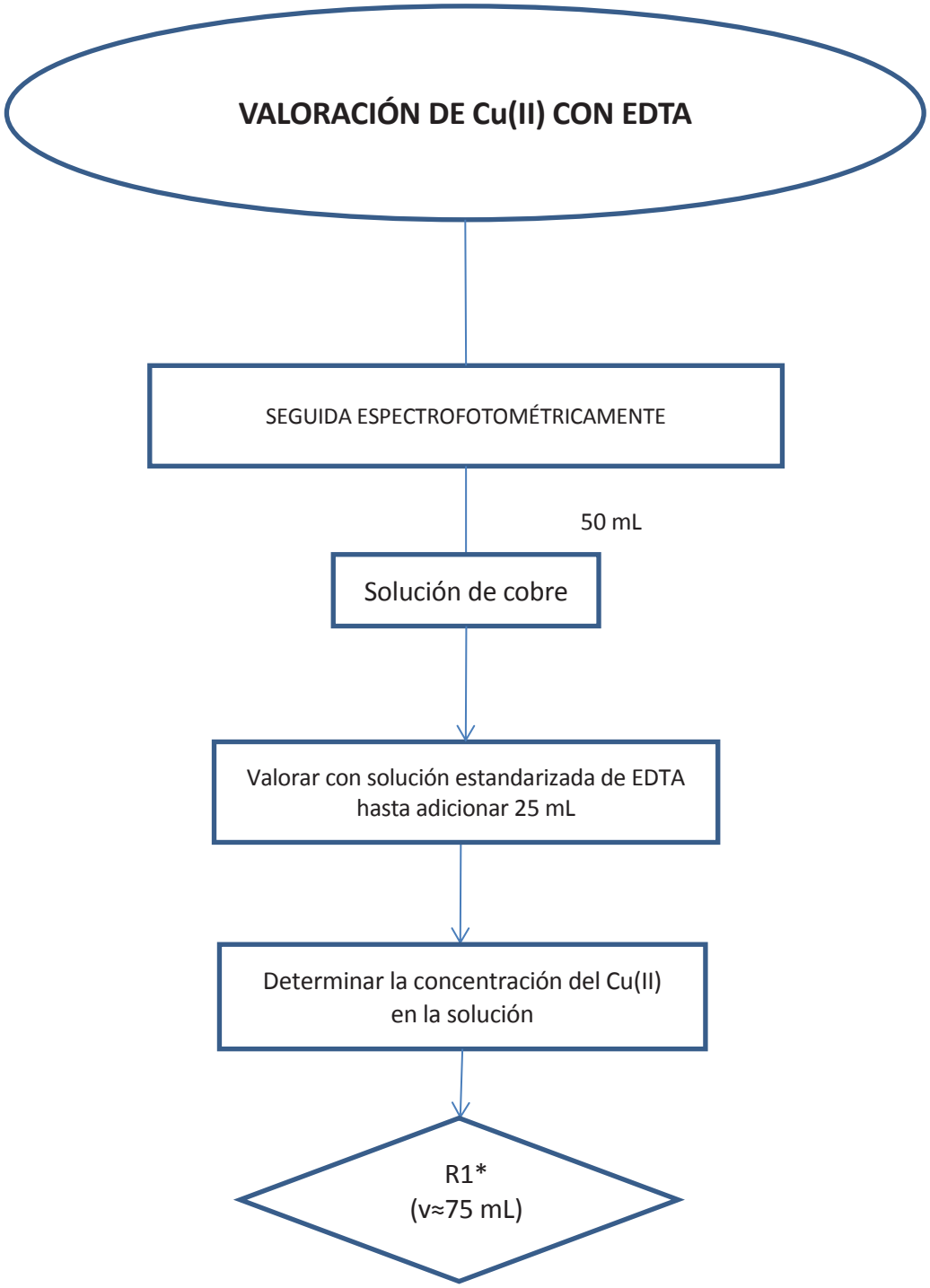
Resultados de la valoración seguida espectrofotométricamente

Vol	Abs	Acorr	Vol	Abs	Acorr

VI. Orientaciones para el tratamiento y disposición de residuos

La solución valorada de EDTA que sobre se debe guardar en un frasco debidamente etiquetado. La solución resultante de la valoración, R1 (ver el diagrama ecológico), se debe guardar en un frasco debidamente etiquetado para que se almacene y sea recogido más adelante por una compañía que se dedique al tratamiento y disposición de residuos.

Diagrama ecológico



VII. Puntos a considerar para elaborar el informe

El informe deberá tener carátula, objetivos, introducción, metodología experimental, resultados, análisis de resultados, conclusiones y bibliografía. En la sección apropiada, incorpore los siguientes puntos mínimos:

- Reporte los cálculos realizados para la preparación de sus soluciones, indicando la cantidad utilizada de reactivo analítico.
- Escriba la reacción de formación de complejos que se efectúa cuando se satura la solución de EDTA con bario y la reacción ácido–base que ocurre durante la valoración potenciométrica. Determine e indique la concentración exacta de la solución de EDTA.
- Explique por qué es necesario amortiguar a pH=5.0 la valoración del sistema Cu(II)-EDTA.
- Trace, sobre la misma hoja, las curvas experimentales $A^{\lambda} = F(V)$ y $A_C^{\lambda} = F(V)$ de la valoración y explique con detalle cuál de las dos curvas es la más apropiada para determinar la posición del punto de equivalencia de la valoración.
- Mediante el tratamiento apropiado de los datos $A_C^{\lambda} = F(V)$, esto es, una regresión de los datos de la zona de antes del punto de equivalencia (APE) y el promedio aritmético de los datos de la zona de después del punto de equivalencia (DPE), determine: V_{PE} y $A_{C,PE}^{\lambda}$.
- Calcule la concentración inicial (en molaridad) de la solución de cobre (II).
- Con base en la forma de la curva de valoración $A_C^{\lambda} = F(V)$, explique: cuántas y cuáles especies absorben y si la reacción de valoración es o no cuantitativa.
- Determine los valores experimentales de las absortividades molares de las especies que absorben.
- Calcule la cuantitatividad experimental de la reacción en el punto estequiométrico y estime el valor de la constante de la reacción.

- Describa con detalle el montaje utilizado para efectuar y seguir la valoración espectrofotométrica, indicando la función de cada uno de los elementos del montaje.
- Establezca la tabla de variación de concentraciones (en molaridad) de las especies que participan en la reacción de valoración.
- Trace la curva teórica de la valoración $A_C^{\lambda} = F(V)$.
- Señale los pasos a seguir para efectuar las mediciones espectrofotométricas incluyendo la función del espectro de absorción.

SEMANA 12

Los estudiantes deberán contar con los siguientes documentos:

1. La serie de problemas: *Valoraciones en donde ocurren reacciones de óxido-reducción*.

2. El formato de la práctica 8: Determinación de permanganato de potasio con ácido oxálico.

ACTIVIDADES

Las actividades que se realizarán en esta semana son las siguientes:

1. El profesor y los estudiantes resolverán el problema 2 de la serie: *Valoraciones en donde ocurren reacciones de óxido-reducción (1)*.

2. Se discutirá en forma general el cuestionario previo de la práctica 8.

3. Se discutirá en forma general y se realizará la práctica 8.

SERIE 8 DE PROBLEMAS

Valoraciones en donde ocurren reacciones de óxido-reducción (1)

1. Se titulan 20 mL de una solución de cloruro de estaño (II), 0.005 M, en medio HCl, con una solución de Ce^{4+} de concentración 0.01 M, la valoración se sigue potenciométricamente, utilizando el electrodo de calomel saturado como referencia y el de platino como electrodo indicador.

   A. Escriba la reacción de titulación y calcule la constante de equilibrio.

   B. Por medio del parámetro de cuantitatividad, muestre que la reacción de titulación es cuantitativa.

   C. Establezca la tabla particular de variación de concentraciones, TPVC (en molaridad), de la titulación.

D. Escriba las ecuaciones de E=F(V) para cada región de la valoración

E. Calcule suficientes valores de E=F(V) para trazar la curva de valoración.

F. Trace la curva teórica E=F(V).

Datos: El potencial del ECS es de 0.242 Volts referido el EEH. El par Sn^{4+}/ Sn^{2+} presenta un valor de $E^0_{Sn^{4+}/Sn^{2+}} = 0.139$ Volts, en medio HCl y referido al EEH, mientras que el par Ce^{4+}/Ce^{3+} presenta un valor de $E^0_{Ce^{4+}/Ce^{3+}} = 1.280$ Volts, en medio HCl y referido al EEH.

Práctica 8. Determinación de permanganato de potasio con ácido oxálico

I. Introducción

En esta práctica, los estudiantes valorarán una muestra de permanganato de potasio con una solución de ácido oxálico (reactivo analítico). Durante la valoración, se medirá la absorbancia del sistema.

II. Objetivos

1. Cuantificar permanganato de potasio mediante una valoración con ácido oxálico (reacción de óxido-reducción), seguida espectrofotométricamente.

Objetivos particulares

1) Obtener la curva de valoración experimental e identificar, con base en su forma, cuántas y cuáles especies absorben en el sistema de valoración, además de establecer si la reacción de valoración es cuantitativa.

2) Determinar el volumen de punto de equivalencia gráficamente y mediante la obtención de las ecuaciones lineales experimentales.

3) Calcular la concentración de la muestra de permanganato de potasio y expresarla en varias unidades.

4) Determinar las absortividades molares de las especies que absorben.

III. Actividades previas a la práctica

Cuestionario previo

1. Considere la valoración espectrofotométrica de 10 ml de una solución de ácido oxálico ($H_2C_2O_4$) 0.02 M valorada con una solución de permanganato de potasio ($KMnO_4$) 0.004 M

   a) Empleando el parámetro de cuantitatividad, determine si la reacción de valoración es o no cuantitativa. (2 puntos)

   b) Escriba la tabla particular de variación de concentraciones (en molaridad). (2 puntos)

   c) A partir de las ecuación de Beer (y/o de la ley de aditividades), deduzca las ecuaciones lineales de $A^{\lambda}_{c}=f(V)$ para cada zona de la valoración. (2 puntos)

   d) Esboce la curva de valoración espectrofotométrica, indicando sobre la gráfica la ecuación lineal de $A^{\lambda}_{c} =f(V_{KMnO4})$ que se cumple en la zona de después del punto de equivalencia. (2 puntos)

   e) Explique cuál sería el procedimiento a seguir para conocer los valores de las absortividades molares de las especies que absorben, a partir de una curva de valoración experimental. (2 puntos)

Datos: E° $CO_2/H_2C_2O_4$ = - 0. 432 Volts, E° MnO_4^-/Mn^{2+} = 1.51 Volts.

$H_2C_2O_4$, CO_2 y Mn^{2+} son incoloros en solución acuosa.

MnO_4 es púrpura en solución acuosa.

IV. Material, equipo y reactivos

Material	Equipo	Reactivos
1 matraz volumétrico de 10 mL 2 matraces volumétricos de 25 mL	1 espectrofotómetro digital	Solución problema de permanganato de potasio
1 pipeta volumétrica de 10 mL 1 pipeta volumétrica de 2 mL	2 celdas de cuarzo	Ácido oxálico (reactivo analítico)
4 vasos de precipitados de 50 mL	1 agitador magnético	Ácido sulfúrico (reactivo analítico)
1 pipeta graduada de 5 mL	2 barras magnéticas	
1 bureta de 25 mL		
soporte y pinzas para la bureta		
1 espátula		
1 piseta		

V. Procedimiento experimental

a) Preparación de soluciones

a1) Ácido oxálico y "blanco"

1. Preparar 25 mL de una solución acuosa de ácido oxálico 0.025 M (estándar primario, solución 1).

Concentración real: _____

2. En un matraz volumétrico de 25 mL, agregar, en el siguiente orden: aproximadamente 10 mL de agua destilada, 2 mL (mediante una pipeta volumétrica) de la solución 1 (ácido oxálico 0.025), 1 mL de ácido sulfúrico concentrado y agua destilada hasta la marca de aforo. Mezclar perfectamente la solución así preparada (solución 2).

Concentración real: _____

3. Tomando como base la preparación de la solución 2, preparar 10 mL de una solución "blanco", es decir, la preparación será igual que la solución 2, pero sin agregar el ácido oxálico.

a2) Permanganato de potasio

El profesor se encargará de preparar la solución problema de permanganato de potasio, tomando en cuenta que el valor de la absorbancia máxima (a la longitud de onda de trabajo) en el sistema de valoración se debe encontrar entre $0.70 < A < 0.85$.

b) Espectro de absorción

Obtenga el espectro de absorción de la solución de permanganato de potasio en el siguiente intervalo de longitudes de onda: 450 nm $\leq \lambda \leq$ 600 nm; utilice el "blanco" ya preparado para ajustar a 0 de absorbancia cada que cambie de longitud de onda. Determine la longitud de onda máxima absorción.

Resultados para la obtención del espectro de absorción

λ	Abs	λ	Abs

c) Calibración del espectrofotómetro

Calibrar el espectrofotómetro a la longitud de onda máxima absorción, utilizando la solución "blanco".

d) Valoración de permanganato de potasio

Medir 10 mL de la solución 2 con una pipeta volumétrica (ver inciso A) y transferir a un vaso de precipitados de 50 mL. Ensamblar el montaje necesario para llevar a cabo la valoración, de tal forma de que la solución de permanganato de potasio se

encuentre en la bureta. Efectuar la valoración, agregando porciones sucesivas de 0.5 mL de la solución de $KMnO_4$; midiendo, tanto al inicio como para cada adición, la absorbancia de la solución a longitud de onda máxima de absorción.

Durante cada adición de reactivo titulante: esperar un tiempo de agitación suficiente para que la reacción se desarrolle (espere de 1 a 3 min para que el color permanezca constante); enseguida, extraer una alícuota de la solución que se está valorando, depositándola en la celda espectrofotométrica y medir la absorbancia de la solución (en la longitud de onda de trabajo y calibrado previamente el espectrofotómetro). Finalmente, regresar la alícuota (extraída, que se encuentra en la celda espectrofotométrica) a la solución que se está valorando.

Nota: es necesario evitar al máximo las pérdidas de solución durante todo el proceso de valoración.

Resultados de la valoración seguida espectrofotométricamente

Vol	Abs	Acorr	Vol	Abs	Acorr

VI. Puntos a considerar para elaborar el informe

El informe deberá tener carátula, objetivos, introducción, metodología experimental, resultados, análisis de resultados, conclusiones y bibliografía. En la sección apropiada, incorpore los siguientes puntos mínimos:

- Grafique la absorbancia corregida en función del volumen. ¿Se obtiene una función lineal?

- Indique, con base en la gráfica, cuántas y cuáles especies absorben en el sistema de valoración.
- Determine las ecuaciones lineales (experimentales) APE y DPE y, mediante las mismas, calcule el volumen del punto de equivalencia.
- Escriba la ecuación química balanceada y determine la concentración inicial del permanganato de potasio, en la muestra problema, en molaridad y en partes por millón (ppm).
- Mediante la forma de la curva de valoración experimental, explique si la reacción de valoración es cuantitativa.
- Determine las absortividades molares de las especies que absorben a la longitud de onda de trabajo.
- Explique con detalle si es posible determinar la constante de equilibrio experimental de la reacción de valoración, de ser afirmativa su respuesta, determine su valor.
- Calcule la constante de equilibrio teórica, incluyendo el efecto del pH.
- Construya la tabla particular de la variación de concentraciones (TPVC) de las especies durante la valoración.

SEMANA 13

Los estudiantes deberán contar con los siguientes documentos:

1. La serie de problemas: *Valoraciones en donde ocurren reacciones de óxido-reducción (2)*.

2. El formato de la práctica 9: Valoración de una solución de Fe(II) con una de Ce(IV) seguida potenciométricamente.

ACTIVIDADES

Las actividades que se realizarán en la décima tercera semana son las siguientes:

1. El profesor y los estudiantes resolverán el problema de la serie: *Valoraciones en donde ocurren reacciones de óxido-reducción (2)*.

2. El profesor expondrá (a manera de recordatorio) una introducción sobre los fundamentos de: "Potenciometría a intensidad nula".

3. Se discutirá en forma general el cuestionario previo de la práctica 9.

4. Se discutirá en forma general y se realizará la práctica 9.

SERIE 9 DE PROBLEMAS

Valoraciones en donde ocurren reacciones de óxido-reducción (2)

1. El ión nitrito (NO_2^-) puede determinarse por oxidación con un exceso de Ce^{4+}, seguida de una titulación por retroceso del Ce^{4+} que no reaccionó. Una muestra sólida de 4.668 g que sólo contiene nitrito y nitrato de sodio se disuelve en 500 mL de agua (ambos electrolitos fuertes). Una muestra de 25 mL de esta solución se hace reaccionar con 50 mL. de Ce^{4+} 0.1295 M en un medio ácido (el pH es aproximadamente constante e igual a 1) durante 5 minutos y el exceso de Ce^{4+} se titula por retroceso con 31.3 mL de Fe^{2+} 0. 0455 M.

A. Escriba las dos reacciones químicas balanceadas y calcule las constantes de equilibrio.

B. Muestre que las reacciones son cuantitativas.

C. Calcule el porcentaje en peso de $NaNO_2$ en el sólido.

D. Construya la tabla particular de variación de concentraciones (en molaridad) de la valoración.

E. Describa el montaje requerido para seguir la valoración en forma potenciométrica, señalando la función de cada elemento dentro del montaje.

F. Señale las ecuaciones teóricas E= f(mL de la solución de hierro (II) agregado) particulares por aplicar en cada región de la valoración.

G. Calcule y tabule datos E=f(V) suficientes para trazar en forma apropiada la curva de valoración

H. Trace la curva de E=F (mL de hierro (II)).

Datos: Eº (Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0.73 Volts.; Eº (Ce^{4+}/Ce^{3+}) = 1.28 Volts; Eº (NO_3^-/NO_2^-) = 0.73 Volts, valores referidos al electrodo estándar de hidrógeno. El peso molecular del nitrito de sodio es 69 g/mol.

Práctica 9. Valoración de una solución de Fe(II) con una de Ce(IV) seguida potenciométricamente

I. Introducción

En esta práctica, los estudiantes valorarán una muestra que contiene Fe(II) con una solución estandarizada de sulfato cérico amoniacal (reactivo analítico). Durante la valoración, se medirá la diferencia de potencial eléctrico (a intensidad nula) del sistema.

II. Objetivos

1. Cuantificar hierro (II) mediante una valoración con cerio (IV), reacción de óxido-reducción, seguida potenciométricamente.

Objetivos particulares

1) Obtener la curva de valoración experimental.

2) Utilizando el método gráfico de las "tangentes" y el de la "segunda derivada", determinar el volumen de punto de equivalencia.

3) Calcular la concentración inicial de Fe(II) y expresarlo en varias unidades.

4) Determinar los valores de E° experimentales de cada uno de los pares conjugados redox.

5) Calcular el valor de la constante de reacción experimental e inferir sobre la cuantitatividad de la reacción.

III. Actividades previas a la práctica

Cuestionario previo

1. Considerar los siguientes pares conjugados redox: $Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$ y Fe^{3+}/Fe^{2+}.

a) Obtener el equilibrio electroquímico para cada par redox, señalando al oxidante y al reductor del par. (1 punto)

b) Escriba la ecuación de Nernst particular de cada par redox, señalando el valor numérico del potencial estándar. (1 punto)

c) Explicar si las propiedades redox de cada par dependen del pH. ¿Qué le sucede a la fuerza del oxidante conforme el pH aumenta? ¿Qué le sucede a la fuerza del reductor conforme el pH aumenta? (1 punto)

d) Mediante una escala de potencial, señalar las especies que reaccionan espontáneamente a pH=0. (1 punto)

e) Escribir la ecuación química de la reacción que ocurre entre el ion dicromato y el hierro (II). (1.5 puntos)

f) Calcular la constante de la reacción (a pH=0), a partir de los potenciales estándar de los pares conjugados. (1.5 puntos)

g) Describir cada uno de los elementos que conforman el montaje experimental que se va a emplear en esta práctica, indicando la función de cada uno de ellos, resaltando al instrumento de medición, los electrodos que se necesitan y la forma en que se calibra. (1.5 puntos)

h) Investigar las propiedades y la técnica a seguir para preparar la solución de sulfato cérico amoniacal. (1.5 puntos)

IV. Material, equipo y reactivos

Material	Equipo	Reactivos
1 matraz volumétrico de 50 mL 1 matraz volumétrico de 25 mL	1 potenciómetro	Solución problema de hierro (II) de concentración aprox. 0.025 M
1 pipeta volumétrica de 10 mL	1 electrodo de calomel saturado	Solución estandarizada de sulfato cérico amoniacal, 0.05 M
2 vasos de precipitados de 50 mL 2 copas tequileras	1 electrodo de platino	
1 pipeta graduada de 5 mL	1 agitador magnético	
1 bureta de 10 mL	2 barras magnéticas	
Soporte y pinzas para la bureta		
1 espátula		
1 piseta		

V. Procedimiento experimental

a) Preparación de soluciones

a1) Solución de sulfato cérico amoniacal

Por grupo, preparar 50 mL de solución estandarizada de sulfato cérico amoniacal, 0.05 M.

Concentración real: _____

a2) Solución problema

Por equipo, preparar 25 mL de solución problema de Fe(II) de concentración aproximada 0.025 M.

Descripción de la preparación:

_____

_____

_____

_____

_____

b) Calibración del potenciómetro

Conectar el potenciómetro a la corriente eléctrica y calibrarlo en "corto circuito". En "corto circuito", la diferencia de potencial debe ser nula.

c) Valoración de la solución problema

Medir 10 mL de la solución problema con una pipeta volumétrica y transferirla a una copa tequilera. Sumergir el electrodo de referencia y el electrodo indicador en la solución. Ensamblar el montaje necesario para llevar a cabo la valoración, de tal forma de que la solución de Ce^{4+} se encuentre en la bureta. Efectuar la valoración agregando porciones sucesivas de la solución de valorante; midiendo, tanto al inicio como para cada adición, la diferencia de potencial (eléctrico).

Resultados de la valoración seguida potenciométricamente

Vol	E exp	E exp ref. a H^+/H_2°	Vol	E exp	E exp ref. a H^+/H_2°

VI. Puntos a considerar para elaborar el informe

- Grafique la diferencia de potencial, en función del volumen: E=f(V).
- Utilizando el método gráfico de las "tangentes" y el de la segunda derivada, determine el volumen del punto de equivalencia de la valoración.
- Determine la concentración inicial (en molaridad) de la solución de Fe(II).
- Determine el E° experimental del par conjugado Fe(III)/Fe(II) a partir de la curva experimental E=f(V).
- Determine el E° experimental del par conjugado Ce(IV)/Ce(III), a partir de la curva experimental E=f(V).
- Determine el valor experimental de la constante de reacción.

Utilizando los resultados obtenidos en los incisos anteriores:

- Muestre que la reacción de óxido-reducción es cuantitativa.
- Construya la tabla particular de la variación de concentraciones (TPVC) de las especies durante la valoración.

- Establezca la metodología particular para calcular E de la solución en cada zona de la valoración.
- Calcule suficientes valores de E=f(V) para trazar apropiadamente la curva de valoración teórica.
- Sobre la gráfica en donde trazó la curva experimental: E=f(V), trace la curva de valoración teórica y compare estas dos curvas.

SEMANA 14

Los estudiantes deberán contar con los siguientes documentos:

1. El folleto de teoría: *Valoraciones en donde ocurren reacciones de precipitación.*

2. La serie 9 de problemas: *Valoración de yoduro de potasio con nitrato de plata*.

3. La resolución del problema de la serie 9.

4. El formato de la práctica 10: Cuantificación de cloruro en una muestra comercial mediante el método de Mohr.

ACTIVIDADES

Las actividades que se realizarán en esta semana son las siguientes:

1. Los estudiantes leerán, y el profesor explicará con detalle, la resolución del problema de la serie 9: *Valoración de yoduro de potasio con nitrato de plata*.

2. Se discutirá en forma general el cuestionario previo de la práctica 10.

3. Se discutirá en forma general y se realizará la práctica 10.

SERIE 10 DE PROBLEMAS

Valoración de yoduro de potasio con nitrato de plata

Se disuelven 270 mg de una muestra, que contiene yoduro de potasio en agua destilada, preparándose 100 mL de disolución; una alícuota de 10 mL de esta solución se diluye y se afora con agua destilada a 100 mL. Finalmente, una alícuota de 50 mL de la solución anterior se titula con una solución de nitrato de plata, 0.0024 M. La siguiente tabla muestra los resultados de las mediciones de la diferencia de potencial eléctrico en función del volumen agregado de nitrato de plata

obtenidos durante la valoración, al utilizar el sistema: Ag(s)/Ag+/e- como electrodo indicador y como electrodo de referencia, el electrodo de calomel saturado (ECS), un puente de agar-KNO_3 y un potenciómetro.

V (mL)	E (mV)
0.0	-238
3.1	-234
6.3	-229
9.4	-225
12.5	-219
15.6	-213
18.8	-206
21.9	-198
25.0	-186
26.6	-178
28.1	-167
28.8	-161
29.4	-153
30.0	-142
30.6	-124
31.9	273
32.5	291
33.1	301
33.8	308
34.4	314
35.9	324
37.5	331
40.6	341
43.8	347
46.9	352
50.0	356
53.1	359
56.3	362
59.4	364
62.5	366

A. Trace la curva de valoración de E=f(V).

B. Determine en forma gráfica el volumen del punto de equivalencia V_{PE}.

C. Determine las concentraciones (en molaridad) de las dos soluciones que se prepararon.

D. Determine el porcentaje de yoduro de potasio en la muestra analizada.

E. Determine los valores experimentales de los potenciales estándar de los pares: $AgI\downarrow/Ag^0$ y Ag^+/Ag^0, referidos al ECS y al electrodo estándar de hidrógeno (EEH).

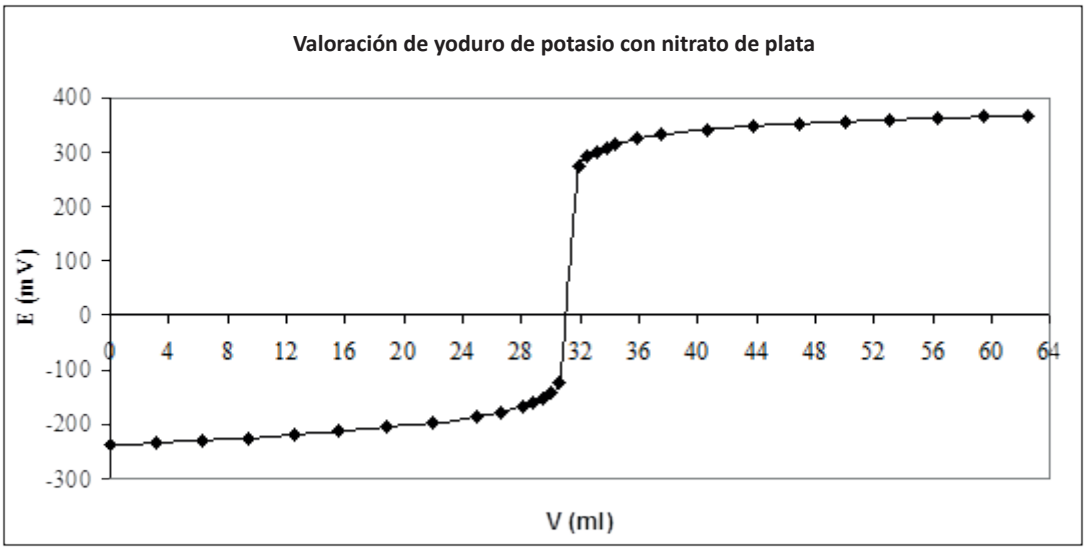
F. Estime el valor experimental de la constante de reacción de la precipitación.

G. Con los resultados obtenidos en los incisos anteriores, muestre que el precipitado se forma desde la adición de la primer gota del valorante; además, muestre que la reacción es cuantitativa.

Datos: El KI y el $AgNO_3$ se comportan en agua como electrolitos fuertes. El electrodo de calomel saturado (ECS) tiene un valor de 242 mV referido al EEH. El peso molecular del KI es de 166 g mol^{-1}.

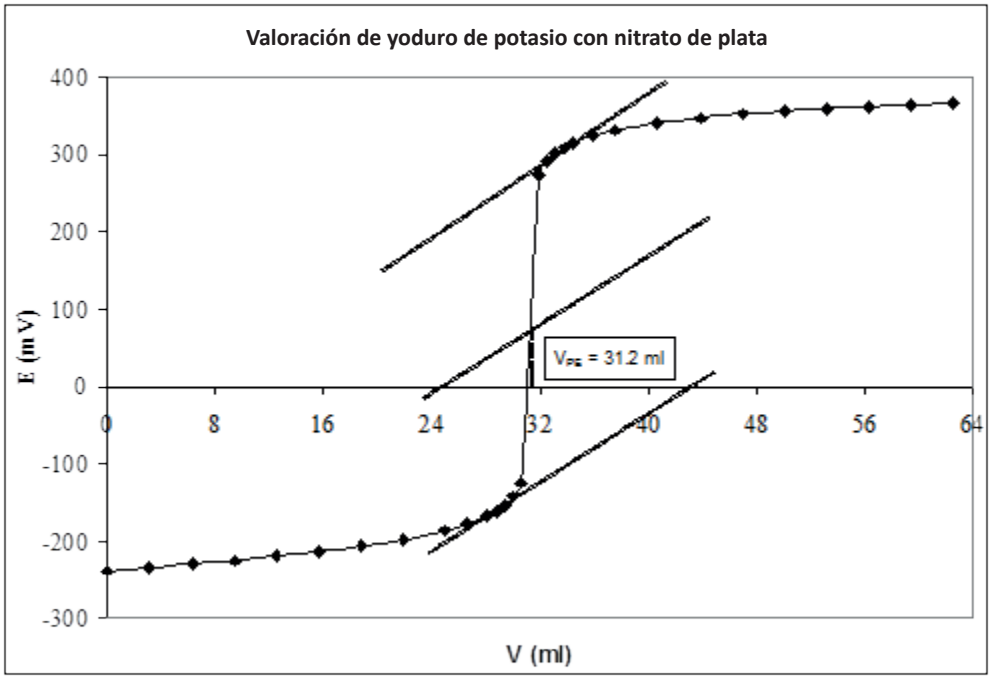
PROBLEMAS RESUELTOS DE LA SERIE 10

a) A continuación, se muestra la curva E=f(V) de la valoración de yoduro de potasio con nitrato de plata.



La forma de la curva es típica de una función logarítmica en donde se presenta un punto de inflexión en la vecindad del punto estequiométrico, lugar en donde la pendiente de la curva tiende a ser máxima. El cambio brusco de potencial en la vecindad del V_{PE} indica que la reacción de valoración es cuantitativa.

b) La localización gráfica del V_{PE} se realiza encontrando la mitad geométrica del cambio brusco del potencial, debido a que la estequiometría de la reacción es uno a uno; a continuación, se ilustra el "método de las tangentes".



El valor de V_{PE} obtenido gráficamente es 31.2 mL.

c) Se determinará primero la concentración de yoduro de la solución valorada; para ello, se sabe que las moles iniciales de yoduro son iguales a las moles que reaccionan estequiométricamente con el nitrato de plata, ya que la estequiometría de la reacción es uno a uno:

$$C_0 V_0 = C_T V_{PE}$$

Así que, la concentración inicial de yoduro de la solución valorada es:

$$C_0 = \frac{C_T V_{PE}}{V_0} = \frac{0.0024\,(M) \times 31.2\,(mL)}{50\,(mL)} = 0.0015\ M$$

Ahora, se determinará la concentración de yoduro en la solución original; para ello, la concentración de yoduro de la solución valorada se multiplica por el inverso del factor de dilución, ya que la solución valorada proviene de la solución original diluida:

$$C_1 = C_0 \times \frac{1}{f_d} = 0.0015\,(M)\,\frac{100\,(mL)}{10\,(mL)} = 0.0150\ \ M$$

d) El porcentaje de pureza del yoduro de potasio en la muestra original corresponde a la fracción de yoduro en la muestra original multiplicado por cien. En términos del volumen de la solución original (V_1), la concentración de la solución original (C_1), la masa molar del yoduro de potasio (mm) y la masa de la muestra ($m_{muestra}$), el porcentaje es:

$$\frac{V_1 \times C_1 \times m}{m_{muestra}} \times 100 = \frac{100\,(mL) \times\ 0.0150\,(M) \times 166\,(mg\ \ mmol^{-1})}{270\,(mg)} \times 100 =\ 92.2\,\%$$

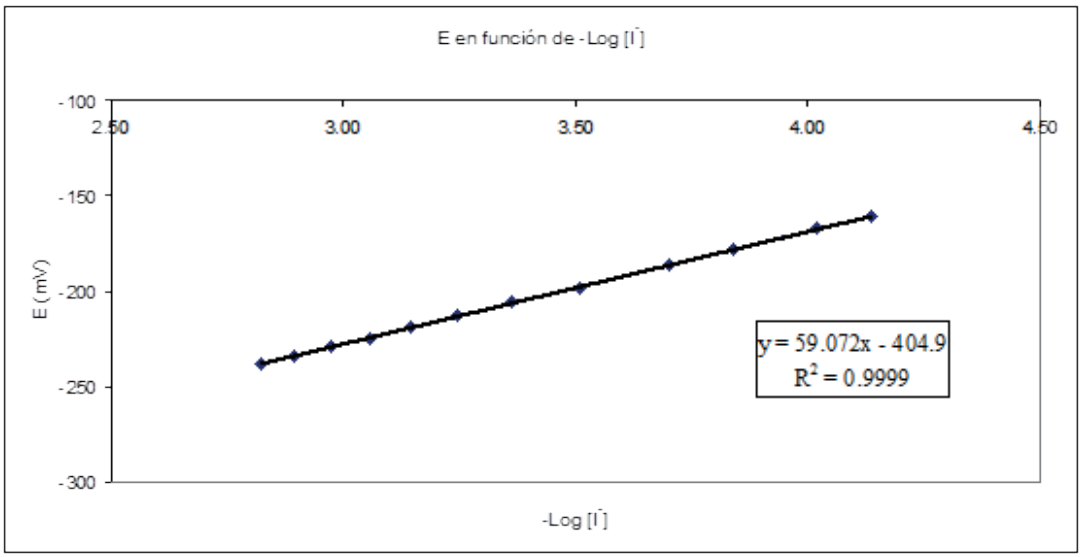
e) Para determinar el valor del potencial estándar del par redox: AgI/Ag, hay que señalar que, desde el inicio y hasta antes de llegar al punto estequiométrico de la valoración, en la celda de medida se establece el siguiente equilibrio electroquímico predominante,

$$AgI\,(s)\ \ +\ \ e^-\ \ ===\ \ Ag\,(s)\ \ +\ \ I^-(ac) \qquad E = E^0_{AgI} - 0.059\,Log\left[I^-\right]$$

Con base en la ecuación de Nernst y si se considera que la disolución se comporta en forma ideal, al graficar el potencial (E) medido, antes del punto estequiométrico y en función de – Log [I^-], se esperaría obtener una línea recta, cuya ordenada al origen correspondería con el potencial estándar del par AgI/Ag. El tratamiento de los datos antes del punto estequiométrico se encuentra en la siguiente tabla:

V (ml)	Co*	-Log[I⁻]	E (mV)
0	0,00150	2,82	-238
3,1	0,00141	2,90	-234
6,3	0,00133	2,97	-229
9,4	0,00126	3,06	-225
12,5	0,00120	3,14	-219
15,6	0,00114	3,24	-213
18,8	0,00109	3,36	-206
21,9	0,00104	3,51	-198
25	0,00100	3,70	-186
26,6	0,00098	3,84	-178
28,1	0,00096	4,02	-167
28,8	0,00095	4,14	-161

Los datos graficados, así como la regresión lineal de los mismos, se encuentran en la siguiente gráfica:



Puede observarse que la tendencia lineal de los datos es muy buena (R^2 =0.9999), y que la pendiente es positiva y muy parecida al valor esperado (0.059), por lo que se puede establecer que la ordenada al origen corresponde al potencial estándar del par AgI/Ag, esto es:

$$E° \text{ (AgI/Ag)} = -\ 0.405 \text{ Volts (ECS)}$$

El valor del potencial estándar del par AgI/Ag referido al EEH se obtiene de la siguiente forma:

$$E° \text{ (AgI/Ag)} = -\ 0.405 + 0.242 = -\ 0.163 \text{ Volts (EHH)}$$

Para determinar el valor del potencial estándar del par redox Ag^+/Ag, se sabe que después del punto estequiométrico de la valoración, en la celda de medida, el equilibrio electroquímico predominante es:

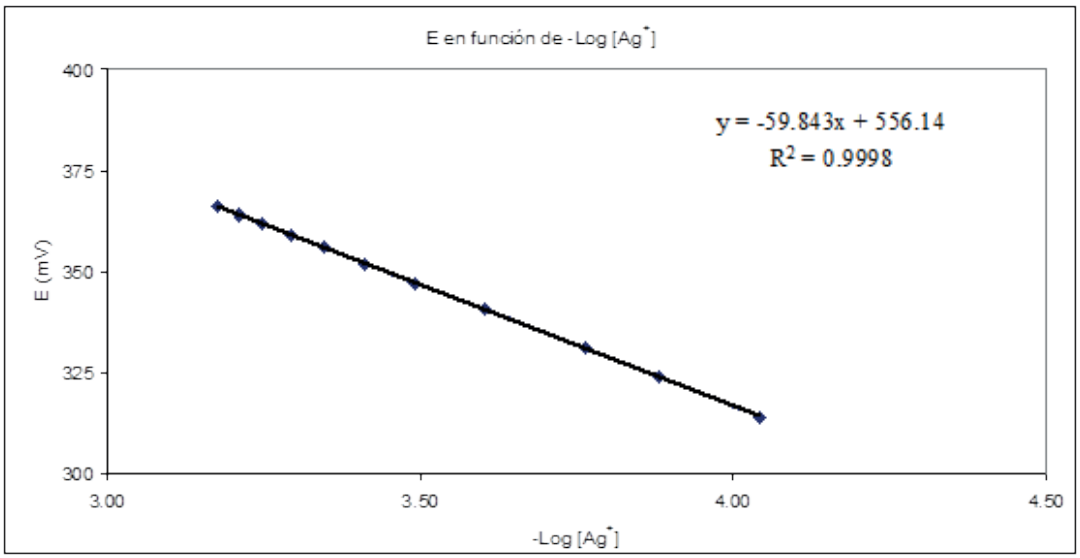
$$Ag^+ \text{ (ac)} \ + \ e^- \ === \ Ag \text{ (s)} \qquad E = E^0_{Ag} + 0.059 \text{ Log}\left[Ag^+\right]$$

Con base en la ecuación de Nernst y si se considera que la disolución se comporta en forma ideal, al graficar el potencial (E) medido, después del punto estequiométrico, en función de – Log [Ag^+], se esperaría obtener una línea recta, cuya

ordenada al origen sería igual al potencial estándar del par Ag^+/Ag. El tratamiento de los datos después del punto estequiométrico se encuentra en la siguiente tabla:

V (ml)	Co*	-Log[Ag^+]	E (mV)
34.4	0.00089	4.04	314
35.9	0.00087	3.88	324
37.5	0.00086	3.76	331
40.6	0.00083	3.60	341
43.8	0.00080	3.49	347
46.9	0.00077	3.41	352
50	0.00075	3.35	356
53.1	0.00073	3.29	359
56.3	0.00070	3.25	362
59.4	0.00068	3.21	364
62.5	0.00067	3.18	366

La representación gráfica de los datos así como la regresión lineal de los mismos se encuentran en la siguiente gráfica:



En la gráfica, puede observarse que la tendencia lineal de los datos es muy buena (R^2 =0.9998) y que la pendiente, además de ser negativa, tiene un valor muy parecido al esperado (0.059), por lo que se puede concluir que la ordenada al origen corresponde al potencial estándar del par Ag^+/Ag, esto es:

$$E° (Ag^+/Ag) = 0.556 \text{ Volts (ECS)}$$

$$E° (Ag^+/Ag) = 0.556 + 0.242 = 0.798 \text{ Volts (EHH)}$$

f) El valor de la constante de la reacción de valoración es el inverso del valor de la constante del producto de solubilidad, K_S. Los valores de E° del par AgI/Ag y de E° del par Ag^+/Ag están relacionados con el pK_S de la siguiente manera:

$$E^0\,(Ag^+/Ag) - 0.059\,pK_S = E^0\,(AgI/Ag)$$

Así que, el pK_S del yoduro de plata es:

$$pK_S = \frac{E^0\,(Ag^+/Ag) - E^0\,(AgI/Ag)}{0.059} = \frac{0.556 - (-0.405)}{0.059} = 16.3$$

Y la constante de reacción es:

$$K_R = 10^{pKs} = 10^{16.3}$$

g) Para saber si la reacción de precipitación ocurre desde la primera gota agregada de reactivo titulante, se calculará el volumen de inicio de precipitación de la siguiente manera:

$$V_{inpp} = \frac{K_S}{C_0^2} \times \frac{V_0}{z} = \frac{10^{-16.3}}{0.0015^2} \times \frac{50}{1.6} = 6.96 \times 10^{-10}\ \text{ml}$$

Como este valor es menor que 0.02 mL, entonces el precipitado aparece desde la adición de la primera gota del reactivo titulante.

Para mostrar que la reacción de valoración es cuantitativa, se evaluará el parámetro de cuantitatividad en el punto estequiométrico de la siguiente forma:

$$(PQ)_{PE} = K_R\left(C^*_{0\,PE}\right)^2 = 10^{16.3}\left(0.0015 \times \frac{50}{(50+31.2)}\right)^2 = 10^{10.23} = 1.70 \times 10^{10}$$

Como el valor del parámetro es mayor que $10^{3.05}$, entonces, la reacción presenta una cuantitatividad mayor del 97 % y esto se manifiesta en el hecho de observar un cambio brusco de potencial en la vecindad del punto estequiométrico.

Práctica 10. Cuantificación de cloruro en una muestra comercial mediante el método de Mohr

I. Introducción

En esta práctica, los estudiantes estandarizarán una solución de nitrato de plata (reactivo analítico) con una solución de cloruro de sodio (reactivo analítico). Durante el proceso de valoración, se medirá la diferencia de potencial eléctrico de la solución en función del volumen agregado de la solución de nitrato de plata. Posteriormente, cuantificarán el porcentaje de cloruro de una muestra comercial de "sal de cocina", utilizando la solución estandarizada de nitrato de plata y unas gotas de cromato de potasio (esta especie funcionará como un indicador químico de fin de valoración). Este procedimiento de cuantificación se conoce como método de Mohr.

II. Objetivos

1. Cuantificar cloruro en una muestra comercial por medio de una reacción de precipitación (método de Mohr) con nitrato de plata. Previamente, se estandariza la solución de nitrato de plata, siguiendo potenciométricamente la valoración con cloruro (r. a.).

Objetivos particulares

1) Obtener la curva de valoración potenciométrica.

2) Utilizando el método gráfico y el de la segunda derivada, determinar el volumen de punto de equivalencia.

3) Calcular la concentración de nitrato de plata.

4) Determinar los E° experimental de cada uno de los pares conjugados redox involucrados.

5) Demostrar la importancia del cálculo del "volumen de inicio de precipitación".

6) Calcular el contenido de cloruro, como cloruro de sodio, en la muestra comercial.

7) Comprender el funcionamiento del cromato de potasio como indicador.

III. Actividades previas a la práctica

Cuestionario previo

1. Leer el folleto *Valoraciones en que ocurren reacciones de precipitación*, sobre todo la sección 4.5.1.

2. Con base en el inciso 1, resolver el siguiente problema:

Considerar la valoración de 20 mL de una solución de cloruro de sodio, 0.01 M, con una solución de nitrato de plata, 0.02 M.

a) Utilizando el "volumen de inicio de precipitación", muestre que el sólido AgCl (precipitado) se forma desde la primera gota agregada de nitrato de plata. (1.5 puntos)

b) Escriba la ecuación química balanceada de la reacción de valoración y señale el valor de la constante de equilibrio. (1.5 puntos)

Elabore la tabla particular de variación de concentraciones (en molaridad), TPVC, de las especies que participan en la reacción de valoración. (2 puntos)

c) Escriba las ecuaciones válidas de E=f (V) para cada zona de valoración, es decir: al inicio, antes del punto de equivalencia (APE), en el punto de equivalencia (PE) y después del punto de equivalencia (DPE). (2 puntos)

d) Trace la curva E=f (V) de la valoración. (3 puntos)

Datos: Se sabe que tanto el nitrato de plata como el cloruro de sodio se comportan en agua como electrolitos fuertes; además el cloruro de plata (AgCl) se comporta en agua como una especie poco soluble: pK_s=9.74.

IV. Material, equipo y reactivos

Material	Equipo	Reactivos
3 matraces volumétricos de 25 mL	1 potenciómetro	Cloruro de sodio (reactivo analítico)
2 pipetas volumétricas de 5 mL	1 electrodo de calomel (referencia)	Nitrato de plata (reactivo analítico)
1 pipeta graduada de 10 mL	1 electrodo de plata (indicador)	Solución de nitrato de potasio aproximadamente 0.07 M
3 vasos de precipitados de 50 mL	1 agitador magnético	Solución diluida de cromato de potasio (indicador químico al 5 %)
5 copas tequileras	2 barras magnéticas	Muestra comercial de "sal de cocina"
1 bureta de 10 mL		
Soporte y pinzas para bureta		
1 espátula		
1 piseta		

V. Procedimiento experimental

a) Preparación de soluciones

a1) De NaCl (estándar primario)

Pesar, en la balanza analítica, aproximadamente 50 mg de cloruro de sodio (reactivo analítico). Disolver el sólido en agua destilada hasta preparar 25 mL de solución.

Peso exacto: _____ Concentración real: _____

a2) De nitrato de plata (reactivo analítico)

Preparar, 25 mL de una solución acuosa de nitrato de plata (0.035 M<C<0.04 M) y estandarizarla.

Peso exacto: _____ Concentración aproximada: _____

a3) De la sal de cocina (muestra comercial)

Pesar en la balanza analítica aproximadamente 50 mg de la sal de cocina (muestra comercial). Disolver el sólido en agua destilada hasta preparar 25 mL de solución.

Peso exacto: _____

b) Calibración del potenciómetro

Conectar el potenciómetro a la corriente eléctrica y calibrarlo en "corto circuito". En "corto circuito", la diferencia de potencial debe ser nula.

c) Estandarización de la solución de AgNO3

En una copa tequilera, colocar exactamente 5 mL de la solución de cloruro de sodio y sumergir el electrodo de plata en esta solución. En otra copa, colocar aproximadamente 10 mL de una solución de KNO_3 y sumergir el electrodo de referencia en esta solución. Unir ambas soluciones mediante un puente de Agar-KNO_3 y conectar los electrodos al potenciómetro. Armar el montaje necesario para llevar a cabo la valoración. Realizar la valoración, agregando la solución de nitrato de plata con una bureta. Medir la diferencia de potencial (eléctrico) inicial y la diferencia de potencial para cada adición de la solución de nitrato de plata, anotar los valores de E=f (volumen agregado de nitrato de plata).

Resultados de la valoración seguida potenciométricamente

Vol	E exp	E exp ref. a H^+/H_2°	Vol	E exp	E exp ref. a H^+/H_2°

d) Valoración de cloruros en la muestra comercial (método de Mohr)

Medir de manera exacta 5 ml de la solución de la muestra comercial y agregarle 5 gotas de la solución diluida de cromato de potasio. Realizar la valoración, agregando la solución de nitrato de plata con una bureta. Detener la valoración hasta el cambio de coloración del sistema (de amarillo a rojo ladrillo) y anotar el volumen.

Repetir nuevamente el procedimiento.

Si fuese necesario, repetir una vez más el procedimiento.

Vol_1: _____ Vol_2: _____ Vol_3: _____

VI. Puntos a considerar para elaborar el informe

El informe deberá tener carátula, objetivos, introducción, metodología experimental, resultados, análisis de resultados, conclusiones y bibliografía. En la sección apropiada, incorpore los siguientes puntos mínimos:

Para la valoración seguida potenciométricamente

- Utilizando el método gráfico de las "tangentes" y el de la segunda derivada, determine el volumen del punto de equivalencia de la valoración.

- Determine la concentración inicial (en molaridad) de la solución de nitrato de plata.
- Determine el E° experimental del par conjugado AgCl (s)/Ag°, a partir de la regresión lineal de los datos de E_{APE} y $\log[Cl^-]$.
- Determine el E° experimental del par conjugado Ag^+/Ag°, a partir de la regresión lineal de los datos de E_{DPE} y $\log[Ag^+]$.
- Determine el K_S experimental del cloruro de plata

Utilizando los resultados obtenidos en los incisos anteriores:

- Demuestre que la reacción de precipitación ocurre desde la adición de la primera gota de nitrato de plata
- Construya la tabla particular de la variación de concentraciones (TPVC) de las especies durante la valoración.
- Establezca la metodología particular para calcular E de la solución en cada zona de la valoración.
- Calcule suficientes valores de E=f(V) para trazar apropiadamente la curva de valoración.
- Sobre la gráfica en donde trazó la curva experimental: E=f(V), trace la curva de valoración teórica y compare estas dos curvas.

Para el método de Mohr

- Determine el volumen promedio de cambio de coloración de las dos (o tres) valoraciones realizadas.
- Determine el porcentaje de Cl^- (como NaCl) de la muestra comercial de la "sal de cocina".
- Explique con detalle por qué la solución diluida de cromato de potasio funciona, en la experimentación (sección IV D) como un indicador de fin de de valoración.

SEMANA 15

Examen del Bloque 3

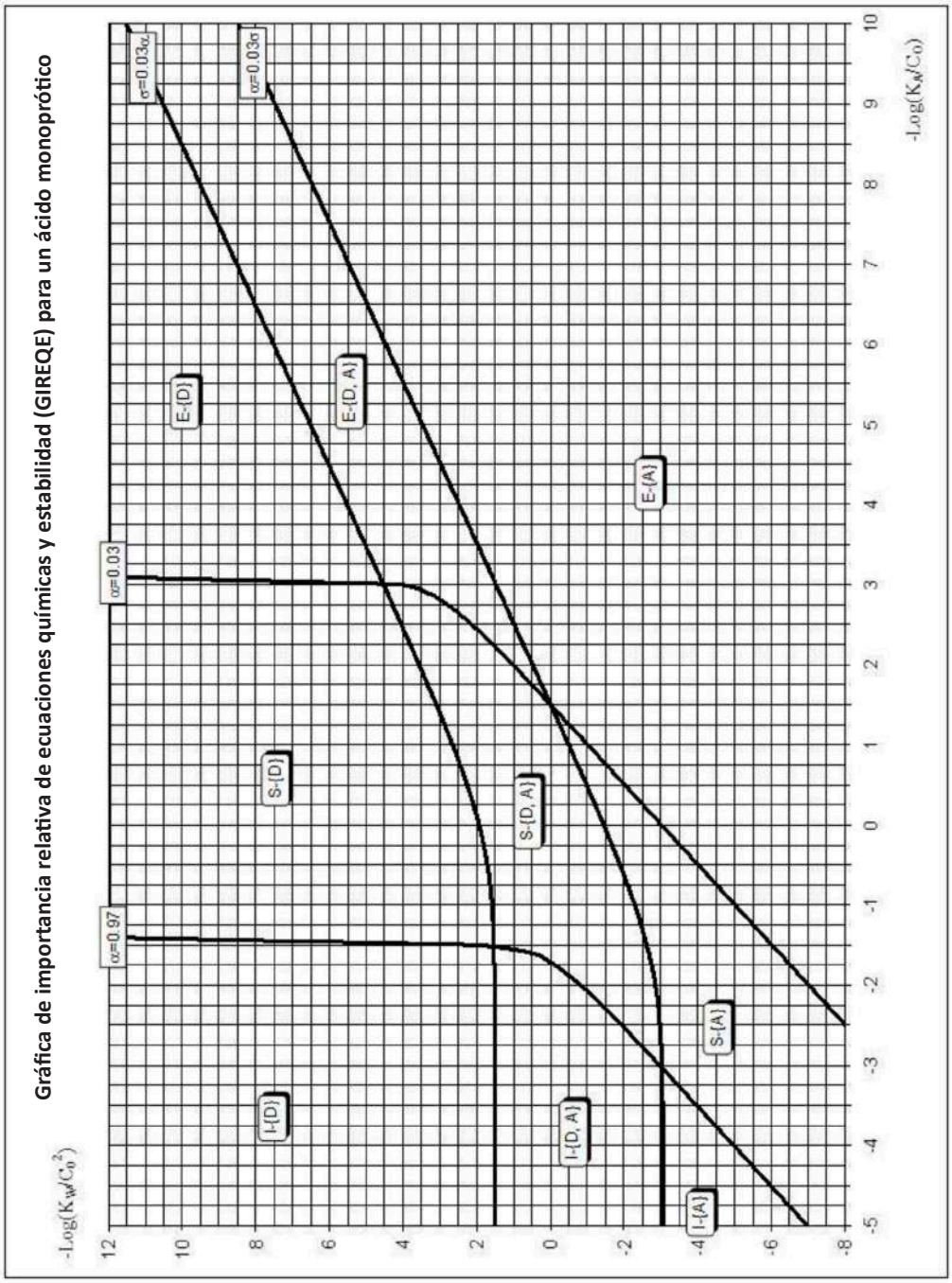
SEMANA 16

Entrega de calificaciones

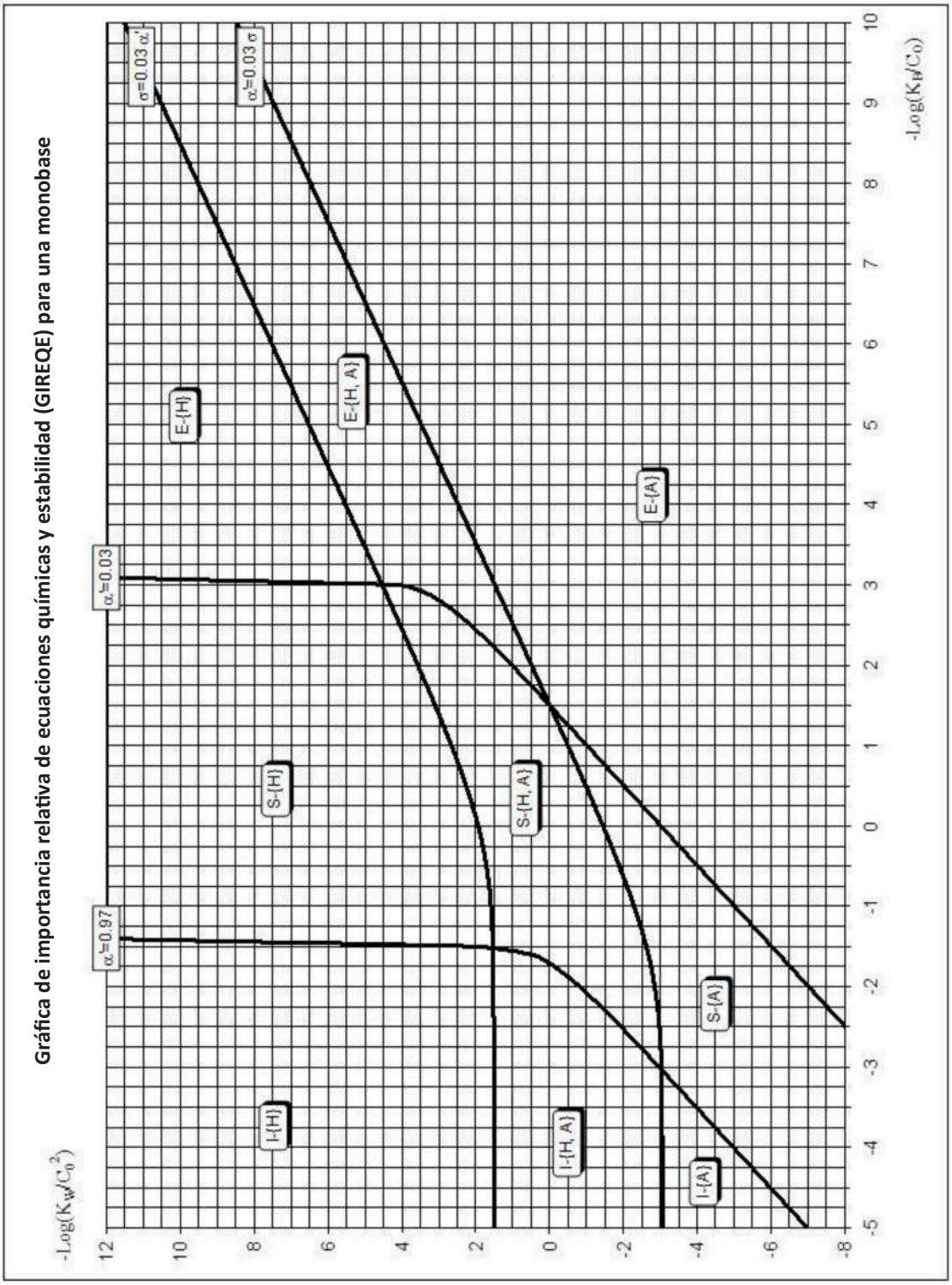
ANEXOS

ANEXO 1: GIREQE'S. ESQUEMA MONOPRÓTICO

Disolución de un ácido monoprótico



Disolución de una monobase



ANEXO 2: TABLA DE INDICADORES QUÍMICOS ÁCIDO-BASE

Tabla 11-3
Algunos indicadores comunes

Indicador	Intervalo de transición (pH)	Color de la forma ácida	Color de la forma básica
Violeta de metilo	0.0-1.6	Amarillo	Azul
Rojo de cresol	0.2-1.8	Rojo	Amarillo
Azul de timol	1.2-1.8	Rojo	Amarillo
Púrpura de cresol	1.2-2.8	Rojo	Amarillo
Eritrosina disódica	2.2-3.6	Anaranjado	Rojo
Anaranjado de metilo	3.1-4.4	Rojo	Anaranjado
Rojo Congo	3.0-5.0	Violeta	Rojo
Anaranjado de etilo	3.4-4.8	Rojo	Amarillo
Verde de bromocresol	3.8-5.4	Amarillo	Azul
Rojo de metilo	4.8-6.0	Rojo	Amarillo
Rojo de clorofenol	4.8-6.4	Amarillo	Rojo
Púrpura de bromocresol	5.2-6.8	Amarillo	Púrpura
p-Nitrofenol	5.6-7.6	Incoloro	Amarillo
Tornasol	5.0-8.0	Rojo	Azul
Azul de bromotimol	6.0-7.6	Amarillo	Azul
Rojo de fenol	6.4-8.0	Amarillo	Rojo
Rojo neutro	6.8-8.0	Rojo	Naranja
Rojo de cresol	7.2-8.8	Amarillo	Rojo
α-Naftolftaleína	7.3-8.7	Amarillo	Azul
Púrpura de cresol	7.6-9.2	Amarillo	Púrpura
Azul de timol	8.0-9.6	Amarillo	Azul
Fenolftaleína	8.0-9.6	Incoloro	Rojo
Timolftaleína	8.3-10.5	Incoloro	Azul
Amarillo de alizarina	10.1-12.0	Amarillo	Naranja-rojo
Nitramina	10.8-13.0	Incoloro	Naranja-café
Tropeolina O	11.1-12.7	Amarillo	Naranja

ANEXO 3: HOJAS DE SEGURIDAD

REACTIVO	Hidróxido de sodio (NaOH)	
Características	Cristales higroscópicos incoloros.	
Riesgos	Corrosivo y tóxico. Causa quemaduras a piel y ojos. Puede ocasionar irritación severa del tracto respiratorio y digestivo con posibles quemaduras. En casos crónicos, puede producir cáncer en el esófago y dermatitis por contacto prolongado con la piel.	
Primeros auxilios	Inhalación	Trasladar al aire fresco. Si no respira, administrar respiración artificial. Si respira con dificultad, suministrar oxígeno. Mantener a la persona abrigada y en reposo.
	Contacto con ojos	Enjuagar con agua abundante durante varios minutos (quitar las lentes de contacto si puede hacerse con facilidad), después proporcionar asistencia.
	Contacto con piel	Quítese la ropa contaminada. Lave el área expuesta con agua. Si los síntomas persisten, busque atención médica.
	Ingestión	En caso de ingestión, enjuagar con agua y no provocar el vómito.
Fugas y derrames	Evacuar o aislar el área de peligro. Restringir el acceso a personas innecesarias y sin la debida protección. Ubicarse a favor del viento. Usar equipo de protección personal. Ventilar el área. No permitir que caiga en fuentes de agua y alcantarillas. Los residuos deben recogerse con medios mecánicos no metálicos y colocarse en contenedores apropiados para su posterior disposición.	
Manejo de residuos	Neutralizar a pH 5-10, desechar en la tarja.	
Bibliografía	http://www.cisproquim.org.co/HOJAS_SEGURIDAD/Hidroxido_de_Sodio.pdf	

REACTIVO	**Ácido clorhídrico (HCl)**	
Características	Líquido incoloro o ligeramente amarillo.	
Riesgos	Es una sustancia corrosiva e higroscópica, puede ocasionar severa irritación al tracto respiratorio o digestivo, con posibles quemaduras, puede ser fatal si se ingiere.	
Primeros auxilios	Contacto con ojos	Lavar con abundante agua, mínimo durante 15 minutos. Levantar y separar los párpados para asegurar la remoción del químico. Si la irritación persiste, repetir el lavado. Buscar atención médica.
	Contacto con piel	Retirar la ropa y calzado contaminados. Lavar la zona afectada con solución diluida de bicarbonato de sodio y abundante agua, mínimo durante 15 minutos. Buscar atención médica inmediatamente.
Fugas y derrames	Evacuar o aislar el área de peligro. Restringir el acceso a personas innecesarias y sin debida protección. Ubicarse a favor del viento. Usar equipo de protección personal. Ventile el área. No tocar el líquido, ni permita el contacto directo con el vapor. Eliminar toda fuente de calor. Evitar que la sustancia caiga en alcantarillas, zonas bajas y confinadas, para ello, construya diques con arena, tierra u otro material inerte. Dispensar los vapores con agua en forma de rocío. Mezclar con sosa o cal para neutralizar. Recoger y depositar en contenedores herméticos para su disposición. Lavar la zona con abundante agua.	
Desechos	Debe tenerse presente la legislación ambiental local vigente relacionada con la disposición de residuos para su adecuada eliminación. Considerar el uso del ácido diluido para neutralizar residuos alcalinos. Adicionar cuidadosamente ceniza de sosa o cal; los productos de la reacción se pueden conducir a un lugar seguro, donde no tenga contacto al ser humano, la disposición en tierra es aceptable.	
Bibliografía	http://www.quimica.unam.mx/IMG/pdf/3hshcl.pdf	

REACTIVO	**Ácido acético (CH_3COOH)**	
Características	Líquido.	
Riesgos	Es una sustancia combustible e irritante, al ser inhalada; y tóxica, al ser ingerida en estado puro.	
Primeros auxilios	Inhalación	Si respira con dificultad, suministrar oxigeno. Mantener a la persona abrigada y en reposo. Buscar atención médica inmediatamente.
	Contacto con ojos	Lavar con abundante agua, mínimo durante 15 minutos; si la irritación persiste, repetir el lavado. Buscar atención médica inmediatamente.
	Contacto con piel	Retirar la ropa y calzado contaminados. Lavar la zona afectada con abundante agua mínimo durante 15 minutos. Buscar atención médica inmediatamente.
	Ingestión	Lavar la boca con agua. Si esta consciente, suministrar abundante agua. No inducir el vómito. Mantener a la victima abrigada y en reposo. Buscar atención médica inmediatamente.
Fugas y derrames	Evacuar el área. Ventilar, absorber con material inerte como arena o tierra, lavar con abundante agua y neutralizar con NaOH.	
Desechos	Neutralizar con sosa diluida y verter a la tarja.	
Bibliografía	http://www.cisproquim.org.co/HOJAS_SEGURIDAD/Acido_acetico.pdf	

REACTIVO	**Ácido sulfúrico (H_2SO_4)**	
Características	Líquido aceitoso, incoloro y corrosivo. Reacciona con el agua.	
Riesgos	Puede causar daños en riñones y pulmones. Peligro de cáncer. Fatal si se inhala; causa severas irritaciones a los ojos, piel, tracto digestivo; con posibles quemaduras.	
Primeros auxilios	Inhalación	Trasladar al aire fresco. Si no respira, administrar respiración artificial. Si respira con dificultad, suministrar oxígeno. Evitar el método boca a boca. Mantener a la persona abrigada y en reposo. Buscar atención médica inmediatamente.
	Contacto con ojos	Lavar con una solución de bicarbonato diluido para neutralizar y abundante agua, mínimo durante 15 minutos. Levantar y separar los párpados para asegurar la remoción del químico. Si la irritación persiste, repetir el lavado. Buscar atención médica.
	Contacto con piel	Lavar cuidadosamente el área afectada con una solución de bicarbonato diluido para neutralizar y agua corriente de manera abundante por 15 minutos. Retirar la ropa y calzado contaminados. Lavar la zona afectada con abundante agua y jabón, mínimo durante 15 minutos. Si la reacción persiste, repetir el lavado. Buscar atención médica inmediatamente.
	Ingestión	Proceder como en el caso de inhalación, en caso de inconsciencia. Si la persona está consciente, lavar la boca con agua corriente, sin que sea ingerida. No inducir el vomito ni tratar de neutralizarlo. El carbón activado no tiene efecto. Dar a la persona 1 taza de agua o leche, sólo si se encuentra consciente. Continuar tomando agua, aproximadamente una cucharada cada 10 minutos.

Fugas y derrames	Evacuar o aislar el área de peligro. Restringir el acceso a personas innecesarias y sin la debida protección. Usar equipo de protección personal. Ventilar el área. Eliminar toda fuente de ignición. No tocar el material. Contener el derrame con diques hechos de arena, tierras diatomáceas, arcilla u otro material inerte para evitar que entre en alcantarillas, sótanos y corrientes de agua. No adicionar agua al ácido. Neutralizar lentamente con ceniza de sosa, cal u otra base. Después recoger los productos y depositar en contenedores con cierre hermético para su posterior eliminación.
Desechos	Neutralizar las sustancias con carbonato de sodio o cal pagada. Descargar los residuos de neutralización a la alcantarilla. Una alternativa de eliminación es considerar la técnica para cancerígenos, la cual consiste en hacer reaccionar dicromato de sodio con ácido sulfúrico concentrado (la reacción dura aproximadamente 1-2 días). Debe ser realizado por personal especializado. La incineración química en incinerador de doble cámara de combustión, con dispositivo para tratamiento de gases de chimeneas, es factible como alternativa para la eliminación del producto.
Bibliografía	www.ciproquim.org

REACTIVO	**Ácido maléico ($C_4H_4O_4$/HOOHCH=CHCOOH)**	
Características	Cristales blancos.	
Riesgos	Combustible. En caso de incendio, se desprenden humos (o gases) tóxicos e irritantes produciendo dificultad respiratoria, enrojecimiento de ojos, dolor, visión borrosa. Al contacto con la piel, puede causar quemaduras cutáneas.	
Primeros auxilios	Inhalación	Utilice extracción localizada o protección respiratoria. En caso de inhalación, proporcione aire limpio, reposo y asistencia médica.
	Contacto con ojos	Enjuagar con agua abundante durante varios minutos (quitar las lentes de contacto, si puede hacerse con facilidad) y proporcionar asistencia médica.
	Contacto con piel	Quitar las ropas contaminadas, aclarar y lavar la piel con agua y jabón.
	Ingestión	Enjuagar la boca, dar a beber agua abundante, guardar reposo.
Fugas y derrames	Barrer la sustancia derramada e introducirla en un recipiente, eliminar el residuo con agua abundante. (Protección personal adicional: respirador de filtro P2 contra partículas nocivas).	
Desechos	Neutralizar con sosa diluida y verter a la tarja.	
Bibliografía	http://www.grupoprevenir.es/fichas-seguridad-sustancias-quimicas/1186.htm	

REACTIVO	**Sulfato de cobre (II) pentahidratado ($CuSO_4.5H_2O$)**	
Características	Cristales azules transparentes, sin olor.	
Riesgos	Causa irritación del tracto respiratorio, ojos y parpados. Irritante y corrosivo sobre la piel. Si se llega a ingerir, quema severamente las membranas mucosas de la boca, esófago y estomago.	
Primeros auxilios	Inhalación	Mueva a la persona a donde respire aire fresco. Obtenga atención médica inmediata.
	Contacto con ojos	Lavar con abundante agua, mínimo durante 20 minutos, manteniendo abiertos los párpados. Si la irritación persiste, repetir el lavado. Buscar atención médica inmediatamente.
	Contacto con piel	Aclarar con abundante agua y jabón por 20 minutos. Eliminar ropa contaminada.
	Ingestión	Induzca el vomito inmediatamente, lavado de estómago. Llamar al médico inmediatamente.
Fugas y derrames	Sustancia toxica para el medio ambiente. Evitar que penetre en la canalización /aguas de superficie /agua subterráneas. Si penetra en el suelo, avisar a las autoridades competentes.	
Desechos	Evitar desechar en desagües, sistemas de agua, lluvias, ríos y canales. Recupere el producto en recipientes de plástico marcados para su posterior recuperación o tratamiento.	
Bibliografía	www.itsva.edu.mx	

REACTIVO	**Acetato de sodio ($NaCH_3COO$)**	
Características	Sólido.	
Riesgos	Es una sustancia con ligero riesgo a la salud, si se tiene contacto externo con ella.	
Primeros auxilios	Contacto con ojos	Lavar con abundante agua, mínimo durante 15 minutos; si la irritación persiste, repetir el lavado. Buscar atención médica inmediatamente.
	Contacto con piel	Retirar la ropa y calzado contaminados. Lavar la zona afectada con abundante agua, mínimo durante 15 minutos. Buscar atención médica inmediatamente.
Fugas y derrames	Barrer la sustancia derramada e introducirla en un recipiente, recoger cuidadosamente el residuo y trasladarlo a un lugar seguro.	
Desechos	La sustancia se neutraliza con ácido clorhídrico produciendo ácido acético y se elimina como se indica en los desechos de ácido acético.	
Bibliografía	http://www.ecosur.net/Sustancias%20Peligrosas/acetato_de_sodio.html	

REACTIVO	**EDTA disódico ($C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8$. 2 H_2O)**	
Características	Polvo cristalino blanco, inodoro.	
Riesgos	Puede causar reacciones alérgicas al contacto con la piel e irritación en los ojos; la ingestión e inhalación pueden causar irritación en el tracto GI y respiratorio. Otras reacciones adversas incluyen fiebre, mialgia, respuestas parecidas a la histamina como estornudos, congestión nasal y lagrimeo, erupciones cutáneas, hipotensión transitoria y alteraciones en el electrocardiograma.	
Primeros auxilios	Inhalación	
	Contacto con ojos	Lavar inmediata y abundantemente con agua, utilizar vendaje estéril, buscar ayuda de un oftalmólogo o médico.
	Contacto con piel	Lavar inmediata y abundantemente con agua, buscar ayuda médica.
	Ingestión	Lavar inmediatamente la boca y beber posteriormente abundante agua, buscar ayuda médica.
Fugas y derrames	Utilizar equipo de protección individual. No echar al agua superficial al sistema de alcantarillado sanitario. Empapar con material absorbente inerte, como arena.	
Desechos	Separar de ácidos y sustancias formadoras de ácidos. Guardar en lugar seco los recipientes cerrados herméticamente. Periodo de almacenamiento: 6 meses.	
Bibliografía	www.basf/quimicosindustriales/fichasseguridad.com http://www.cedrosa.com.mx/info/e010hs.htm	

REACTIVO	**Cloruro de bario ($BaCl_2$)**	
Características	Cristales blancos inodoros.	
Riesgos	La sustancia se descompone al calentarla intensamente, produciendo humos tóxicos.	
Primeros auxilios	Inhalación	Trasladar a la víctima al aire fresco. Afloje el cuello y el cinturón de la víctima. Si la persona no respira, dar respiración artificial. Si la respiración es dificultosa, suministrar oxígeno. Llamar al médico inmediatamente.
	Contacto con ojos	Quitar lentes de contacto. Manteniendo los ojos abiertos, enjuagarlos durante 15 minutos con abundante agua. Se puede usar agua fría. Buscar atención médica inmediata.
	Contacto con piel	Quitar las ropas contaminadas, enjuagar la piel con agua abundante o ducharse. Utilizar guantes protectores cuando se administren primeros auxilios.
	Ingestión	Dar de beber una solución de sulfato sódico. Provocar el vómito (¡UNICAMENTE EN PERSONAS CONSCIENTES!). Reposo y someter a atención médica. Emplear guantes de protección cuando se induzca el vómito.
Fugas y derrames	Barrer la sustancia derramada e introducirla en un recipiente hermético. Recoger cuidadosamente el residuo y trasladarlo a continuación a un lugar seguro.	
Desechos	Desecharse en recipientes herméticamente cerrados. No mezclar con agentes oxidantes o ácidos. Evite la contaminación de alcantarillas y cursos de agua. No se esperan productos de degradación peligrosos a corto plazo. Sin embargo, pueden formarse productos de degradación peligrosos a largo plazo. Los productos de descomposición son menos tóxicos que el producto original.	
Bibliografía	http://antiguo.itson.mx/laboratorios/CLORURO%20DE%20BARIO%20ANH.pdf	

REACTIVO	**Ácido oxálico (HOOCCOOH)**	
Características	Cristales transparentes, inodoros, higroscópicos. Corrosivo e irritante.	
Riesgos	Irritación y corrosión de las mucosas y el esófago. Puede provocar ulceración de la piel, dolor de la piel, decolorización de la pie debilitamiento de las uñas. Un irritante severo de los ojos y puede causar enrojecimiento, dolor y daño de la cornea.	
Primeros auxilios	Inhalación	Trasladar al aire fresco. Si no respira, administre respiración artificial, por personal entrenado. Evitar el contacto boca a boca. Mantener la victima abrigada y en reposo. Buscar atención medica inmediatamente.
	Contacto con ojos	Lavar con abundante agua, mínimo durante 30 minutos. Levantar y separar los párpados para asegurar la remoción del químico. Evitar el contacto del agua de lavado con el ojo no afectado. Si la irritación persiste, repetir el lavado. Buscar atención medica inmediatamente.
	Contacto con piel	Retirar la ropa y calzado contaminados usando elementos de protección personal. Lavar la zona afectada con abundante agua y jabón, mínimo durante 20 minutos. Si la irritación persiste, repetir el lavado. Buscar atención medica inmediatamente.
	Ingestión	Lavar la boca con abundante agua. Si esta consciente, suministrar abundante agua (300 mL). No inducir el vomito. Buscar atención medica inmediatamente.

Fugas y derrames	Aislar el área de peligro. Restringir el acceso a personas innecesarias y sin la debida protección. Ubicarse a favor del viento. Usar equipo de protección personal. Ventilar el área. No permitir que caiga en fuentes de agua y alcantarillas. Contener el derrame con tierra, arena o material absorbente que no reaccione con el material. Recoja y deposite en contenedores con cierre hermético y trasladar a un sitio aislado. Evitar la formación de polvo. Lavar después los residuos con abundante agua.
Desechos	Neutralizar con sosa diluida y verter a la tarja. O precipitar como oxalato de calcio.
Bibliografía	http://www.andesia.com/doc/quimicos/HojaSeguridad_Acido-Oxalico.pdf

REACTVO	**Permanganato de potasio ($KMnO_4$)**	
Características	Sólido cristalino púrpura, soluble en agua.	
Riesgos	No es inflamable. Sin embargo, acelera la combustión de materiales inflamables y si este material se encuentra dividido, puede producirse una explosión.	
Primeros auxilios	Inhalación	Transportar a la víctima a una zona bien ventilada. Si se encuentra inconsciente, proporcionar respiración artificial. Si se encuentra consciente, sentarlo lentamente y proporcionar oxígeno.
	Contacto con ojos	Lavarlos con agua corriente, asegurándose de abrir bien los párpados, por lo menos durante 15 minutos.
	Contacto con piel	Eliminar la ropa contaminada, si es necesario, y lavar la zona afectada con agua corriente.
	Ingestión	No induzca el vómito. Si la víctima se encuentra consciente, dar agua a beber inmediatamente. EN TODOS LOS CASOS DE EXPOSICION, EL PACIENTE DEBE SER TRANSPORTADO AL HOSPITAL TAN PRONTO COMO SEA POSIBLE.
Fugas y derrames	Alejar del derrame cualquier fuente de ignición y mantenerlo alejado de drenajes y fuentes de agua. Construir un dique para contener el material líquido y absorberlo con arena. Si el material derramado es sólido, cubrirlo para evitar que se moje. Almacenar la arena contaminada o el sólido derramado en áreas seguras para su posterior tratamiento.	
Desechos	Agregar disoluciones diluidas de bisulfito de sodio, tiosulfato de sodio, sales ferrosas o mezclas sulfito-sales ferrosas y ácido sulfúrico 2M para acelerar la reducción (no usar carbón o azufre). Transferir la mezcla a un contenedor y neutralizar con carbonato de sodio, el sólido resultante (MnO2) debe filtrarse y confinarse adecuadamente	
Bibliografía	www.quimica.unam.mx	

REACTIVO	**Sulfato de hierro ($FeSO_4$)**	
Características	Sólido granular homogéneo.	
Riesgos	Baja peligrosidad.	
Primeros auxilios	Inhalación	Lavar fosas nasales con agua.
	Contacto con ojos	Lávese inmediatamente con agua durante 15 minutos, consiga ayuda médica.
	Contacto con piel	Lávese inmediatamente con agua durante 15 minutos, consiga ayuda médica.
	Ingestión	Beba bastante agua, induzca el vómito, consiga ayuda médica.
Fugas y derrames	Lávese vigorosamente después del manejo prolongado.	
Desechos	Los envases vacíos pueden retener residuos del producto. Mantenga el envase cerrado y seco.	
Bibliografía	www.cqomega.com	

REACTIVO	**Sulfato cérico amoniacal $(NH_4)Ce(SO_4)\bullet 2H_2O)$**	
Características	Polvo fino de color amarillo.	
Riesgos	¡Peligro!. Oxidante fuerte. El contacto con otro material puede causar un incendio. Causa irritación del tracto respiratorio. Puede causar irritación del tracto digestivo. Las propiedades toxicológicas de este material no han sido plenamente investigadas. Causa irritación de ojos y la piel. Órganos que afecta: sistema respiratorio, lojos, piel.	
Primeros auxilios	Inhalación	Trasladar al aire libre. Si no está respirando, administre respiración artificial. Si la respiración es dificultosa, dar oxígeno. Obtener atención médica inmediatamente.
	Contacto con ojos	Enjuague los ojos inmediatamente con abundante agua durante al menos 15 minutos, levantando los párpados superior e inferior ocasionalmente. Busque atención médica de inmediato.
	Contacto con piel	Limpie el exceso de material de la piel y luego lave con abundante agua, durante al menos 15 minutos. Quítese la ropa y los zapatos contaminados. Obtener atención médica. Lave la ropa antes de reutilizarla.
	Ingestión	No induzca el vómito. Si está consciente y alerta, enjuague la boca y beba 2-4 tazas de leche o agua. Busque atención médica inmediata.
Fugas y derrames	Evitar la formación de polvo. Evite respirar el polvo. Asegurar una ventilación adecuada. Utilice herramientas apropiadas para colocar el sólido derramado en un recipiente de recuperación apropiado. Terminar la limpieza vertiendo agua en la superficie contaminada y eliminar según las exigencias locales y regionales.	

Desechos	Mantenga el sulfato de cerio amónico en un recipiente herméticamente cerrado, almacene en un lugar fresco, seco y ventilado. Proteger contra el daño físico o contacto con la humedad, la oxidación de materiales.
Bibliografía	http://translate.google.com.mx/translate?hl=es&langpair=en%7Ces&u=http://finoric.com/MSDSSheet/CeriumAmmoniumSulfateCeric.htm http://translate.google.com.mx/translate?hl=es&langpair=en%7Ces&u=http://grover.mirc.gatech.edu/data/msds/20.html

BIBLIOGRAFÍA

[1] Pérez-Arévalo, J. F. Carbajal-Arenas, M. E. (2007) *Valoraciones en donde ocurren reacciones ácido-base*. México: FESC-UNAM.

[2] Harris, D. C.(2007) *Análisis químico cuantitativo*. (3ª ed.) Barcelona: Reverté.

[3] Skoog, W. et al. (2005). *Fundamentos de química analítica*. (8.ª ed.) México: Mc Thomson.

[4] Christian, G. (2010) *Química analítica*. (6.ª ed.) México: McGraw-Hill.

[5] Burriel, Lucena, et al. (2001). *Química analítica cualitativa*. España: Thomson Editores

[6] Harvey D. (2000). *Química analítica moderna*. España: Mc Graw Hill.

BIBLIOGRAFÍA COMPLEMENTARIA

[7] Trémillon, B. (1997). *Reactions in solution: an applied analytical approach*. John Wiley & Sons.

[8] Gary, D. C.(2004). *Analytical chemistry*, Volume 1 (6.ª ed.) Wiley.

[9] Mermet, J. M.; Otto, M.; Kellner, R. (2004). *Analytical chemistry: a modern approach to analytical science*. Wiley-VCH.

[10] Hage, D. S., Carr, J. R. (2010) *Analytical chemistry and quantitative analysis*. Prentice Hall.

[11] Crouch, S. R., Holler, F. J. (2004). *Applications of Microsoft Excel in analytical chemistry*. (8.ª ed.) Brooks/Cole--Thomson Learning.

[12] De Levie, R. (2001). *How to use Excel in analytical chemistry and in general scientific data analysis*. Cambridge University Press.

Química Analítica II
(Manual para Química)

Las prácticas de laboratorio contenidas en este manual permiten al estudiante de Química desarrollar el tratamiento analítico de las reacciones químicas, es decir, realizar la predicción cuantitativa y metodológica de las condiciones en que se llevan a cabo, lo cual facilita el logro de los objetivos prácticos de las reacciones en solución tales como: la identificación y cuantificación de las sustancias, la disolución de la materia prima, las transformaciones químicas selectivas (síntesis química) y la separación de los constituyentes de una mezcla. La química analítica encuentra su campo de aplicación en el desarrollo y comprensión de diversos procesos químicos para establecer técnicas de análisis químico cuantitativo (el enfoque más útil en la carrera de Química).

colección: manuales de ciencias biológicas, químicas y de la salud