Química Analítica Instrumental 1

Serie Tipo E1D

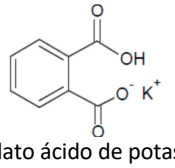
UNAM – F.E.S. Cuautitlán
D.R.©, 2023, UNAM-CC-BY-NC
Dr. Arturo de Jesús García Mendoza

APELLIDOS – Nombre propio:

Después de responder este cuestionario le sugerimos escanear el código QR para acceder a las respuestas y proceder a su autoevaluación.

Parte 1. *Métodos electrométricos de análisis. Valoraciones volumétricas y análisis por métodos algebraicos.*

Las disoluciones de hidróxido de sodio, conocidas como patrón secundario ácido base, deben ser estandarizadas con regularidad para asegurar valores certeros de concentración analítica en lugar de valores de formalidad, que pueden llevar a determinaciones incorrectas. El proceso de estandarización de una base se lleva a cabo con un patrón primario. Comúnmente se emplea ftalato ácido de potasio, denominado en los sucesivo como KHBf. El valor del volumen al punto final de valoración volumétrica se determina mediante monitoreo químico al vire de una alícuota de fenolftaleína; sin embargo, pocas veces se utiliza el monitoreo potenciométrico.



Ftalato ácido de potasio

$$Bf^{2-} + nH^{+} \rightleftharpoons H_nBf^{2-n}$$

$$\log \beta_n^{Bf/H} = (1)5.41; (2)8.36$$

$$\bar{\bar{m}} = 204.22\ g\ mol^{-1}$$

Volumen [µL]	pH
0	4.14
350	4.41
700	4.64
1050	4.83
1400	4.99
1750	5.14
2100	5.29
2450	5.45
2800	5.62
3150	5.84
3500	6.15
3850	6.96
4200	11.61
4550	12.12
4900	12.34
5250	12.46
5600	12.57
5950	12.66
6300	12.72
6650	12.77
7000	12.82

En este ejemplo se evalúan algunas ventajas del monitoreo potenciométrico en un proceso de estandarización de una disolución de hidróxido de sodio, $F_{NaOH} = 0.1\ mol\ L^{-1}$. Para ello, se pesó una masa de 78.34 mg de KHBf en una celda potenciométrica y se agregaron 8.0 mL de agua. Posteriormente, se determinó el valor del pH con un electrodo combinado de vidrio previamente calibrado, al realizar adiciones de la disolución de NaOH. Los datos obtenidos aparecen en la tabla anexa. Para el análisis, T = 21.5 °C.

Preguntas.

1) Escriba la reacción operativa de valoración volumétrica y el valor de su log K_{reac}.

2) Presente la gráfica pH = f(v) y asigne los pares conjugados responsables a cada una de las zonas de amortiguamiento que se observan.

3) Presente la gráfica $\Delta pH/\Delta v = f(v_{promedio})$ y determine el valor del volumen al punto final de valoración, $v_{p.f.v.}$

4) Presente la gráfica $\Delta pH^2/\Delta^2 v = f((v_{promedio})_{promedio})$ e intente determinar el valor del volumen al punto final de valoración, $v_{p.f.v.}$. ¿Por qué razón no coincide con el determinado mediante la primera razón de cambio?

5) Determine la concentración analítica de la disolución de hidróxido de sodio.

6) Determine el título de la disolución de hidróxido de sodio, en términos de 1.0 mL_{NaOH} : X mg de KHBf.

Parte 2. *Métodos electrométricos de análisis. Valoraciones volumétricas y análisis mediante ajustes no lineales.*
Los datos experimentales de las curvas de valoración potenciométricas pueden ser ajustados a la ecuación de I. M. Kolthoff (que es resultado del análisis del balance de masa y el balance de electroneutralidad que se establece en agua durante la operación analítica), mediante una regresión no lineal usando la herramienta Solver de MS Excel [1,2].

En general, la bondad del ajuste no lineal no es óptima debido a que no se puede obtener una función explícita del pH en la que se evalúen los distintos volúmenes del valorante añadido; y en lugar de ella se tiene una relación que se calcula con valores de pH propuestos.

Preguntas.

7) Escriba el balance de electroneutralidad que se satisface en la disolución una vez que ha iniciado la operación analítica. Después reescríbalo en términos de sus parámetros operacionales, n_0 (número de mol inicial de patrón primario), V_{ac} (volumen de agua adicionado para dispersar el analito), v (volumen agregado de titulante), C_B (concentración del NaOH) y los términos $[H^+]$ y $[OH^-]$. Considere los términos necesarios de las fracciones molares distributivas de las especies HBf_2, HBf^- y Bf^{2-} generadas *in situ*.

8) Escriba la ecuación v=f(pH) que resulta de la expresión anterior. Esta expresión es la ecuación formal para construir la curva teórica de valoración volumétrica según el modelo de I. M. Kolthoff.

D.R.©, 2023, UNAM-CC-BY-NC – FES Cuautitlán – Dr. Arturo de Jesús García Mendoza

9) Escriba la dv/dpH de la expresión anterior. Considere que $[H^+] = 10^{-pH}$ y que $[OH^-] = 10^{-14+pH}$.

10) Presente la gráfica 1/(dv/dpH) = f(v) y compárela con aquella presentada en la pregunta 3. ¿El máximo absoluto de la función corresponde con el valor del volumen al punto final de valoración?

11) Presente la gráfica pH=f(v) con los datos experimentales y evalúe un ajuste no lineal con base en el polinomio propuesto en la pregunta 8, considerando que C_B y el pK_w del agua son las únicas variables por conocer. Evalúe la bondad de ajuste en términos del coeficiente R^2. Considere que $[H^+] = 10^{-pH}$ y que $[OH^-] = 10^{-pKw+pH}$.

12) Escriba el balance de electroneutralidad que se satisface en la disolución una vez que ha iniciado la operación analítica. Después reescríbalo en términos del parámetro adimensional de operación analítica, *f*; concentración del analito, C_0; K_W, y los términos necesarios de las fracciones molares distributivas de las especies HBf_2, HBf^- y Bf^{2-} generadas *in situ*. No olvide que $f = n_{valorado}/n_0 = (vC_B)/(C_0V_0)$.

13) Escriba la ecuación *f*=f(pH) que se deriva de la expresión anterior. Esta expresión es la ecuación adimensional para construir la curva teórica de valoración volumétrica según el modelo de I. M. Kolthoff. Esta función puede ser acoplada con los diagramas logarítmicos de concentraciones molares efectivas que describen el sistema.

D.R.©, 2023, UNAM-CC-BY-NC – FES Cuautitlán – Dr. Arturo de Jesús García Mendoza

Parte 3. *Métodos electrométricos de análisis. Valoraciones volumétricas y análisis por métodos químicos.*
Las valoraciones volumétricas con monitoreo potenciométrico del volumen al punto final de valoración son una herramienta útil en el análisis cuantitativo y cualitativo. Es posible diseñar metodologías para determinar el valor de la constante de acidez, K_a, para diversos analitos, con base en las funciones de G. Gran, que linealizan los datos experimentales con base en equilibrios representativos [3-5]. Esta metodología se ha empleado con éxito en la investigación sobre la especiación química en disolventes no acuosos [6].

Preguntas.

14) Complete la siguiente tabla de variación de especies en términos de la concentración inicial de analito, C_0; volumen inicial, V_0; volumen agregado de valorante, v; concentración de valorante, CB; parámetro operacional, pOH.

	HBf^- + OH^- ⇄	Bf^{2-} +	H_2O
Inicio			
Se agrega			
Antes de la equivalencia.			
Después de la equivalencia.			

15) Escriba la función de G. Gran (G(v)) que permite ajustar los datos de la valoración volumétrica antes de la equivalencia a una línea recta. De tales condiciones debería, en principio , determinarse el valor del $pK_a(HBf^-/Bf^{2-})$.

16) Escriba la función de G. Gran (H(v)) que permite ajustar los datos de la valoración volumétrica después de la equivalencia a una línea recta. De tales condiciones debería, en principio , determinarse el valor del pK_w.

17) Presente la gráfica de G. Gran G(v) y H(v) y determine el valor del volumen al punto final de valoración, $v_{p.f.v.}$.

18) Determine el valor experimental del $pK_a(HBf^-/Bf^{2-})$.

19) Determine el valor experimental del pK_w.

Parte 4. *Métodos electrométricos de análisis. Valoraciones volumétricas.*

Se presenta un ejemplo adicional de estandarización. En este caso se tiene una valoración potenciométrica de una disolución de hidróxido de potasio, $F_{KOH} = 0.1\ mol\ L^{-1}$. Se utilizó una masa de 103.1 mg de KHBf en una celda potenciométrica y se agregó agua c.b.p. 10.0 mL. Posteriormente, se determinó el valor del pH con un electrodo combinado de vidrio previamente calibrado, al realizar adiciones de la disolución de KOH. Los datos obtenidos aparecen en la tabla anexa. Para el análisis, T = 21.5 °C.

Adición	$V_{acumulado}$ (µL)	pH	Adición	$V_{acumulado}$ (µL)	pH
1	0	3.97	25	5475	7.74
2	1000	4.50	26	5500	8.93
3	2000	4.87	27	5525	9.96
4	3000	5.21	28	5550	10.42
5	4000	5.54	29	5575	10.63
6	5000	6.17	30	5600	10.79
7	5025	6.19	31	5625	10.92
8	5050	6.22	32	5650	11.02
9	5075	6.25	33	5675	11.11
10	5100	6.28	34	5700	11.16
11	5125	6.31	35	5725	11.23
12	5150	6.38	36	5750	11.27
13	5175	6.42	37	5775	11.32
14	5200	6.46	38	5800	11.35
15	5225	6.50	39	5825	11.39
16	5250	6.55	40	5850	11.44
17	5275	6.60	41	5875	11.46
18	5300	6.66	42	5900	11.55
19	5325	6.72	43	5950	11.55
20	5350	6.80	44	6000	11.61
21	5375	6.89	45	7000	12.05
22	5400	7.00	46	8000	12.24
23	5425	7.15	47	9000	12.35
24	5450	7.41	48	10000	12.42

Preguntas.

20) Determine la concentración analítica de la disolución de hidróxido de sodio.

21) Determine el título de la disolución de hidróxido de sodio, en términos de 1.0 mL_{NaOH} : X mg de KHBf.

Referencias.

[1] R. de Levie, How to Use Excel® in Analytical Chemistry And in General Scientific Data Analysis, Cambridge University Press, 2001.

[2] A.M. Brown, A step-by-step guide to non-linear regression analysis of experimental data using a Microsoft Excel spreadsheet, Comput Methods Programs Biomed. 65 (2001) 191–200.

[3] G. Gran, Determination of the Epuivalent Point in Potentiometric Titrations, Acta Chem Scand. 4 (1950) 559–577.

[4] F.J. Rossotti, H. Rossotti, Potentiometric Titrations Using Gran Plots - a Textbook Omission, J. Chem. Educ. 42 (1965) 375–378.

[5] J.F. Magallanes, A.F. Caridi, A modified Gran method for determination of equivalence points in potentiometric precipitation titrations, Anal. Chim. Acta. 133 (1981) 203–208.

[6] A. García-Mendoza, J. Aguilar-Cordero. Silver(I) chlorides speciation and its relationship to the design, construction and evaluation of true $Ag_{(s)}/[AgCl_n]^{1-n}$ reference electrodes for their use in room temperature ionic liquids, Electrochimica Acta. 2019, 302, 344–351.

D.R.©, 2023, UNAM-CC-BY-NC – FES Cuautitlán – Dr. Arturo de Jesús García Mendoza

Objetivo didáctico.

Proporcionar un cuestionario sobre temáticas propias de la Química Analítica para estimar la capacidad de asimilación de los conceptos revisados en clase mediante un proceso de autoevaluación ulterior apoyado en las TIC.

Licencia.

"Serie E1D – Valoraciones volumétricas de reactivos con propiedades ácido base", Arturo de Jesús García Mendoza, D.R., ©, 2023*, Universidad Nacional Autónoma de México, Av. Universidad 3000, Universidad Nacional Autónoma de México, C.U., Delegación Coyoacán, C.P. 04510, Ciudad de México.*

Esta obra está bajo una licencia Creative Commons Atribución, No Comercial Código Legal: https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/legalcode.es, (CC-BY-NC).

Forma sugerida de citar:
García Mendoza A. [RUA UNAM – Oficial]. (03 de octubre de 2023). "Serie E1D – Valoraciones volumétricas de reactivos con propiedades ácido – base" [Archivo PDF]. Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán. UNAM.

Cursos relacionados.

UNAM. Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán.
Química (Plan 2004, Clave 1122) → Química Analítica 1 (Clave 1417) → Química Analítica 2 (Clave 1518) → Química Analítica 3 (Clave 1616) → Laboratorio de Paquete Terminal (Clave 1935)
Ingeniería Química (Plan 2004, Clave 1118) → Química Analítica 1 (Clave 1425) → Química Analítica 2 (Clave 1523)
Química Industrial (Plan 2012, Clave 1600) → Química Analítica 1 (Clave 1313) → Química Analítica 2 (Clave 1411) → Química Analítica 3 (Clave 1513) → Técnicas Analíticas Avanzadas y su Aplicación en la Industria Química (Clave 0808)

UNAM. Facultad de Química.
Química (Plan 2005, Clave 2192) → Química Analítica 1 (Clave 1402) → Química Analítica Instrumental 1 (Clave 1612) → Analítica Experimental 2 (Clave 1700)
Química Farmacéutico Biológica (Plan 2005, Clave 2191) → Química Analítica 1 (Clave 1402) → Química Analítica Instrumental 1 (Clave 1612) → Analítica Experimental 2 (Clave 1607)
Química de Alimentos (Plan 2005, Clave 2190) → Química Analítica 1 (Clave 1402) → Química Analítica Instrumental 1 (Clave 1612) → Analítica Experimental 2 (Clave 1607)
Ingeniería Química (Plan 2005, Clave 2188) → Química Analítica 1 (Clave 1402) → Química Analítica Instrumental 1 (Clave 1612) → Analítica Experimental 2 (Clave 1607)

Agradecimientos.

Trabajo realizado con el apoyo del programa UNAM-DGAPA-PAPIME PE209023.