



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL LITORAL
Facultad de Bioquímica y Ciencias Biológicas

C.C. 242 – S3000ZAA – Santa Fe
Tel: +54 (342) 4575215/216/209/206 – int.
121
Fax: +54 (342) 4575221
E-mail: informes@fbc.unl.edu.ar
Web: www.fbc.unl.edu.ar

Cátedra de Química Analítica I

COLOQUIOS

NIVEL 2

2019

Clase Nº 1. Sistema Internacional de unidades (SI), Preparación de soluciones y formas de expresión de su concentración.

<u>Problemas</u>	<u>Páginas</u>
-------------------------	-----------------------

Propuestos

1	8
2	8
3	8
4	8

<u>Complementarios</u>	<u>Página</u>
-------------------------------	----------------------

1	8
2	8
3	8
4	8
5	8
6	8

Clase Nº 2. Presentación de los datos analíticos. Expresión de resultado.

<u>Problemas</u>	<u>Páginas</u>
-------------------------	-----------------------

<u>Propuestos</u>	<u>Página</u>
--------------------------	----------------------

1	9
2	9
3	9
4	9

<u>Complementarios</u>	<u>Página</u>
-------------------------------	----------------------

1	9
2	9
3	9
4	10
5	10

Clase Nº 3. Análisis volumétrico: Titulaciones ácido-base (1era. Parte).

<u>Problemas</u>	<u>Páginas</u>
-------------------------	-----------------------

<u>Propuestos</u>	<u>Página</u>
--------------------------	----------------------

1	11
2	11
3	11
4	11
5	11

<u>Complementarios</u>	<u>Página</u>
-------------------------------	----------------------

1	12
2	12
3	12
4	12

Clase Nº 4. Análisis volumétrico: Titulaciones ácido-base (2da. Parte).

<u>Problemas</u>	<u>Páginas</u>
<i>Propuestos</i>	<i>Página</i>
1	13
2	13
3	13
<i>Complementarios</i>	<i>Página</i>
1	13
2	13
3	14

Clase Nº 5. Soluciones Reguladoras.

<u>Problemas</u>	<u>Páginas</u>
<i>Propuestos</i>	<i>Página</i>
1	15
2	15
3	15
<i>Complementarios</i>	<i>Página</i>
1	15
2	15
3	15
4	15
5	16
6	16

Clase Nº 6. Análisis volumétrico: Titulaciones complejométricas.

<u>Problemas</u>	<u>Páginas</u>
<i>Propuestos</i>	<i>Página</i>
1	17
2	17
3	17
<i>Complementarios</i>	<i>Página</i>
1	17
2	18
3	18
4	18

Clase Nº 7. Análisis volumétrico: Titulaciones de óxido-reducción.

<u>Problemas</u>	<u>Páginas</u>
<i>Propuestos</i>	<i>Página</i>
1	19

2	19
3	19
Complementarios	Página
1	19
2	19
3	19
4	20

Clase Nº 8. Potenciometría directa e indirecta.

<u>Problemas</u>	<u>Páginas</u>
Propuestos	Página
1	22
2	22
3	22
4	22
5	22
6	22
7	22
Complementarios	Página
1	22
2	22
3	23
4	23

Clase Nº 9. Análisis volumétrico: Titulaciones por precipitación.

<u>Problemas</u>	<u>Páginas</u>
Propuestos	Página
1	26
2	26
3	26
4	26
5	26
Complementarios	Página
1	26
2	26
3	26
4	26

Clase Nº 10. Análisis volumétrico: Análisis Gravimétrico.

<u>Problemas</u>	<u>Páginas</u>
Propuestos	Página
1	32
2	32
3	32

Clase Nº 11. Análisis cualitativo: sensibilidad de las reacciones analíticas cualitativas.

<u>Problemas</u>	<u>Páginas</u>
<i>Propuestos</i>	<i>Página</i>
1	33
2	33
3	33

Clase Nº 12. Tratamiento previo de la muestra. Métodos separativos: por precipitación, por extracción líquido-líquido y por extracción en fase sólida.

<u>Problemas</u>	<u>Páginas</u>
<i>Propuestos</i>	<i>Página</i>
1	34
2	34
3	34
4	35
5	35
6	35
7	35

<i>Complementarios</i>	<i>Página</i>
1	36
2	36
3	36
4	37
5	37
6	37
7	37
8	37

Clase Nº 13. Análisis cualitativo.

<u>Problemas</u>	<u>Páginas</u>
<i>Propuestos</i>	<i>Página</i>
1	39
2	39
3	39
4	39
5	39
6	40
7	40
8	40
9	40

Problemas combinados

<u>Problemas</u>	<u>Páginas</u>
<i>Propuestos</i>	<i>Página</i>
1	42
2	42
3	42
4	42
5	43
6	43
7	43
8	43

Anexos

Tablas

<i>Tabla</i>	<i>Páginas</i>
Lista control: expresión del resultado analítico	44
Ecuaciones ácido-base	45
Indicadores ácido-base	46
Indicadores metalocrómicos	47
Indicadores óxido-reducción	48

<i>Anexo</i>	<i>Páginas</i>
Estrategias para la preparación de Soluciones Reguladoras	49
Coloquio 8	60

Sistema Internacional de unidades (SI), Preparación de soluciones y formas de expresión de su concentración**Problemas conceptuales y preguntas teóricas**

El Sistema Internacional de Unidades (**SI**) es un sistema de unidades estandarizado adoptado por la comunidad científica internacional a los fines de facilitar el intercambio de información científica y profesional.

El mismo fue establecido en 1960 por la 11^{ava} **Conferencia General de Pesos y Medidas** (CGPM, del francés *Conférence générale des poids et mesures*), un evento que tiene lugar cada cuatro años con los delegados de todos los estados miembros de la **Convención del Metro o Tratado del Metro**.

Este tratado, que actualmente tiene 51 países miembros dentro de los cuales está el nuestro (a partir de 1877), fue firmado el 20 de mayo de 1875 y es regulado y actualizado por el **Comité Internacional de Pesos y Medidas** (CIPM, *Comité international des poids et mesures*), que se reúne anualmente en la **Oficina Internacional de Pesos y Medidas** (BIPM, por sus siglas del francés, *Bureau International des Poids et Mesures*), con sede en París.

El SI comprende 7 **unidades fundamentales** o **unidades de base**:

Magnitud física	Nombre de la Unidad	Símbolo
Masa	kilogramo	kg
Longitud	metro	m
Tiempo	segundo	s
Temperatura	kelvin	K
Cantidad de sustancia	mol	mol
Corriente eléctrica	ampere	A
Intensidad lumínica	candela	cd

Las **unidades derivadas** de las mismas como, por ejemplo:

Magnitud	Nombre de la Unidad	Símbolo
Superficie	metro cuadrado	m ²
Volumen	metro cúbico	m ³
Concentración de masa	kilogramo por metro cúbico	kg/m ³
Concentración de cantidad de sustancia	mol por metro cúbico	mol/m ³

Y las **unidades derivadas con nombres propios**, como por ejemplo:

Magnitud	Nombre	Símbolo	Expresión
Frecuencia	hertz	Hz	s ⁻¹
Fuerza	newton	N	kg·m·s ⁻²
Presión, esfuerzo	pascal	Pa	N·m ⁻²
Energía, trabajo, cantidad de calor	joule	J	N·m
Potencia	watt	W	J·s ⁻¹
Carga eléctrica	coulomb	C	A·s
Potencial eléctrico, f.e.m., diferencia de potencial	volt	V	W·A ⁻¹
Capacidad	farad	F	C·V ⁻¹
Resistencia eléctrica	ohm	W	V·A ⁻¹
Conductividad	siemens	S	A·V ⁻¹
Flujo magnético	weber	Wb	V·s
Intensidad del campo magnético	lenz	Lz	A·m ⁻¹
Inducción magnética	tesla	T	Wb·m ⁻²
Inductancia	henry	H	Wb·A ⁻¹
Temperatura	grado	°C	K

Flujo luminoso	Celsius		
Iluminación	lumen	lm	cd·sr
Actividad (radiactiva)	lux	lx	lm·m ⁻²
	becquerel	Bq	s ⁻¹

También hay unidades que, aunque no pertenecen al sistema internacional, están ampliamente **aceptadas** como de uso corriente en la literatura.

Estas son las unidades de **uso permitido** por el SI:

Magnitud	Nombre	Símbolo	Equivalencia SI
Ángulo	grado	°	1° = (π / 180) rad
	minuto	'	1' = (1/60)° = (π / 10800) rad
	segundo	"	1" = (1/60)' = (π / 648000) rad
Tiempo	minuto	min	1 min = 60 s
	hora	h	1 h = 60 min = 3600 s
	día	d	1 d = 24 h = 86400 s
Volumen	litro	l o L	1 L = 1 dm ³ = 10 ⁻³ m ³
Masa	tonelada	t	1 t = 10 ³ kg = 1 Mg
Área	hectárea	ha	1 ha = 1 hm ² = 10 ⁴ m ²

El SI utiliza también **prefijos** para las unidades básicas y las derivadas y que también pueden emplearse en algunas de las unidades internacionalmente aceptadas, que permiten expresar con pocos dígitos magnitudes muy grandes o muy pequeñas, Los valores entre 0.1 y 999 son llamados **valores numéricos convenientes**.

Prefijo	Símbolo	Factor
giga	G	10 ⁹
mega	M	10 ⁶
kilo	k	10 ³
deci	d	10 ⁻¹
centi	c	10 ⁻²
mili	m	10 ⁻³
micro	μ	10 ⁻⁶
nano	n	10 ⁻⁹
pico	p	10 ⁻¹²
femto	f	10 ⁻¹⁵
atto	a	10 ⁻¹⁸

Normas operativas para el uso del Sistema Internacional

a) Normas para el uso de los nombres de unidades del SI

Las normas que siguen se refieren exclusivamente al uso de los nombres de las unidades SI, tanto fundamentales como derivadas.

- 1) Los nombres de las unidades son los consignados en las tablas. No deben alterarse para acomodarse a las peculiaridades de cada idioma *volt* y *no voltios*, *ampere* y *no amperio*.
- 2) Los nombres de las unidades expresados en forma oral o escrita pueden pluralizarse, si corresponde (20 kilogramos)
- 3) Nunca deben emplearse abreviaciones tales como seg o cc.
- 4) Cuando se usa el nombre completo de las unidades fundamentales y derivadas o de sus múltiplos y submúltiplos, debe escribirse con minúscula incluso si procede de un nombre propio (ej.: pascal, newton, joule). Se exceptúa Celsius en "grado Celsius".
- 5) Los nombres de unidades compuestas que son producto de otras unidades, se pueden separar por un espacio o un guión, por ej.: newton-metro o newton metro. Cuando se trata de cocientes y no de productos se intercala la preposición "por": así por ejemplo, metro por segundo.

6) Cuando el valor de la magnitud que se menciona es superior a la unidad, se usa el plural (ej.: 300 micrómetros, 500 hectopascales; pero 0.5 micrómetro). Del plural se exceptúan las unidades hertz, lux y siemens.

7) Debe evitarse el uso de nombres antiguos y no aceptados en el SI, tales como "micra" (en la actualidad micrómetro) y angstrom, en cuyo lugar debe usarse el nanómetro ($1 \text{ nm} = 10 \text{ Å}$). La antigua redundancia "grado centígrado", derogada en 1967, debe sustituirse por "grado Celsius".

b) Normas para el uso de los símbolos del SI

Cada unidad SI tiene su propio símbolo, el mismo en cualquier idioma. Las normas aplicables a los símbolos, que se exponen a continuación, no son idénticas a las de los nombres.

1) Los símbolos se escriben con minúscula excepto cuando provienen de un nombre propio (ej.: m para metro, pero N para newton). Sin embargo se debe usar la mayúscula L para litro para evitar confusiones con el dígito 1. Cuando un símbolo de dos letras proviene de un nombre propio, la inicial es mayúscula (ej.: Pa para pascal y Hz para hertz).

2) Los prefijos de múltiplos y submúltiplos se escriben con minúscula excepto en el caso de los múltiplos mega y superiores. Así, kilómetro se escribirá km pero megahertz se escribirá MHz. A la única unidad de tiempo que se le pueden aplicar los prefijos es al segundo (s).

3) Cuando el símbolo lleva prefijo, la combinación prefijo y símbolo debe considerarse como un nuevo símbolo, que se puede elevar a una potencia sin necesidad de paréntesis. Ej.: de cm, cm^{-1} , y no $(\text{cm})^{-1}$.

4) Los símbolos no son *abreviaturas*, nunca llevan plural y no deben ir seguidos de punto final (excepto si están al final de una oración). Por ejemplo, 1 km y 15 km deben llevar el mismo símbolo.

5) Entre el valor numérico y el símbolo se debe dejar un espacio. Esto no se aplica a los símbolos grado, minuto y segundo de ángulo, que no van separados. Ej.: 20 cm, pero $40^{\circ}50'22''$ de latitud. La temperatura se puede expresar de ambas maneras (tanto 18°C como $18 \text{ }^{\circ}\text{C}$).

6) Los productos de unidades se expresan mediante un punto a media altura de las minúsculas (así, N·m para newton-metro), es permisible el punto normal N.m. En los cocientes se usa la barra de fracción o el exponente negativo (m/s o $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ para metro por segundo: no omitir el punto, porque, por ejemplo, ms^{-1} se interpretaría como inverso de milisegundo). Nunca se debe emplear más de una barra de fracción; así, joule por kelvin y mol se escribirá $\text{J}/(\text{K}\cdot\text{mol})$ o $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$, y no J/K/mol .

c) Reglas referentes a valores numéricos

1) La coma decimal, usada en Europa, o el punto decimal usado en los EE.UU. son ambos aceptables, lo que no se admite es el empleo indistinto de ambas formas en el mismo documento.

2) No deben emplearse comas o puntos para separar grupos de cifras. Estos deben separarse con un espacio sin puntuación alguna. Se pueden usar potencias de diez o prefijos para hacer innecesaria esta regla.

3) Los números enteros se agruparán de a tres empezando de derecha a izquierda dejando sólo un espacio entre grupo

4) Se prefiere la notación decimal al uso de fracciones (ej.: 0.25 preferiblemente a $1/4$). Para valores inferiores a la unidad, el cero debe preceder a la coma o punto decimal.

5) Cuando el valor numérico de una magnitud es muy grande o muy pequeño, se acepta en general emplear unidades con las cuales se obtengan valores numéricos de las magnitudes comprendidos entre **"0.1 y 999"** llamados **valores numéricos convenientes**. Para ello el valor numérico se escribirá seguido de **10^n o 10^{-n}** siendo "n" preferiblemente un múltiplo o su submúltiplo de 3 y luego reemplazar esta potencia por el prefijo adecuado.

Por ejemplo: $0.000\ 005 \text{ L} = 5\mu\text{L}$. que es más fácil de recordar y más corto para escribir y decir.

Otras definiciones y unidades

Masa y Peso

Un análisis químico siempre se basa en la masa "**m**", que es la medida de la cantidad de materia, por lo que los resultados no dependen del lugar geográfico en que se realizó el análisis. El peso y la masa se relacionan por la conocida expresión: $P = m \times g$ (g: aceleración debida a la gravedad). Una balanza se utiliza para comparar masa de un objeto con el de una o más masas estándares.

En el uso cotidiano, con frecuencia se pierde la distinción entre peso y masa, y al proceso de comparación de masas comúnmente se le llama pesada, y a los resultados de la pesada se denominan pesos. Se emplea el verbo pesar para describir la operación de determinar la masa de un objeto.

Masa atómica

Las **masas atómicas** se basan en la unidad unificada de masa atómica (u). Actualmente éste es el término que se recomienda, aunque todavía se emplea el término unidad de masa atómica (UMA o uma). Otra unidad de masa atómica unificada es el dalton.

$1 \text{ u} = 1 \text{ uma} = \text{doceava parte de la masa fijada para el isótopo } ^{12}\text{C} = 1.66 \cdot 10^{-24} \text{ g}$

Por lo tanto, al isótopo ^{12}C se le asigna una masa exacta de 12 uma (o u). La masa atómica media (promedio de los isótopos naturales) del carbono es 12.011 u (o uma).

Mol

Un **mol** es un *número* específico de unidades o un *peso que contiene dicho número de unidades*. Según el SI-IUPAC: el mol es una cantidad de sustancia de un sistema que contiene tantas entidades individuales (átomos, moléculas u otras partículas) como átomos de carbono hay exactamente en 0.012 Kg de ^{12}C .

Dicho número de entidades $6.022 \cdot 10^{23}$.

Masa molar

La **masa molar (M)** es definida como la masa por número de moles. La unidad SI usada para masa molar es kg/kmol. También se la define como **masa molecular relativa**.

Otra unidad: $\text{g/mol} = \text{kg/kmol}$

$N = \text{número de moles} = \text{masa} / \text{masa molar}$

Ejemplo:

Masa atómica del S: 32.064 uma

Masa de 1 mol de S = Masa Molar del S = **peso fórmula** del S = 32.064 g o g/mol (la unidad puede ser escrita de una u otra forma).

Peso fórmula

Considerada como masa, el mol es el peso de la fórmula masa, y su nombre común es **peso fórmula**. Hay otras dos definiciones: cuando las partículas son átomos, se llama **peso atómico** o **peso atómico gramo**. Si la partícula (o fórmula) es una molécula se llama **peso molecular** o **peso molecular gramo**.

Nosotros usaremos como abreviatura para unificar:

PF = Peso fórmula ó peso fórmula gramo.

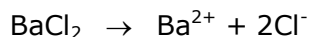
Ejemplo: El peso formula del azufre es: $\text{PF}_\text{S} = 32.064 \text{ g}$.

Equivalente

El **equivalente químico** es el número de moles de cargas positivas o negativas que se producen por mol de sustancia, o el número de moles de electrones que se intercambian por mol de sustancia en una reacción redox.

Ejemplos:

El BaCl_2 contiene 2 equivalentes ya que en su disociación genera 2 moles de cargas (+) y 2 moles de cargas (-).



El dicromato en una reacción de precipitación contiene 4 equivalentes, ya que reacciona con 4 moles de cargas (+).



Pero en una reacción redox en medio ácido, interviene con 6 electrones, luego contiene 6 equivalentes.



Peso equivalente

Según la IUPAC el peso equivalente de una sustancia es el peso que proporcionará 6.023 1023 (1 mol) de cargas positivas o negativas en una reacción con otras sustancias, o un mol de electrones en una reacción redox.

En los ejemplos anteriores:

PEq del $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ = PM/4 en la reacción de precipitación

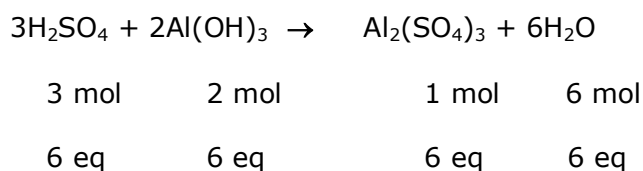
PEq del $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ = PM/6 en la reacción redox

Se observa entonces que el peso equivalente de una sustancia depende **de la reacción en la que está interviniendo**. En consecuencia, para las sustancias que presentan varias posibilidades de reacción, existirá un peso equivalente para cada una de ellas.

El peso equivalente representa la capacidad de combinación de una sustancia y es muy útil en los cálculos de las reacciones químicas, pero es importante recalcar que al no ser una unidad del SI no debe usarse nunca para informar un resultado o escribir un trabajo científico.

Para tomar otro ejemplo, el sulfato de aluminio produce por ionización seis moles de cargas positivas y seis moles de cargas negativas de manera que el peso equivalente es la sexta parte del peso molecular.

La utilidad de este concepto puede verse en ecuaciones como las siguientes:



Vemos que:

$$\text{número eq1} = \text{número eq2} = \text{número eq3} = \text{número eq4}$$

y es de aquí de donde nace el concepto de equivalente, ya que las reacciones químicas y producen **equivalente a equivalente**.

Formas de expresar concentraciones

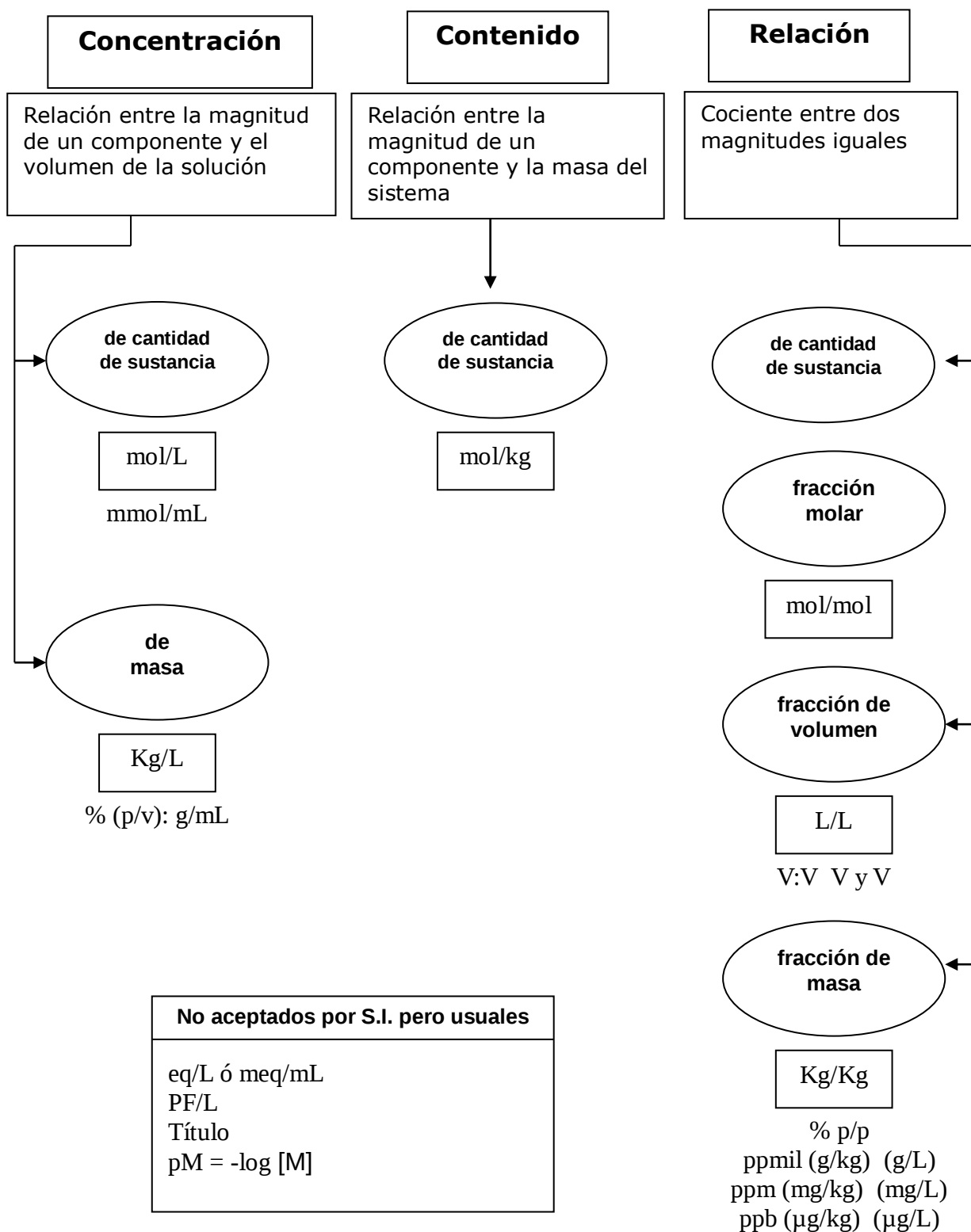
Normalidad (N) → eq/L (eq L^{-1}) ó meq/mL (meq = miliequivalente)

No debe usarse nunca para informar un resultado. Es útil para simplificar los cálculos de las titulaciones.

Molaridad (M) → mol/L (mol L^{-1}) ó mmol/mL (mmol = milimol)

Formalidad (F) → PF/L (PF L^{-1})

Ejemplo: Una solución preparada disolviendo 0.01 peso fórmula de NaCl en cantidad suficiente para preparar un litro de solución es 0.01 F NaCl. El NaCl se disuelve y disocia casi completamente en Cl^- y Na^+ , tal solución es efecto 0.01 M en iones sodio y 0.01 mol L^{-1} en iones cloruro, pero la concentración del NaCl no disociado es casi despreciable. Cuando hay dos o más componentes solutos en una solución, se especifica la formalidad, por ejemplo 0.005 F de FeCl_3 y 0.06 F de HCl en agua. La composición molar de esta solución va a ser muy compleja, ya que estos dos componentes forman por lo menos 10 especies diferentes de solutos, entre ellas H_3O^+ , Cl^- , $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})^{6+}$, y una variedad muy grande de especies complejas hidratadas del cloruro férrico como asimismo pares iónicos.

Magnitudes y unidades de concentración

Problemas

- 1) Expresar correctamente de acuerdo al SI:
 - a) 280 ppm Ca^{2+} en agua de río
 - b) 7.25 g% (m/v) de proteínas en suero humano
 - c) 0.65 g L^{-1} de urea (60) en suero humano
 - d) 5.5 ppm de Fe^{2+} en agua de pozo (55.85)
 - e) 0.05210 N $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ para utilizar en una reacción redox en medio ácido
- 2) Calcular los equivalentes del H_3PO_4 en las siguientes reacciones:
 - a) $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{NaOH} \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{H}_2\text{PO}_4^-$
 - b) $\text{H}_3\text{PO}_4 + 2\text{NaOH} \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{HPO}_4^{2-}$
 - c) $2\text{H}_3\text{PO}_4 + 3\text{CaCl}_2 \longrightarrow 2\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2(\text{s}) + 6\text{Cl}^- + 6\text{H}^+$ (posterior valoración de los H^+ liberados con una solución patrón secundaria de NaOH).
- 3) Se dispone de una solución stock de potasio que contiene 0.5 PF L^{-1} de K_2HPO_4 (174.19). Sobre 10.00 mL de esta solución se realizaron 3 diluciones sucesivas: 1/5, 1/10, 1/2. Informe la concentración de K^+ y de P en la solución diluida utilizando las unidades del SI: concentración de masa (g L^{-1} o Kg L^{-1}), concentración de la cantidad de sustancia (mol L^{-1} o mmol mL^{-1}). Datos: PF K: 39.0983; PF P: 30.9738
- 4) Como prepararía, explicitando cálculos, material utilizado y técnica operatoria, la siguiente solución:
 - a) 1000.00 mL de una solución patrón de P de 1.0 ppm a partir de KH_2PO_4 (pa) (136.086) si se requiere en la pesada no superar una Ir de $\pm 0.5\%$ (la por pesada = ± 0.1 mg).

Problemas complementarios

- 1) Se efectúa la determinación del contenido de AAS (ácido acetil salicílico) en comprimidos y se obtiene el 83% (m/m) expresado tal como está (base húmeda). En una porción de muestra se determina que contiene 3% (m/m) de humedad. Calcular el % en Base Seca.
- 2) ¿Cómo prepararía, explicitando cálculos, operatoria, calidad de droga utilizada y material empleado, la siguiente solución? 1000.00 mL de un estándar de As(III) (74.9216) de 1.00 mg L^{-1} a partir de As_2O_3 (197.84) que se tiene que disolver en NaOH diluido (da arsenito), se neutraliza y se lleva a volumen. Se debe tener en la pesada una incertidumbre relativa: Ir $\leq 0.4\%$ (la de cada pesada: ± 0.1 mg).
- 3) ¿Cómo prepararía, explicitando cálculos, operatoria, calidad de droga utilizada y material empleado, la siguiente solución? 1000.00 mL de una solución patrón de Al^{3+} de 5 $\mu\text{g mL}^{-1}$ a partir de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (474.38).
- 4) Expresar las siguientes concentraciones de acuerdo al SI:
 - a) 44.5 °F correspondiente a Mg^{2+} en agua de pozo
 - b) 0.000012 g
 - c) 200.3 mg % Ca^{2+}
 - d) 0.1034 N MnO_4^- en medio ácido
 - e) 2.43 ppm de NO_2^- (en agua contaminada)
 - f) 14.8 mg L^{-1} de creatinina (113.00) en suero humano
- 5) Efectúe los cálculos y describa la preparación de 200.00 mL de una SPP de $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (134.00) partiendo de la spp correspondiente. La concentración de la solución de oxalato está determinada por la finalidad de utilizarla en la titulación volumétrica de una solución de KMnO_4 0.01 mol L^{-1} empleando una bureta de 10.00 mL y tomando alícuotas de la SPP a preparar de 10.00 mL.
- 6) ¿Cómo prepararía, explicitando cálculos, operatoria, calidad de droga utilizada y material empleado, la siguiente solución? 250.00 mL de una solución de KMnO_4 , de manera que oxide en medio ácido a "exactamente" 3.795 g de FeSO_4 (151.8), partiendo de KMO_4 (158.04) sólido.

Problemas relacionados al trabajo de laboratorio

- Clasifique y defina los diferentes tipos de soluciones utilizadas en el laboratorio de Química Analítica.
- Describa las diferentes formas de preparación de soluciones patrones primarias y secundarias (SPP y SPS) en el laboratorio analítico. Cómo calcula la concentración exacta de cada tipo de solución en el laboratorio.
- Describa brevemente como determina el % de humedad de una sustancia.

Presentación de los datos analíticos. Expresión de resultado**Problemas conceptuales y preguntas teóricas**

- En la presentación de los datos analíticos, cual es el concepto de cifras significativas, como se aplican las reglas del redondeo, y como se realizan las operaciones usando el número correcto de cifras significativas.
- En la evaluación de los datos analíticos, cual es el concepto de incertidumbres absolutas y relativas de una medida.
- Como utiliza la estadística para la evaluación de los datos (tratamiento para pequeñas series de datos).
- Defina el criterio de exactitud y precisión (cálculo de inexactitud e imprecisión).
- ¿Cuál es la expresión del resultado final?
- Que se debe tener en cuenta para realizar el 1° y 2° ajuste de cifras significativas. Como se realiza la propagación de incertidumbre para la suma y resta y para la división y multiplicación.

Problemas

- 1) Determinar el número de cifras significativas de las siguientes magnitudes medidas y redondear a dos:
a) 631.37 mg; b) 72507 mL; c) $3.91 \cdot 10^{-5}$ mL; d) 6000.88 µg; e) 0.0040 L; f) 0.03543 Kg; g) 0.0485 L; h) 4.3584 10^{-9} mL; i) 0.0003542 g; j) 90000 nL
- 2) Calcular el nº de mmoles de CaCO_3 (100.087 ± 0.004) que hay en 402.4 mg de una droga que tiene $99.8 \pm 0.2\%$ de pureza. la balanza = ± 0.1 mg/pesada.
- 3) Una muestra sólida de un ácido diprótico (H_2A) es analizada a fin de conocer su pureza titulando con una solución patrón de NaOH (0.0605 ± 0.0002) mol L^{-1} hasta neutralizar ambos protones. La preparación de la muestra se hizo pesando 0.9841 g (± 0.1 mg) de masa seca, disolviendo y llevando a 100.00 mL (± 0.06 mL) de agua destilada. De esta manera se tomaron con pipeta volumétrica 10 alícuotas de 5.00 mL (± 0.01 mL) cada una y se valoraron con la solución patrón secundaria (SPS). Los volúmenes gastados fueron los siguientes: 8.44, 8.76, 8.76, 7.86, 8.74, 8.62, 8.52, 8.50, 8.50 y 8.54 mL (± 0.02 mL), respectivamente. Se desea conocer:
Datos: $\text{PF}_{\text{H}_2\text{A}}$: 177.86; $Q(0.95)$: $N_{10}=0.466$; $N_9=0.493$; $t(0.95)$ $N_9=2.26$, $N_8=2.31$
a) % m/m de pureza en base seca del ácido.
b) Las estimaciones de la precisión y la exactitud si se sabe que el valor teórico de la pureza es 99.0
- 4) Dos alumnos realizaron sendas titulaciones para conocer la pureza de una muestra de CaC_2O_4 siguiendo los pasos indicados en la guía de práctico correspondiente. Los informes que presentaron muestran los siguientes resultados:
Alumno 1: $\bar{x} = 94.55\%$ BS; $s = 2.1\%$ BS; $n = 6$
Alumno 2: $\bar{x} = 98.44\%$ BS; $s = 2.6\%$ BS; $n = 7$
a) Aplicar una prueba de hipótesis que permita concluir si ambos promedios son estadísticamente comparables entre sí.
b) Si se sabe que el valor aceptado como verdadero para la muestra analizada, obtenido a partir de un estudio inter colaborativo, es de 95.12% BS, aplique una prueba estadística para determinar si las diferencias de cada promedio obtenido por los alumnos respecto del valor aceptado son significativas.
c) En caso de encontrar diferencia significativa entre el valor aceptado y alguno de los promedios, indique a qué tipo de error puede deberse y enuncie posibles causas.

Problemas complementarios

- 1) Para conocer la pureza de un Na_2SO_4 (142.04) se procede de la siguiente manera: se pesan 11.8430 g, se disuelven y se llevan a 500.00 mL. Se separan 5 alícuotas de 50.00 mL cada una y se realiza una gravimetría utilizando BaCl_2 como reactivo precipitante. Se obtienen los siguientes pesos de BaSO_4 (233.391 ± 0.009) en g: 1.2754 – 1.2798 – 1.2999 – 1.2815 – 1.4420. Por otra parte se determinó la humedad de la muestra para lo cual se pesaron 3.5457 g, y se secaron hasta peso constante de 3.4810 g. Expresar el porcentaje en base seca de Na_2SO_4 en la muestra con un intervalo de confianza del 95%. Si se admite una inexactitud relativa de hasta 1% y una imprecisión relativa de hasta $\pm 0.5\%$, comprobar si el resultado obtenido está dentro de estos límites. Se informa un valor teórico de pureza en base seca de: 66.80% (m/m). **Datos:** la balanza = ± 0.1 mg/pesada, la matraz 500.00 mL = ± 0.15 mL, la pipeta volumétrica 50.00 mL = ± 0.05 mL.
- 2) Calcular la concentración en mol L^{-1} de una solución de HCl, si 10.00 mL del mismo son neutralizados con 7.84 mL de NaOH 0.101 ± 0.002 mol L^{-1} .
- 3) Calcular el peso molecular del CaCO_3 .

- 4) Una muestra que contiene CuSO_4 (159.606) es analizada por titulación complejométrica para conocer su pureza. Para ello se disuelven 7.0333 g de muestra seca y se llevan a 500.00 mL, luego se titulan 7 alícuotas de 50.00 mL cada una con EDTA 0.5900 mol L^{-1} , acondicionando el pH a 9 y manteniendo $[\text{NH}_3] = 0.1 \text{ mol L}^{-1}$. Se gastaron los siguientes volúmenes: 7.32, 7.26, 7.26, 7.20, 7.24, 7.96, 7.22 mL. Se desea conocer: a) % (m/m) en base seca de CuSO_4 presente en la muestra con su intervalo de confianza, b) CV% y ER% si se sabe que el valor convencionalmente aceptado como verdadero es de 98.53%. ¿Es aceptable el resultado si se espera que la imprecisión y la inexactitud no superen el 1 y 2 % respectivamente?

n	$Q_{0.90}$	$n-1$	$t_{0.95}$	Incertidumbres
5	0.64	4	2.78	Bureta: $\pm 0.02 \text{ mL}$ / lectura
6	0.56	5	2.57	Balanza: $\pm 0.1 \text{ mg}$ / pesada
7	0.51	6	2.45	Pipeta 50.00 mL: $\pm 0.05 \text{ mL}$, Matraz 500.00 mL: $\pm 0.20 \text{ mL}$

- 5) Una muestra de SnCl_2 (189.6154) es analizada a fin de conocer su pureza titulando con una solución patrón de Fe(III) $0.1038 \pm 0.0002 \text{ mol L}^{-1}$. La preparación de la muestra se hizo pesando 6.6670 g de masa seca, disolviendo en ácido y llevando a 1000.00 mL de agua destilada. De esa muestra se tomaron 8 alícuotas de 50.00 mL cada una y se valoraron con la solución férrica. Los volúmenes gastados fueron los siguientes: 33.44, 33.98, 32.96, 33.26, 35.94, 33.62, 33.50 y 33.54 mL respectivamente. Se desea conocer:

n	$Q_{0.90}$	$n-1$	$t_{0.95}$	Incertidumbres
6	0.56	5	2.571	Bureta: $\pm 0.02 \text{ mL}$ / lectura
7	0.51	6	2.447	Balanza: $\pm 0.1 \text{ mg}$ / pesada
8	0.47	7	2.365	Pipeta 50.00 mL: $\pm 0.01 \text{ mL}$, Matraz 1000.00 mL: $\pm 0.30 \text{ mL}$

- a) % pureza en base seca del SnCl_2
b) Las definiciones de exactitud y precisión, mencionando con qué tipo de errores se correlacionan

Problemas relacionados al trabajo de laboratorio

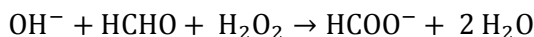
- Por qué es necesario calibrar el material volumétrico utilizado en el laboratorio.
- Describa el procedimiento para calibrar el material de vidrio.
- Enumere y explique los conceptos relacionados con el material volumétrico y la calibración.

Análisis volumétrico: Titulaciones ácido-base (1era. Parte)**Problemas conceptuales y preguntas teóricas**

- 1) Según Brönsted y Lowry: ¿Qué es un ácido? ¿Qué es una base? ¿Qué es una sal?
- 2) ¿Cómo pueden clasificarse?
- 3) ¿Qué es la constante de acidez K_a ? ¿Cuál es su relación con K_w y K_b ? ¿Qué es un par ácido-base conjugado?
- 4) ¿Qué es el pH? ¿Cómo se calcula para las distintas situaciones? ¿Por debajo de qué concentración no se pueden aplicar las fórmulas simplificadas para el cálculo de pH?
- 5) ¿Qué es la concentración formal o analítica? ¿Qué es la concentración molar?
- 6) Defina "fracción molar". ¿Qué unidades tiene?
- 7) ¿Qué es una valoración o titulación? ¿Qué es una volumetría?
- 8) Para una valoración volumétrica explique:
 - a) ¿Qué es un titulante?
 - b) ¿Qué es el punto de equivalencia?
 - c) ¿Qué es el punto final?
 - d) ¿Qué es el error de titulación?
- 9) ¿Qué es una curva de valoración? ¿Qué características tienen?
- 10) ¿De qué factores depende la magnitud del salto de pH en el entorno del punto de equivalencia en las titulaciones ácido-base?
- 11) ¿Qué son y cómo funcionan los indicadores ácido-base?
- 12) ¿Qué es una titulación indirecta? ¿Qué es una titulación por retroceso?

Problemas

- 1) Calcular el pH de las siguientes soluciones:
 - a) HCl 0.01 mol L^{-1}
 - b) Ácido acético $0.01 \text{ mmol mL}^{-1}$ $K_a: 1.75 \cdot 10^{-5}$
 - c) NH_4Cl 0.1 mol L^{-1} $K_a: 5.60 \cdot 10^{-10}$
 - d) Acetato de sodio 0.01 mol L^{-1}
 - e) H_2CO_3 0.2 mol L^{-1} $K_{a1}: 4.45 \cdot 10^{-7}$ $K_{a2}: 4.69 \cdot 10^{-11}$
 - f) NaHCO_3 0.2 mol L^{-1}
 - g) Na_2CO_3 0.2 mol L^{-1}
- 2) Se disuelven 2.7314 g de un ácido HA ($\text{PF}=50.00$), $K_a: 1.33 \cdot 10^{-4}$, en 500.00 mL de agua. Calcular:
 - a) C_{HA}
 - b) $[\text{HA}]$ y $[\text{A}^-]$
 - c) pH de la solución
- 3) 40.00 mL de un ácido HA ($K_a: 6.6 \cdot 10^{-5}$) $0.0900 \text{ mol L}^{-1}$ se diluyen con agua a 100.00 mL y se titulan con NaOH 0.100 mol L^{-1} . Calcule el pH para:
 - a) El punto inicial.
 - b) El punto de equivalencia.
 - c) Los puntos correspondientes a $\pm 0.05 \text{ mL}$ del volumen de equivalencia.
 - d) Los puntos correspondientes a $1/2$ y $3/2$ del volumen de equivalencia.
 - e) Grafique a mano alzada la curva de titulación resultante y especifique que especies químicas se encuentran presentes en cada tramo de la misma.
 - f) Seleccionar el mejor indicador entre: Azul de bromotimol (ABT): 6.2-7.6 (amarillo-azul); Rojo de fenol (RF): 6.8-8.4 (rojo-amarillo); Púrpura de bromocresol (PBC): 5.2-6.8 (amarillo-púrpura); Fenofaleína (F): 8.3-10.0 (incoloro-rosa)
 - g) ¿Cuál es el cambio de color esperado para la visualización del punto final?
- 4) Si la etiqueta de un vinagre dice: "**contiene 5 % (m/v) de ácido acético**".
Datos: HAc ($K_a=1.78 \cdot 10^{-5}$), ($\text{PF}=60.05$)
 - a) Exprese la concentración formal de HAc en este vinagre.
 - b) Calcule qué dilución debería efectuar a esta muestra para valorar alícuotas de 5.00 mL del vinagre diluido con el NaOH $0.0500 \text{ mol L}^{-1}$ usando una bureta de 10.00 mL.
 - c) ¿Con que material de vidrio haría esta dilución? ¿Por qué?
- 5) Para determinar el contenido de formaldehído (HCHO , $\text{PF}=30.026$) en un pesticida se pesaron 0.3124g de la muestra líquida y se le adicionaron 50.0 mL de una SPS de NaOH $0.0996 \text{ mol L}^{-1}$ y 50 mL de H_2O_2 3%. Al calentar esta solución se produjo la siguiente reacción:



Después de enfriar la solución se tituló el exceso de base con una SPS de H_2SO_4 $0.05250 \text{ mol L}^{-1}$ gastándose 23.3 mL del mismo. Calcular el % m/m de formaldehído en la muestra

Problemas complementarios

- 1) Una muestra de 10.231 g de un gel limpiador de ventanas que contiene NH_3 se diluye en 50.00 mL de agua. Luego 5.00 mL de esta solución se titulan con HCl $0.1063 \text{ mol L}^{-1}$ gastándose 14.22 mL del mismo para la visualización del punto final con el indicador verde de bromocresol (VBC).

Datos: NH_4OH ($K_a = 5.60 \times 10^{-10}$) NH_3 (PF=17.031)

- Escriba la ecuación de titulación correspondiente.
- Dibuje un esquema del procedimiento analítico.
- Justifique el uso de VBC: 3.8 – 5.4 (amarillo-azul) en esta titulación para un error de $\pm 0.5\%$ en el entorno del punto de equivalencia.
- Halle el % (m/m) de NH_3 en el gel limpiador.

- 2) En la valoración de 5.00 mL NH_4OH $0.1600 \text{ mol L}^{-1}$ con HCl $0.1000 \text{ mol L}^{-1}$, calcular el pH para:

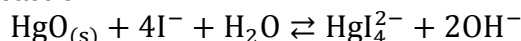
Datos: NH_4OH ($K_a = 5.60 \times 10^{-10}$)

- El punto inicial.
- El punto de equivalencia.
- Los puntos correspondientes a $\pm 2\%$ del volumen de equivalencia.
- Los puntos correspondientes a $1/2$ y $3/2$ del volumen de equivalencia.
- Grafique a mano alzada la curva de titulación resultante y especifique que especies químicas se encuentran presentes en cada tramo de la misma.
- Selecciones el mejor indicador entre: Azul de timol (AT): 1.2-2.8 (rojo-amarillo); 8.0-9.6 (amarillo-azul); Azul de bromotimol (ABT): 6.2-7.6 (amarillo-azul); Verde de bromocresol (VBC): 3.8-5.4 (amarillo-azul); Púrpura de bromocresol (PBC): 5.2-6.8 (amarillo-púrpura)
- ¿Cuál es el cambio de color esperado para la visualización del punto final?

- 3) Para valorar un ácido débil HA (PF=85.44) se pesan 1.5464 g de la sustancia tal cual, se disuelve, se lleva a volumen final de 200.0 mL y se diluyen 25.00 mL de la solución resultante a 100.00 mL. De la solución diluida se toma una alícuota de 20.00 mL para valorarla con NaOH SPS $0.0523 \text{ mol L}^{-1}$ gastándose 8.40 mL. Por otro lado se determina la humedad de la muestra secando 1.0853 g de sustancia hasta peso constante de 1.0587 g.

- Esquematice el procedimiento analítico empleado.
- ¿Cuál es la pureza del ácido expresada como % m/m en BH?
- ¿Cuál es el % de humedad y cuál el % m/m en BS del ácido?

- 4) Se disolvió una muestra de 0.6334 g de óxido de mercurio (II) impuro en un exceso de yoduro de potasio, produciéndose la siguiente reacción:



Calcular el porcentaje de HgO en la muestra si la titulación del hidróxido liberado consumió 42.49 mL de HCl $0.1178 \text{ mol L}^{-1}$.

Problemas y preguntas relacionadas al trabajo de laboratorio

- Enumere las sustancias patrones primarias (spp) que pueden utilizarse en las volumetrías ácido-base.
- Enumere las sustancias patrones secundarias (sps) que se pueden utilizarse en las volumetrías ácido-base.
- Los titulantes que se emplean en estas valoraciones son ácidos y bases fuertes. ¿Por qué?

Bibliografía:

- "Análisis Químico Cuantitativo" Daniel C. Harris. Segunda Edición. Capítulo 6: apartados 6.7 a 6.9; Capítulo 7: apartado 7.1; Capítulo 10 completo; Capítulo 12: apartados 12.1-12.3 y 12.6.
- "Química Analítica" Skoog, West, Holler y Crouch. Séptima Edición. Capítulos 11, 12 y 14
- "Fundamentos de Química Analítica" Skoog, West, Holler y Crouch. Octava Edición. Capítulos 9, 14 y 16.

Análisis volumétrico: Titulaciones ácido-base (2da. Parte)**Problemas conceptuales y preguntas teóricas**

- 1) ¿Qué son los ácidos y bases dipróticos? ¿Y las polipróticas?
- 2) ¿Qué es un anfótero? ¿Cómo se calcula el pH de las soluciones de anfóteros?
- 3) ¿Qué es un diagrama de distribución de especies? ¿Cómo se construye?
- 4) ¿Qué características tienen las curvas de valoración de los ácidos y bases polipróticas?
- 5) ¿Qué relación de constantes debe haber entre K_{a1} y K_{a2} para poder aplicar las fórmulas simplificadas para el cálculo de pH al construir las curvas de valoración?
- 6) ¿Cómo se define la Normalidad y el Peso Equivalente en las valoraciones ácido-base?

Problemas

- 1) Para el ácido diprótico maleico:

Datos: Ácido maleico: $K_{a1}=1.2 \cdot 10^{-2}$; $K_{a2}=6.0 \cdot 10^{-7}$; (PF=116.1)

- a) Construya el diagrama de distribución de especies químicas en función del pH.
 - b) Para la valoración de 10.0 mL de ácido maleico 0.05 mol L^{-1} con NaOH 0.125 mol L^{-1} construya la curva de titulación y especifique las especies químicas que se encuentran presentes en cada tramo.
 - c) Aceptando un error del 0.5% en la determinación del punto de equivalencia seleccione un indicador adecuado entre: Azul de bromofenol (ABF): 3.0-4.6 (amarillo-azul); Amarillo de metilo (AM): 2.9-4.0 (rojo-amarillo); Timoftaleína (T): 9.3-10.6 (incoloro-azul); Fenoftaleína (F): 8.3-10.0 (incoloro-rosa)
 - d) Escriba la ecuación de valoración para las condiciones elegidas y determine el Peso Equivalente del ácido maleico para la misma.
- 2) Una solución de HCl se normalizó con 0.1876 g de Na_2CO_3 spp gastándose 37.86 mL para el viraje del VBC. El HCl valorado se empleó luego para determinar la pureza de una muestra de NaHCO_3 utilizando el mismo indicador. Para una masa de muestra de 0.4671 g se gastaron 40.72 mL de la SPS.
 - a) **Dato:** Verde de bromocresol (VBC): 3.8 – 5.4 (amarillo-azul). $\text{PF}_{\text{Na}_2\text{CO}_3}=105.99$. $\text{PF}_{\text{NaHCO}_3}=84.0$. Dibuje a mano alzada las curvas de titulación correspondientes a la valoración del HCl y a la valoración del NaHCO_3 .
 - b) Escriba las ecuaciones de titulación correspondientes y determine el peso equivalente de las sustancias en cada caso.
 - c) ¿Cuál es el % m/m de NaHCO_3 en la muestra analizada?
 - 3) Se dispone de ácido ftálico (H_2F) (PF=166.137) como droga sólida, con una pureza del 90% (m/m) en base húmeda y 3 % (m/m) de humedad.

Datos: H_2F : $K_{a1}=1.3 \cdot 10^{-3}$; $K_{a2}=3.9 \cdot 10^{-6}$

- a) Explique cómo prepararía 500.00 mL de una solución 0.500 mol L^{-1} de dicha sustancia partiendo de la droga sólida, bajo esas condiciones de pureza.
- b) Indique cómo procedería para valorar esta solución utilizando una SPS de NaOH $0.1020 \text{ mol L}^{-1}$, si dispone de una pipeta volumétrica de 10.00 mL, una bureta de 10.00 mL y demás material volumétrico necesario para trabajar en el laboratorio.

Problemas complementarios

- 1) Para el ácido diprótico malónico (H_2M):

Datos: Ácido malónico: $K_{a1}=1.42 \cdot 10^{-3}$ y $K_{a2}=2.01 \cdot 10^{-6}$

- a) Calcule el pH de las siguientes soluciones:
 1. H_2M 0.100 mol L^{-1}
 2. NaHM 0.100 mol L^{-1}
 3. Na_2M 0.100 mol L^{-1}
 - b) Si quiere valorar alícuotas de 10.0 mL de la solución H_2M 0.100 mol L^{-1} con una SPS de NaOH (0.1204 ± 0.0003) mol L^{-1} utilizando como indicador fenoftaleína (8.0-10.0) ¿Qué bureta debería usar? Justifique su respuesta.
- 2) Dado un ácido diprótico H_2A ($K_{a1}=2.0 \cdot 10^{-2}$; $K_{a2}=5.0 \cdot 10^{-9}$) de concentración formal 0.05 mol L^{-1} .
 - a) ¿Qué fracciones molares podría calcular?
 - b) Mediante el cálculo sencillo de al menos cuatro puntos graficar a mano alzada el diagrama de distribución de especies en función del pH.
 - c) ¿Qué especie o especies se encuentran presentes mayoritariamente a:
 1. pH=1.0
 2. pH=5.5

3. pH=9.5?

- d) ¿Qué resultado se obtiene al sumar las fracciones molares de todas las especies presentes a pH=7.0?
- e) Si a 100.0 mL de la solución del ácido se le adicionan 20.0 mL de NaOH 0.425 mol L⁻¹. ¿Qué pH tiene la solución resultante?

3) Una SPS de NaOH de concentración exacta 0.05009 mol L⁻¹ se utiliza en la valoración de KH₂PO₄ hasta el viraje de la timoftaleína, en una solución que se preparó disolviendo 790.2 mg de una muestra húmeda en 200.0 mL de agua.

Datos: H₃PO₄ K_{a1}=7.52 10⁻³, K_{a2}= 6.23 10⁻⁸, K_{a3}=4.80 10⁻¹³; KH₂PO₄: PF=136.09. Timoftaleína: viraje (9.3 – 10.5). % Humedad de la muestra= 12.85% m/m.

- a) Si se gastaron 9.82 mL de titulante para una alícuota de 20.0 mL de solución muestra, ¿cuál es el % m/m en base seca de KH₂PO₄?
- b) Escriba la reacción de titulación.
- c) Si se mezclan 100.0 mL de la solución de KH₂PO₄ y 25.0 mL de la SPS llevando a volumen final de 250.0 mL. ¿Cuál es el pH de la solución resultante?

Problemas y preguntas relacionadas al trabajo de laboratorio

- 1) ¿Qué clase de material volumétrico se emplea en las titulaciones?
- 2) ¿Por qué debe calentarse la solución de titulación de Na₂CO₃ con HCl al llegar a las proximidades del punto de equivalencia para el viraje del VBC?
- 3) ¿En qué concentración se preparan habitualmente los indicadores y en qué cantidad deben agregarse a la mezcla de titulación? ¿Por qué no es conveniente agregar más cantidad?

Bibliografía:

- "Análisis Químico Cuantitativo" Daniel C. Harris. Segunda Edición.
- "Química Analítica" Skoog, West, Holler y Crouch. Séptima Edición
- "Fundamentos de Química Analítica" Skoog, West, Holler y Crouch. Octava Edición.

Soluciones Reguladoras

Problemas conceptuales y preguntas teóricas

- 1) ¿Qué es un par ácido-base conjugado?
- 2) ¿Qué es una Solución Reguladora? ¿Cuáles son los parámetros que la caracterizan?
- 3) ¿Qué es y cómo se calcula la Efectividad de una Solución Reguladora?
- 4) ¿Qué es y cómo se calcula la Capacidad de una Solución Reguladora?

Problemas

- 1) Se desea preparar 250.00 mL una SR de $C=0.4 \text{ mol L}^{-1}$ y $\text{pH}=5.00$. Se dispone de los siguientes ácidos: acético ($\text{PF}=60.00$), benzoico ($\text{PF}=122.12$) y fórmico ($\text{PF}=46.03$), todos de concentración 4.00 mol L^{-1} .

Datos: HAc ($K_a=1.78 \cdot 10^{-5}$) HBz ($K_a=6.60 \cdot 10^{-5}$) HForm ($K_a=1.80 \cdot 10^{-4}$)

- a) ¿Puede emplearse cualquiera de los ácidos? ¿Cuál de ellos daría una mejor efectividad para el pH buscado?
- b) Cómo procedería para la preparación de la SR en cada caso a partir de los respectivos ácidos y: NaAc ($\text{PF}=82.03$), NaBz ($\text{PF}=144.11$) y NaFormiato ($\text{PF}=68.01$)
- c) Cómo procedería para la preparación de la SR en cada caso a partir de los respectivos ácidos y de $\text{NaOH } 0.5 \text{ mol L}^{-1}$.

- 2) Realice los cálculos necesarios para preparar 200.0 mL de una solución reguladora de $\text{NaH}_2\text{PO}_4/\text{Na}_2\text{HPO}_4$ de $\text{pH}=7.0$ y $\text{CF}=0.05 \text{ mol L}^{-1}$, a partir de:

Datos: $K_{a1} = 7.11 \cdot 10^{-3}$, $K_{a2} = 6.32 \cdot 10^{-8}$, $K_{a3} = 4.5 \cdot 10^{-13}$

- a) Las sustancias sólidas NaH_2PO_4 ($\text{PF}=119.98 \text{ g mol}^{-1}$) y Na_2HPO_4 ($\text{PF}=141.96 \text{ g mol}^{-1}$).
 - b) Las sustancia sólida Na_2HPO_4 y una SPS de $\text{HCl } 0.50 \text{ mol L}^{-1}$ o $\text{NaOH } 0.50 \text{ mol L}^{-1}$ según corresponda.
 - c) Una solución de NaH_2PO_4 0.2 mol L^{-1} y otra de Na_2HPO_4 0.2 mol L^{-1} .
 - d) A partir de H_3PO_4 0.5 mol L^{-1} y una SPS $\text{NaOH } 0.25 \text{ mol L}^{-1}$.
- 3) Se necesitan preparar 500.0 mL de una Solución Reguladora (SR) de $\text{NH}_4\text{OH}/\text{NH}_4\text{Cl}$ que tenga una concentración formal de 0.300 mol L^{-1} y que regule a $\text{pH } 9.00$. Si dispone de los siguientes reactivos para prepararla: $\text{NH}_4\text{OH } 14.0 \text{ mol L}^{-1}$ y NH_4Cl de 95.0% m/m de pureza en BS y 4.5% de humedad.
- Datos:** NH_4OH ($K_a= 5.60 \cdot 10^{-10}$) NH_4Cl ($\text{PF}= 53.5 \text{ g}$)
- a) Indique el volumen de NH_4OH que necesita.
 - b) Indique la masa de NH_4Cl que debería pesar.
 - c) Describa los pasos que seguiría y materiales que debería emplear en la preparación de esta solución.
 - d) ¿Son suficientes 2.00 mL de esta solución reguladora para mantener por debajo de 9.50 el pH de una mezcla de titulación que contiene 0.200 meq de OH^- en 50.0 mL totales?
 - e) Calcule la capacidad reguladora frente al agregado de ácido.

Problemas complementarios

- 1) ¿Qué masa de formiato de sodio ($\text{PF}=68.01 \text{ g}$) debe añadirse a 400.00 mL de ácido fórmico ($\text{PF}=68.01 \text{ g}$) 1.00 mol L^{-1} para obtener una solución amortiguadora que tenga un $\text{pH}=3.50$? Dato: $K_a=1.77 \cdot 10^{-4}$.
- 2) Se dispone de un HA aproximadamente 0.5 mol L^{-1} ($K_a=1.0 \cdot 10^{-5}$), de $\text{NaOH } 0.0625 \text{ mol L}^{-1}$ y de $\text{HCl } 0.1000 \text{ mol L}^{-1}$. ¿Cómo prepararía 500.00 mL de una solución reguladora de $\text{pH } 4.5$ y de $\text{CF}=0.1 \text{ mol L}^{-1}$?
- 3) Se necesita preparar 100.00 mL de una Solución Reguladora de $\text{NH}_4\text{OH}/\text{NH}_4\text{Cl}$ que tenga una concentración de NH_4Cl de 0.200 mol L^{-1} y que regule a $\text{pH}=10.0$. Se dispone de una solución acuosa de $\text{NH}_4\text{OH } 14.8 \text{ mol L}^{-1}$. Responda:

Datos: NH_4Cl ($\text{PF}:53.5 \text{ g PF}^{-1}$) NH_4OH ; $K_a=5.6 \cdot 10^{-10}$

- a) gramos a pesar de NH_4Cl .
 - b) volumen a agregar de la solución de NH_3 .
 - c) concentración formal de la Solución Reguladora así preparada.
 - d) capacidad reguladora de la Solución Reguladora para el agregado de ácido.
- 4) Se dispone de una Solución Reguladora del sistema del ácido maleico, integradas por las especies $\text{H}_2\text{M}/\text{HM}^-$, de concentración formal 0.5 PF L^{-1} . Se toman 10.00 mL de la misma y se valoran con $\text{NaOH } 0.1388 \text{ mol L}^{-1}$ hasta llegar al primer punto de equivalencia, consumiéndose para ello 7.20 mL del citado reactivo.
- Datos:** H_2M : $K_{a1}=1.2 \cdot 10^{-2}$ y $K_{a2}=6.0 \cdot 10^{-7}$
- a) ¿Cuál es la efectividad de la solución original?
 - b) Si sobre una alícuota de dicha Solución Reguladora se agregan gotas del indicador VBC (3.8 am – 5.4 azul). ¿Qué color toma la solución?

5) Se desea preparar una Solución Reguladora de carbonato ácido de sodio/carbonato de sodio. La misma se va a obtener a partir de la droga sólida de Na_2CO_3 y de una SPS de HCl de concentración conocida. Los datos de consigna son los siguientes: $\text{pH}=10.00$, Concentración formal= 0.05 mol L^{-1} , Volumen a preparar= 100.00 mL , Concentración SPS HCl= $0.2018 \text{ mol L}^{-1}$, PF $\text{Na}_2\text{CO}_3=105.988 \text{ g mol}^{-1}$, $K_{a1}=4.45 \cdot 10^{-7}$, $K_{a2}=5.61 \cdot 10^{-11}$. Informar cálculos y procedimiento para su realización.

6) Una solución que contiene ácido (HA) y su base conjugada (A^-), tiene una $\text{CF}=0.120 \text{ mol L}^{-1}$, siendo la fracción molar de la especie A^- , $\alpha_0=0.640$. Calcular:

Dato: HA ($K_a=6.60 \cdot 10^{-5}$)

- α_1 , [HA] y [A^-].
- El pH de la solución reguladora.
- La capacidad reguladora frente al agregado de ácido.
- La capacidad reguladora frente al agregado de base.
- ¿Cuál es la efectividad de la reguladora? ¿Considera que la misma es aceptable?

Problemas y preguntas relacionadas al trabajo de laboratorio

- ¿Qué procedimiento se sigue para la preparación de una solución reguladora?
- ¿Qué usos pueden darse a una SR?

Bibliografía:

- ☐ "Análisis Químico Cuantitativo" Daniel C. Harris. Segunda Edición.
- ☐ "Química Analítica" Skoog, West, Holler y Crouch. Séptima Edición
- ☐ "Fundamentos de Química Analítica" Skoog, West, Holler y Crouch. Octava Edición.

Análisis volumétrico: Titulaciones complejométricas**Problemas conceptuales y preguntas teóricas**

- ¿Qué relación existe entre la constante de formación absoluta y condicionada en el equilibrio de formación de complejos?
- ¿Cómo funcionan los indicadores metalocrómicos?
- ¿Qué criterios utiliza en la elección de los indicadores metalocrómicos?
- ¿Cuál es el fundamento de la determinación de dureza de agua? Analice las formas de expresión de la misma en ppm Ca^{2+} y Mg^{2+} y en grados franceses ($^{\circ}\text{F}$).

Problemas

1) En la titulación de 25.00 mL de Zn(II) $0.1098 \text{ mol L}^{-1}$ con EDTA $0.09342 \text{ mol L}^{-1}$ a $\text{pH}=10.0$ y $[\text{NH}_3]$ Libre $=0.1 \text{ mol L}^{-1}$.

Datos: $K_{\text{ZnY}}=3.16 \cdot 10^{16}$; $\alpha_{0\text{EDTA}}=0.36$; $K_{\text{psZn(OH)}_2}=3.3 \cdot 10^{-14}$; $\text{Zn(NH}_3)_4^{2+}$: $\beta_1=1.51 \cdot 10^2$; $\beta_2=2.69 \cdot 10^4$; $\beta_3=5.50 \cdot 10^6$; $\beta_4=5.01 \cdot 10^8$

Indicadores	(α)Ind($\text{pH}=10.0$)	$K_{\text{Zn In}}$
CALCON	$3.2 \cdot 10^{-4}$	$3.2 \cdot 10^{12}$
NET	$2.4 \cdot 10^{-2}$	$3.2 \cdot 10^{13}$
NAX (Naranja de xilenol)	$1.2 \cdot 10^{-3}$	$1.6 \cdot 10^6$

- Verificar la cuantitatividad para un grado de avance del 99%.
 - Elegir un indicador entre los listados al final con un error que no supere al 0.5%.
 - ¿Para qué se agrega un reactivo complejante auxiliar como NH_3 , en la valoración complejométrica con EDTA de los iones Zn , Cu , Ni y otros que forman complejos con el NH_3 ?
- 2) Se necesita controlar la pureza de un Na_2SO_4 anhidro cuyo rótulo declara 99.0% m/m en base seca. Para ello se pesan 1.584 g de muestra tal cual (base húmeda), se disuelven en agua destilada y se le adicionan 100.00 mL de una solución de BaCl_2 $0.2250 \text{ mol L}^{-1}$. El precipitado obtenido se filtra y lava recogiendo el filtrado y las aguas de lavado en un matraz de 250.00 mL que se lleva a volumen con agua destilada. Finalmente, se titula el Ba^{2+} en exceso sobre alícuotas de 20.00 mL de solución con una SPS de EDTA $0.1100 \text{ mol L}^{-1}$ a $\text{pH } 10.00$. La determinación de humedad de la muestra arrojó un contenido de agua de 2.5% m/m.

Datos: PF $\text{Na}_2\text{SO}_4=142.04$

Ligando	Kf LBa	$\alpha_0(\text{pH}=10)$
EDTA	$6.0 \cdot 10^7$	0.350
NET	$1.0 \cdot 10^3$	0.027
Ftalein-complexona	$1.6 \cdot 10^6$	$3.8 \cdot 10^{-4}$

- Escriba todas las ecuaciones químicas involucradas en el procedimiento de valoración.
 - Si el rótulo de la muestra fuera correcto, ¿qué volumen de equivalencia esperaría tener en la titulación?
 - ¿Qué indicador sería más adecuado para visualizar el punto final con un error $\leq 0.5\%$: NET o Ftalein-complexona?
 - ¿Podría haber titulado la muestra en forma directa utilizando la SPS de EDTA? Justifique.
- 3) Para determinar el contenido de talio en un veneno para ratas se pesaron 9.7654 g de muestra, se disolvieron y se trataron con un oxidante para llevar el TI al estado trivalente. Finalmente se llevó a volumen en un matraz de 100.0 mL. Una alícuota de 25.0 mL de esta solución se trató con 20.0 mL de una SPS de EDTA $0.03548 \text{ mol L}^{-1}$. Luego de alcanzado el equilibrio, el exceso de EDTA se tituló con SPP de Mg^{2+} $0.02567 \text{ mol L}^{-1}$ gastándose 8.54 mL para el viraje del NET.

Dato: PF Ti_2SO_4 : 504.81

- Esquematice el procedimiento analítico empleado y escriba las reacciones principales involucradas en la titulación.
- Calcule el contenido de talio en la muestra expresado como %m/m de Ti_2SO_4 .
- Exponga las razones que justifiquen la realización de una titulación complejométrica por retroceso en lugar de hacer una titulación directa. ¿Qué relación de constantes debe cumplirse en estos casos para que la titulación sea verdad?

Problemas complementarios

- 1) Se dispone en el laboratorio de una muestra de agua para determinar su dureza. A 50.00 mL de la misma se le agregan 10 mL de Solución Reguladora de $\text{pH}=10.0$ y se titula con solución de EDTA que fue preparada por dilución 1/10 de una solución $1.03500 \text{ mol L}^{-1}$, gastándose 17.50 mL. Otra alícuota de 100.00 mL de la muestra de agua se trata con 20.00 mL de $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0.50 mol L^{-1} precipitando el Ca

como CaC_2O_4 . Se filtra y sobre el filtrado regulado a $\text{pH}=10.0$, se titula con 20.00 mL de $\text{EDTA } 0.020100 \text{ mol L}^{-1}$. En ambas titulaciones se usó NET como indicador. Responder:

- Dureza en °F: total y debida al Ca (40.08) y al Mg (24.312) CaCO_3 (100.09).
 - Dureza debida al Ca en ppm de Ca y debida al Mg en ppm de Mg.
 - Si se titulara una alícuota de 10.00 mL con $\text{EDTA } 0.020100 \text{ mol L}^{-1}$ pero regulando el medio a $\text{pH}=12.0$ y usando CALCON como indicador; ¿qué volumen de EDTA consumiría?
- 2) Se necesita valorar Zn^{2+} con EDTA. Para tal fin se efectúan los cálculos y se halla un ΔpZn de 6.0 a 12.0 trabajando a $\text{pH}=9.0$ y con una concentración libre de NH_3 de 0.1 mol L^{-1} . Compruebe si el indicador NET es adecuado para esta titulación.
 Datos: $K_{\text{ZnNET}}=3.2 \cdot 10^{13}$; $\alpha_{\text{Zn}}^{\text{L}=0.1}=8.3 \cdot 10^{-6}$ NET; $K_1=5.0 \cdot 10^{-7}$; $K_2=2.5 \cdot 10^{-12}$
- 3) Para valorar una solución patrón secundaria de $\text{EDTA } 0.02000 \text{ mol L}^{-1}$ se programa utilizar una bureta de 50.00 mL y alícuotas de 25.00 mL de una solución patrón primaria de Ca^{2+} . Si en el laboratorio se dispone de CaCO_3 spp, calcular:
 Datos: $K_{\text{CaY}}=4.90 \cdot 10^{10}$, $\alpha_{\text{EDTA}(\text{pH } 4.0)}=3.8 \cdot 10^{-9}$, $\alpha_{\text{EDTA}(\text{pH } 10.0)}=0.36$, $\text{PF}_{\text{CaCO}_3}=100.09$
- La concentración necesaria de la SPP y el procedimiento para la preparación de 500.00 mL .
 - ¿Es más conveniente realizar esta titulación a $\text{pH } 4$ o 10 ? Justifique.
 - Para el pH elegido, calcule el salto que se produciría en la titulación para un error admisible del 0.5% y esquematice la curva de titulación resultante.
 - Con el objetivo de determinar la dureza total y la dureza debida al calcio para dos alícuotas independientes de 100.00 mL de una muestra de agua, se gastan 45.82 mL y 38.25 mL de la SPS de $\text{EDTA } 0.02000 \text{ mol L}^{-1}$, respectivamente.

Informar los resultados para estas determinaciones en °F.

- 4) a) Calcular los volúmenes de una SPS de $\text{EDTA } 0.0250 \text{ mol L}^{-1}$ que se gastarán en la titulación de las siguientes muestras a $\text{pH } 10.0$ y escribir las ecuaciones correspondientes:

Datos: $K_{\text{MgY}}=4.90 \cdot 10^8$; $\alpha_{\text{Y}(\text{pH } 10.0)}=0.36$

a1) 25.00 mL de una solución de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ $0.0522 \text{ mol L}^{-1}$

a2) 0.3855 g de CaCO_3 spp

a3) 0.2245 g de un mineral que contiene 85% de hidromagnesita ($3\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) $\text{PF}=365.3$

a4) 0.1998 g de un mineral que contiene 92.5% de dolomita ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$) $\text{PF}=184.4$.

b) Determinar el entorno del punto de equivalencia con un 0.5% de error para la titulación de la muestra a1.

Problemas relacionados al trabajo de laboratorio

- ¿Por qué las soluciones de EDTA se guardan en frascos de plástico convenientemente rotulados y no en frascos de vidrio?
- ¿Por qué a la solución de EDTA preparada para utilizarla como SPS conviene agregarle una pizca de $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ antes de normalizarla?
- ¿Cómo se procede para disolver el CaCO_3 spp para la realización de la SPP correspondiente?
- Escriba a reacción de disolución que se produce en el punto anterior.
- Realice el esquema de titulación correspondiente a la valoración de EDTA con CaCO_3 especificando las condiciones de reacción, indicadores utilizados y visualización del punto final.
- Realice los esquemas de titulación correspondientes a la determinación de dureza total y debida al Ca^{2+} y Mg^{2+} con una SPS de EDTA especificando las condiciones de reacción, indicadores utilizados y visualización del punto final.

Bibliografía

□ "Análisis Químico Cuantitativo" 2º Edición (en castellano)-Daniel Harris.

□ "Fundamentos de Química Analítica" 8º Edición-D.A. Skoog, D.M. West, F.J.

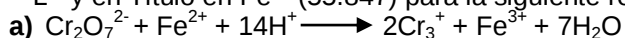
Holler, S.R. Crouch.

□ "Análisis Químico Cuantitativo" 4º Edición (en castellano) – I.M. Kolthoff, E.B.

Sandell.

Análisis volumétrico: Titulaciones de óxido-reducción**Problemas**

1) Se dispone de una solución de $K_2Cr_2O_7$ $0.0100 \text{ mol L}^{-1}$. Expresar la concentración de esta solución en: eq L^{-1} y en Título en Fe^{2+} (55.847) para la siguiente reacción:



2) Se prepara una disolución mezclando 20.00 mL de sulfato de cerio (IV) $0.0125 \text{ mol L}^{-1}$, 25.00 mL de sulfato de hierro (II) $0.0300 \text{ mol L}^{-1}$, 28.5 mg de $Ce_2(SO_4)_3$ (PF 568.42); posteriormente se disuelve hasta alcanzar un volumen final de 50.00 mL y una concentración final de ácido sulfúrico 1.00 mol L^{-1} .

Datos: $E^\circ_{Ce(IV)/Ce(III)} = 1.440 \text{ V}$ en $1 \text{ F H}_2\text{SO}_4$ y $E^\circ_{Fe(III)/Fe(II)} = 0.679 \text{ V}$ en $1 \text{ F H}_2\text{SO}_4$

- Escriba las reacciones de disociación y la reacción redox involucrada cuando el sistema evoluciona espontáneamente.
- Expresar la K_{eq} de la reacción y calcular su valor.
- Calcular las concentraciones de los iones Ce^{3+} , Ce^{4+} , Fe^{2+} y Fe^{3+} en el equilibrio.
- Defina el concepto "condición de equilibrio". ¿Cómo serán los valores de los potenciales de cada una de las semirreacciones, una vez alcanzado el equilibrio en una reacción redox?
- Calcular el potencial del sistema en el equilibrio.

3) Se compra la sal $SnCl_2$ (PF 183.60 g) con una pureza declarada por el fabricante de 90% m/m (en BS). Para controlar su pureza se propone la valoración con una SPP de $K_2Cr_2O_7$ $0.0125 \text{ meq mL}^{-1}$ (PF = 294.185 g) a $pH=1$; utilizando una bureta de 25.00 mL y una alícuota de 10.00 mL. Para lo cual una masa seca de la sal se solubiliza en un medio fuertemente ácido y se enrasa un matraz aforado de 100.00 mL.

Datos: $E^\circ_{Cr(VI)/Cr(III)} = 1.330 \text{ V}$ y $E^\circ_{Sn(IV)/Sn(II)} = 0.140 \text{ V}$

Indicador	E transición
Ferroína	1.11 V
DAS	0.85 V
Nitroferroína	1.31 V

- Esquematice el procedimiento y escriba la reacción redox involucrada en la valoración.
- ¿Qué masa de sal debería pesar considerando la pureza declarada?
- Elegir un indicador (entre los tabulados) para esta valoración respetando un entorno de error de $\pm 0.5\%$.
- Después de seleccionar uno de los indicadores para la valoración, se pesó una masa 261.2 mg de la sal seca y se disolvieron en un matraz aforado de 100.00 mL. Una alícuota de 10.00 mL se valoraron con una SPP de $K_2Cr_2O_7$ $0.0125 \text{ meq mL}^{-1}$ gastándose 21.04 mL. Informar % m/m $SnCl_2$
- En función del % de pureza obtenido ¿cómo clasificaría a esta sal desde el punto de vista como producto químico? Consultar TP N° 1.

Problemas complementarios

1) ¿Cómo prepararía, explicitando cálculos, operatoria, calidad de droga utilizada y material empleado, la siguiente solución? 2000.00 mL de una solución de $K_2Cr_2O_7$ de manera que su concentración expresada en título sea 12.90 mg de $FeSO_4$ mL^{-1} . ¿La sustancia $K_2Cr_2O_7$ puede ser considerada una spp.? ¿Por qué?

Datos: PF $FeSO_4$:151.913; PF $K_2Cr_2O_7$:294.19

2) Se valoran 50.00 mL de VO_4^{3-} 0.05 mol L^{-1} con $FeSO_4$ $0.0625 \text{ mol L}^{-1}$, en medio de H_2SO_4 1.0 mol L^{-1} (considerar $pH=0$).

Datos: $E^\circ_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0.700 \text{ V}$ $E^\circ_{VO_4^{3-}/VO_2^+} = 1.200 \text{ V}$

Indicador	Color Oxidado	Color Reducido	E transición
D.A.S.	Púrpura	Incoloro	0.85 v
2,2'-dipiridima-ferrosa	Azul pálido	Rojo	0.97 v
Nitroferroína	Azul pálido	Rojo	

- Escribir la reacción redox involucradas.
 - Elegir indicador para un entorno de error de $\pm 0.2\%$ e indicar cuál es su color en el punto final.
- 3) Se mezclan 25.00 mL de Cu^+ 0.240 mol L^{-1} con 10.00 mL de dicromato de potasio 0.050 mol L^{-1} , sabiendo que ambas soluciones se encuentran en un buffer de $pH=2.0$. ($E^\circ_{Cu(II)/Cu(I)} = 0.153 \text{ V}$; $E^\circ_{Cr(VI)/Cr(III)} = 1.330 \text{ V}$)
- Escribir la reacción involucrada.
 - Calcule el potencial del sistema en ese equilibrio.

- c) ¿Qué color tendría en ese equilibrio el indicador Difenilamina si estuviera presente? Si se conoce que su color en la forma oxidada es violeta, en su forma reducida es incolora y tiene el $E_1 = 0.760 \text{ V}$ (y un n indicador de 1) en medio ácido.
- 4) Se desea conocer los % de FeSO_4 (PF 151.9086 g) y $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (PF 399.8788 g) presentes en una muestra sólida que también tiene otros componentes. Para este fin se pesan 15.0234 g de la misma y se disuelven en 250.00 mL (Solución A).
- a) En una alícuota de 50.00 mL se hace una valoración con KMnO_4 cuyo título es $T = 5.9 \text{ mg Fe}^{2+} \text{ mL}^{-1}$ ($P_{\text{Fe}} = 55.847$) gastándose 30.10 mL. Otra alícuota de 25.00 mL se trata con SnCl_2 y HgCl_2 y se hace una titulación con $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (PF 294.1919 g) cuya concentración es 0.5345 g% (m/v). gastándose 39.50 mL. Expresar los % de sulfato ferroso y sulfato férrico. Repasar Coloquio N°1 "Distintas formas de expresión de concentraciones".
- b) Calcule el potencial de la Solución A si el $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 = 0.770 \text{ V}$

Problemas conceptuales y preguntas teóricas

- ✓ Defina los siguientes conceptos: potenciales normal y formal.
- ✓ Por convención de la IUPAC ¿cómo deberían expresarse los potenciales de electrodos?
- ✓ ¿Qué requisitos debe cumplir una reacción para ser empleada en una titulación redox?
- ✓ Demuestre como calcular la concentración de uno de los reactivos en el punto de equivalencia de una titulación a partir de la constante de equilibrio.
- ✓ Enumere los factores que condicionan el potencial de un sistema.
- ✓ Escriba la fórmula para el cálculo de la K_{eq} para una reacción espontánea a partir de la diferencia de potenciales entre dos semipilas. Puede ayudarse con un ejemplo.
- ✓ Deduzca la expresión de la K_{eq} de una reacción redox espontánea. Puede ayudarse con un ejemplo.
- ✓ Clasifique los indicadores utilizados en una titulación redox.
- ✓ Deduzca el potencial de un indicador redox y defina el Potencial de transición de un indicador redox.

Problemas relacionados al trabajo de laboratorio

- 5) ¿El tiosulfato de sodio es una sp primaria o secundaria? ¿Por qué? Enumere los pasos y el material requerido, de la preparación de 250 ml de una solución de tiosulfato de sodio 0.025 eq L^{-1} , a partir de la sustancia sólida comercial. Dato: PF 248.182 g. $E_{\text{tiosulfato} / \text{tetrionato}}^0 = 0.100 \text{ V}$
- 6) Calcule la concentración exacta en "eq L^{-1} " de una SPP de iodato de potasio con el correcto número de CS, que fue preparada pesando 293.9 mg de dicha sal, la misma se disolvió y enrasó en un matraz aforado de 250.00 ml. Dato: PF 214.005 g. $E_{\text{iodato} / \text{ioduro}}^0 = 1.080 \text{ V}$
- 7) Con la SPP de iodato de potasio **anterior** se valoró la solución de tiosulfato preparada; utilizando una alícuota de la SPP de 5.00 mL y gastándose 6.98 mL de la solución de tiosulfato utilizando engrudo de almidón como indicador. **a)** Enumere los pasos y los reactivos necesarios para la titulación, **b)** Escribir la reacción involucrada en la titulación, **c)** Calcule la N_{Exacta} del tiosulfato de sodio con el correcto número de CS. Dato $E_{\text{iodo} / \text{ioduro}}^0 = 0.535 \text{ V}$
- 8) Con la SPS de tiosulfato de sodio **anterior** se valoró la solución de agua lavandina cuyo fabricante declara una concentración de 35 g de Cl_2 activo L^{-1} . Para lo cual a la muestra se la diluyo 1/25 y luego una alícuota de 5.00 mL esta solución se valoró con la SPS de tiosulfato gastándose 8.22 mL y utilizando engrudo de almidón como indicador, **a)** Enumere los pasos y los reactivos necesarios para la titulación, **b)** Explique el significado de la expresión " Cl_2 activo L^{-1} " y Escribir la reacción involucrada en la titulación, **c)** Calcule la concentración de la muestra expresada como Cl_2 activo L^{-1} (con el correcto número de CS). Dato $E_{\text{iodo} / \text{ioduro}}^0 = 0.535 \text{ V}$, $E_{\text{Cloro} / \text{Cloruro}}^0 = 1.360 \text{ V}$.

Preguntas relacionados al trabajo de laboratorio - Iodometría

- 9) Nombre al menos tres spp. utilizados en la valoración del tiosulfato de sodio.
- 10) Mencione el pH de trabajo, temperatura, el indicador y su viraje en la valoración del tiosulfato de sodio utilizando al KIO_3 como spp.
- 11) ¿Por qué la adición de la solución de almidón usado como indicador en las titulaciones yodométricas se realiza en las cercanías del punto final?
- 12) Explique en que se basa la función de indicador de una solución de almidón en las titulaciones yodométricas. ¿Por qué deben usarse soluciones de reciente preparación?
- 13) ¿Qué precaución se debe tener en cuenta en una titulación yodométrica?
- 14) Escriba las ecuaciones químicas involucradas en la determinación yodométrica del cloro activo.
- 15) Mencione el pH de trabajo, temperatura, el indicador y su viraje en la determinación yodométrica del cloro activo.

- 16) Explique de qué manera las tiobacterias contribuyen a la descomposición de las soluciones de tiosulfato de sodio.
- 17) ¿Por qué es necesaria la adición de una pizca de carbonato de sodio a la solución recién preparada de tiosulfato de sodio?
- 18) Escriba las reacciones químicas de descomposición de una solución de tiosulfato de sodio que fue preparada con una agua de laboratorio a la cual no se le eliminó el CO_2 .

Preguntas relacionados al trabajo de laboratorio - Permanganimetría

- 19) Nombre al menos tres spp. utilizados en la valoración del permanganato de potasio.
- 20) Mencione el pH de trabajo, temperatura, el indicador y su viraje en la valoración del permanganato de potasio utilizando al $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ como spp.
- 21) Escriba las ecuaciones químicas involucradas en la determinación permanganimétrica de los volúmenes de oxígeno en una muestra de agua oxigenada.
- 22) Mencione el pH de trabajo, temperatura, el indicador y su viraje en la determinación permanganimétrica de los volúmenes de oxígeno en una muestra de agua oxigenada.
- 23) Defina el término "volúmenes de O_2 ". Para fundamentar su respuesta, puede utilizar ecuaciones químicas.
- 24) ¿Cómo se prepara una solución de KMnO_4 ? Explique los pasos a seguir.
- 25) ¿Qué puede ocurrir, si el agua utilizada en la preparación de KMnO_4 contiene sustancias reductoras?
- 26) ¿En que recipiente guardaría una solución valorada de KMnO_4 ? ¿Durante cuanto tiempo la puede utilizar sin volver a valorarla?
- 27) ¿Por qué es necesario calentar a $80/90^\circ\text{C}$ la solución de $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ para comenzar la valoración de KMnO_4 ?

Bibliografía:

- "Análisis Químico Cuantitativo" 2º Edición (en castellano) - Daniel Harris.
- "Fundamentos de Química Analítica" 4º Edición – D.A. Skoog, D.M. West, F.J. Holler, S.R. Crouch.
- "Química Analítica Cuantitativa" 1º Edición – H.A. Flaschka, A.J. Barnard, P.E. Sturrock.
- "Análisis Químico Cuantitativo" 4º Edición (en castellano) – I.M. Kolthoff, E.B. Sandell.

Potenciometría directa e indirecta**Problemas**

- 1) **Potenciometría Directa e Indirecta.** Una masa de 482.8 mg de un mineral constituido por iodato de potasio, fluoruro de calcio y otras sales inertes, se disolvió y se completó a 500.00 mL. Para determinar el yodato de potasio, a una alícuota de 50.00 mL de dicha solución se le adicionó KI en exceso y se tituló potenciométricamente con una SPS de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ $0.02537 \text{ mol L}^{-1}$. La Tabla adjunta muestra los datos mL titulante vs. Ec en mV, en el entorno al punto de equivalencia. Para determinar el fluoruro de calcio, sobre otra alícuota diluida (1/2.5) se determinó el E celda = -100.8 mV mediante un electrodo de membrana cristalina sensible al fluoruro. Para la calibración se utilizaron tres soluciones patrones de fluoruro de $1.00 \cdot 10^{-3}$, $5.00 \cdot 10^{-3}$ y $1.00 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ cuyos potenciales resultantes fueron -56.6, -98.0 y -116.2 mV respectivamente.

mL	mV
19.25	463
19.30	464
19.35	487
19.40	561
19.45	579
19.50	583

Datos: PF KIO_3 = 214.005; PF CaF_2 = 78.07

- Esquematice la celda electroquímica para ambas determinaciones.
 - Escriba: las semirreacciones correspondientes para la titulación redox.
Datos: $E(\text{IO}_3^-/\text{I}^-) = 1.08\text{V}$; $E(\text{I}_2/\text{I}^-) = 0.535\text{V}$; $E(\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 0.10\text{V}$
 - Calcule el % (m/m) de iodato y fluoruro, expresados respectivamente como KIO_3 y como CaF_2 .
 - ¿Qué electrodos indicadores utilizaría en ambas determinaciones?
- 2) Para estudiar la eliminación de calcio por orina, un paciente recoge 1.2 L de orina en un día (24 h). Se toma un alícuota de esta muestra, se la acondiciona con solución TISAB y se la analiza potenciométricamente usando una sonda combinada sensible al Ca^{2+} (PA=40.078) previamente calibrada en el rango nerstiano con dos soluciones patrones de concentraciones $1.00 \cdot 10^{-6}$ y $1.00 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, cuyos E de celda fueron (-47.6) y 70.8 mV, respectivamente. El E_{celda} leído para la muestra analizada fue de 59.7 mV.
- Informe la concentración de calcio en la orina respetando el SI
 - Informe el contenido total de calcio en 24 h. Para la población, los valores de referencia, se encuentran en un rango de 2.50 a 7.50 mmol de calcio en 24 h ¿este paciente se encuentra en dicho rango?
- 3) Dibuje una sonda sensible a los protones, detallando sus partes. Discutir cuando se debería utilizar una sonda con doble junta (o puente salino).

Ver anexo coloquio 8

- Discutir a) el significado de la Definición operacional del pH y b) la importancia del factor temperatura en la determinación del pH de una muestra.
- Teniendo en cuenta las sugerencias de las Tablas (1 - 3) seleccionar una sonda apropiada para cada una de las aplicaciones enumeradas en las Tablas (4 - 6).
- Mencione y describa cuales son las PRECAUCIONES que se deben tener al manipular una sonda sensible a los protones.
- Mencione y describa cuales son las limitaciones de las sondas sensibles a los protones.

Problemas complementarios

- Se calibró una sonda (también denominada electrodo combinado de vidrio sensible al pH) usada para la determinación del pH con una solución buffer patrón (o calibrador) de pH=4.006 cuyo E de celda resultó = 0.2094 V. La calibración directa implica la Definición Operacional del pH.
 - Recordar el concepto de sonda y realizar un dibujo representativo.
 - Calcular el pH y la a_{H^+} de dos muestras líquidas cuyos E de celdas fueron -0.3011 V y +0.1163 V respectivamente. Tenga en cuenta que este procedimiento implica el concepto de Definición Operacional del pH.
 - Explicar cómo se mide experimentalmente el pH de una muestra.
 - Mencione las limitaciones y/o precauciones que se deben tener al emplear un electrodo de vidrio para protones. Explique brevemente los términos: Error alcalino y Error ácido.
- Luego de realizar la curva de calibrado utilizando una celda potenciométrica constituida por un electrodo de referencia y un ISE para el Ca^{2+} , se obtiene la siguiente ecuación para la curva de regresión

$E_{\text{celda}}(\text{mV}) = 95.7\text{mV} + 29.4\text{mV} \times \log[\text{Ca}^{2+}]$. Tener en cuenta que el rango dinámico de concentraciones donde se cumple el comportamiento nernstiano, se encuentra desde 10^{-6} a 10^{-1} mol L⁻¹ de Ca^{2+} . **Informar:**

Datos: Para Oxalato: $K_{\text{ps}} \text{CaC}_2\text{O}_4 = 3.98 \cdot 10^{-9}$ y $\alpha_0 \text{pH}=10 (\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = 0.999$; Para EDTA: $K_{\text{CaY}} = 4.90 \cdot 10^{10}$ y $\alpha_0 \text{EDTA pH}=10 = 0.36$

- ¿Qué lecturas de E_c (en mV) obtendría, si analizara el sobrenadante de una sol. sat. de CaC_2O_4 a pH=10 en presencia de 10^{-4} mol L⁻¹ de EDTA sódico; **utilizando y no utilizando TISAB?**
 - Explique a que se debe la existencia del Potencial de Unión Líquida. ¿Qué se realiza experimentalmente para disminuir su valor y en qué orden de magnitud en la unidad de "mV" pueden alcanzar sus valores?
 - ¿Cuándo es necesario realizar una titulación potenciométrica? ¿En esta clase de titulaciones el electrodo indicador debe ser sensible a la especie titulada o al titulante?
- 3) Potenciometría Indirecta – Titulación potenciométrica redox. Se analizaron comprimidos utilizados en el tratamiento de anemias ferropénicas. El fabricante declara un contenido de 85 mg de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (PF=278.014 g) por comprimido. Se pesaron 20 comprimidos cuya masa fue de 12.0440 g. Luego se pulverizaron y se pesó para el análisis una masa de 697.2 mg que luego de ser disuelta en H_2SO_4 diluido, se tituló potenciométricamente, con $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0.01020 mol L⁻¹; utilizando una celda electroquímica constituida por un electrodo de referencia Ag/AgCl sat. y un electrodo de trabajo de platino (electrodo metálico de 3° especie). En la Tabla se pueden ver los valores obtenidos E (mV) versus Volumen de titulante (mL) en las cercanías del punto de equivalencia. Informar:

Volumen (en mL)	E (mV)
5.600	153
5.700	157
5.800	168
5.900	189
6.000	223
6.100	278
6.200	308
6.300	330

- Dibujar la celda electroquímica utilizada.
- La masa promedio de cada comprimido.
- El contenido o dosis de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ por comprimido.
- Si la Farmacopea Británica exige un rango de 95.0 y 105.0% de las dosis rotulada. Indique si se cumple con dicho requisito.

- 4) Potenciometría Directa e Indirecta (titulación potenciométrica redox) El análisis cualitativo de un cálculo urinario demostró la presencia de CaC_2O_4 (PF 128.098), CaCO_3 (PF 100.098) y otras sustancias inertes. Una masa de 203.0 mg de dicho cálculo se solubilizan en 10.00 mL. Una alícuota de 2.00 mL se titula potenciométricamente con KMnO_4 cuyo título es $T = 2.984$ mg de Fe^{2+} mL⁻¹ de solución titulante, la tabla muestra los "mL titulante vs. E_c en mV" en el entorno al punto de equivalencia. Otra alícuota diluida 1/100 y acondicionada con TISAB se analiza con un ISE (Ca^{2+}) previamente calibrado con dos testigos de calcio de $1.00 \cdot 10^{-5}$ y $1.00 \cdot 10^{-3}$ mol L⁻¹ cuyos potenciales resultantes fueron -167.5 y -108.3 mV respectivamente, y E_c (muestra) = -104.8 mV.

Dato: PA (Fe) = 55.847

mL	mV
7.96	403
7.98	406
8.00	435
8.02	497
8.04	615
8.06	632
8.08	647
8.10	662

- Dibujar las dos celdas electroquímicas utilizadas. ¿Qué electrodos utilizaría en esta titulación propuesta?
- El KMnO_4 es una sps ¿Qué requisito importante no cumple, y por tal motivo no puede ser considerado spp?
- Las semirreacciones correspondientes para la titulación redox y las semirreacciones implicadas en el título informado.
 - Las semirreacciones correspondientes para la titulación redox.
 - Las semirreacciones correspondientes para la titulación redox.
- Calcular: % (m/m) de CaC_2O_4 y % (m/m) de CaCO_3 .

Problemas conceptuales y preguntas teóricas

- La potenciometría es una técnica electroanalítica ¿para qué sirve?, y ¿en qué se basa?
- Dibuje esquemáticamente una Celda Electroquímica Potenciométrica. Explícite la ubicación física de los electrodos, del puente salino y del circuito eléctrico externo incluido el potenciómetro.
- Represente simbólicamente una Celda Electroquímica Potenciométrica. Explícite la ubicación física definida por convención del ánodo y del cátodo. Explique el significado de cada símbolo (por ejemplo: barra simple, barra doble, etc.).
- Escriba la fórmula general y por convenio del Potencial desarrollado en una Celda Potenciométrica.

- 5) Defina los conceptos de Potencial de electrodo de referencia (expresé un ejemplo simbólicamente) y Potencial de electrodo indicador.
- 6) ¿Qué finalidad tiene el Puente Salino en una celda electroquímica?
- 7) Explique a que se debe la existencia de un Potencial de Unión Líquida.
- 8) ¿Qué se realiza experimentalmente para disminuir el Potencial de Unión Líquida y en qué orden de magnitud en la unidad de "mV" puede alcanzar su valor?
- 9) Escriba la clasificación de los Electrodo Indicadores usados en métodos potenciométricos.
- 10) Electrodo Metálico de Primera Especie
 - ¿Cómo está constituido? Generalmente, ¿para que sirve?
 - Expresé la ecuación matemática que define el potencial de una celda que lo incluye.
 - Dé ejemplos de electrodos metálicos de 1° Primera Especie.
- 11) Electrodo Metálico de Segunda Especie
 - ¿Cómo está constituido? Generalmente, ¿para que sirve?
 - Expresé la ecuación matemática que define el potencial de una celda que lo incluye.
 - Dé ejemplos de electrodos metálicos de 2° Segunda Especie.
- 12) Electrodo Metálico de 3° Tercera Especie
 - ¿Cómo está constituido y cómo funcionan? Generalmente, ¿para que sirve?
 - Expresé la ecuación matemática que define el comportamiento de un electrodo de esta naturaleza sumergido en una solución que contiene Ce (III) y Ce (IV).
- 13) ¿Qué significan las siglas ISE y EIS?
- 14) Dibuje un electrodo de membrana genérico indicando sus componentes.
- 15) ¿Qué características generales debe poseer la membrana de un electrodo de membrana?
- 16) ¿De qué depende la diferencia de potencial desarrollada a través de dicha membrana?
- 17) Describa la constitución de una membrana cristalina sensible:
 - A los iones fluoruros
 - A los iones calcio
 - A los iones potasio
 - A los iones nitrato

Potenciometría Directa

- 18) Escriba la ecuación matemática de una celda potenciométrica que incluye un ISE en términos de actividad para la determinación de un catión (con carga +C) y para la determinación de un anión (con carga -A).
- 19) Escriba la ecuación matemática que define a una Curva de Calibración Empírica obtenida por potenciometría directa.
 - ¿Qué función cumple la Solución Ajustadora de Fuerza Iónica o TISAB?
 - ¿Generalmente cuál es su constitución?
 - ¿Qué error involucra las determinaciones potenciométricas y a que son debidos?
- 20) Dibuje una Gráfica Ecelda vs log concentración de un catión monovalente.
 - Defina Rango Dinámico útil
 - Desviación de la linealidad – ¿por qué se produce?
 - Comportamiento nernstiano – ¿qué significa?
 - Límite de cuantificación – ¿cómo se define?
- 21) Escriba la Ecuación de Nikolskii – Eisenmann, nombre cada término. ¿Qué representa?
- 22) Defina el Coeficiente de Selectividad y que valores serían convenientes para una metodología potenciométrica.
- 23) Averigüe la escala de trabajo (o rango dinámico de concentraciones) de la potenciometría directa al incluir un ISE (ídem a 20).
- 24) Averigüe en que consiste el método de la adición Standard. ¿Para qué sirve?

Sondas para la detección de gases

- 25) Esquematice una sonda para la detección de CO₂ y otra para la detección de NH₃. ¿Es importante el control del pH en su determinación?
- 26) Deduzca el E celda para una sonda para la detección de CO₂.

Determinación del pH

- 27) Describa la constitución de la membrana de vidrio sensible a protones.
 - ¿A quién es debida la conducción eléctrica producida dentro de dicha membrana?
 - ¿Cómo debe encontrarse dicha membrana para poseer la capacidad de ser sensora de protones?
 - ¿Cómo se denomina el potencial que se desarrolla entre las dos superficies de dicha membrana?

- Explique a qué se debe la presencia de un potencial de asimetría.
- 28) Dibuje un electrodo de membrana de vidrio sensible a los protones.
- 29) Dibuje una sonda o electrodo combinado membrana de membrana de vidrio sensible a los protones.
- 30) Calibración del pHmetro y/o Definición operacional del pH. Escriba la ecuación correspondiente.
 - ¿A qué se debe su importancia?
 - ¿Con cuántos patrones o calibradores se pueden calibrar un pHmetro?
 - ¿Qué criterios tendría en cuenta al seleccionarlos?
- 31) Mencione las limitaciones y/o precauciones que se deben tener al emplear un electrodo de vidrio para protones. Explique brevemente los términos: Error alcalino y Error ácido.
- 32) Escriba la ecuación de Nikolskii – Eisenmann para el electrodo de membrana de vidrio sensible a los protones en una solución fuertemente **alcalina de hidróxido de sodio**. ¿Esto explicaría el error alcalino?

Potenciometría Indirecta – Titulaciones potenciométricas

- 33) ¿Qué se entiende por Titulación Potenciométrica? y ¿para qué sirve? Mencione ventajas y Desventajas.
- 34) Esquematice la titulación potenciométrica para los distintos equilibrios químicos, explicitando el electrodo indicador o de trabajo empleado en cada caso.
- 35) Averigüe como obtiene el volumen de equivalencia mediante una titulación potenciométrica, tanto gráficamente como por la aplicación del método de la segunda derivada.

Preguntas relacionados al trabajo de laboratorio

- 1) Explicar cómo se mide experimentalmente el pH de una muestra. Tenga en cuenta que este procedimiento implica el concepto de Definición Operacional del pH.
- 2) Esquematice y Describa la constitución de una membrana cristalina sensible a los iones fluoruros.
 - ✓ ¿A qué se debe la diferencia de potencial entre ambas caras de dicha membrana?
 - ✓ Indique el rango de pH óptimo de funcionamiento.
 - ✓ Indique los componentes de la TISAB y que función cumple cada uno de ellos.
 - ✓ Exprese la ecuación matemática que define el potencial de una celda que lo incluye.
- 3) ¿Para qué sirven las Titulaciones Potenciométricas?; ¿Cuándo son necesarias?
 - ✓ ¿En estas titulaciones el electrodo indicador debe ser sensible a la especie titulada o al titulante?
 - ✓ Mencione ventajas y Desventajas.

Bibliografía

- ✓ “Análisis Químico Cuantitativo” 2º Edición (en castellano) - Daniel Harris.
- ✓ “Fundamentos de Química Analítica” 8º Edición – D.A. Skoog, D.M. West, F.J. Holler, S.R. Crouch.

Análisis volumétrico: Titulaciones por precipitación**Problemas conceptuales y preguntas teóricas**

- ¿Cómo define la solubilidad de un electrolito fuerte?
- Mencione los factores que pueden modificar a la solubilidad
- ¿Cómo afecta la presencia de un ión común a la solubilidad de un precipitado iónico?
- ¿Es verdadera la siguiente afirmación? "Los precipitados que contienen un anión que es la base conjugada de un ácido débil son menos solubles a valores bajos de pH que a valores altos" Justifique su respuesta.
- ¿Cómo afecta a la solubilidad de un precipitado la presencia de un agente complejante que reacciona con el catión del precipitado?

Problemas

- 1) Calcular la solubilidad del $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$ en solución saturada. ($\text{Ba}(\text{IO}_3)_2 \rightarrow K_{ps}=1.57 \cdot 10^{-9}$).
- 1b) Calcular la solubilidad de $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$ en medio neutro en presencia de 1 mol L^{-1} del ión Ba^{2+} .
- 2) Calcular la solubilidad de AgIO_3 en solución saturada. ($\text{AgIO}_3 \rightarrow K_{ps}=3.1 \cdot 10^{-8}$)
- 2b) Calcular la solubilidad de AgIO_3 en medio ácido a pH 2.00.
- 2c) ¿Cómo afecta a la solubilidad del AgIO_3 , en medio ácido a pH 2.00, la presencia del ión Ag^+ de 1 mol L^{-1} ?
- 2d) ¿Qué efecto es el responsable de la disminución de la solubilidad del AgIO_3 : la presencia del ión común Ag^+ o el pH 2.00?
- 3) ¿Cuál será la solubilidad condicionada (S_c) del AgBr en presencia de una concentración de $\text{NH}_3=2 \text{ mol L}^{-1}$? ($\text{AgBr} \rightarrow K_{ps}=5 \cdot 10^{-13}$, constantes de formación del complejo $\text{Ag}(\text{NH}_3)^{2+}$: $\beta_1=2.04 \cdot 10^3$ y $\beta_2=1.7 \cdot 10^7$; $\text{PF}_{\text{AgBr}}=79.90 \text{ g mol}^{-1}$).
- 3b) ¿Cuál es la concentración de Ag^+ total y de Ag^+ libre (no combinada) en el sobrenadante?
- 4) Calcular la S_c del BaSO_4 en presencia de EDTA $0.1000 \text{ mol L}^{-1}$ a pH=10.0.
Datos: $K_{ps}=1.1 \cdot 10^{-10}$, $K_{YBa}=2.2 \cdot 10^7$, $\alpha_{\text{EDTA } 0}(\text{pH } 10.0)=0.35$.
- 5) Una solución de AgNO_3 de concentración desconocida se diluye al 1/10 y se titula por el método de Mohr con 0.3254 g de KCl 99.60% de pureza, consumiéndose 8.84 mL de solución $\text{Ag}_{(I)}$. $\text{PF}_{\text{KCl}}=74.56 \text{ g}$.
 - a) Calcular la concentración de la solución de AgNO_3 en eq L^{-1} .
 - b) ¿Qué indicador se usa y en que rango de pH se puede trabajar?
 - c) ¿Cuál es el fundamento de este método?

Problemas complementarios

- 1) Se desea preparar 1000.00 mL de una solución que tenga aproximadamente entre $0.8\text{--}1.0 \text{ ppm}$ de cation $\text{Ca}_{(II)}$, a partir del sobrenadante de una solución saturada de CaC_2O_4 que se encuentra a pH=5.0. ¿Qué volumen de muestra (sobrenadante) debería tomar para realizar dicha solución?
Datos: $K_{ps\text{CaC}_2\text{O}_4}=2.6 \cdot 10^{-9}$; Constantes de acidez Ac. Oxálico: $K_{a1}=5.62 \cdot 10^{-2}$; $K_{a2}=5.25 \cdot 10^{-5}$.
- 2) Se valora una muestra de MgCl_2 ($\text{PF}=95.22 \text{ g mol}^{-1}$) por Volhard-Charpentier, para ello se pesan 0.500 g de muestra, se disuelve en agua y se trata con 50.00 mL de AgNO_3 $0.1900 \text{ mol L}^{-1}$. Se filtra el precipitado obtenido, recogiendo el filtrado en un matraz aforado de 500.00 mL y se lleva a volumen. Una alícuota de 25.00 mL de esta solución requiere 22.00 mL de KSCN $0.0110 \text{ mol L}^{-1}$ para reaccionar con el ión plata presente. Calcular el % (m/m) del MgCl_2 .
- 3) Calcular las solubilidades del CdS en las siguientes situaciones y saque conclusiones.
Datos: $K_{ps\text{CdS}}=5 \cdot 10^{-27}$; Cte. Acidez del H_2S : $K_{a1}=9 \cdot 10^{-8}$; $K_{a2}=1.1 \cdot 10^{-15}$.
 - a) pH=1.0
 - b) pH=1.0 y con el agregado de $\text{Cd}^{2+} 0.1 \text{ mol L}^{-1}$.
- 4) a) Demuestre que si una solución de $\text{Zn}^{2+} 0.1 \text{ mol L}^{-1}$ se lleva a pH=9 con NaOH precipita cuantitativamente como $\text{Zn}(\text{OH})_2$.
Datos: $(\alpha_0)_{\text{ZnL}}=1.8 \cdot 10^{-5}$; $K_{ps\text{Zn}(\text{OH})_2}=3.0 \cdot 10^{-16}$
 - b) Demuestre si el Zn^{2+} precipita como $\text{Zn}(\text{OH})_2$ o permanece en solución como $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$, si una solución de $\text{Zn}^{2+} 0.1 \text{ mol L}^{-1}$ se lleva a pH=9 usando una solución reguladora de $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_3$ considerando una concentración de NH_3 en el equilibrio $=0.1 \text{ mol L}^{-1}$.

Bibliografía:

- "Análisis Químico Cuantitativo" Edición (en castellano)-Daniel Harris.
- "Fundamentos de Química Analítica" Edición-D.A. Skoog, D.M. West, F.J.

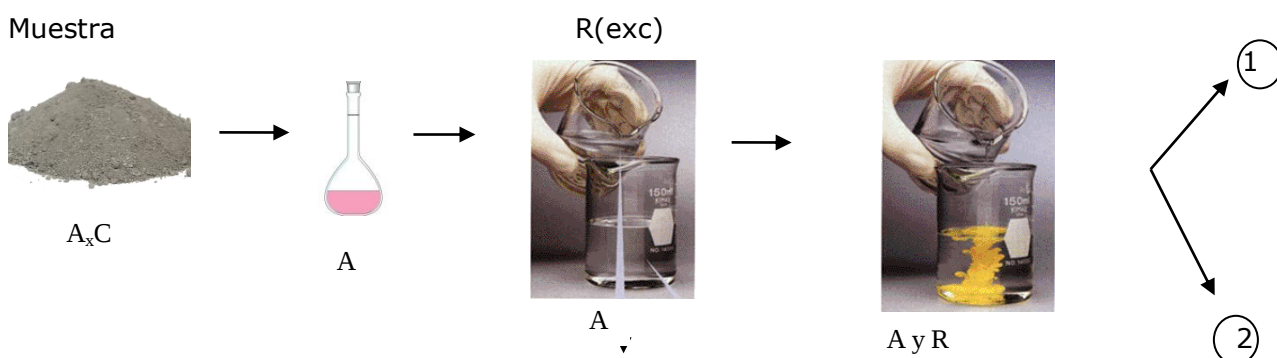
Holler, S.R. Crouch.

□ "Análisis Químico Cuantitativo" Edición (en castellano)—I.M. Kolthoff, E.B. Sandell.

Análisis volumétrico: Análisis Gravimétrico**Problemas conceptuales y preguntas teóricas**

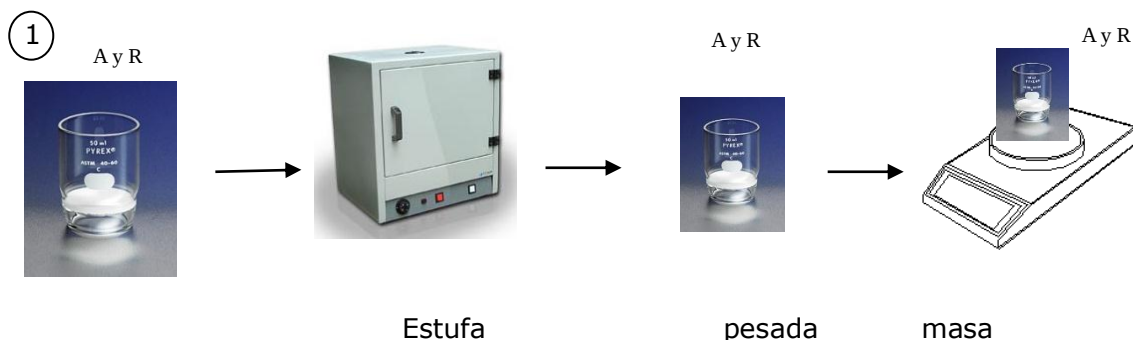
- ¿Cuáles son los requisitos de una reacción de precipitación para servir como base de una técnica gravimétrica?
- ¿Qué requisitos debe cumplir el precipitado a pesar para que pueda utilizarse en una determinación gravimétrica?
- ¿Enumere y explique los pasos en la formación de un precipitado?
- ¿Cuáles son las condiciones experimentales óptimas para mejorar la calidad de un precipitado?
- ¿Cuales son los tipos de impurezas y formas de purificar un precipitado?
- ¿Qué es la precipitación homogénea? Mencione Ventajas y Desventajas
- ¿Cuáles son las etapas de un análisis gravimétrico?
- Tipos de Secado y de Filtrados en el Análisis Gravimétrico.

Muestra



A: Analito

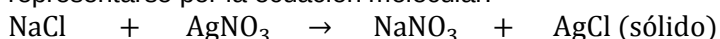
C: Concentración



Crisol Filtrante previamente pesado

En los métodos gravimétricos se determina el peso de algún constituyente o sustancia derivada. Los cálculos se verifican con auxilio de los pesos atómicos y moleculares (pesos fórmula) y de fundamentan en una constancia en la composición de sustancias puras y en las relaciones ponderadas (estequiometría) de las reacciones químicas.

Un cloruro soluble, como el cloruro sódico, tratado con una sal soluble de plata, da un precipitado de cloruro de plata, que puede ser filtrado, lavado, desecado y pesado. La reacción química que tiene lugar puede representarse por la ecuación molecular.



Que indica que 143.323 partes en peso de cloruro de plata se obtienen de 58.443 partes en peso de cloruro sódico: por tanto, cualquier peso dado de cloruro de plata proviene de cloruro sódico en la misma relación.

Ejemplo 1:

¿Qué peso de NaCl dará lugar a 0.5000 g de AgCl?

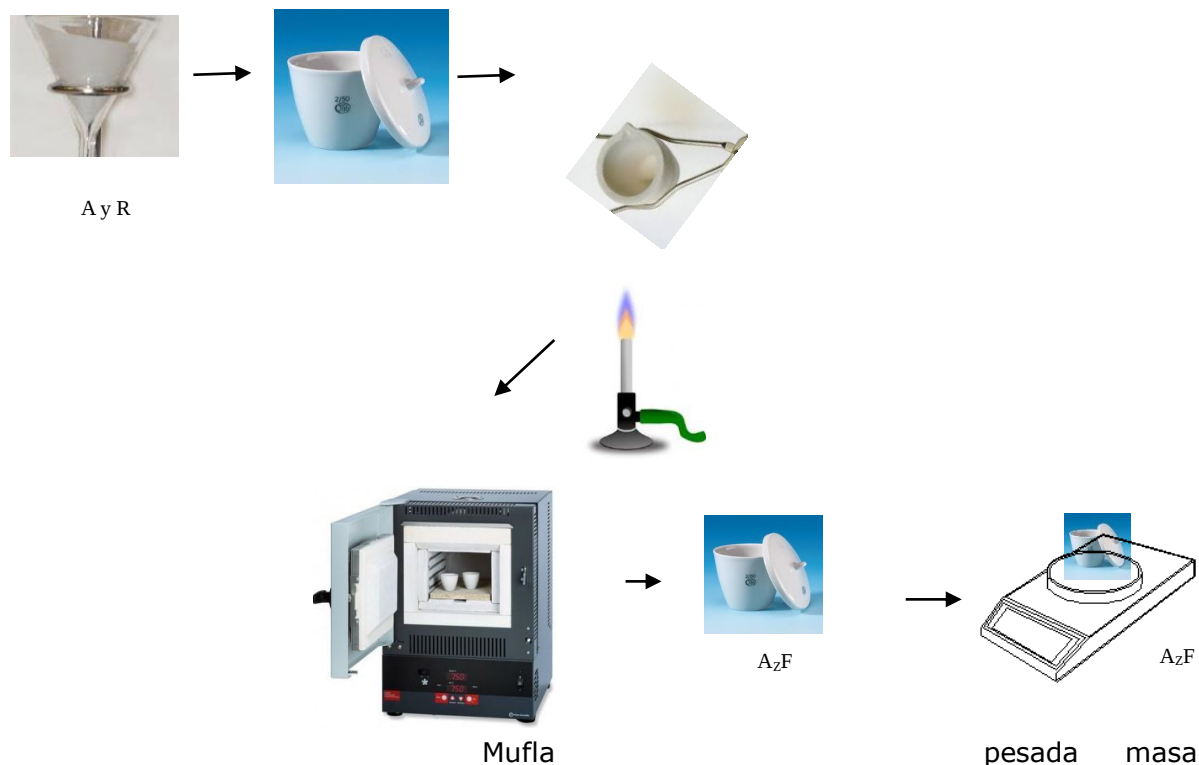
$$Fg = \frac{y \text{ PF}_{A_zC}}{x \text{ PF}_{A_yR}} \Rightarrow \text{masa } A_zC = \text{masa } A_yR \times Fg$$

$$Fg = \frac{1 \text{ PF}_{\text{NaCl}}}{1 \text{ PF}_{\text{AgCl}}} \Rightarrow \text{masa NaCl} = \text{masa AgCl} \times Fg$$

$$\text{g NaCl} = 0.500 \text{g AgCl} \times \frac{58.44 \text{ g NaCl}}{143.32 \text{ g AgCl}}$$

Para este ejemplo: el factor gravimétrico (FG) es la relación estequiométrica, entre el peso fórmula de la sustancia de interés (NaCl) y la sustancia pesada (AgCl); colocando factores estequiométricos en el enumerador y denominador, de manera de respetar la relación estequiométrica, del elemento químico que se repite. Para este ejemplo, el elemento químico cloruro.

2



Crisol previamente pesado

Ejemplo 2:

El contenido de calcio en una muestra de 200.0 mL de agua natural se determinó mediante la precipitación del catión como CaC_2O_4 . El precipitado se filtró, se lavó y se calcinó en un crisol cuya masa, vacío, fue de 26.6002 g. la masa del crisol más CaO ($56.077 \text{ g mol}^{-1}$). Calcule la concentración de Ca ($40.078 \text{ g mol}^{-1}$) en gramos por cada 100 mL de agua.

La masa de CaO es

$$26.7134 \text{ g} - 26.6002 \text{ g} = 0.1132 \text{ g}$$

El número de moles de Ca en la muestra es igual al número de moles de CaO, es decir,

$$Fg = \frac{z \text{ PF}_{A_z C}}{c \text{ PF}_{A_y F}} \Rightarrow \text{masa } A_x C = \text{masa } A_z F \times Fg$$

$$Fg = \frac{1 \text{ PF}_{\text{Ca}^{2+}}}{1 \text{ PF}_{\text{CaO}}} \Rightarrow \text{masa } \text{Ca}^{2+} = \text{masa } \text{CaO} \times Fg$$

$$\begin{aligned} \text{Masa de } \text{Ca}^{2+} &= 0.1132 \text{ g } \cancel{\text{CaO}} \frac{40.078 \text{ Ca}^{2+}}{56.077 \cancel{\text{CaO}}} \\ &= 2.0186 \cdot 10^{-3} \text{ mol CaO} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Conc. de } \text{Ca}^{2+} &= \frac{0.0809 \text{ g } \text{Ca}^{2+}}{\text{muestra de } 200 \text{ mL}} \times 100 \text{ mL} \\ &= 0.04045 \text{ g} / 100 \text{ mL} \end{aligned}$$

$$Fg = \frac{z \text{ PF}_{A_z C}}{c \text{ PF}_{A_y F}} \Rightarrow \text{masa } A_x C = \text{masa } A_z F \times Fg$$

$$Fg = \frac{1 \text{ PF}_{\text{Ca}^{2+}}}{1 \text{ PF}_{\text{CaO}}} \Rightarrow \text{masa } \text{Ca}^{2+} = \text{masa } \text{CaO} \times Fg$$

$$\begin{aligned} \text{Masa de } \text{Ca}^{2+} &= 0.1132 \text{ g } \cancel{\text{CaO}} \frac{40.078 \text{ Ca}^{2+}}{56.077 \cancel{\text{CaO}}} \\ &= 0.0809 \text{ g } \text{Ca}^{2+} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Conc. de } \text{Ca}^{2+} &= \frac{0.0809 \text{ g } \text{Ca}^{2+}}{\text{muestra de } 200 \text{ mL}} \times 100 \text{ mL} \\ &= 0.04045 \text{ g} / 100 \text{ mL} \end{aligned}$$

Ejemplo 3:

Para analizar un mineral de hierro se disolvió una muestra de 1.1324 g en HCl concentrado. La disolución resultante se diluyó con agua y se precipitó el hierro(III) como óxido hidratado $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ al agregarle NH_3 . Después de filtrar y lavar, el residuo se calcinó a alta temperatura para producir 0.5394 g de Fe_2O_3 puro ($159.69 \text{ g mol}^{-1}$). Calcule:

- a) El porcentaje de Fe ($55.847 \text{ g mol}^{-1}$)

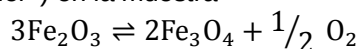
$$Fg = \frac{z \text{ PF}_{A_z C}}{c \text{ PF}_{A_y F}} \Rightarrow \text{masa } A_x C = \text{masa } A_z F \times Fg$$

$$Fg = \frac{2 \text{ PF}_{\text{Fe}}}{1 \text{ PF}_{\text{Fe}_2\text{O}_3}} \Rightarrow \text{masa Fe} = \text{masa } \text{Fe}_2\text{O}_3 \times Fg$$

$$\begin{aligned} \text{Masa de Fe} &= 0.5394 \text{ g } \cancel{\text{Fe}_2\text{O}_3} \frac{2 \times 55.847 \text{ Fe}}{159.69 \cancel{\text{Fe}_2\text{O}_3}} \\ &= 0.3772 \text{ g Fe} \end{aligned}$$

$$\% \text{ m/m Fe} = \frac{0.3772 \text{ g Fe}}{1.1324 \text{ g de muestra}} 100 = 33.32 \%$$

b) El porcentaje de Fe_3O_4 ($231.54 \text{ g mol}^{-1}$) en la muestra



$$\text{Fg} = \frac{z \text{ PF}_{A_zC}}{c \text{ PF}_{A_yF}} \Rightarrow \text{masa } A_xC = \text{masa } A_zF \times \text{Fg}$$

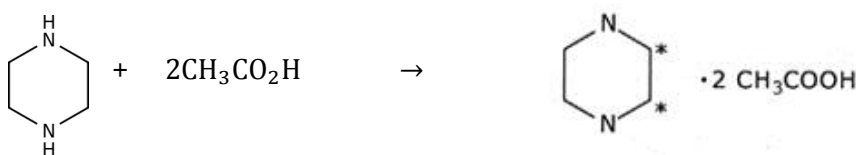
$$\text{Fg} = \frac{2 \text{ PF}_{\text{Fe}_3\text{O}_4}}{3 \text{ PF}_{\text{Fe}_2\text{O}_3}} \Rightarrow \text{masa } \text{Fe}_3\text{O}_4 = \text{masa } \text{Fe}_2\text{O}_3 \times \text{Fg}$$

$$\begin{aligned} \text{Masa de } \text{Fe}_3\text{O}_4 &= 0.5394 \text{ g } \text{Fe}_2\text{O}_3 \times \frac{2 \times 231.54 \text{ g } \text{Fe}_3\text{O}_4}{3 \times 159.69 \text{ g } \text{Fe}_2\text{O}_3} \\ &= 0.5214 \text{ g } \text{Fe}_3\text{O}_4 \end{aligned}$$

$$\% \text{ m/m } \text{Fe}_3\text{O}_4 = \frac{0.5214 \text{ g } \text{Fe}_3\text{O}_4}{1.1324 \text{ g de muestra}} 100 = 46.04 \%$$

Ejemplo 4:

El contenido de piperacida de un producto comercial impuro se puede determinar por precipitación y pesada del diacetato:



Piperacida
PF: 86.136

Ácido acético
PF: 60.052

Diacetato de piperacida
PF: 206.240

En un análisis, se disolvieron 0.3226 g de muestra en 25 mL de acetona, y se añadió 1 mL de ácido acético. Después de 5 minutos, se filtró el precipitado, se lavó con acetona, se secó a 110°C y pesó 0.7121 g ¿Cuál es el porcentaje en peso de piperacina en el producto comercial?

$$\text{Fg} = \frac{z \text{ PF}_{A_zC}}{c \text{ PF}_{A_yF}} \Rightarrow \text{masa } A_xC = \text{masa } A_zF \times \text{Fg}$$

$$\text{Fg} = \frac{1 \text{ PF}_{\text{Piperacida}}}{1 \text{ PF}_{\text{Diacetato}}} \Rightarrow \text{masa Piperacida} = \text{masa Diacetato} \times \text{Fg}$$

$$\begin{aligned} \text{Masa de Piperacida} &= 0.7124 \text{ g Diacetato} \times \frac{86.136 \text{ g Piperacida}}{206.240 \text{ g Diacetato}} \\ &= 0.2975 \text{ g Piperacida} \end{aligned}$$

$$\% \text{ m/m Piperacida} = \frac{0.2975 \text{ g Piperacida}}{0.3226 \text{ g de muestra}} 100 = 92.2 \%$$

El factor gravimétrico, Fg, materializa la relación estequiométrica entre el analito y la forma de pesada.

Es el resultado de una regla de 3 al establecer relaciones estequiométricas y experimentales.

Problemas

- 1) ¿Qué masa de AgCl puede obtenerse a partir de 0.7500 g de una muestra que contiene 81.3% de MgCl_2 ? Datos: $\text{PF}_{\text{AgCl}}=143.32$ g, $\text{PF}_{\text{MgCl}_2}=95.22$ g
- 2) Se pesa 9.6380 g de la muestra húmeda, se la disuelve en medio clorhídrico y se lleva a 250.00 mL. Se toma una alícuota de 25.00 ml, se precipita como $\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, pesándolo luego de calcinar como Al_2O_3 , obteniéndose una masa de 0.3254 g. En otro ensayo se determinó la humedad de la muestra. Para obtener el contenido de humedad, se pesó 2.8567 g de la muestra, se secó a 110 °C y obteniéndose una masa de 2.7709 g. Calcular el % m/m de AlCl_3 en base seca.

Datos: $\text{PF}_{\text{AlCl}_3}:133.3405$ g; $\text{PF}_{\text{Al}_2\text{O}_3}:101.96$

- 3) Una muestra de 6.881g que contiene $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ y NaCl se disolvió en agua y se enrasó en 500.00 mL de solución. En una alícuota de 50.00 mL se analizó cloruro obteniéndose un peso de 0.5923 g ($\text{PF } 143.32$) de AgCl. En otra alícuota de 50.00 mL se precipitó magnesio como MgNH_4PO_4 y por calcinación se obtuvo un peso de 0.1796 g de $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ($\text{PF } 222.57$). Calcúlese el % (m/m) de magnesio y cloruro, expresados respectivamente como $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ ($\text{PF } 262.936$) y como NaCl ($\text{PF } 58.44$).

Bibliografía:

- “Análisis Químico Cuantitativo” Edición (en castellano)-Daniel Harris.
- “Fundamentos de Química Analítica” Edición–D.A. Skoog, D.M. West, F.J. Holler, S.R. Crouch.
- “Análisis Químico Cuantitativo” Edición (en castellano)–I.M. Kolthoff, E.B. Sandell.

Análisis cualitativo: sensibilidad de las reacciones analíticas cualitativas**Problemas conceptuales y preguntas teóricas**

- ☐ ¿Que significa en el análisis cualitativo la respuesta binaria? Describa los tipos de respuesta binaria y su nivel de información cualitativa
- ☐ Describa las características analíticas de la respuesta binaria.
- ☐ Defina sensibilidad: LI (límite de identificación) y DL (concentración límite)

Problemas

- 1) Se dispone de una solución de Co^{2+} de 1770 ppm (PF 58.9332 g mol⁻¹). Se toma una alícuota de 25.00 mL y se efectúan 4 diluciones sucesivas: $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{5}$, $\frac{1}{2}$ y $\frac{1}{2}$. En la última dilución recién se obtiene resultado (-) negativo para una determinada reacción de reconocimiento de Co^{2+} . La reacción se efectuó en tubo con 0.50 mL. Expresar pDL y el LI aproximado para esta reacción.
- 2) Una reacción analítica tiene un DL=1/50.000 g/mL y un LI=80 µg. A partir de la solución se practican diluciones al 1/10. La reacción da negativa en la cuarta dilución. Se pregunta:
 - a) ¿Con qué volumen se determinó DL?
 - b) ¿Cuál es la concentración en g % (m/v) de la solución original?
- 3) Si una muestra tiene 10% (m/m) de M^{2+} (PF=100) y se toma 1 g de la misma, se lleva a 20 mL y luego de someterla a la Marcha Sistemática de cationes, se diluye 10 veces. ¿Se podrá comprobar la presencia de M^{2+} con una reacción cuyo pD=4.0?

Problemas y preguntas relacionadas al trabajo de laboratorio

- ☐ Interferencias en el análisis cualitativo: cuando son **positivas** y cuando **negativas**. De qué manera se pueden eliminar las mismas. Ejemplifique.
- ☐ Defina: ensayo en blanco, ensayo testigo, ensayo control y ensayo con la muestra. Ejemplifique.

Bibliografía:

- ☐ "Principios de Química Analítica", M. Valcárcel, Springer-Verlag Ibérica, (1999).
- ☐ "Química Analítica Cualitativa", F. Burriel Martí, F. Lucena Conde, S. Arribas Jimeno y J. Hernández Méndez, Ed.. Paraninfo, (1983)

Tratamiento previo de la Muestra. Métodos Separativos: por Precipitación, por Extracción Líquido-Líquido y por Extracción en Fase Sólida**Problemas conceptuales y preguntas teóricas**

- ☐ Analizar la factibilidad de un proceso separativo a través del cálculo del factor de separación y del rendimiento o recuperación.
- ☐ Seleccionar las condiciones para lograr una buena separación, cuando los iones inorgánicos se fraccionan utilizando reactivos precipitantes.
- ☐ Comprender claramente que equilibrios representan K_D y D en una extracción líquido-líquido y que factores influyen sobre estos equilibrios.
- ☐ Expresar la concentración del analito a extraer en ambas fases (acuosa y orgánica), después de realizar el proceso de extracción en etapas simples o múltiples.
- ☐ Fundamentar los procesos y equilibrios químicos involucrados en una separación por intercambio iónico.
- ☐ Utilizar los datos de: Capacidad de una resina de intercambio, relación de distribución y constante de selectividad para optimizar la planificación de una separación por intercambio iónico.

Problemas

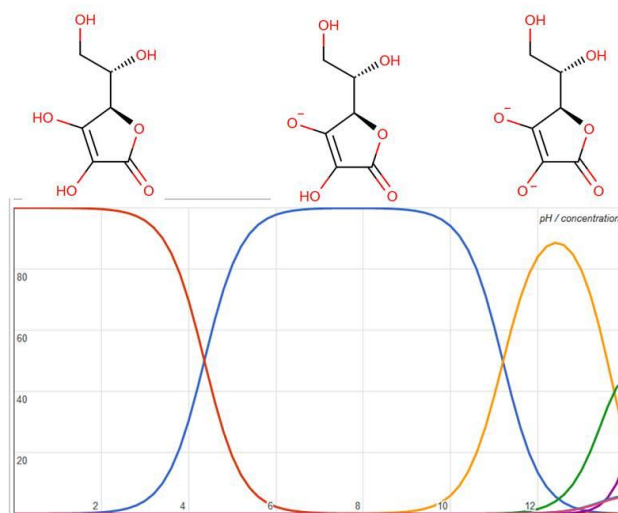
- 1) Se desea separar los cationes Ba^{2+} y Ca^{2+} mediante precipitación fraccionada usando H_2SO_4 diluido como reactivo precipitante y partiendo de una solución de 0.01 mol L^{-1} de cada uno de los iones. Se desea que el catión que precipite primero lo haga en una proporción del 99.9% (es decir, que quede sin precipitar un 0.1% de la concentración inicial) antes de que comience a precipitar el otro. Para comprobar si esto es posible analice:

Datos: $K_{ps} BaSO_4 = 1.1 \cdot 10^{-10}$ $K_{ps} CaSO_4 = 2.4 \cdot 10^{-5}$

- ¿Bajo qué especie precipitaría cada catión? Sin realizar cálculos, ¿qué catión precipitará primero?
 - ¿Qué concentración de agente precipitante es necesario agregar para que precipite completamente el primer catión?
 - ¿Se logrará separar ambos analitos por precipitación fraccionada? ¿Por qué?
 - Esquematice la secuencia de precipitación. Indique el inicio y final de la precipitación de cada catión y la zona donde es posible separarlos.
 - En que rango de concentración de agente precipitante es posible obtener un catión precipitado y el otro en solución.
- 2) Demostrar si es posible separar Al^{3+} de Mg^{2+} por precipitación fraccionada usando $NaOH$ como reactivo y partiendo de una solución 0.01 mol L^{-1} de cada uno de los iones (se fija como porcentaje mínimo la conversión 99.9%).

Datos: $Mg(OH)_2$ $K_{ps} = 1.2 \cdot 10^{-11}$ $Al(OH)_3$ $K_{ps1} = 1.0 \cdot 10^{-33}$ $K_{ps2} = 1.0 \cdot 10^{-14}$

- 3) Se desea extraer el ácido ascórbico (vitamina C, PF 176 g mol^{-1} ; $K_{a1} = 4.36 \cdot 10^{-5}$; $K_{a2} = 6.3 \cdot 10^{-12}$) de una porción de jugo de naranja recién exprimido (220 mL) que contiene 124 mg del ácido con un solvente inmisible. El K_D del sistema en estudio es 350. Para ello se trabaja con 10 mL de muestra y 1 mL de solvente. A continuación se muestra el diagrama de distribución de especies del ácido ascórbico.

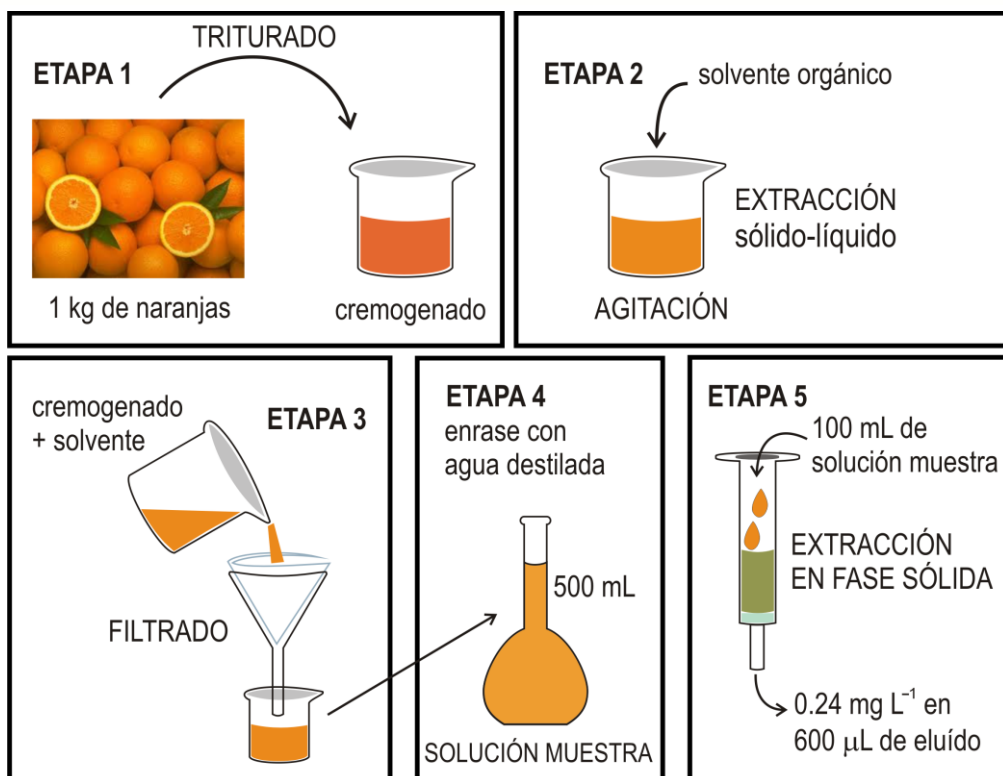


- a) Calcule y justifique la recuperación obtenida si una alícuota de muestra se lleva pH 2.00 y la otra a pH 4.50.
- b) ¿Cuántas extracciones debería realizar para extraer el 80% de la cantidad total de vitamina C empleando 100 mL de muestra, 1 mL de solvente orgánico y ajustando la muestra a pH 2.00?
- 4) Al laboratorio llegó una muestra acuosa de pH 3.00 conteniendo ácido benzoico ($K_a = 6.31 \cdot 10^{-5}$). El jefe del laboratorio pidió a su analista que extraiga el analito en cuestión. Para este fin el analista dispone como reactivos los siguientes solventes: hexano, cloroformo y tetracloruro de carbono (TCC).

Datos:

$$[\text{Ácido Benzoico}]_{\text{en agua}} = 3.4 \text{ g L}^{-1}; [\text{Ácido Benzoico}]_{\text{en hexano}} = 450 \text{ g L}^{-1}; [\text{Ácido Benzoico}]_{\text{en cloroformo}} = 222 \text{ g L}^{-1}; [\text{Ácido Benzoico}]_{\text{en TCC}} = 33.3 \text{ g L}^{-1}; \text{PM} = 122.12$$

- a) Seleccione el solvente más apropiado para obtener el mayor rendimiento en la extracción.
- b) Si se desea realizar una extracción de 100 mL de la muestra y 10 mL del solvente seccionado en el inciso a) cual es el rendimiento esperado?
- 5) Con el objetivo de desarrollar un método analítico para control de aguas residuales de una industria farmacéutica se desea preconcentrar un fármaco que está contenido en una matriz acuosa. Para ello se toma una alícuota de 100.00 mL de muestra que contiene 30 ppb (0.03 mg L^{-1}) del fármaco y se pasan por un cartucho de EFS de 200 mg de relleno previamente acondicionado. Luego se lava la fase sólida con 2 mL de agua destilada y el analito se eluye con 2.00 mL de metanol. Se sabe que el cartucho tiene una eficiencia de interacción del 96%.
- a) ¿Qué concentración de analito habría en el eluido?
- b) ¿Qué factor de preconcentración (F_c) se aplicó?
- c) Si la reacción de identificación que se quiere utilizar para determinar el fármaco tiene una dilución límite de $4 \cdot 10^{-5} \text{ g mL}^{-1}$ ¿cuánto debería ser el factor de preconcentración aplicado?
- 6) Extracción en fase sólida. Se desea determinar la concentración de un psicofármaco en suero humano. Para ello se toma una alícuota de 2 mL de suero acondicionado y se realiza la extracción utilizando un cartucho de EFS. El analito se eluye con 100 μL de acetonitrilo y se determina cromatográficamente que su concentración en el eluido es de 0.24 mg L^{-1} .
- a) Realice el esquema del procedimiento
- b) ¿Cuál es la concentración del analito en el suero humano?
- c) ¿Cuál es el factor de preconcentración obtenido?
- d) Calcule el volumen de elución que se debería usar si se desea obtener un factor de preconcentración de 50 veces usando el mismo volumen de muestra.
- 7) Extracción en fase sólida. A una plantación de naranjas se le aplicó el pesticida dicofol, con el objetivo de eliminar ácaros. Para controlar la cantidad de pesticida que queda en la fruta se tomó una muestra de 1 kg de naranjas que se trituraron completamente. A la mezcla obtenida (denominada cremogenado) se le adicionó un volumen de un solvente orgánico miscible con agua, se agitó para favorecer la extracción sólido-líquido y la mezcla obtenida se filtró a través de un filtro de papel. El líquido final se llevó a 500 mL con agua destilada (solución muestra). Luego se pasó una alícuota de 100 mL de solución muestra por un cartucho de EFS de 200 mg de relleno. Posteriormente se lavó con un volumen apropiado de agua y se eluyó con 600 μL de metanol. Por un método instrumental se determinó que el eluido contenía 0.24 mg L^{-1} de dicofol.



- ¿Qué cantidad de pesticida hay en la solución muestra? Expresar la concentración en mg L⁻¹ de dicofol en la solución muestra.
- ¿Cuál es el factor de preconcentración utilizado?
- Se sabe que el residuo de dicofol puede causar serios problemas de salud en las personas que consuman cítricos tratados. Para garantizar la inocuidad del pesticida en las personas se estableció un límite máximo residual (LMR) que es de 3 µg de dicofol por kilo de fruta. Según esta especificación ¿las naranjas analizadas serían aptas para el consumo humano?
- El analista desea obtener un factor de preconcentración de 200 veces, pero por accidente pierde gran cantidad de solución muestra y sólo le quedan 20 mL para analizar mediante EFS ¿con que volumen debería eluir para cumplir con estos requisitos?

Problemas complementarios

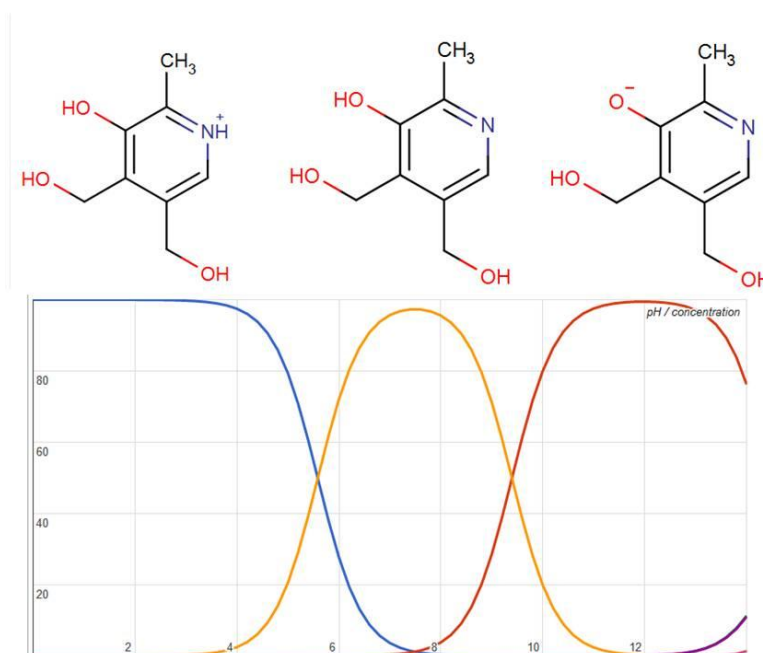
- Se añade lentamente Na₂SO₄ a una disolución acuosa que contiene iones Sr²⁺ y Ba²⁺, ambos en concentraciones de 3 · 10⁻³ mol L⁻¹. Determine que sal precipitaría primero. Determine la concentración residual del primer catión cuando se inicia la precipitación del segundo.

Datos: K_{ps} BaSO₄=1.1 · 10⁻¹⁰, K_{ps} SrSO₄=3.16 · 10⁻⁷.

- Se dispone de una solución que contiene los aniones bromuro y yoduro a una concentración de 0.001 mol L⁻¹ cada uno. A esa solución se le agrega el catión plata como reactivo precipitante con la finalidad de separar un anión del otro, de manera tal que el anión que precipite primero lo haga en una proporción del 99.9% (es decir quede sin precipitar un 0.1% de la concentración inicial) y el otro no precipite. Indique si se logra la separación deseada y fundamente su respuesta.

Datos: K_{ps} AgI=1.5 · 10⁻¹⁶, K_{ps} AgBr=5.0 · 10⁻¹³

- Una solución inyectable de piridoxina (vitamina B6, PF=169.18 g mol⁻¹; K_{a1}=2.63 · 10⁻⁶; K_{a2}=3.98 · 10⁻¹⁰) contiene 100 mg de principio activo por cada ampolla (3 mL). La totalidad del contenido de la ampolla se llevó a pH 7.00 y se realizó la extracción con 0.5 mL de un solvente inmiscible. Luego de separadas las fases se tituló la totalidad de la fase acuosa con NaOH 0.0028 mol L⁻¹ gastando un volumen de 6.08 mL. Suponiendo que toda B6 neutra existente es extraída por la fase orgánica.



- a) ¿Qué cantidad de piridoxina pudo extraer el analista?
b) ¿Cuál es la K_D del solvente?
- 4) Se desea extraer trimetoprima (un antibiótico bacteriostático) del suero de un paciente que ha padecido infecciones urinarias. Para ello se dispone sólo de 250 μL de suero que se usarán para hacer una extracción dispersiva líquido-líquido. Para ello se dispone de un solvente orgánico inmiscible cuyo K_D es 60. Justifique cuál de las siguientes alternativas es más conveniente para obtener mayor rendimiento.
- | Para 250 μL de muestra | | | | | Para 100 μL de muestra | | | |
|-----------------------------------|-----------|-------|-------|-------|-----------------------------------|-------|-------|-------|
| V_0 (μL) | V_a/V_0 | $n=1$ | $n=2$ | $n=3$ | V_a/V_0 | $n=1$ | $n=2$ | $n=3$ |
| 100 | 2.5 | 96 | 99.8 | 100 | 1 | 98.4 | 99.8 | 100 |
| 50 | 5 | 92.3 | 99.4 | 99.95 | 2 | 96.8 | 99.9 | 100 |
| 20 | 12.5 | 82.8 | 97 | 99.5 | 5 | 92.3 | 99.4 | 99.95 |
- 5) Se necesita realizar la extracción de I_2 (que se encuentra en solución acuosa a una concentración 1.0 mol L^{-1} en forma de I^{3-}) utilizando un solvente orgánico.
- a) Se quiere saber qué recuperaciones se tienen a dos concentraciones distintas de I^- (0.1 y 0.01 mol L^{-1}) cuando se extraen 50.00 mL de la solución acuosa con 50 mL del solvente orgánico ($K_D=100$; $K_1^{3-}=710$).
b) Una vez elegida la concentración de I^- de trabajo, se quiere saber si es más conveniente trabajar con dos extracciones de 25 mL o tres de 10 mL. Justificar la elección.
- 6) Se desea extraer un compuesto A que se encuentra disuelto en 100.0 mL de solución acuosa. Para tal fin se utilizara un solvente orgánico, siendo el $K_D=50$. Se sabe que A no interacciona con el agua ni con el solvente orgánico. Responder:
a) ¿Es en más conveniente realizar una extracción con 100.0 mL de solvente o tres extracciones consecutivas usando 30.0 mL del mismo?
b) ¿Cuál es el valor de la relación de distribución (D)?
- 7) Extracción en fase sólida. Se dispone de una muestra que contiene 60 $\mu\text{g L}^{-1}$ de histidina, un aminoácido zwitteriónico (comportamiento anfótero) cuyo $\text{pK}_{a1}=1.82$ y $\text{pK}_{a2}=9.17$. Para su extracción se utiliza un cartucho comercial con un sorbente que retiene moléculas neutras.
a) ¿A qué pH debería trabajar para que la retención sea máxima?
b) Si luego de pasar 5 mL de muestra por el cartucho y eluir con 30 μL de solvente se obtiene una concentración final de 0.008 mg mL^{-1} , ¿cuál fue la eficiencia de la retención?
- 8) Se desea extraer y preconcentrar un ácido diprótico (H_2A) cuyo $\text{pK}_{a1}=3.45$ y $\text{pK}_{a2}=7.62$. Para ello se dispone de dos tipos de cartuchos comerciales para extracción en fase sólida con diferentes sorbentes: intercambio aniónico e intercambio catiónico. ¿Cuál emplearía? ¿Por qué?

Bibliografía:

□ "Química Analítica" – Skoog, West y Holler. Mc Graw Hill, 6ta edición, 1995

http://webdelprofesor.ula.ve/ingenieria/csalas/OPIV/intercambio_ionico.pdf
http://www.tecnociencia.es/especiales/intercambio_ionico/index.htm

Análisis cualitativo**Problemas**

- 1) Clasifique a las siguientes muestras, según muestra blanca (B), gris (G) o negra (N) en función del nivel de complejidad para el análisis o incertidumbre.

Historia y origen de la muestra	Tipo
Agua de pozo sospechada de contaminación con arsénico a partir de napas cercanas.	
Determinación de sodio y potasio en el análisis rutinario de aguas minerales naturales (en planta embotelladora).	
Luego de un incendio de una casa abandonada se ha encontrado un recipiente con un residuo heterogéneo viscoso con partículas blanquecinas.	

- 2) Clasifique al tipo de respuesta binaria de acuerdo al nivel de información cualitativa buscada (según información simple "IS" o discriminada por la química "DQ", el espacio "DE", el tiempo "DT" o de acuerdo a una estimación cuantitativa "EC").

Historia y origen de la muestra	Tipo
¿Esta muestra de agua de potable contiene o no fluoruro?	
¿El nivel de nitrito en la muestra de agua potable, cumple con la concentración máxima permitida?	
¿En un baño electrolítico, la plata se encuentra como Ag^+ o $\text{Ag}(\text{NH}_3)^+$?	
¿El agente leudante artificial se conservó luego de 6 meses de elaboración?	
¿El ion sulfato se encuentra en la profundidad o en la superficie de un pozo de agua subterránea?	

- 3) Teniendo en cuenta el tamaño inicial de la muestra y la proporción del analito en la muestra, la denominación de las escalas de trabajo para el análisis cualitativo clásico, corresponden a:

- a) en semi-microanálisis, esto implica un rango entre 10 – 100 mg de muestra sólida inicial o 1.5 – 2.5 de residuos sólidos totales % (m/v) si la muestra es líquida.
b) en la determinación de macro-componentes, por lo tanto un ion se debe encontrar en una proporción en el rango del 1-100%.

Teniendo en cuenta, estas escalas marcar con una cruz a las muestras que podrían ser analizadas aplicando el análisis cualitativo clásico.

Características de la muestra	Ion a confirmar	Sí/No
Efluente industrial con residuo seco (1.8 % m/v) contiene un metal alcalino en un nivel aproximado a 1500 ppm	Na o K	
Efluente industrial con residuo seco (2.0 % m/v) contiene un catión trivalente en un nivel aproximado a 0.15 ppb	Al o Cr	
Un polvo de hornear blanco puede contener (ácido cítrico, ácido tartárico, bitartrato de potasio y bicarbonato de sodio) todos en una proporción mayor al 25% m/m.	K y tartrato	

- 4) Teniendo en cuenta las distintas Escalas de Trabajo para el análisis químico: Discuta el poder de alcance de los métodos de análisis cualitativos Clásico e Instrumental para la investigación de iones que pueden estar frecuentemente en matrices biológicas y para iones que suelen ser tóxicos para la mayoría de los seres vivos. (Utilizar para la discusión un Esquema relacionado incluido en la clase de teoría).

- 5) Un operador olvida rotular y confunde los envases que contienen dos sales sódicas sólidas de color blanco recién llegadas al laboratorio. Ambas sales son solubles en agua. De acuerdo a los resultados de los ensayos preliminares de aniones, deducir que anión contiene cada envase.

Ensayo	Envase A	Envase B
E_4P (MnCl_4^{2-} en HCl 12 M) Aniones OXIDANTES	---	---
E_5P (KI 2 M medio ácido) Aniones OXIDANTES	---	---
E_6P (KMnO_4 0.01 M) Aniones REDUCTORES	---	---
E_7P (Ba^{2+} y Ca^{2+} medio neutro) Reactivo Grupo I	(+) Pptado blanco	---
$\text{E}_{7a/b}\text{P}$ E. Solubilidad (en HCl 3M)	I	---
$\text{E}_{7a/b}\text{P}$ E. Solubilidad (en AcH 3M)	I	---
E_8P (Ag^+ en medio HNO_3) Reactivo de Grupo II	---	(+) Pptado blanco
E_{8a}P E. Solubilidad en NH_4OHc	---	S
E_{8b}P E. Solubilidad en KCN	---	S
Anión		

- 6) Un farmacéutico desea saber: si el hierro (PA 55.845) en unas pastillas contra la anemia se encuentra como Fe(II) o como Fe(III). Para lo cual envía al laboratorio un envase con 30 pastillas. Cada pastilla es completamente soluble en ácido diluido y pesa 50 mg. Además el rotulo indica 45 mg de Sulfato Ferroso (PF 151.908) por pastilla.
- a) Para comenzar con el Análisis Cualitativo y teniendo en cuenta la Escala de Trabajo ¿Cuántas pastillas se deberían disolver para preparar 25 mL de solución de la muestra? Justifique la respuesta.
- b) Sobre que catión recae MAYOR SOSPECHA, si los ensayos previos sobre alícuotas independientes dieron los siguientes resultados (Consultar Tabla):
- b1) Con NaOH dio un precipitado blanco “insoluble” en exceso de reactivo, pero se torna pardo con el tiempo.
- b2) Con NH_4OH se obtuvo un precipitado blanco “insoluble” en exceso de reactivo.
- b3) Con Na_2CO_3 se obtuvo un precipitado pardo amarillento que se torna rojizo con el tiempo.
- c) Utilizando la Tabla indique que otro ensayo realizaría y que resultado esperaría para respaldar su respuesta.

Cationes	Reactivo = NaOH 2 mol/L	Reactivo en exceso*	H ⁺	COMPLEJANTES *		
				CN ⁻	Tartrato/ Oxalato	EDTA
Fe(III)	Fe(OH) ₃ pardo	I	S	I	C	I
Fe(II)	Fe(OH) ₂ blanco + O ₂ (aire) → Fe ₃ O ₄ pardo	I	S	C	C	S
Cationes	Reactivo = NH ₄ OH (2 mol/L)	(+ NH ₄ OH + NH ₄ Cl)*	Reactivo NH ₄ OH (15 mol/L)*			
Fe(III)	Fe(OH) ₃ pardo	I	I			
Fe(II)	Fe(OH) ₂ blanco	S	I			
Cationes	Reactivo = Na ₂ CO ₃ (0.5 mol/L)	Reactivo en exceso*	(+ HNO ₃)*			
Fe(III)	[Fe(OH) ₂] ₂ CO ₃ → ∅ → Fe(OH) ₃ pardo rojizo	I	S			
Fe(II)	FeCO ₃ pardo amarillento + O ₂ aire → Fe(OH) ₃ pardo rojizo	I	S			
Cationes	Reactivo = KSCN cristales	* <u>NOTA</u> : Los ensayos marcados con (*) se realizan SOBRE los precipitados formados de los respectivos cationes.				
Fe(III)	Complejo rojo intenso					
Fe(II)	Sin cambio de color	<u>Siglas</u> : S = soluble; I = insoluble; C = solubles por formación de complejos.				

- 7) ¿Por qué los Aniones (CO_3^{2-} , NO_3^-) y los Cationes (Na^+ , NH_4^+) deben ser investigados en MO?
- 8) ¿Qué deduce, si, luego de preparar la S.P. no observa la formación de ningún precipitado?
- 9) En qué casos habría que realizar eliminación de incompatibles y de ser así como lo realizaría de acuerdo a las características de las siguientes muestras.
- a) Muestra líquida, incolora, no posee F^- ni materia orgánica y su pH=9,50
- b) Muestra sólida, soluble en agua dando una solución incolora de pH=3,0 que posee materia orgánica y F^-
- c) Muestra líquida, coloreada, alcalina, sin F^- ni materia orgánica.
- d) Muestra líquida, incolora, ácida, sin F^- ni materia orgánica, con una concentración de sólidos disueltos de 10 g% m/v.

Problemas: preguntas conceptuales (Guía para el estudio de la teoría).

- Mencione los objetivos del Análisis Cualitativo.
- ¿Cuáles son las tres finalidades de la Química Analítica en función de la información requerida por parte de un cliente o búsqueda para averiguar la composición de la materia? Mencionar ejemplos.
- ¿Con qué tipos de muestras nos podemos enfrentar, en función del nivel de complejidad para el análisis o incertidumbre? Mencionar ejemplos.
- El análisis cualitativo se divide en Clásico e Instrumental, ¿en que se basa cada uno? ¿En qué escala de trabajo puede aplicarse cada uno?
- ¿Qué parámetros debería tener en cuenta, para la selección entre la aplicación del Análisis Clásico o Instrumental?

6. Mencione los iones más frecuentes en matrices biológicas de organismos vivos. ¿En qué niveles de concentración se suelen encontrar normalmente?
7. Mencione los iones más frecuentes en el organismo humano. ¿Cuáles iones se denomina oligoelementos? ¿En qué niveles de concentración se suelen encontrar normalmente?
8. Mencione iones que resultan tóxicos para la mayoría de los organismos vivos. ¿En qué niveles de concentración en agua de consumo comienzan a ser tóxicos para los seres humanos?
9. Mencione los iones más frecuentes fuentes de aguas naturales (superficiales y subterráneas), ríos y océanos. ¿En qué niveles de concentración se suelen encontrar normalmente?
10. Mencione los iones más frecuentes en vegetales y frutas comestibles para el ser humano. ¿A cuáles iones se los considera microcomponentes? ¿En qué niveles de concentración se suelen encontrar normalmente?
11. Mencione que iones (y bajo qué forma química) pueden encontrarse formando parte de preparaciones farmacéuticas y en suplementos dietarios. Analice en qué niveles de concentración puede encontrarlos en estas preparaciones.
12. Realice un esquema globalizando los conceptos de los ítems 6 a 11.
13. Teniendo en cuenta las distintas Escalas de Trabajo: Discuta el poder de alcance de cada uno de los análisis citados (Clásico e Instrumental) en el análisis de los iones citados en los ítems 6 a 11.
14. ¿En qué consiste una respuesta binaria? ¿Cuántos tipos de respuesta binaria conoce en función del nivel información cualitativa buscada? Mencionar ejemplos.
15. ¿Qué ensayos (métodos o técnicas) existen disponibles para el análisis cualitativo en campo o "in situ"?
16. El análisis cualitativo clásico cumple las etapas del PAT, mencione las particulares para este análisis dentro la etapa del Proceso de Medida Química.
17. Mencione los distintos procedimientos para el análisis cualitativo clásico.
18. ¿Qué diferencia existe entre el procedimiento Directo y el procedimiento basado en Separaciones Sistemáticas? ¿Para qué procedimiento sería más apropiado el empleo de tiras reactivas (o tiras de ensayo para)?
19. Justifique: ¿Qué tan importante es conocer el origen y la historia de una muestra que llega al laboratorio, para ser sometida al análisis cualitativo?
20. Describa la diferencia entre solubilización y disgregación de muestra original (MO) sólida. ¿Qué finalidad persiguen?
21. Explique por qué la materia orgánica interfiere el análisis cualitativo de iones.
22. ¿Cómo se investiga la materia orgánica en una muestra?, ¿Cómo se puede eliminar?
23. ¿Qué es la Solución Preparada (S.P.) en el análisis de aniones?, ¿Por qué se realiza?
24. ¿Cuáles son los aniones incompatibles para el análisis de cationes?
25. ¿Qué es la Solución Acondicionada (S.A.) para el análisis de cationes?, ¿Por qué se debe lograr?
26. ¿Qué valor tiene un ensayo orientador en el análisis cualitativo?
27. ¿Qué valor tiene un ensayo preliminar o previo?, ¿Cómo se interpreta el resultado de un ensayo preliminar?
28. Esquematice los reactivos de los ensayos previos de aniones (ensayos de oxidantes, de reductores, de precipitación de grupos) a partir de la solución preparada. Describa los ensayos de solubilidad diferencial para grupo 1 y 2 de aniones.
29. Mencione los reactivos de los ensayos previos de cationes.
30. ¿En que se basa la confección de la carta de eliminación?, ¿para qué sirve?
31. Realice un esquema general del análisis cualitativo mediante el procedimiento de Separaciones Sistemáticas (comenzando desde la Muestra Original y finalizando en los Resultados).
32. Si, se debiera analizar una muestra con muchos iones mediante el análisis cualitativo clásico, ¿en cuántos grupos se podrían separar los aniones de la muestra? ¿En que se basarían las separaciones y cuáles serían los reactivos utilizados?
33. Si, se debiera analizar una muestra con muchos iones mediante el análisis cualitativo clásico, ¿en cuántos grupos se podrían separar los cationes de la muestra? ¿En que se basarían las separaciones y cuáles serían los reactivos utilizados?

Bibliografía

- ✓ "Principios de Química Analítica", M. Valcárcel, Springer-Verlag Ibérica, (1999).
- ✓ "Química Analítica Cualitativa", F. Burriel Martí, F. Lucena Conde, S. Arribas Jimeno y J. Hernández Méndez, Ed., Paraninfo, (1983).

Problemas combinados

- 1) Problema Combinado Equilibrio Ácido Base y Redox. Se disuelven 2.5580 g de tetraoxalato de potasio ($\text{KHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (PF 253.1919 g) de una pureza de 100.0% m/m y se lleva a 1000 mL en matraz aforado.
- ¿Qué volumen mínimo de solución de KMnO_4 $1.68 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ será necesario para oxidar 15.00 mL de la solución preparada?
 - ¿Qué volumen de NaOH cuyo título es $T=0.588 \text{ mg mL}^{-1}$ (PF $\text{H}_2\text{SO}_4=98.08$) se necesitará para neutralizar totalmente el mismo volumen de tetraoxalato utilizado en el punto a).
 - ¿Cuál es la Molaridad de la solución preparada y la Normalidad de la misma, de acuerdo a la reacción en que ha sido involucrada la especie en el punto a) y b)? ¿Qué conclusiones puede sacar con los resultados obtenidos?
- 2) Potenciometría Indirecta – Titulación potenciométrica ácido-base. Se titulan 50.00 (± 0.02) mL de una solución de un ácido monobásico débil (AH con K_a) con NaOH (0.0981 ± 0.0002) mol L^{-1} . La titulación se siguió con electrodo de membrana de vidrio y un ESC (electrodo de calomelanos saturado) de referencia. La tabla muestra los datos cercanos al punto de equivalencia, obtenidos durante la titulación.

Volumen de NaOH	pH
37.50	6.45
37.70	6.59
37.90	6.85
38.10	7.21
38.30	9.91
38.50	10.48
38.70	10.72
38.90	10.87

- Dibujar la celda electroquímica utilizada.
- Escriba la ecuación química involucrada en la titulación y Esquematice la curva de titulación.
- El valor de pH estimado en el punto de equivalencia.
- La concentración del ácido monobásico HA a partir de los datos de la titulación.
- El valor estimado para la K de acidez del HA a partir de los datos de la titulación y usando una ecuación sencilla.

- 3) Potenciometría Directa e Indirecta y Métodos Separativos Se desea seleccionar el método más eficiente entre dos métodos (A y B) de preconcentración para una solución de Zn^{2+} (PA 65.37 g). Método A) A 100.00 mL de una SPP de Zn^{2+} 10.00 ppm (PA 65.37 g) se le realizan 2 extracciones con 25.00 mL de un solvente (con $K_D=D$). Posteriormente se mide el $E_c=69.5 \text{ mV}$ para la totalidad de la fase acuosa utilizando un ISE para Zn^{2+} previamente calibrado con tres calibradores C_1 : $1.00 \cdot 10^{-3}$ C_2 : $1.00 \cdot 10^{-4}$ y C_3 : $1.00 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, obteniéndose E_{CELDA} 148.7, 118.5 y 60.3 mV respectivamente. Método B) Se pasa 1L de una SPP de Zn^{2+} 10.00 ppm a través de una R.I. Catiónica (volumen de lecho 5 mL) luego se eluye y se lleva a un volumen final de 20.00 mL; posteriormente se acondiciona la alícuota con SR amoniacal y se titula potenciométricamente con una SPS de EDTA $0.01810 \text{ mol L}^{-1}$. En la tabla se muestran los valores de E_c (mV) vs. mL de titulante. Observación: realizar todos los cálculos utilizando 4 Cifras Significativas.

ml (T)	E_c (mV)	ml (T)	E_c (mV)	ml (T)	E_c (mV)	ml (T)	E_c (mV)
1.00	213	7.00	248	7.60	377	8.20	635
2.00	218	7.20	253	7.80	615		
4.00	229	7.40	293	8.00	631		

- Dibuje esquemáticamente ambos procedimientos.
 - El % de Rendimiento (moles retenidos=moles extraídos en el solvente/moles iniciales) para el método A.
 - El % de Rendimiento (moles retenidos ~ eluidos en la RIC /moles iniciales) para el método B.
 - ¿Cuál de los dos métodos será más eficiente?
 - Si se pretendiera un %R > al 99.9% mencione al menos 3 parámetros experimentales de c/método que Ud. modificaría para lograrlo. Ver Teoría
 - Mencione ventajas y desventajas de cada método de preconcentración. Ver Teoría.
 - ¿Qué tipo de electrodos utilizaría para esta titulación potenciométrica?
- 4) Potenciometría Directa y Sensibilidad de una reacción de identificación. Se desea determinar la concentración de Pb^{2+} (PA: 207.3) en una muestra de agua contaminada, utilizando un electrodo de membrana sensible al Pb^{2+} previamente calibrado con tres soluciones testigos $1.00 \cdot 10^{-4}$, $1.00 \cdot 10^{-5}$ y $1.00 \cdot 10^{-6}$

Problemas combinados

mol L⁻¹ cuyos E_{celda} resultaron 12.6; -17.3 y -45.9 mV respectivamente. El E_{celda} resultante para la muestra acondicionada con la solución TISAB fue de -15.3 mV.

- Expresar la concentración de Pb²⁺ en mol L⁻¹ y en ppm.
 - Grafique el Límite de Cuantificación para una determinación potenciométrica directa, según la IUPAC.
 - Recordando la clasificación de los electrodos indicadores o de trabajo ¿De qué naturaleza química sería la membrana sensible al Pb²⁺?
 - Indique como daría la reacción de identificación del plomo basada en la reacción con la Ditizona (con pD_L=6) si se analizara dicha muestra. Si, la respuesta resultase negativa ¿cómo resolvería experimentalmente dicho problema para que dicho catión pudiera ser detectado por esta reacción?
 - Defina Límite de Identificación y Concentración límite o Dilución límite para una reacción de identificación.
 - Indique como daría la reacción de identificación del plomo basada en la reacción con la Ditizona (con pD_L = 6) si se analizara dicha muestra. Si, la respuesta resultase negativa ¿cómo resolvería experimentalmente dicho problema para que dicho catión pudiera ser detectado por esta reacción?
- 5) Se dispone de una solución salina de CaCl₂ (PF 110.986) y de NaCl (PF 58.40) para poder determinar la concentración de cada uno de estos constituyentes se realizaron dos titulaciones potenciométricas. A) Una alícuota de 10.00 mL se tituló (a pH 12.00) con una SPS de EDTA sódico 0.02134 mol L⁻¹ usando un electrodo sensible al Ca²⁺. B) Una alícuota de 10.00 mL se tituló con una SPS de AgNO₃ 0.01998 mol L⁻¹ usando un electrodo sensible a la Ag⁺. Las tablas A y B muestran los volúmenes de titulante (mL) vs. Ec (mV) en la cercanía del punto de equivalencia para ambas titulaciones respectivamente.

Tabla A	
EDTA(Na) ₂ (mL)	Ec (mV)
7.60	329
7.70	335
7.80	412
7.90	443
8.00	461
8.10	478

Tabla B	
AgNO ₃ (mL)	Ec (mV)
17.60	271
17.70	299
17.80	442
17.90	458
18.00	565
18.10	471

- Escribir la ecuación química de la reacción de cada titulación.
 - Calcular la concentración de cada sal expresada en g L⁻¹.
- 6) Se desea determinar por titulación complejométrica, el Mg²⁺ presente en el sobrenadante de una solución saturada de Mg₃(PO₄)₂ que se encuentra a pH=5.20. Si se dispone de una solución de EDTA de concentración 0.0189 mol L⁻¹ y de una bureta de 25.00 mL, determine:
- Datos: K_{ps}Mg₃(PO₄)₂=6.31 10⁻²⁸; K_{a1}=7 10⁻³; K_{a2}=6.3 10⁻⁸; K_{a3}=4.4 10⁻¹³.
- ¿Qué volumen de muestra (sobrenadante) toma para la realización de dicha valoración?
 - ¿A qué pH trabajó en el laboratorio para realizar esta valoración y que indicador usó?
- 7) Combinado solubilidad y sensibilidad: Se dispone de una solución saturada de fluoruro de calcio que se encuentra a pH 2.30, responder:
- Datos: K_{ps}CaF₂=4.0 10⁻¹¹; K_{HF}=6.7 10⁻⁴; PF_{Ca}=40.06
- ¿Cuál es la concentración de los iones calcio y fluoruro en el sobrenadante expresado en mol L⁻¹?
 - ¿Sería posible detectar al ión calcio en ese sobrenadante por medio de una reacción de identificación cuyo pD=5.0?
- 8) Combinado solubilidad y sensibilidad:
- Datos: K_{ps}MCO₃:1.8 10⁻¹⁴; PF_M (112.41); Constantes de acidez H₂CO₃: K_{a1}: 4.45 10⁻⁷ y K_{a2}: 4.69 10⁻¹¹
 - Calcular la Solubilidad molar de MCO₃ cuando el pH del sobrenadante es 5.0.
 - ¿Será detectable la presencia de M²⁺ mediante una reacción que tiene un pD=5.0?

LISTA CONTROL: Expresión del resultado analítico

ETAPA I	Mediante los datos de medición, calcular los resultados individuales, mediante la aplicación de las incertidumbres respectivas. Volpipetas ó pipetas volumétricas	Tolerancias en $\pm$ mL según el volumen en mL					
		Matraces Clase A		Volpipetas Clase A		Buretas Clase A	
		10	0.02	1	0.008	2	0.01
		25	0.03	2	0.006	5	0.01
		50	0.05	5	0.015	10	0.02
		100	0.08	10	0.02	15	0.02
		200	0.10	15	0.025	20	0.03
		250	0.12	20	0.03	25	0.03
		500	0.20	25	0.03	50	0.05
		1000	0.30	50	0.05		
ETAPA II	Ordenamiento de los datos individuales obtenidos.						
ETAPA III	Aplicación de un criterio para realizar el rechazo de datos . Criterio o test Q.	Valores del cociente de exclusión Q:					
		Nº de datos:		Nivel de probabilidad:			
		-		0.90		0.95	
		3		0.94		0.98	
		4		0.76		0.85	
		5		0.64		0.73	
		6		0.56		0.64	
		7		0.51		0.59	
		8		0.47		0.54	
		9		0.44		0.51	
		10		0.41		0.48	
ETAPA IV	Cálculo del valor más probable: Promedio de valores $\bar{X}$.						
ETAPA V	Determinación del Intervalo de Confianza. $t \cdot \frac{s}{\sqrt{n}}$	Valores de coeficiente t de Student:					
		Grados de libertad (n-1)		Nivel de probabilidad			
				0.95		0.99	
		1		12.71		63.66	
		2		4.30		9.93	
		3		3.18		5.84	
		4		2.78		4.60	
		5		2.57		4.03	
		6		2.45		3.71	
		7		2.37		3.50	
		8		2.31		3.36	
		9		2.26		3.25	
		10		2.23		3.17	
ETAPA VI	Expresión del resultado: $\bar{x} \pm t \cdot \frac{s}{\sqrt{n}}$						
ETAPA VII	Cálculo de la imprecisión relativa. $C_v \% = \frac{s}{\bar{x}} \cdot 100$; $\frac{ts/\sqrt{n}}{\bar{x}} \cdot 100$						
ETAPA VIII	Cálculo del error de la inexactitud: $E_r \% : \frac{V_v - V_o}{V_v} \cdot 100$						
ETAPA IX	Interpretación de los resultados y toma de decisiones.						

Tablas de ecuaciones ácido-base:

Sustancia	Ecuación simplificada	Prueba (confirmación aproximada)	Ecuación cuadrática
Ácido Fuerte	$[H^+] = Ca$	$\frac{K_w/[H^+]}{Ca} \times 100 \leq 5\%$	Si $Ca \sim 10^{-6}$ aplicar: $[H^+] = \frac{Ca \pm \sqrt{(Ca^2 + 4K_w)}}{2}$
Base Fuerte	$[H^+] = \frac{K_w}{Cb}$	$K_w/Cb \times 100 \leq 5\%$	Si $Cb \sim 10^{-6}$ aplicar: $[H^+] = \frac{-Cb \pm \sqrt{(Cb^2 + 4K_w)}}{2}$
Ácido Débil	$[H^+] = \sqrt{(K_a \times Ca)}$	$[H^+]/Cb \times 100 \leq 5\%$	Si $Ca \sim 10^{-3}$ aplicar: $[H^+] \approx \frac{-K_a + \sqrt{(K_a^2 + 4K_w \times Ca)}}{2}$
Base Débil	$[H^+] = \sqrt{\frac{(K_a \times K_w)}{Cb}}$	$\frac{K_w/[H^+]}{Cb} \times 100 \leq 5\%$	Si $Cb \sim 10^{-3}$ aplicar: $[H^+] \approx \frac{\left(\frac{K_w}{Cb}\right) + \sqrt{\left(\left(\frac{K_w}{Cb}\right)^2 + 4\left(\frac{K_w \times K_a}{Cb}\right)\right)}}{2}$
Solución Reguladora	$[H^+] = K_a \frac{Ca}{Cb}$	$\left(\frac{[H^+]}{Ca} + \frac{[H^+]}{Cb}\right) \times 100 \leq 5\%$	Si $K_a > 10^{-3}$ o si Ca y $Cb \sim [H^+]$ y $[OH^-]$ aplicar: $[H^+] = K_a \frac{Ca - [H^+] + [OH^-]}{Cb + [H^+] - [OH^-]}$ $[H^+] = \frac{\left(\frac{K_w + K_a \times Ca}{Cb}\right) + \sqrt{\left(\left(\frac{K_w + K_a \times Ca}{Cb}\right)^2 + 4\left(\frac{K_w \times K_a}{Cb}\right)\right)}}{2}$
Anfolito	- Para HA^- y H_2A $[H^+] = \sqrt{K_{a1} \times K_{a2}}$ - Para H_2A $[H^+] = \sqrt{K_{a2} \times K_{a3}}$		

Tabla de indicadores ácido-base

Indicador	Color ácido		pH viraje		Color básico
Amarillo de alizarina (G)	Amarillo claro		10.0-12.1		Rojo castaño
Azul de bromofenol	Amarillo		3.0-4.6		Violeta
Azul de bromotimol	Amarillo		6.0-7.6		Azul
Fenofaleína	Incoloro		8.2-9.8		Rosa
m-cresolpúrpura	Amarillo		7.4-9.0		Púrpura
Naranja de metilo	Rojo		3.1-4.4		Amarillo naranja
Púrpura de bromocresol	Amarillo		5.2-6.8		Púrpura
Rojo congo	Azul violeta		3.0-5.2		Rojo naranja
Rojo de bromofenol	Naranja amarillo		5.2-6.8		Púrpura
Rojo de cresol	Amarillo		7.0-8.8		Púrpura
Rojo de fenol	Amarillo		6.4-8.2		Rojo
Rojo de metilo	Rojo		4.4-6.2		Amarillo naranja
Rojo neutro	Azul rojizo		6.4-8.0		Naranja amarillo
Timofaleína	Incoloro		8.6-10.0		Azul
Tornasol	Rojo		5.0-8.0		Azul
Violeta de metilo	Amarillo		0.1-1.6		Azul/violeta
4-dimetilaminobenzol	Rojo		2.9-4.0		Amarillo naranja
(F) esculina	Índigo débil		1.0-1.5		Azul intenso
(F) beta-naftilamina	Incoloro		2.8-4.4		Violeta
(F) alfa-naftilamina	Incoloro		3.4-4.8		Azul
(F) fluoresceína	Azulado		3.8-4.3		Azul intenso
(F) eosina	Incoloro		3.9-4.5		Amarillo naranja
(F) eritrosina	Incoloro		3.7-4.6		Amarillo verdoso
(F) acridina	Verde		5.3-6.4		Violeta
(F) umbeliferona	Incoloro		6.2-8.3		Azul intenso
(F) cumarina	Incoloro		9.2-10.5		Verde amarillo
(F) beta-metil umbeliferona	Índigo débil		6.9-7.1		Azul intenso

(F) Indicador fluorescente

Observaciones: Los colores mostrados representan los colores de viraje para el entorno señalado, son colores ilustrativos y pueden ser más intensos que los reales.

Indicadores metalocrómicos (*)()**

Ion metálico	log K (*)								
	CAL	CMG	NET	MFT	MUR	NIN	PAN	VPC	AXI
Al ³⁺								19.1	
Ba ²⁺				6.2					
Bi ³⁺								27.5	5.5
Ca ²⁺	5.6	6.1	5.4	7.8	5.0				
Co ²⁺							>12	9.0	
Cu ²⁺	21				17.9		16	16.5	
Fe ³⁺									5.7
Mg ²⁺	7.6	8.1	7.0	8.9		6.2	8.5	4.4	
Ni ²⁺					11.3	11.5	12.7	9.4	
Pb ²⁺								13.3	
Zn ²⁺	12.5		13.5	15.1		9.5	11.2	10.4	6.2
Color del complejo con ión metálico	Rojo vinoso	Rojo vinoso	Rojo vinoso	Cambia s/ión	(Amarillo: Co ²⁺ , Ni ²⁺ , Cu ²⁺) (Rojo: Ca ²⁺)	Cambia s/ión	Cambia s/ión	Azul	rojo
El menos log de la constante de acidez (pKa)									
pKa ₁	7.4	8.1	1.6	7.8	0	11.6(***)	<2	0.3	2.6
pKa ₂	13.5	12.4	6.3	7.0	9.2		12.3	7.8	3.2
pKa ₃			11.6	2.9	10.5			9.8	6.4
pKa ₄				2.2				12.5	10.5
pKa ₅				10.0					12.3
pKa ₆				11.4					

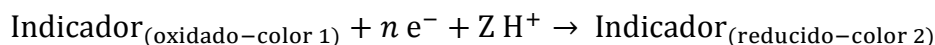
(*) log = logaritmo de la constante de formación para la reacción Me + In MeIN; a fuerza iónica cercana a 0.1 excepto cuando se indica

(**) Abreviatura de los nombres de los diferentes indicadores: CAL, calcon; CMG, calmagite; NET, negro de eriocromo T; MFT, metal ftaleína; MUR, murexida; NIN, 1-nitroso-2-naftol; PAN, piridilazonaftol; VPC, violeta de pirocatecol; AXI, anaranjado de Xilenol.

(***) En dioxano 75 por ciento.

Lista de indicadores óxido-reducción y principio de funcionamiento

Un indicador redox es un compuesto que cambia de color cuando pasa de su forma oxidada a su forma reducida. Generalmente este cambio de estado de oxidación involucra la participación de H^+ .



$$E_S = E_{In}^0 - \frac{0.0592}{n} \log \frac{[Ind_{RED}]}{[Ind_{OXD}][H^+]^Z} = E_{In}^0 + \frac{0.0592}{n} Z \log[H^+] - \frac{0.0592}{n} \log \frac{[Ind_{RED}]}{[Ind_{OXD}]}$$

$$E_{Transición}^0 = E_{Ind}^0 + \frac{0.0592}{n} Z \log[H^+]$$

Los libros de Química Analítica suelen publicar el **potencial normal del indicador** E_{Ind}^0 , para lo cual deberían informar tanto "n" como "Z". En otros casos, informan el potencial de transición E_{Tr}^0 y en este caso deberían también informar "n" (si bien en la mayoría de los casos, "n" se suele aproximar a 1 para los compuestos órgano-metálicos y 2 para los orgánicos).

$$E_S = E_{Tr}^0 - \frac{0.0592}{n} \log \frac{Ind_{(reducido)}}{Ind_{(oxidado)}}$$

$$E_S = E_{Tr}^0 \pm \frac{0.0592}{n}$$

Entonces:

Se ve el Indicador Reducido: $\frac{Ind_{(reducido)}}{Ind_{(oxidado)}} \geq \frac{10}{1}$; Se ve el Indicador Oxidado: $\frac{Ind_{(reducido)}}{Ind_{(oxidado)}} \leq \frac{10}{1}$

Indicador	Cambio de color			E a pH = 0, V	n
	(Ox)		(Red)		
Vanadio(II)-1.10-fenantrolina	Incoloro		Azul-violeta	0.14 ^{(*)(**)}	1
Monosulfonato de índigo	Azul		Incoloro	0.26	
Fenosafranina	Rojo		Incoloro	0.28	
Tetrasulfonato de índigo	Azul		Incoloro	0.36	
Azul de metilo	Verde-azul		Incoloro	0.36	
Ácido 1-naftol-indofenol-2-fulfónico	Rojo		Incoloro	0.54	
Cloruro de 2,7-diaminofenotiazonio	Azul		Incoloro	0.56	
Azul de variamina	Incoloro		Azul	0.59 (pH=2)	
Azul de 2-hidroxivariamina	Incoloro		Azul	0.56 (pH=2) 0.06 (pH=12)	
Difenilamina (difenilbencidina)	Violeta		Incoloro	0.76±0.1 ^(*)	2
Ácido difenilaminosulfónico	Rojo-violeta		Incoloro	0.80±0.1 ^(*)	
[Fe(bipir) ₂](CN) ₂	Violeta pálido		Anaranjado	0.78	
[Os(bipir) ₂](SO ₄)	Rosa pálido		Verde	0.80	1
[Os(bipir) ₂](CN) ₂	Violeta pálido		Anaranjado	0.81	1
Erioglaucina	Rojo		Verde	1.0 ^(*)	1
Fe-5.6-dimetilfenantrolina	Azul pálido		Rojo	0.975	
p-Etoxicrisoidina	Amarillo pálido		Rojo	1.0	1
[Be(bipir) ₂](SO ₄)	Rojo		Azul pálido	1.03	1
p-Nitrodifenilamina	Violeta		Incoloro	1.06 ^(*)	2
[Fe(II)(o-fenantrolina) ₃](ClO ₄) ₂ (ferroína)	Azul pálido		Rojo	1.11	1
[Ru(bipir) ₃](SO ₄)	Verde		Anaranjado	1.24	1
[Fe(II)(nitro-o-fenantrolina) ₃](ClO ₄) ₃ (nitrofenantrolina)	Azul pálido		Rojo-violeta	1.25	1

(*) Potencial de transición (**) De W. P. Schaefer, Anal. Chem. 35, 1746 (1963)

Clase N° 5: Soluciones Reguladoras.

Anexo: Estrategias para la preparación de Soluciones Reguladoras

En este Anexo se presentan distintas estrategias para programar la preparación de diferentes soluciones reguladoras según los requerimientos de volumen, concentración formal y pH necesarios.

pKa DE REACTIVOS DISPONIBLES EN EL LABORATORIO PARA LA PREPARACIÓN DE SOLUCIONES REGULADORAS

Acido	pKa (a 25°C)
Acético	4.75
Benzóico	4.20
Carbónico	pKa1=6.35 pKa2=10.25
Bórico	9.23
Cianhídrico	9.20

Acido	pKa (a 25°C)
Fosfórico	pKa1=2.23
	pKa2=7.21
	pKa3=12.32
Fórmico	3.77
Maléico	pKa1=1.92
	pKa2=6.22

Base	pKa (a 25°C)
Amoniaco	9.25

PASOS A SEGUIR EN LA PROGRAMACIÓN DE LA PREPARACIÓN DE UNA SOLUCIÓN REGULADORA

1. Selección del par acido-base adecuado

El par acido-base conjugado que se seleccione dependerá del pH de la Solución Reguladora a preparar, de manera que el mismo se encuentre en el rango:

$$\text{pH} = \text{pKa} \pm 1$$

Si se dispone de más de un par acido-base conjugado que cumpla con este requisito, se selecciona aquel cuyo pKa esté más cercano al pH requerido.

2. Cálculo de las concentraciones molares de las especies intervinientes

Para realizar este cálculo debe tenerse en cuenta que deben satisfacerse simultáneamente dos requisitos: el pH y la Concentración Formal de la Solución Reguladora, por lo que se trabaja con estas dos condiciones:

SR ácida:

$$[\text{H}^+] = \text{Ka} \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]}$$

$$C_{\text{SR}} = [\text{HA}] + [\text{A}^-]$$

SR básica:

$$[\text{H}^+] = \text{Ka} \frac{[\text{B}^+]}{[\text{BOH}]}$$

$$C_{\text{SR}} = [\text{B}^+] + [\text{BOH}]$$

Clase N° 5: Soluciones Reguladoras.
Anexo: Estrategias para la preparación de Soluciones Reguladoras

3. Selección de un procedimiento de preparación

El procedimiento de preparación que se elija dependerá del tipo de reactivos de los que se dispone en el laboratorio. Así, para preparar una misma solución reguladora podemos partir, por ejemplo, de:

- Dos sustancias sólidas: $\text{NaH}_2\text{PO}_4(s) + \text{Na}_2\text{HPO}_4(s)$
- Una sustancia sólida y una solución: $\text{NaH}_2\text{PO}_4(s) + \text{NaOH } 2.0 \text{ mol/L}$
- Dos soluciones: $\text{H}_3\text{PO}_4 \text{ } 2.0 \text{ mol/L} + \text{NaOH } 2.0 \text{ mol/L}$

4. Cálculo de las cantidades de reactivos

El cálculo de las cantidades de reactivos a utilizar en la preparación se hará en función de las concentraciones molares de las especies que se calcularon y el volumen de Solución Reguladora a preparar.

Clase N° 5: Soluciones Reguladoras.
Anexo: Estrategias para la preparación de Soluciones Reguladoras

CASOS RESUELTOS

A. Preparación de 100.0 mL de una S. R. de pH=3.50 y CF= 50.0 mmol/L

1 Selección del par ácido-base adecuado

Se debe seleccionar un par ácido-base conjugado cuyo pKa se encuentre entre 2.50 y 4.50. Entre los reactivos disponibles cumplen esa condición el ácido fórmico y el benzoico, siendo más recomendable el par ácido fórmico (HFm)/formiato (Fm⁻) con un pKa=3.77

2 Cálculo de las concentraciones molares de las especies intervinientes

$$[H^+] = K_a \frac{[HA]}{[A^-]} \Rightarrow 3.16 \cdot 10^{-4} = 1.70 \cdot 10^{-4} \frac{[HFm]}{[Fm^-]}$$

$$C_{SR} = [HA] + [A^-] \Rightarrow 50.0 \text{ mmol L}^{-1} = [HFm] + [Fm^-]$$

Reemplazando una ecuación en la otra podemos llegar a:

$$3.16 \cdot 10^{-4} = 1.70 \cdot 10^{-4} \frac{50.0 \text{ mmol L}^{-1} - [Fm^-]}{[Fm^-]}$$

y resolviendo matemáticamente:

$$[Fm^-] = 17.5 \text{ mmol L}^{-1} \Rightarrow [HFm] = 32.5 \text{ mmol L}^{-1}$$

3 Selección de un procedimiento de preparación

Si en el laboratorio disponemos de los siguientes reactivos:

- NaHCOO (NaFm) sólido (PF=68.01)
- Solución HFm 0.200 mol/L
- Solución NaOH 0.200 mol/L

Podemos proponer los siguientes procedimientos:

Procedimiento A: A partir de HFm 0.200 mol/L y NaFm sólido

En este caso ambos reactivos aportan especies que conforman la solución reguladora, por lo que deberán mezclarse cantidades adecuadas de cada uno de ellos.

Procedimiento B: A partir de HFm 0.200 mol/L y NaOH 0.200 mol/L

En este caso sólo uno de los reactivos aporta una de las especies que conforman la solución reguladora, el ácido fórmico; mientras que la otra especie, el formiato, deberá ser generada a partir de la neutralización de una parte del ácido fórmico.

4 Cálculo de las cantidades de reactivos

Procedimiento A: A partir de HFm 0.200 mol/L y NaFm sólido

Clase N° 5: Soluciones Reguladoras.**Anexo: Estrategias para la preparación de Soluciones Reguladoras**

En este caso ambos reactivos aportan a la concentración formal de la solución reguladora, por lo que podemos calcular las cantidades a mezclar como:

$$\text{Vol HFm } 0.200 \text{ mmol L}^{-1} = \frac{32.5 \text{ mmol L}^{-1} \times 0.100 \text{ L}}{0.200 \text{ mmol L}^{-1}} = 16.25 \text{ mL}$$

$$\text{Masa NaFm} = 17.5 \text{ mmol L}^{-1} \times 68.01 \text{ mg mmol}^{-1} \times 0.100 \text{ L} = 119.0 \text{ mg}$$

Procedimiento B: A partir de HFm 0.200 mol/L y NaOH 0.200 mol/L

En este caso el único reactivo que aporta a la concentración formal de la solución reguladora es el ácido fórmico. Por lo tanto la cantidad inicial de ácido fórmico debe satisfacer este requisito:

$$\text{mmol iniciales HFm} = 50.0 \text{ mmol L}^{-1} \times 0.100 \text{ L} = 5.00 \text{ mmol}$$

Por lo que el volumen de HFm 0.200 mol/L a utilizar será:

$$\text{Vol HFm } 0.200 \text{ mmol L}^{-1} = \frac{5.00 \text{ mmol}}{0.200 \text{ mmol L}^{-1}} = 25.00 \text{ mL}$$

La cantidad de NaOH a agregar estará dada por la cantidad de formiato que es necesario obtener, de manera que:

$$\text{Vol NaOH } 0.200 \text{ mmol L}^{-1} = \frac{17.5 \text{ mmol L}^{-1} \times 0.100 \text{ L}}{0.200 \text{ mmol L}^{-1}} = 8.75 \text{ mL}$$

Clase N° 5: Soluciones Reguladoras.

Anexo: Estrategias para la preparación de Soluciones Reguladoras

B. Preparación de 200.0 mL de una S. R. de pH=10.0 y CF= 100.0 mmol/L**1 Selección del par ácido-base adecuado**

Se debe seleccionar un par ácido-base conjugado cuyo pKa se encuentre entre 9.00 y 11.0. Entre los reactivos disponibles cumplen esa condición el ácido bórico, el ácido cianhídrico, el ácido carbónico en su segunda disociación y el amoníaco, siendo más recomendable el par carbonato ácido/carbonato con un $pK_{a2}=10.25$

2 Cálculo de las concentraciones molares de las especies intervinientes

$$[H^+] = K_{a2} \frac{[HA]}{[A^-]} \Rightarrow 1.00 \cdot 10^{-10} = 5.62 \cdot 10^{-11} \frac{[HCO_3^-]}{[CO_3^{2-}]}$$

$$C_{SR} = [HA] + [A^-] \Rightarrow 100.0 \text{ mmol L}^{-1} = [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}]$$

Reemplazando una ecuación en la otra podemos llegar a:

$$1.00 \cdot 10^{-10} = 5.62 \cdot 10^{-11} \frac{100.0 \text{ mmol L}^{-1} - [CO_3^{2-}]}{[CO_3^{2-}]}$$

y resolviendo matemáticamente:

$$[CO_3^{2-}] = 36.0 \text{ mmol L}^{-1} \Rightarrow [HCO_3^-] = 64.0 \text{ mmol L}^{-1}$$

3 Selección de un procedimiento de preparación

Si en el laboratorio disponemos de los siguientes reactivos:

- Na_2CO_3 sólido (PF=105.998)
- $NaHCO_3$ sólido (PF=84.007)
- Solución HCL 0.200 mol/L
- Solución NaOH 0.200 mol/L

Podemos proponer los siguientes procedimientos:

Procedimiento A: A partir de Na_2CO_3 sólido y $NaHCO_3$ sólido

En este caso ambos reactivos aportan especies que conforman la solución reguladora, por lo que deberán mezclarse cantidades adecuadas de cada uno de ellos.

Procedimiento B: A partir de $NaHCO_3$ sólido y NaOH 0.200 mol/L

En este caso sólo uno de los reactivos aporta una de las especies que conforman la solución reguladora, el carbonato ácido; mientras que la otra especie, el carbonato, deberá ser generada a partir de la neutralización de una parte del carbonato ácido.

Procedimiento C: A partir de Na_2CO_3 sólido y HCl 0.200 mol/L

En este caso sólo uno de los reactivos aporta una de las especies que conforman la solución

Clase N° 5: Soluciones Reguladoras.

Anexo: Estrategias para la preparación de Soluciones Reguladoras

reguladora, el carbonato; mientras que la otra especie, el carbonato ácido, deberá ser generada a partir de la neutralización de una parte del carbonato.

4 Cálculo de las cantidades de reactivos

Procedimiento A: A partir de Na_2CO_3 sólido y NaHCO_3 sólido

En este caso ambos reactivos aportan a la concentración formal de la solución reguladora, por lo que podemos calcular las cantidades a mezclar como:

$$\text{Masa Na}_2\text{CO}_3 = 36.0 \text{ mmol L}^{-1} \times 105.998 \text{ mg mmol}^{-1} \times 0.200 \text{ L} = 763.2 \text{ mg}$$

$$\text{Masa NaHCO}_3 = 64.0 \text{ mmol L}^{-1} \times 84.007 \text{ mg mmol}^{-1} \times 0.200 \text{ L} = 1075.3 \text{ mg}$$

Procedimiento B: A partir de NaHCO_3 sólido y NaOH 0.200 mol/L

En este caso el único reactivo que aporta a la concentración formal de la solución reguladora es el carbonato ácido de sodio. Por lo tanto la cantidad inicial de carbonato ácido de sodio debe satisfacer este requisito:

$$\text{mmol iniciales NaHCO}_3 = 100.0 \text{ mmol L}^{-1} \times 0.200 \text{ L} = 20.00 \text{ mmol}$$

Por lo que la masa de reactivo a pesar será:

$$\text{Masa NaHCO}_3 = 20.0 \text{ mmol} \times 84.007 \text{ mg mmol}^{-1} = 1680.1 \text{ mg}$$

La cantidad de NaOH a agregar estará dada por la cantidad de carbonato que es necesario obtener, de manera que:

$$\text{Vol NaOH } 0.200 \text{ mmol L}^{-1} = \frac{36.0 \text{ mmol L}^{-1} \times 0.200 \text{ L}}{0.200 \text{ mmol L}^{-1}} = 36.0 \text{ mL}$$

Procedimiento C: A partir de Na_2CO_3 sólido y HCl 0.200 mol/L

En este caso el único reactivo que aporta a la concentración formal de la solución reguladora es el carbonato de sodio. Por lo tanto la cantidad inicial de carbonato de sodio debe satisfacer este requisito:

$$\text{mmol iniciales Na}_2\text{CO}_3 = 100.0 \text{ mmol L}^{-1} \times 0.200 \text{ L} = 20.00 \text{ mmol}$$

Por lo que la masa de reactivo a pesar será:

$$\text{Masa Na}_2\text{CO}_3 = 20.0 \text{ mmol} \times 105.998 \text{ mg mmol}^{-1} = 2120.0 \text{ mg}$$

La cantidad de HCl a agregar estará dada por la cantidad de carbonato ácido que es necesario obtener, de manera que:

$$\text{Vol HCl } 0.200 \text{ mmol L}^{-1} = \frac{64.0 \text{ mmol L}^{-1} \times 0.200 \text{ L}}{0.200 \text{ mmol L}^{-1}} = 64.0 \text{ mL}$$

Clase N° 5: Soluciones Reguladoras.
Anexo: Estrategias para la preparación de Soluciones Reguladoras

C. Preparación de 500.0 mL de una S. R. de pH=7.00 y CF= 25.0 mmol/L

1 Selección del par ácido-base adecuado

Se debe seleccionar un par ácido-base conjugado cuyo pKa se encuentre entre 6.00 y 8.0. Entre los reactivos disponibles el más recomendable es el par fosfato diácido (H_2PO_4^-)/fosfato monoácido (HPO_4^{2-}) con un $\text{pK}_{\text{a}2}=7.21$

2 Cálculo de las concentraciones molares de las especies intervinientes

$$[\text{H}^+] = \text{K}_{\text{a}2} \frac{[\text{H}_2\text{A}^-]}{[\text{HA}^{2-}]} \Rightarrow 1.00 \cdot 10^{-7} = 6.16 \cdot 10^{-8} \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{HPO}_4^{2-}]}$$

$$C_{\text{SR}} = [\text{H}_2\text{A}^-] + [\text{HA}^{2-}] \Rightarrow 25.0 \text{ mmol L}^{-1} = [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + [\text{HPO}_4^{2-}]$$

Reemplazando una ecuación en la otra podemos llegar a:

$$1.00 \cdot 10^{-7} = 6.16 \cdot 10^{-8} \frac{25.0 \text{ mmol L}^{-1} - [\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{HPO}_4^{2-}]}$$

y resolviendo matemáticamente:

$$[\text{HPO}_4^{2-}] = 9.54 \text{ mmol L}^{-1} \Rightarrow [\text{H}_2\text{PO}_4^-] = 15.46 \text{ mmol L}^{-1}$$

3 Selección de un procedimiento de preparación

Si en el laboratorio disponemos de los siguientes reactivos:

- K_2HPO_4 sólido (PF=174.18)
- KH_2PO_4 sólido (PF=136.09)
- Solución H_3PO_4 0.500 mol/L
- Solución KOH 0.250 mol/L

Podemos proponer los siguientes procedimientos:

Procedimiento A: A partir de K_2HPO_4 sólido y KH_2PO_4 sólido

En este caso ambos reactivos aportan especies que conforman la solución reguladora, por lo que deberán mezclarse cantidades adecuadas de cada uno de ellos.

Procedimiento B: A partir de KH_2PO_4 sólido y KOH 0.250 mol/L

En este caso sólo uno de los reactivos aporta una de las especies que conforman la solución reguladora, el fosfato diácido; mientras que la otra especie, el fosfato monoácido, deberá ser generada a partir de la neutralización de una parte del fosfato diácido.

Procedimiento C: A partir de H_3PO_4 0.500 mol/L y KOH 0.250 mol/L

En este caso ambas especies de la solución reguladora deberán ser generadas a partir de una mezcla de cantidades adecuadas de ambos reactivos.

Clase N° 5: Soluciones Reguladoras.
Anexo: Estrategias para la preparación de Soluciones Reguladoras

4 Cálculo de las cantidades de reactivos

Procedimiento A: A partir de K_2HPO_4 sólido y KH_2PO_4 sólido

En este caso ambos reactivos aportan a la concentración formal de la solución reguladora, por lo que podemos calcular las cantidades a mezclar como:

$$\text{Masa } K_2HPO_4 = 9.54 \text{ mmol L}^{-1} \times 174.18 \text{ mg mmol}^{-1} \times 0.500 \text{ L} = 830.8 \text{ mg}$$

$$\text{Masa } KH_2PO_4 = 15.46 \text{ mmol L}^{-1} \times 136.086 \text{ mg mmol}^{-1} \times 0.500 \text{ L} = 1052.0 \text{ mg}$$

Procedimiento B: A partir de KH_2PO_4 sólido y KOH 0.250 mol/L

En este caso el único reactivo que aporta a la concentración formal de la solución reguladora es el fosfato diácido de potasio. Por lo tanto la cantidad inicial de fosfato diácido de potasio debe satisfacer este requisito:

$$\text{mmol iniciales } K_2HPO_4 = 25.0 \text{ mmol L}^{-1} \times 0.500 \text{ L} = 12.50 \text{ mmol}$$

Por lo que la masa de reactivo a pesar será:

$$\text{Masa } KH_2PO_4 = 12.5 \text{ mmol} \times 136.09 \text{ mg mmol}^{-1} = 1701.1 \text{ mg}$$

La cantidad de KOH a agregar estará dada por la cantidad de fosfato monoácido que es necesario obtener, de manera que:

$$\text{Vol } KOH \text{ 0.250 mmol L}^{-1} = \frac{9.54 \text{ mmol L}^{-1} \times 0.500 \text{ L}}{0.250 \text{ mmol L}^{-1}} = 19.08 \text{ mL}$$

Procedimiento C: A partir de H_3PO_4 0.500 mol/L y KOH 0.250 mol/L

En este caso el único reactivo que aporta a la concentración formal de la solución reguladora es el ácido fosfórico. Por lo tanto la cantidad inicial de ácido fosfórico debe satisfacer este requisito:

$$\text{mmol iniciales } H_3PO_4 = 25 \text{ mmol L}^{-1} \times 0.500 \text{ L} = 12.50 \text{ mmol}$$

Por lo que el volumen del reactivo a agregar será:

$$\text{Vol } H_3PO_4 \text{ 0.500 mmol L}^{-1} = 12.50 \text{ mmol} \times 0.500 \text{ mmol L}^{-1} = 6.25 \text{ mL}$$

La cantidad de KOH a agregar estará dada por:

1. milimoles necesarios para neutralizar el primer protón del ácido fosfórico y obtener el KH_2PO_4 :



2. milimoles de K_2HPO_4 que son necesarios obtener a partir del KH_2PO_4



$$\text{mmol iniciales } KOH = 12.5 \text{ mmol} (9.54 \text{ mmol L}^{-1} \times 0.500 \text{ L}) = 17.27 \text{ mmol}$$

Clase N° 5: Soluciones Reguladoras.**Anexo: Estrategias para la preparación de Soluciones Reguladoras**

$$\text{Vol KOH } 0.250 \text{ mmol L}^{-1} = \frac{17.27 \text{ mmol}}{0.250 \text{ mmol L}^{-1}} = 69.08 \text{ mL}$$

Clase N° 5: Soluciones Reguladoras.

Anexo: Estrategias para la preparación de Soluciones Reguladoras

C. Preparación de 500.0 mL de una S. R. de $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_4\text{OH}$ de $\text{pH}=10.00$ y $\text{CF}= 10.0 \text{ mol/L}$ para ser utilizada en titulaciones complejométricas

1. Cálculo de las concentraciones molares de las especies intervinientes

$$[\text{H}^+] = K_a \frac{[\text{B}^+]}{[\text{BOH}]} \Rightarrow 1.00 \cdot 10^{-10} = 5.62 \cdot 10^{-10} \frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_4\text{OH}]}$$

$$C_{\text{SR}} = [\text{HB}^+] + [\text{B}] \Rightarrow 10.0 \text{ mmol L}^{-1} = [\text{NH}_4^+] + [\text{NH}_4\text{OH}]$$

Reemplazando una ecuación en la otra podemos llegar a:

$$1.00 \cdot 10^{-10} = 5.62 \cdot 10^{-10} \frac{10.0 \text{ mol L}^{-1} - [\text{NH}_4\text{OH}]}{[\text{NH}_4\text{OH}]}$$

y resolviendo matemáticamente:

$$[\text{NH}_4\text{OH}] = 8.50 \text{ mol L}^{-1} \Rightarrow [\text{NH}_4^+] = 1.50 \text{ mol L}^{-1}$$

2. Selección de un procedimiento de preparación

Si en el laboratorio disponemos de los siguientes reactivos:

- NH_4Cl (PF=53.49)
- NH_4OH 14.8 mol/L
- HCl 12.0 mol/L

Podemos proponer los siguientes procedimientos:

Procedimiento A: A partir de NH_4Cl sólido y NH_4OH 14.8 mol/L

En este caso ambos reactivos aportan especies que conforman la solución reguladora, por lo que deberán mezclarse cantidades adecuadas de cada uno de ellos.

Procedimiento B: A partir de NH_4OH 14.8 mol/L y HCl 12.0 mol/L

En este caso sólo uno de los reactivos aporta una de las especies que conforman la solución reguladora, el hidróxido de amonio; mientras que la otra especie, el amonio, deberá ser generada a partir de la neutralización de una parte del hidróxido.

5 Cálculo de las cantidades de reactivos

Procedimiento A: A partir de NH_4Cl sólido y NH_4OH 14.8 mol/L

Clase N° 5: Soluciones Reguladoras.**Anexo: Estrategias para la preparación de Soluciones Reguladoras**

En este caso ambos reactivos aportan a la concentración formal de la solución reguladora, por lo que podemos calcular las cantidades a mezclar como:

$$\text{Masa NH}_4\text{Cl} = 1.50 \text{ mol L}^{-1} \times 53.49 \text{ g mol}^{-1} \times 0.500 \text{ L} = 40.1 \text{ g}$$

$$\text{Vol NH}_4\text{OH } 14.8 \text{ mol L}^{-1} = \frac{8.50 \text{ mol} \times 0.500 \text{ L}}{14.8 \text{ mol L}^{-1}} = 0.287 \text{ L} = 287 \text{ mL}$$

Procedimiento B: A partir de NH₄OH 14.8 mol/L y HCl 12.0 mol/L

En este caso el único reactivo que aporta a la concentración formal de la solución reguladora es el hidróxido de amonio. Por lo tanto la cantidad inicial de fosfato hidróxido de amonio debe satisfacer este requisito:

$$\text{mmol iniciales NH}_4\text{OH} = 10.0 \text{ mol L}^{-1} \times 0.500 \text{ L} = 5.00 \text{ mol}$$

Por lo que el volumen de reactivo a tomar será:

$$\text{Vol KOH } 14.8 \text{ mol L}^{-1} = \frac{5.00 \text{ mol}}{14.8 \text{ mol L}^{-1}} = 0.338 \text{ L} = 338 \text{ mL}$$

La cantidad de HCL a agregar estará dada por la cantidad de cloruro de amonio que es necesario obtener, de manera que:

$$\text{Vol HCl } 12.0 \text{ mol L}^{-1} = \frac{1.50 \text{ mol L}^{-1} \times 0.500 \text{ L}}{12.0 \text{ mol L}^{-1}} = 0.0625 \text{ L} = 62.5 \text{ mL}$$

Anexo: Coloquio N° 8

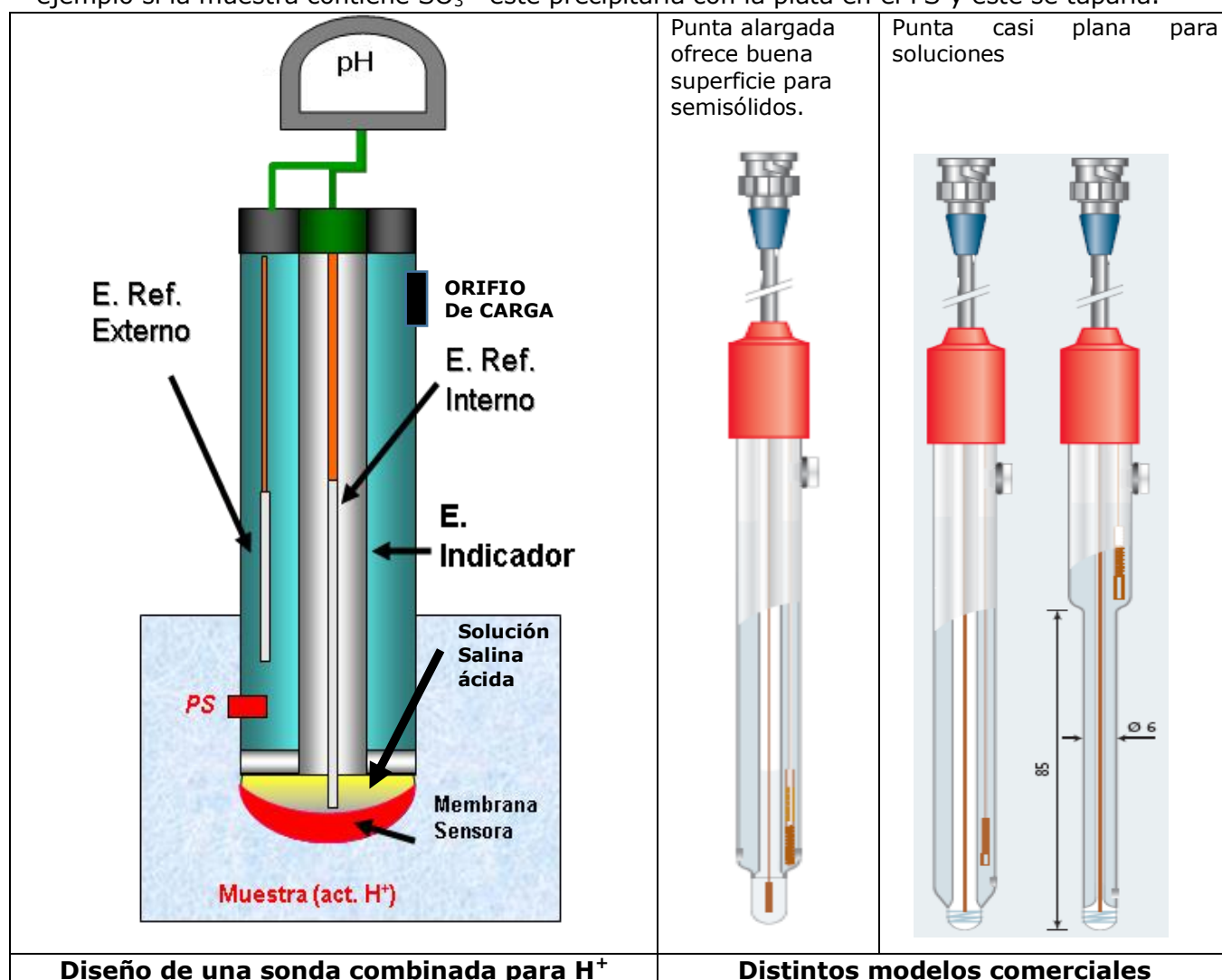
DETERMINACIÓN DEL pH por POTENCIOMETRÍA DIRECTA

Una **Sonda para determinar pH (o electrodo combinado sensible a los protones)** está formada por un único cuerpo de plástico o de vidrio que contiene internamente a dos (2) electrodos. Estos mediante un único cable están conectados a un potenciómetro o peachímetro (pHmetro).

Internamente, uno de los electrodos es el de Referencia sumergido en una solución interna (generalmente de KCl 3 M, que puede ser reemplazada y/o recargada, mediante un orificio superior) y el otro denominado Electrodo Indicador (constituido por un tubo central, que contiene otro electrodo de referencia sumergido en una solución salina ácida (3 M KCl y 0.1 M HCL) contenida en un bulbo formado por una membrana delgada de vidrio sensible a los protones).

Durante la determinación del pH, la sonda se debe sumergir en la muestra; y para cerrar el circuito eléctrico, se debe asegurar que queden inmersos tanto el puente salino (PS) (o juntura) como el bulbo de vidrio. Además, debe destaparse el orificio de carga, y finalizado el uso de la sonda, se debe cerrar con un tapón apropiado, para evitar la evaporación de la solución llenado interna (SLI).

Observación: para disminuir los errores en la medición, la fuerza iónica de la SLI y de la muestra deberían ser similares. Debido a que la SLI fluye ($\mu\text{L/h}$) hacia el exterior por el PS, sus iones (K^+ , Cl^- , Ag^+ , en este caso) no deberían ni contaminar ni reaccionar con la matriz de la muestra, por ejemplo si la muestra contiene SO_3^{2-} este precipitaría con la plata en el PS y este se taparía.



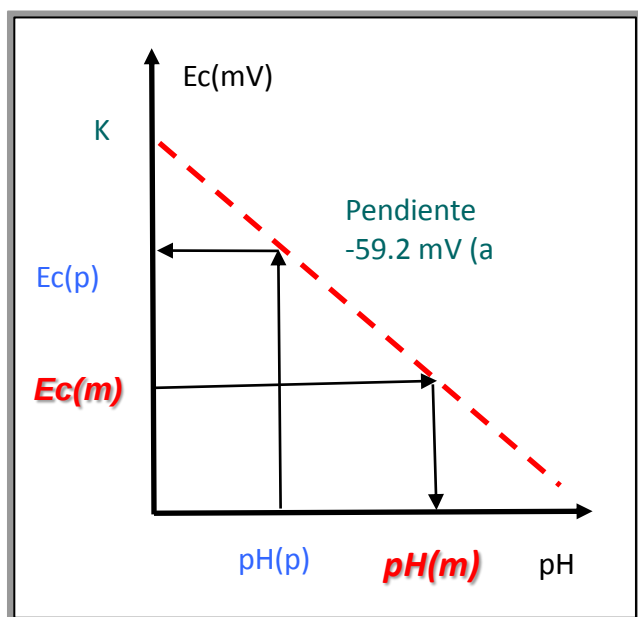
Anexo: Coloquio N° 8

I. Definición Operacional del pH

La determinación del pH de una muestra se sustenta en la *Definición Operacional del pH*, esto significa realizar una determinación experimental, luego de haber calibrado el medidor de pH, y teniendo en cuenta la temperatura.

Debido a las características físicoquímicas de la determinación mediante estas sondas (y electrodos) sensibles a los protones, no es posible realizar mediciones absolutas de pH.

Por lo tanto, el NIST (National Institute of Standards and Technology) y la IUPAC, recomiendan realizar una Calibración Directa del pHmetro conectado a la sonda (usando soluciones reguladoras patrones o estándares) seguido de la determinación del pH de la solución problema o muestra. Por lo tanto, se requiere de los siguientes pasos:



1. Medida de la lectura o valor del potencial de celda cuando la sonda se sumerge en SR patrón o estándar: **$E_{\text{celda}}(p) = K - 59.2 \text{ mV pH}(p)$**

2. Medida de la lectura o valor del potencial de celda cuando la sonda se sumerge en la solución problema o muestra: **$E_{\text{celda}}(m) = K - 59.2 \text{ mV pH}(m)$**

3. Reordenando ambas ecuaciones, bajo la suposición que durante las mediciones tanto **K** como la **pendiente** (59.2 V a 25°C) permanecen constantes; se despeja **pH(m)**, y se obtiene la ecuación que se adopta como **Definición Operacional de pH (25°C)**.

$$\text{pH}(m) = \text{pH}(p) - \frac{E_{C(m)} - E_{C(p)}}{59.2 \text{ mV}}$$

Esta resolución, supone que la respuesta del (pHmetro + sonda) siguen un comportamiento nernstiano, representado por un comportamiento lineal entre el potencial de celda (o sistema) y el pH, como se puede ver en esta figura.

II. Consideraciones sobre la calibración experimental.

Por todo lo expuesto, **antes** de efectuar la medición del pH de una muestra, se debe calibrar el peachímetro conectado ya sea a una sonda sensible a protones o a dos electrodos independiente (uno el de referencia y el otro el electrodo de vidrio sensible a los protones).

Para calibrar correctamente un peachímetro de rutina, deben elegirse un **mínimo de dos buffers patrones o calibradores**, siendo siempre uno de ellos de pH 7, y un segundo buffer con un pH aproximado al de la muestra.

Por ejemplo, si se están analizando muestras ácidas (pH menor a 7), se elegirán los buffers patrones de pH 4.01 y de 7.00 para la calibración. Del mismo modo, si quiere determinarse el pH de muestras alcalinas (pH mayor a 7), deberán escogerse los buffers patrones de pH 7.00 y de pH 10.01.

Los instrumentos modernos, conservan en su memoria los datos y realizan las citadas operaciones matemáticas y como resultado arrojan en sus pantallas el valor del pH de la muestra. Para lo cual, los equipos emplean un esquema electrónico de calibración punto por punto, por lo tanto, el peachímetro almacena en su memoria diferentes pendientes, una para cada porción de la curva de calibración. Una vez **finalizada la calibración**, algunos pHmetros, exhiben una pendiente promedio o un valor porcentual, en sus pantallas, y luego el instrumento está listo para la lectura del pH de las muestras. La pendiente o su valor porcentual, se debe encontrar dentro de valores aceptables. La

misma debería estar comprendida entre 92% y 102% (esto representa $\frac{\text{pendiente medida (mV)}}{59.2 \text{ (mV)}} \%$). Por

Anexo: Coloquio N° 8

ello es importante utilizar los buffers de calibración adecuados, que los mismos se encuentren en buenas condiciones y a la misma temperatura de las muestras.

Hay dos formas de calibrar los equipos: la **autocalibración** y la **calibración manual** (ésta última es una alternativa útil cuando se desea calibrar el pHímetro con buffers patrones de otros pHs tales como 1.68, 4.01, 7.00, 10.01 o 12.46. La secuencia de calibración es igual que la de autocalibración *sólo que los valores de los buffers se ingresan utilizando el tablero numérico*).

Se recomienda realizar la calibración a diario, aconsejable cada **8 horas**; ya que la respuesta del electrodo puede presentar una deriva en el tiempo. Los términos que se consideraron constantes para una primera calibración a lo largo del día pueden alterarse modificando los parámetros (K y pendiente) de la ecuación que representa la respuesta del mismo.

Si uno solo realiza la lectura de la muestra, sin una nueva calibración y si los valores (K y pendiente) cambiaron experimentalmente por el transcurso del tiempo, el instrumento no tendrá en cuenta estos cambios, y realizará la operación electrónica interna (con los viejos valores) y por lo tanto, se obtendrá un valor erróneo de pH, al no realizarse una nueva calibración.

$$E_{\text{celda}} (m) = K_{\text{viejo}} - \text{pendiente}_{\text{viejo}} \text{ pH} (m)$$

Otra consideración práctica muy importante en la determinación del pH para una muestra es tener en cuenta la temperatura, se suele recomendar el empleo de una sonda ATC. Qué es ATC? ATC significa **compensación automática de temperatura**, y es una opción que ofrecen ciertos equipos para compensar los cambios de temperatura de las soluciones que están siendo medidas, debido a que el pH de las mismas se ve afectado por dichas fluctuaciones.

Se sabe que la temperatura afecta a la pendiente de la calibración, al pH de los buffers patrones y al pH de las muestras. Por tal motivo, para que los pHs sean comparables tomados en distintos lugares geográficos, deben informarse teniendo en cuenta la temperatura estándar.

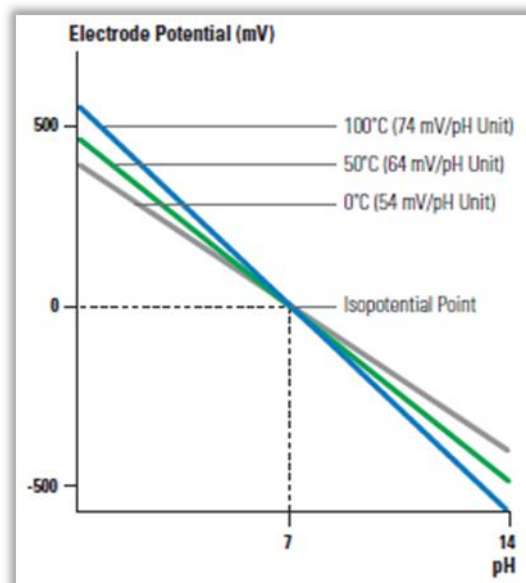
III. Procedimiento experimental de la medida del pH de una muestra.

1. Conectar la sonda sensible a los protones y la sonda ATC al pHmetro, y encenderlo. Observación: en el caso de no disponer la sonda ATC, considerar la temperatura experimental.
2. Sumergir las sondas en el **primer buffer patrón** generalmente es el de pH 7.00 (denominado pH correspondiente al isopotencial, ya que para este valor de pH el valor de la pendiente permanece inalterado con la temperatura. Dejar que el sistema se estabilice y que el instrumento muestre (y conserve en su memoria) este valor de pH.
3. Retirar las sondas, enjuagarlas con agua destilada, secar solo sus cuerpos con papel adsorbente, nunca tocar con el papel las partes sensoras.
4. Sumergir las sondas en el **segundo buffer patrón** (el de 4.01 o 10.01 de acuerdo a lo que haya decidido el operador). Dejar que el sistema se estabilice y que el instrumento muestre (y conserve en su memoria) este valor de pH.
5. Retirar las sondas, enjuagarlas con agua destilada, secar solo sus cuerpos con papel adsorbente, nunca tocar con el papel las partes sensoras.
6. Según la marca comercial del pHmetro, podrá o no mostrar el valor porcentual de la pendiente, o dará la indicación de estar listo para la lectura del pH de las muestras.
7. Sumergir las sondas en la **muestra** (si esta es líquida, de lo contrario para las semisólidas o sólidas, ver más adelante). Dejar que el sistema se estabilice y que el instrumento muestre el valor de pH obtenido.
8. Retirar las sondas, enjuagarlas con agua destilada, secar solo sus cuerpos con papel adsorbente, nunca tocar con el papel las partes sensoras.
9. Si no se continuará con el empleo del instrumento, dejar a la sonda sensible a los protones en una solución de conservación (aconsejada por el fabricante, puede ser KCl 3.5 M) nunca en agua destilada ni en soluciones alcalinas, por demasiado tiempo, ya que la membrana podría solubilizarse lentamente con el tiempo.

Anexo: Coloquio N° 8

IV. Precauciones que se deben tener al emplear un electrodo de vidrio para protones.

- ❑ **Cambios en la temperatura** No considerar la temperatura es la fuente principal de error en la medida del pH. Como se mencionó precedentemente, el pH es dependiente de la temperatura, ya que afecta a varios parámetros involucrados en la determinación del pH. La calibración y las muestras se deberían analizar a la misma temperatura.



- ❑ **Hidratación de la membrana de vidrio** La membrana de vidrio SOLO es sensible los protones, si se encuentra hidratada. Cuando una sonda se compra el fabricante, la envía seca, para que sea funcionante, se debe dejar en agua al menos por 24 hs (o el periodo que sugiera el fabricante). Luego, en los periodos de tiempo en que no se emplea, se debe sumergir en una solución de conservación apropiada. Además, tener en cuenta, que en periodos estivales es frecuente la deshidratación de los electrodos sensibles al pH, por la evaporación de la solución de conservación. Esto se ve reflejado por respuestas anómalas o ausentes. En la mayoría de los casos esto se puede resolver por un periodo de rehidratación de 12 horas.

- ❑ **Fuerza iónica con Variación en el potencial de unión líquida** Una fuente importante de incertidumbre (de error), y que suele ser difícil de corregir, es la variación en el potencial de unión líquida que resulta de las diferencias en la composición de las soluciones patrones (o calibradores de pH) y la solución problema o de la muestra. Esto significa que si la solución del analito es diferente de la del tampón estándar o calibrador, puede variar el potencial de unión, aunque el pH de las dos soluciones sea el mismo las lecturas de dichas soluciones diferirán. Por tal motivo para tratar de minimizar esta variación en el potencial de unión líquida se debería garantizar que la fuerza iónica de los calibradores y las muestras fuesen parecidas.

En el comercio, existe la posibilidad de comprar sondas rellenables (o recargables), en las cuales se puede cambiar la composición de la solución de llenado, para hacerla similar a la matriz de la muestra analizar.

Se ha visto que se pueden producir errores importantes (tanto de **1 o 2** unidades de pH) cuando se mide el pH de muestras con fuerza iónica baja, como el agua de lagos o ríos. "La principal fuente de error es el potencial de unión líquida".

- ❑ **Oclusión del puente salino con Variación del potencial de unión líquida** La mayoría de los electrodos combinados tienen electrodos de referencia de Plata/Cloruro de Plata en solución de KCl 3M y pequeñas cantidades de Ag^+ (Por ejemplo, 350 mg de plata en solución concentrada o saturada de KCl). Por lo tanto, el tapón o septo poroso (con función de puente salino) ubicado cerca del extremo inferior del electrodo, se impregna de dicha solución. Si, la solución del analito contiene un **reductor u otra sustancia que pueda reaccionar con Ag^+** , pueden ocasionar la precipitación de Ag(s) u otro compuesto insoluble de plata (por ejemplo soluciones ricas en proteínas) sobre el tapón. Esto altera el potencial de unión, causando una lenta deriva de las lecturas de pH a lo largo del tiempo. Se puede compensar este error recalibrando el electrodo más frecuentemente, y lo más aconsejable para estos tipos de muestras debería ser utilizar electrodo combinados denominados de doble unión líquida (o **doble juntura**).
- ❑ **Alteración del pH del buffer o amortiguador patrón** Cualquier inexactitud en la preparación del amortiguador empleado para la calibración, o cualquier cambio en su composición durante el almacenamiento, ocasionará un error en las mediciones posteriores de pH. Tener en cuenta que

Anexo: Coloquio N° 8

estos amortiguadores pueden ser atacado por bacterias. Siempre se debería asegurar el empleo de calibradores de calidad certificada y en buen estado de conservación.

V. Limitaciones de los electrodos de vidrio para protones.

- ❑ **Error alcalino** El electrodo de vidrio en medios fuertemente alcalinos es sensible a los metales alcalinos (especialmente al Na^+) y da lecturas bajas a pH mayores a 9. No obstante, existen vidrios especiales para realizar lecturas en estos medios. Si, se conociera el Coeficiente de Selectividad, este error se podría cuantificar por medio de la ecuación de Nikolskii – Eisenmann.
- ❑ **Error ácido** A pH extremadamente ácido, el pHmetro registra valores de pH mayores a los reales. Este fenómeno puede deberse a las condiciones de fuerte acidez donde los coeficientes de actividad para los protones y para el agua se alejan de la idealidad.

VI. Regeneración de la mono-capa de la membrana sensora.

Los indicadores más frecuentes de la necesidad de regeneración son: Disminución de la pendiente del electrodo y Aumento del tiempo de respuesta.

La primera reactivación puede realizarse introduciendo la sonda en una solución 0.1 M de HCl durante unas horas, controlando su evolución por medidas frecuentes de su respuesta.

Si, lo anterior, no da resultados positivos, se tendrá que regenerar limpiando la sonda con una solución 2 M de HF durante un minuto o fluoruro de amonio (20%) durante tres minutos. Posteriormente se enjuaga, para eliminar el exceso de fluoruros, para lo cual se sumerge por unos segundos en HCL (5 M) y luego, se deja en agua destilada durante 24 horas para que se forme una nueva monocapa hidratada.

VII. Limpieza de la sonda de pH.

La limpieza de la sonda se hace necesaria cuando:

- ✓ Existe un desfase con los valores leídos de los buffers calibradores.
- ✓ Una pérdida de la pendiente (membrana sucia o en mal estado).
- ✓ Una disminución significativa del tiempo de respuesta (más de 30 segundos).

Para la limpieza, se pueden usar soluciones comerciales, o seguir las siguientes sugerencias:

- ✓ Para depósitos de sales: alternar (c/ 5 min) el lavado con HCl 0.1M y luego con NaOH 0.1M.
- ✓ Para depósitos de CaCO_3 , utilizar HCl diluido (por ejemplo, 0.1 M).
- ✓ Para depósitos leves de sal se limpian simplemente con agua.
- ✓ Para depósito proteínas: usar una solución de HCl 0.1 M con pepsina (50%) cuyo pH=1.
- ✓ Para películas de grasa o aceite: usar solución detergente.
- ✓ Si se observa el puente salino o septo poroso sucios: usar solución de tiourea en HCl 0.1M (pH 1). Esta solución es adecuada para eliminar el depósito negro en sondas con referencia de alambre de Ag/AgCl. Estos depósitos pueden ser óxidos de plata que se disuelven en tiourea.
- ✓ Nunca se debe raspar ni lijar la membrana sensora.

VIII. Selección para la compra de la sonda apropiada.

Los criterios que se deberían considerar previo a la compra de una nueva sonda sensible a los protones serían los relacionados íntimamente a la aplicación y al tipo de muestras que habitualmente se procesarán. Estos determinarán la naturaleza física y morfológica del cuerpo de la sonda tanto como sus dimensiones.

A continuación se sintetizan (en la Tablas 1 - 3) algunos criterios y sugerencias que Ud. debería tener en cuenta a la hora de esta decisión.

Anexo: Coloquio N° 8

Componente	Alternativas	Aplicaciones & Matrices
Electrodo o Sonda	Electrodo independiente	Para trabajos requieran trabajar con los dos electrodos (el de referencia y el sensible H^+)
	Sonda (electrodo combinado)	Economiza el espacio, por lo tanto menor es necesario un menor volumen muestra.
Cuerpo	Plástico (Epoxi)	Económicos / Difícil de limpiar. No usar con solventes orgánicos
	Vidrio	Resiste T ($110^{\circ}C$). Resiste Solventes Orgánicos. Resiste Corrosivos ácidos. Fácil de limpiar (aceites). Esterilizables (usados en fermentadores).
	Acero / Titanio (u otros materiales resistentes)	Usos industriales. Resistencia a altas presiones y Temperaturas. Esterilizables (usados en fermentadores, procesos térmicos).
Electro de Referencia	Ag/AgCl. 3M KCl	El más frecuente. Resiste T ($100^{\circ}C$) No usar con medios reactivos con Ag^+ . Como: Agentes Redox o complejantes.
	Hg/Hg ₂ Cl ₂ . 3M KCl (Calomel)	Resiste solo T ($< 80^{\circ}C$). Usar cuando no se pueda usar el de Ag
	Hg/HgSO ₄ sales concentradas	Para muestras muy salinas.
Junta o Juntura (Puente salino)	Junta o Tapón Cerámico o Junta de PTFE poroso.	Bajo microflujo de solución interna ($4 \mu L/h$). No contamina la muestra, pero se puede tapar en muestras sucias o viscosas. No usar con muestras particuladas.
	Junta de fibra de vidrio (mecha)	Bajo microflujo de solución interna ($50 \mu L/h$). No contamina la muestra. Para muestras acuosas. No sirve para soluciones muy alcalinas, ni viscosas ni particuladas.
	Encamisada o Junta abierta con anillo protector.	Alto flujo de la solución interna. Requerirá rellenos frecuentes. Útil para muestras viscosas, partículas coloidales y en suspensión. Para muestras con alta actividad iónica.
	Junta anular (el tubo exterior termina dejando un espacio).	Alto flujo de la solución interna. Puede ser usadas muestras con actividad Redox (presencia de oxidantes o reductores).
Doble puente salino	La sonda se encuentra encerrada en un 2° tubo exterior, para dejar encerrada y protegida el primer puente salino.	Aunque la respuesta puede ser más lenta. De esta manera, se evitan los interferentes y las potenciales reacciones con Ag^+ . Por tal motivo, este sistema es aconsejable para matrices complejas (biológicas, con proteínas, con reductores, con buffer tris, con partículas suspendidas, etc.)
Cuerpo	Sellado	Económicos. No requiere mantenimiento. Vida media más corta. Sonda sellada, en su interior se tiene un gel salino, que no se debe recargar. Útil para fermentadores.
	Rellenable	Requiere rellenar periódicamente la solución salina. Vida media más prolongada. La solución salina puede ser modificada por el usuario en función de la aplicación.
Dimensiones & Punta	Estándar (longitud ≈ 15 cm)	Usos generales de laboratorio
	Punta punzante o de lanza	Para muestras sólidas, que se deban perforar (carnes, quesos, etc.)
	Punta plana	Para muestras planas (madera, papel, geles, etc.)
	Sondas pequeñas.	Para muestras de pequeños volúmenes (microlitros).
	Con capucha protectora	Para medios con agitación.
	Cuello angosto y largo	Para la medición en botellas o tubos de ensayos.

Tabla 1 (Naturaleza física y morfológica de electrodos / sondas sensibles a los H^+)

Tipo	Características	Aplicación
Sondas Esterilizables	Fabricados en material resistente. No recargable.	Para fermentadores y para medios de cultivo.
Sonda Todo en uno (All in one)	Fabricados incluyendo en su interior un sensor de temperatura.	Para procesos biotecnológicos que requieran control térmico.
Sondas de antimonio	No contienen vidrio. Contiene Sb y su equilibrio Redox se correlaciona con el pH.	Resistentes al ácido fluorhídrico hasta una concentración del 5%
ISFET (transistor de efecto de campo sensible a iones)	No contienen vidrio. Fabricados con semiconductores y ensambles de elementos electrónicos mediante técnicas de estado sólido. Presentan una superficie de medición que responde a la presencia de H^+ por un cambio de potencial que se correlaciona con el pH.	Son robustos, se conservan secos, sirven para trabajo en campo y para la medición en pequeños volúmenes. Y al ser resistente a la rotura se los utiliza frecuentemente en industria alimentaria.

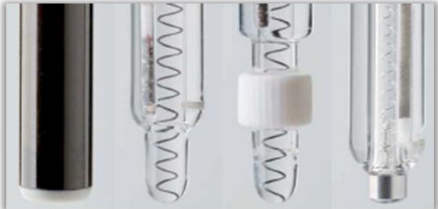
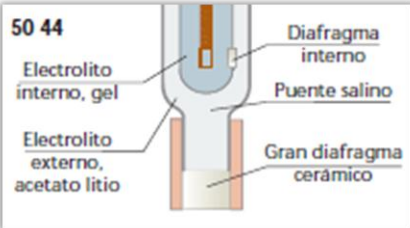
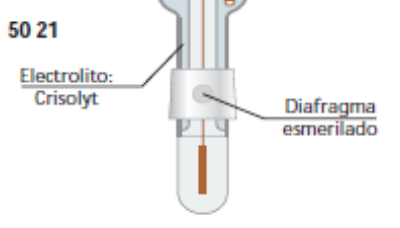
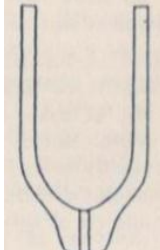
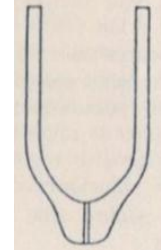
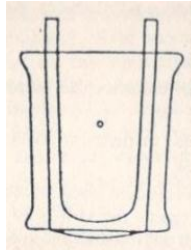
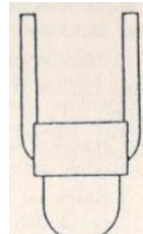
Tabla 2 (sondas especiales sensibles a los H^+)

Anexo: Coloquio N° 8

Matrices	Sugerencias	Aplicaciones/muestras
Medios o matrices no acuosas.	Se deben utilizar soluciones buffer de calibración especiales para medios no acuosos. En su defecto se usarán soluciones patrones comunes y antes de medir la sonda se debería secar y sumergir en un solvente puro (de naturaleza similar a la matriz). Luego de realizar la medición rápidamente, sería conveniente sumergir la sonda durante unos minutos en HCl 0.1 M.	Para solventes, aceites, derivados del petróleo, sustancias anhidras).
Muestras secas, porosas y planas.	Por definición, la medición del pH requiere de un medio líquido. Además, se debe cerrar el circuito eléctrico (garantizando la conductividad entre la membrana sensible y el puente salino. Por lo tanto, para obtener el pH de una muestra sólida, la misma se debe humedecer. Para lo cual, se puede a) medir la suspensión de 1 gramo de la muestra sólida a la que se le adiciona (20 o 50 mL) por 1 h o b) a un poco de muestra sólida se la humecta con algunas gotas y luego se pone en contacto con una sonda de punta plana.	Para sólidos como tierra, minerales, etc.
Muestras proteicas o biológicas	Estas matrices pueden obturar al puente salino. Se aconsejan las sondas con electrodo de referencia de calomel y los de doble puente salino. Las medidas deben ser rápidas y luego se puede lavar la sonda con HCl 0.1 M (50°C) y pepsina 50%; finalmente enjuagar con agua.	Para leche, cuajos, jugos cárnicos, etc.
Muestras de agua destilada, de elevada pureza o de baja conductividad.	Se puede a) elegir una sonda donde la distancia entre la membrana sensora y el puente salino sea muy próxima, para disminuir la resistividad del medio; o b) se puede adicionar a la muestra un electrolito neutro (que no genere ni H^+ ni OH^-) por ejemplo KCl, para aumentar la conductividad en el medio. No obstante, se debe prevenir cualquier fuente de contaminación.	Para muestras de agua destilada, de lagos, de calderas, torres de enfriamiento (condensación).
Muestras de alto contenido salino	Usar electrodos con una solución interna de referencia de alta concentración de sales ($Hg/HgSO_4$) o usar sondas con puente salino encamisado (para que el alto flujo de la solución interna, evite su contaminación).	Para salitres, ríos, etc.
Muestras sometidas a altas temperaturas o presiones.	Usar sondas con materiales resistentes. Los electrodos de referencia de plata son más resistente y estables a la temperatura que los de calomel. Rango extremo T (-5 a 110°C) y P (10 atm).	Industriales, bioprocesos.

Tabla 3 (Procedimientos generales para distintas matrices)

Diseños de distintas juntas

		 50 44 Electrolito interno, gel Electrolito externo, acetato litio Diafragma interno Puente salino Gran diafragma cerámico		 50 21 Electrolito: Crisolit Diafragma esmerilado			
							
Junta cerámica		Junta fibra cuarzo		Junta encamisada		Junta anular	

Anexo: Coloquio N° 8

Problemas

Muestras (o sus volúmenes)	¿Qué inconveniente puede ocasionar en la medición del pH?	¿Qué sonda seleccionaría para comprar?
Muestras biológicas, proteínas, enzimas		
Formulaciones farmacéuticas con suspensión de partículas		
Muestra que contiene ácido fluorhídrico		
Muestras de baja conductividad iónica. Agua de lluvia o de lagos o de mar.		
Agua para calderas y agua destilada.		
Agua potable.		
Aguas residuales. Efluentes con elevada carga de materia orgánica.		
Mostos y matrices orgánicas con material suspendido.		
Para trabajo rutinario de laboratorio. Uso general para la preparación de SR y reactivos auxiliares.		
Miel y mermeladas		
Lechos de cultivos hidropónicos en agitación.		
Soluciones con metales pesados.		
Matrices lácteas.		
Manteca		
Galletitas		
Embutidos		
Sardinas en lata		
Porotos en lata		
Muestras de tierra.		
Muestra contenida en una probeta.		
Muestras con alto contenido en Na ⁺ (pH > 12)		
Muestras con altas fluctuaciones de temperatura.		
Salsas, Mayonesas, derivados de huevos.		
Gel de agar, papel y piel.		
Muestras semisólidas (yogurt)		
Muestras contenidas en placas de microtitulación.		
Frutas, queso y carne, tejidos.		
Muestras no acuosas o para titulaciones en solventes no acuosos		
Muestras viscosas, lodos, sólidos suspendidos y aguas residuales.		
Emulsiones y aceites. Cosméticos.		
Pinturas y tintas.		
Salmueras, Efluentes.		
Solventes, Alcoholes		
Muestras para la técnica de MNR		
Cereales para desayuno		

Tabla 4 (Complete de acuerdo a su criterio)

Consultar las siguientes páginas comerciales web (entre otras):

- ✓ Orion
- ✓ Hanna

Crison
Mettler Toledo (Cole Parmer Cientist SA)

Anexo: Coloquio N° 8

Muestras (o sus volúmenes)	¿Cómo procedería para determinar el pH?	¿Qué sonda seleccionaría para comprar?
 Mosto		
 Porotos negros		
 Pescado		
 Manteca		
 Chocolate		
 Yogurt		
 Ananá		
 Salsas		
Tabla 5 (Complete de acuerdo a su criterio)		

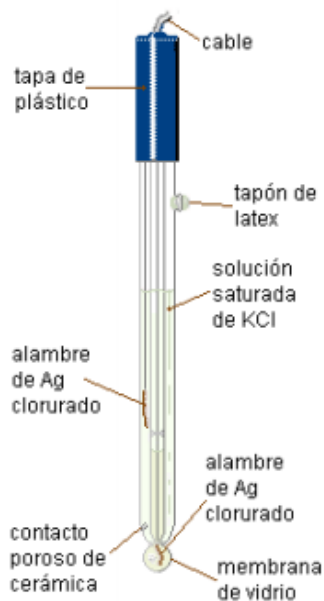
Anexo: Coloquio N° 8

Muestras (o sus volúmenes)	¿Cómo procedería para determinar el pH?	¿Qué sonda seleccionaría para comprar?
 Aceitunas		
 Miel, Mermeladas		
 Galletitas		
 Manteca		
 Salchichas		
 Aceites		
 Sardinas		
 Frutas y Mermelada		
Tabla 6 (Complete de acuerdo a su criterio)		

Anexo: Coloquio N° 8

Cuerpo de Vidrio / Epoxi / Sellado / Rellenable / Distintas Junturas (PS) / Distintas formas del

Diseño



Con bulbo que ofrece poca superficie, para muestras algo corrosivas

Para muestras de poco volumen

Cuerpo Epoxi Rellenable
Para muestras sólidos blandos y semisólidos

Cuerpo Epoxi Sellado
Para superficies húmedas, placas de gel de agar, carne

Cuerpo de Vidrio Recargable
Para muestras difíciles, tierra, lodo

Para muestras que incluyan solventes

Cuerpo Epoxi Sellado,
Incluye sonda ATC

Inalámbrico



Anexo: Coloquio N° 8

Cuerpo de Vidrio / Epoxi / Sellado / Rellenable / Distintas Junturas (PS) / Distintas formas del

Doble junta (doble puente

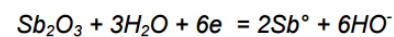
Rellenabl

Rellenabl

Sellad

Para probetas
pequeñas y placas de
microtitulaciónPara $V = 0.5 \mu\text{L}$ Para tubos
MNRCuerpo de
Titanio

Electrodo de Antimonio

Para punzar,
muestras
semisólidas
(carne, frutas,
queso) $V = 100$ Para punzar, punta
biselada de acero
inoxidablePara celdas de
titulación
cónicas.Para titulaciones de
muestras espesas y
viscosas

15



16



17



18



19



20



21



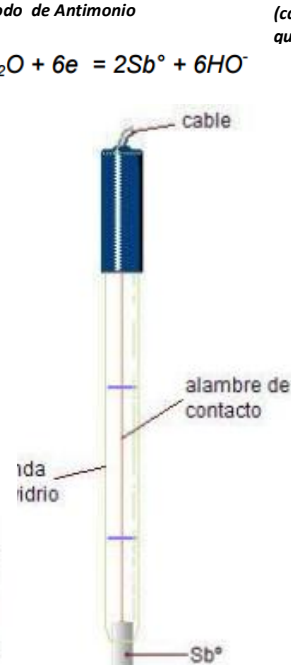
22



23



24



25



26



27



28



29



ISFET



30