

**SERIE DE MÉTODOS FÍSICOQUÍMICOS DE ANÁLISIS
QUÍMICA ANALÍTICA APLICADA
LICENCIATURA EN FARMACIA
SEMESTRE 15-1**

1. Para calcular el contenido de Fe(III) en una muestra mineral se sigue el tratamiento que a continuación se describe: Se pesan exactamente 14.9456 g de la muestra a la cual se adiciona 15 mL de HCl, se calienta la muestra hasta evaporar el ácido. Los cristales obtenidos se redisuelven en un poco de ácido, una vez disueltos se afora a 250 mL con agua destilada (solc. A). De esta solución se toman 2 mL y se afora a 100 mL con buffer (solc. B) Se toman 5 mL de la solución B y se valora con PAN 0.1 M. La técnica de análisis que se utiliza es la espectrofotometría, los resultados obtenidos se muestran a continuación:

Vy/ mL	P	Vy/ mL	P
0	1.30	0.15	8.60
0.005	1.55	0.155	8.84
0.01	1.80	0.16	9.07
0.015	2.05	0.165	9.31
0.02	2.30	0.17	9.54
0.025	2.55	0.175	9.78
0.03	2.80	0.18	10.01
0.035	3.05	0.185	10.24
0.04	3.29	0.19	10.48
0.045	3.54	0.195	10.71
0.05	3.78	0.2	10.94
0.055	4.03	0.205	11.28
0.06	4.27	0.21	11.61
0.065	4.52	0.215	11.94
0.07	4.76	0.22	12.28
0.075	5.01	0.225	12.61
0.08	5.25	0.23	12.94
0.085	5.49	0.235	13.27
0.09	5.73	0.24	13.60
0.095	5.98	0.245	13.93
0.1	6.22	0.25	14.26
0.105	6.46	0.255	14.59
0.11	6.70	0.26	14.92
0.115	6.94	0.265	15.25
0.12	7.18	0.27	15.58
0.125	7.41	0.275	15.90
0.13	7.65	0.28	16.23
0.135	7.89	0.285	16.55
0.14	8.13	0.29	16.88
0.145	8.37	0.295	17.20

- Graficar $A' = f(V_{\text{estándar}})$.
- ¿Qué tipo de método de análisis fisicoquímico cuantitativo se está utilizando?
- Calcular el coeficiente de absorptividad molar (incluir unidades) e indicar quién da la propiedad
- Dar la concentración del problema en molar, ppm y % de Fe en la solución A.
- Si el análisis se realizara por curvas de calibración directa proponer como se prepararían los sistemas (suponer que la propiedad es lineal entre 0.1 a 11) y dar los valores de absorbancia que obtendría

DATOS

La reacción química que se lleva a cabo es la siguiente:



- Para cuantificar el contenido de cobre en una muestra mineral se realiza mediante espectrofotometría en la región del visible. La muestra se prepara de la siguiente manera: Se pesan 3.2106g del mineral se adiciona una mezcla de $\text{HNO}_3:\text{HCl}$ 1:1, se calienta la solución hasta evaporación de la mezcla ácida, a continuación se adiciona una solución buffer de ácido acético 0.1 M pH= 5 hasta redissolver los cristales finalmente se afora la solución a 250 mL (solución A). De esta solución se toman 25 mL y se aforan a 50 mL (solución B). De la solución B se toma una alícuota de 20 mL y se valora con DTPA 0.5M, los resultados obtenidos se muestran a continuación:

Vy/mL	P	Vy/mL	P	Vy/mL	P
0	186.50	1.7	98.84	3.4	23.91
0.1	180.93	1.8	94.11	3.5	19.84
0.2	175.42	1.9	89.42	3.6	15.81
0.3	169.96	2	84.77	3.7	11.80
0.4	164.56	2.1	80.17	3.8	7.84
0.5	159.21	2.2	75.61	3.9	3.90
0.6	153.91	2.3	71.09	4	0.00
0.7	148.66	2.4	66.61	4.1	3.67
0.8	143.46	2.5	62.17	4.2	7.31
0.9	138.31	2.6	57.77	4.3	10.92
1	133.21	2.7	53.40	4.4	14.50
1.1	128.16	2.8	49.08	4.5	18.05
1.2	123.16	2.9	44.79	4.6	21.57
1.3	118.20	3	40.54	4.7	25.07
1.4	113.29	3.1	36.33	4.8	28.53
1.5	108.43	3.2	32.16	4.9	31.97
1.6	103.61	3.3	28.02	5	35.38

- Graficar $P' = f(V_{\text{DTPA}})$
- Establecer quien da la propiedad
- Plantear la TVCM, suponiendo la siguiente reacción $X+Y \rightleftharpoons Z$
- Plantear las funciones matemáticas que describen la curva de valoración
- Calcular el o los coeficientes de absorptividad molar de las especies que dan la propiedad
- Dar el porcentaje, la molaridad y las ppm de Cu en la muestra mineral
- Dar los gramos que se requieren de ácido acético y acetato de sodio para preparar 250 mL de la solución buffer 0.1 M pH=5.0.

DATOS

Peso atómico del Cu = 63.55 g/mol

$K_a = 10^{-4.76}$ del HAc /NaAc

3. A partir de los resultados anteriores plantear otro método fisicoquímico de análisis cuantitativo, en el cual se debe de incluir:
 - a) La especie que dará la propiedad
 - b) Preparación de los sistemas
 - c) Las propiedades que obtendrían, las cuales se deben de ubicar entre 0 a 2
 - d) A partir de los resultados como obtendrían la C_p
4. Para determinar el contenido de Cu(II) en un mineral se realiza el procedimiento que a continuación se describe: se pesa 1.6 g del mineral, se ataca con 25 mL de una mezcla de HNO_3 y HCl 1:1 caliente, se evaporan los ácidos. El sólido se redissuelve en agua desionizada aforándose a 100 mL con agua desionizada (solución A). De esta solución se toma una alícuota de 10 mL aforándose a 100 mL con una solución amortiguadora de acetatos 0.1 M pH= 5.5 (solución B). Se toma una alícuota de 10 mL y se valora con orto-fenantrolina (L) $1.89 \cdot 10^{-1}$ M. La valoración se sigue espectrofotométricamente, los resultados obtenidos se muestran a continuación:

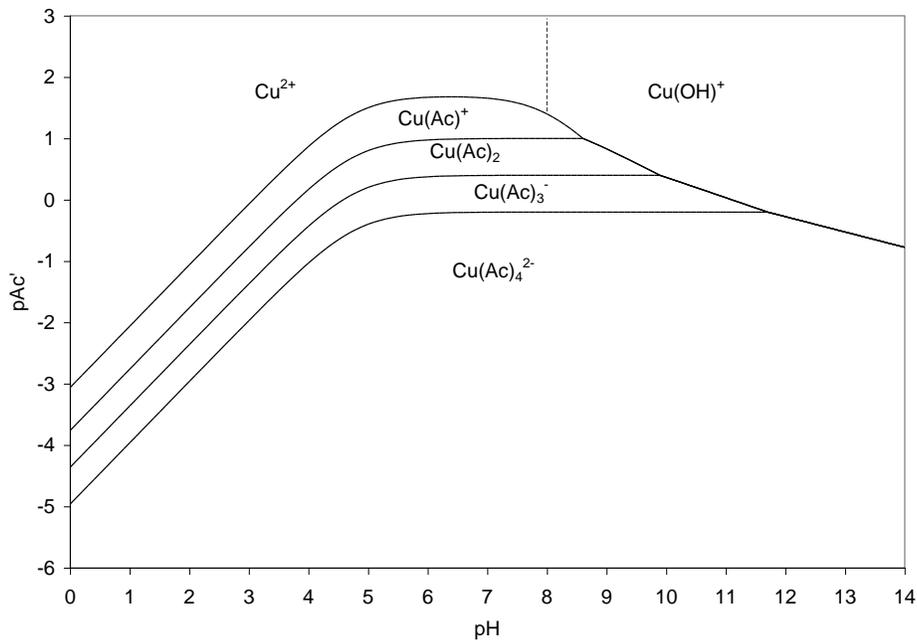
V valorante / mL	A	V valorante / mL	A
0	8.63	3.1	9.88
0.1	8.68	3.2	9.92
0.2	8.73	3.3	9.95
0.3	8.78	3.4	9.98
0.4	8.83	3.5	10.01
0.5	8.88	3.6	10.03
0.6	8.93	3.7	10.06
0.7	8.97	3.8	10.09
0.8	9.02	3.9	10.12
0.9	9.06	4	10.18
1	9.11	4.1	11.49
1.1	9.15	4.2	12.54
1.2	9.20	4.3	13.58
1.3	9.24	4.4	14.61
1.4	9.28	4.5	15.61
1.5	9.32	4.6	16.61
1.6	9.36	4.7	17.59
1.7	9.40	4.8	18.56
1.8	9.44	4.9	19.52
1.9	9.48	5	20.46
2	9.51	5.1	21.39
2.1	9.55	5.2	22.31
2.2	9.59	5.3	23.22
2.3	9.62	5.4	24.11
2.4	9.66	5.5	24.99
2.5	9.69	5.6	25.86
2.6	9.72	5.7	26.73
2.7	9.76	5.8	27.57
2.8	9.79	5.9	28.41
2.9	9.82	6	29.24

3	9.85		
---	------	--	--

La reacción química que se lleva a cabo es la siguiente:



- Establecer el equilibrio representativo y calcular la constante de equilibrio a las condiciones experimentales.
- Graficar $A' = f(\text{mL de valorante})$ y establecer el método fisicoquímico de análisis cuantitativo utilizado.
- Establecer que especie(s) dan la propiedad (1 punto).
- Calcular la(s) constante(s) de proporcionalidad de la(s) especie(s) que dan la propiedad con unidades.
- Calcular la concentración de $\text{Cu(II)}''$ en la solución A en M, ppm y % (p/p).
- Realizar los cálculos para preparar 100 mL de una solución buffer de acetatos 0.1 M pH=5.5



- Se desea conocer el contenido de $\text{Fe(III)}'$ en una muestra de suelo. Para lo cual se pesan 15.0560g de suelo, se adiciona 100 mL de HNO_3 al 10% se agita la solución durante 24 horas, con el fin de romper los complejos del hierro con el ácido húmico. A continuación se toman 50 mL del sobrenadante y se afora a 100 mL con agua desionizada. De esta solución se toman 25 mL y se aforan a 100 mL, finalmente se toma una alícuota de 5 mL y se valora con DTPA (L') 0.5 M. La reacción que se lleva a cabo es la siguiente:



Vy/mL	P'/mA	Vy/mL	P'/mA
0	3.60	3.1	44.21
0.1	4.91	3.2	45.52
0.2	6.22	3.3	46.83
0.3	7.53	3.4	48.14
0.4	8.84	3.5	49.45
0.5	10.15	3.6	50.76
0.6	11.46	3.7	52.07

0.7	12.77	3.8	53.38
0.8	14.08	3.9	54.69
0.9	15.39	4	56.00
1	16.70	4.1	57.71
1.1	18.01	4.2	59.42
1.2	19.32	4.3	61.13
1.3	20.63	4.4	62.84
1.4	21.94	4.5	64.55
1.5	23.25	4.6	66.26
1.6	24.56	4.7	67.97
1.7	25.87	4.8	69.68
1.8	27.18	4.9	71.39
1.9	28.49	5	73.10
2	29.80	5.1	74.81
2.1	31.11	5.2	76.52
2.2	32.42	5.3	78.23
2.3	33.73	5.4	79.94
2.4	35.04	5.5	81.65
2.5	36.35	5.6	83.36
2.6	37.66	5.7	85.07
2.7	38.97	5.8	86.78
2.8	40.28	5.9	88.49
2.9	41.59	6	90.20
3	42.90		

- Graficar $P' = f(V_{DTPA})$
 - Establecer que especies dan propiedad
 - Plantear la TVCM.
 - Plantear las funciones matemáticas que describen la curva de valoración
 - Calcular el o las constantes de proporcionalidad de las especies que dan la propiedad (incluir unidades).
 - Dar el porcentaje, la molaridad y las ppm de Fe en la muestra mineral
 - Dar los mL que se requieren para preparar 100 mL de HNO_3 al 10% (densidad 0.95gr/mL, pureza 80%).
6. Se quiere determinar el porcentaje de Mn que se encuentra en una aleación, para lo cual se pesa 0.6g de aleación, se disuelve en ácido y se afora a 100 mL. De esta solución se toman 2 mL y se aforan a 50 mL (solución A). Por otra parte se prepara una solución estándar de Mn(II) $10^{-4}M$ (solución B) y una solución de peryodato $5 \cdot 10^{-3}M$ (solución C). Todos los sistemas se preparan a $pH=1.0$ y se lee a 520 nm.

Sistema	1	2	3	4	5	6	7
Solc. A / mL	0	2	2	2	2	2	2
Solc. B/ mL	0	0	1	2	3	4	5
Solc C. / mL	15	15	15	15	15	15	15
H ₂ O/mL	10	8	7	6	5	4	3
A ⁵²⁰	0	0.197	0.347	0.497	0.649	0.799	0.951

- Establecer la reacción que se lleva a cabo
- Calcular la K_{eq}
- ¿Cuál es el método de análisis cuantitativo que se utiliza?

- d) Qué especie da la propiedad
- e) Calcular la constante de proporcionalidad
- f) Cuál es el % de Mn(II) en la muestra?

Datos

$\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$ 1.51 V vs ENH

$\text{IO}_4^- / \text{IO}_3^-$ 1.7 V vs ENH

P.A Mn = 55 g / mol

7. Se quiere determinar la cantidad de níquel que se encuentra en un acero. Para lo cual se pesan 1.3457 g de la muestra de acero, se disuelve calentando con 60 mL de HCl 1:1. Se añaden 10 mL de HNO_3 1:1 y se hierve la solución suavemente. Se diluye la solución y se agrega ácido tartárico, se filtra y se afora a 100 mL. De aquí se toma una muestra de 20 mL y se afora a 100 mL y se toman 25 mL, se neutraliza con una solución de amoniacal obteniendo un pH=10 y un $\text{pNH}_3'=-0.1$. Esta solución se valora con ácido dietilenaminopentacético (DTPA) 0.012 M utilizando violeta de solocromo como indicador. Los resultados obtenidos se dan a continuación:

Volumen DTPA en mL	Propiedad
0.0	44.3
1.5	46.8
2.5	48.4
3.4	49.8
4.4	51.2
5.4	52.4
6.4	53.6
7.4	54.7
8.4	55.7
9.3	56.7
10.3	57.6
11.3	58.5
12.3	59.4
13.3	57.8
14.3	56.4
15.3	55.0
16.2	53.7
17.2	52.4
18.2	51.2
19.2	50.1
20.2	49.0
21.2	48.0
22.1	47.0
23.1	46.0
24.1	45.1
25.1	44.2

- a) ¿Cuál es la contante de equilibrio de la reacción de valoración a pH=10 y $\text{pNH}_3'=-0.1$?
- b) Calcular la concentración de Ni en los 25 mL que se utilizan para llevar a cabo la valoración.
- c) Calcular la solubilidad de níquel en las condiciones de $\text{pNH}_3'=-0.1$ ayudándose del diagrama de existencia-predominio

- d) ¿Cuáles son las funciones de la valoración APE, PE y DPEQ? (construya TVCM).
- e) Calcular los coeficientes de proporcionalidad para las especies que dan la propiedad.
- f) Calcular el %, ppm y mg/tonelada de Ni en la muestra de acero.
- g) ¿Cómo realizaría este estudio para un sistema de adiciones patrón?
8. Se desea analizar Hg(II) en pescados que murieron por contaminación. Para ello se digiere la carne completa de un pescado, cuyo peso es de 5.9354 Kg en HNO₃ concentrado. La solución se lleva a sequedad, a continuación se redissuelve el sólido en 50 mL de HNO₃ 0.01 M (solución problema). 1 mL de la solución anterior se mezcla con 10 mL del amortiguador de amonio/amoniaco 1.0 M de pH=9.6, la solución se afora a 100 mL (solución A) con agua bidestilada. Se toma una alícuota de 25 mL de esta solución y se valora con EDTA monosódico 0.05 M, la valoración se sigue instrumentalmente obteniéndose los siguientes resultados:

Volumen de EDTA en mL	Propiedad
0.0	354.0
0.5	277.0
1.0	203.8
1.5	133.0
2.0	64.0
2.5	1.0
3.0	59.5
3.5	116.0
4.0	170.3
4.5	222.3

- a) Graficar P=(mL de EDTA)
- b) Graficar P'(mL de EDTA)
- c) Plantear la TVCM
- d) Explicar que especies dan la propiedad
- e) Dar el contenido promedio de Hg(II) en los pescados

9. Considerando que el complejo HgY²⁻ es la única especie que absorbe en UV, se decidió confirmar el análisis anterior. Para ello se prepararon los sistemas mostrados en la siguiente tabla:

Sistema	0	1	2	3	4	5	6
Estándar /mL	0	0.5	1	1.5	2	2.5	0
Solc B / mL	0	0	0	0	0	0	1
EDTA / mL	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
Buffer / mL	5	5	5	5	5	5	5
H ₂ O / mL	4.5	4	3.5	3	2.5	2	3.5
A	0.0	0.19	0.35	0.55	0.71	0.89	0.7

La solución B se prepara tomando 1 mL de la solución A (problema anterior) y se lleva a 25 mL. La solución estándar de Hg(II) tiene una concentración de 0.0001 M. Finalmente, el EDTA y la solución amortiguadora son las mismas que se utilizaron en el problema anterior.

- a) ¿Qué método de análisis cuantitativo se está utilizando?
- b) Graficar A=f(mL estándar)
- c) Determinar los coeficientes de proporcionalidad de la especie que da la propiedad

- d) Calcular el % de Hg(II) en la muestra
- e) Concluir cuál de los dos métodos es mejor (explicar)

10. Se quiere analizar el contenido de cobre presente en un reactivo analítico contaminado con cobre, para lo cual se prepara una solución problema de la siguiente manera: Se pesan 780 mg de la muestra y se disuelven con agua bidestilada hasta un volumen de 50 mL (solc. A), de ésta se toman 20 mL y se llevan a 50 mL (solc. B). Finalmente, se toman 10 mL de la solución B y se afora a 50 mL con una solución buffer pH=5.0 (solución C). De la solución C se toma una alícuota de 20 mL y se valora con una solución de 2,2-dipiridilo (D) 0.0098 M. La valoración se sigue espectrofotométricamente, los resultados obtenidos se dan a continuación:

Volumen de D en mL	Absorbancia
0	0.0918
1	0.1368
2	0.1776
3	0.2150
4	0.2492
5	0.2806
6	0.3097
7	0.3366
8	0.3616
9	0.3848
10	0.3967
11	0.3839
12	0.3719
13	0.3606
14	0.3500
15	0.3400
16	0.3306
17	0.3216
18	0.3132
19	0.3051
20	0.2975

- a) Proponga la reacción de valoración así como su K_{eq}
- b) Proponga la TVCM
- c) ¿Qué método de análisis cuantitativo se emplea?
- d) Establecer cual(es) especie(s) da la propiedad
- e) Calcular la(s) constante(s) de proporcionalidad
- f) Determinar el % de Cu en la muestra

11. Se analiza el contenido de hierro en una tableta de sulfato ferroso heptahidratado. Para ello se pulverizan y pesan 400 mg del polvo, equivalente a 10 tabletas (peso de cada tableta es de 40 mg), se disuelve en HNO_3 0.1 M y se afora a 1L. Por otra parte se prepara una solución estándar de nitrato férrico 0.01 M en HNO_3 0.1 M. Por último se preparan los siguientes sistemas, realizando dos experimentos. Los resultados se muestran a continuación:

Experimento A

Sistemas	1	2	3	4	5
Volumen prob. / mL	1	1	1	1	1
Volumen estándar / mL	0	1	2	3	4
Aforo / mL	50	50	50	50	50
Propiedad/ μ A	-8.4	-20.3	-32.4	-44.3	-56.4

Experimento B

Sistemas	1	2	3	4	5	6	7
Volumen prob. / mL	0	0	0	0	0	0	5
Volumen estándar / mL	0	1	2	3	4	5	0
Aforo / mL	50	50	50	50	50	50	50
Propiedad/ μ A	0	-12.0	-23.9	-35.9	-48.0	-60.1	-42.3

- Establecer cual es el método de análisis cuantitativo en cada experimento.
- Analizar si las curvas de Propiedad=f([Estándar]) para ambos experimentos son lineales.
- Dar la concentración de hierro por tableta (P.A Fe=55.8 g/mol) para ambos métodos.

12. Se quiere conocer el contenido de sulfato cúprico presente en una muestra, para ello se prepara la siguiente solución: Se toman 10 mL de la muestra y se aforan a 100 mL, de esta solución se toman 25 mL y se afora a 100 mL con un buffer (solc. A). Se toman 20 mL de la solc. A y se valoran con PAR 0.00042 M, obteniéndose los siguientes resultados:

Sistema	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
ML de PAR	0	2	4	6	8	10	12	14	16	18
Propiedad	5.3	4.0	2.7	1.79	0.95	0.3	0.0	0.0	0.0	0.0

CuPAR pKc= 18.3 P.A Cu 0 55.3 g/mol