

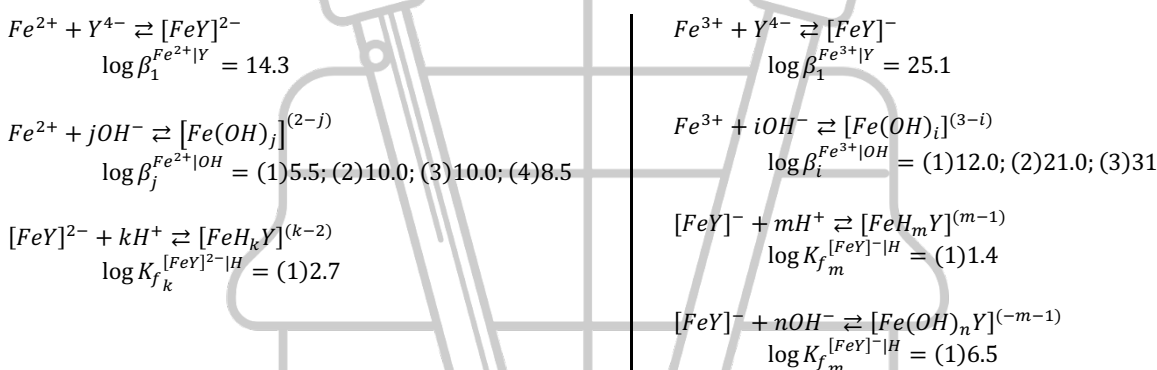


APellidos – Nombre propio:

**Parte 1. Condicionalidad química en medio homogéneo. Sistemas coordinación – acidez colateral.**

Se desea estudiar el efecto de la acidez del ácido etilendiaminotetraacético (llamado en lo sucesivo como EDTA y simbolizado como  $Y^{4-}$  en su forma totalmente desprotonada) sobre la formación de sus complejos con hierro(III) y con hierro(II). La forma abreviada para designar al polisistema ácido – base del ligantes es  $Y^{4-}/HY^{3-}/H_2Y^{2-}/H_3Y^{-}/H_4Y$ , con  $\log \beta_x^{Y^{4-}} = (1)11.0; (2)17.3; (3)20.0; (4)22.0$  como sus constantes de formación globales; todas a una  $I = 0.0 \text{ mol L}^{-1}$ .

Se tiene la siguiente información (incluyendo complejos ternarios con  $H^+$ ,  $OH^-$  y  $Y^{4-}$  con los cationes antes mencionados):



Preguntas, bloque A.

1) ¿Cuál es la expresión numérica para  $\alpha_{Y(H)}$ ?

$$\alpha_{Y(H)} = 1 + 10^{11.0-pH} + 10^{17.3-2pH} + 10^{20.3-3pH} + 10^{22.0-4pH}$$

2) ¿Cuál es la expresión numérica para  $\alpha_{Fe^{2+}(OH)}$ ?

$$\alpha_{Fe^{2+}(OH)} = 1 + 10^{5.5-pOH} + 10^{10.0-2pH} + 10^{10.0-3pOH} + 10^{8.5-4pOH}$$

3) ¿Cuál es la expresión numérica para  $\alpha_{[FeY]^{2-}(H)}$  considerando que corresponde a Fe(II)?

$$\alpha_{[FeY]^{2-}(H)} = 1 + 10^{2.7-pH}$$

4) ¿Cuál es la expresión formal del  $\log \beta_1^{Fe^{2+}Y^{4-}}$  en función de las expresiones numéricas completas de los coeficientes  $\alpha_{Fe^{2+}(H)}$ ,  $\alpha_{Y(H)}$  y  $\alpha_{[FeY]^{2-}(H)}$ ?

$$\log \beta_1^{Fe^{2+}Y^{4-}} = \log \beta_1^{Fe(II)Y^{4-}} + \log \alpha_{[FeY]^{2-}(H)} - \log \alpha_{Fe^{2+}(H)} - \log \alpha_{Y(H)}$$

Donde:  $\log \beta_1^{Fe^{2+}Y^{4-}} = 14.3$  y  $\alpha_{Fe^{2+}(H)} = 1 + 10^{pH-8.5} + 10^{2pH-18.0} + 10^{3pH-32.2} + 10^{4pH-47.5}$

- 5) Analice el conjunto de los DUZP de los sistemas  $Y^{4-} - H^+$ ;  $Fe^{3+} - H^+$  y  $[FeY]^- - H^+$  para establecer las zonas de predominio a lo largo de la escala de acidez en agua. Complete la siguiente tabla.

Zona	Intervalo de pH	Equilibrio químico representativo	Ecuación de la recta
1	$0.0 \leq pH \leq 2.0$	$Fe^{2+} + H_4Y \rightleftharpoons [FeHY]^- + 3H^+$	$pY' = -5.0 + 3pH$
2	$2.0 \leq pH \leq 2.7$	$Fe^{2+} + H_3Y \rightleftharpoons [FeHY]^- + 2H^+$	$pY' = -3.0 + 2pH$
3	$2.7 \leq pH \leq 6.3$	$Fe^{2+} + H_2Y^{2-} \rightleftharpoons [FeY]^{2-} + 2H^+$	$pY' = -3.0 + 2pH$
4	$6.3 \leq pH \leq 8.5$	$Fe^{2+} + HY^{3-} \rightleftharpoons [FeY]^{2-} + H^+$	$pY' = 3.3 + pH$
5	$8.5 \leq pH \leq 9.5$	$[Fe(OH)]^+ + HY^{3-} \rightleftharpoons [FeY]^{2-} + H_2O$	$pY' = 11.8$
6	$9.5 \leq pH \leq 11.0$	$[Fe(OH)_2] + HY^{3-} + H^+ \rightleftharpoons [FeY]^{2-} + 2H_2O$	$pY' = 21.3 - pH$
7	$11.0 \leq pH \leq 14.0$	$[Fe(OH)_2] + Y^{4-} + 2H^+ \rightleftharpoons [FeY]^{2-} + 2H_2O$	$pY' = 32.3 - 2pH$

- 6) Elabore el diagrama  $\log \beta_1^{Fe^{2+}|Y} = f(pH)$ . Indique sobre el diagrama las especies representativas a cada zona de predominio. Utilice la metodología conveniente para presentarlo en el cuadrante anexo de la página 3.

Preguntas, bloque B.

- 7) ¿Cuál es la expresión numérica para  $\alpha_{Fe^{3+}(OH)}$ ?

$$\alpha_{Fe^{3+}(OH)} = 1 + 10^{12.0-pOH} + 10^{21.0-2pOH} + 10^{31.0-3pOH}$$

- 8) ¿Cuál es la expresión numérica para  $\alpha_{[FeY]^{-(H,OH)}}$  considerando que corresponde a Fe(III)?

$$\alpha_{[FeY]^{-(H,OH)}} = \alpha_{FeY(H)} + \alpha_{FeY(OH)} - 1$$

$$\alpha_{[FeY]^{-(H,OH)}} = 1 + 10^{1.4-pH} + 1 + 10^{6.5-pOH} - 1$$

- 9) ¿Cuál es la expresión formal del  $\log \beta_1^{Fe^{3+}|Y}$  en función de las expresiones numéricas completas de los coeficientes  $\alpha_{Fe^{3+}(OH)}$ ,  $\alpha_{Y(H)}$  y  $\alpha_{[FeY]^{-(H)}}$ ?

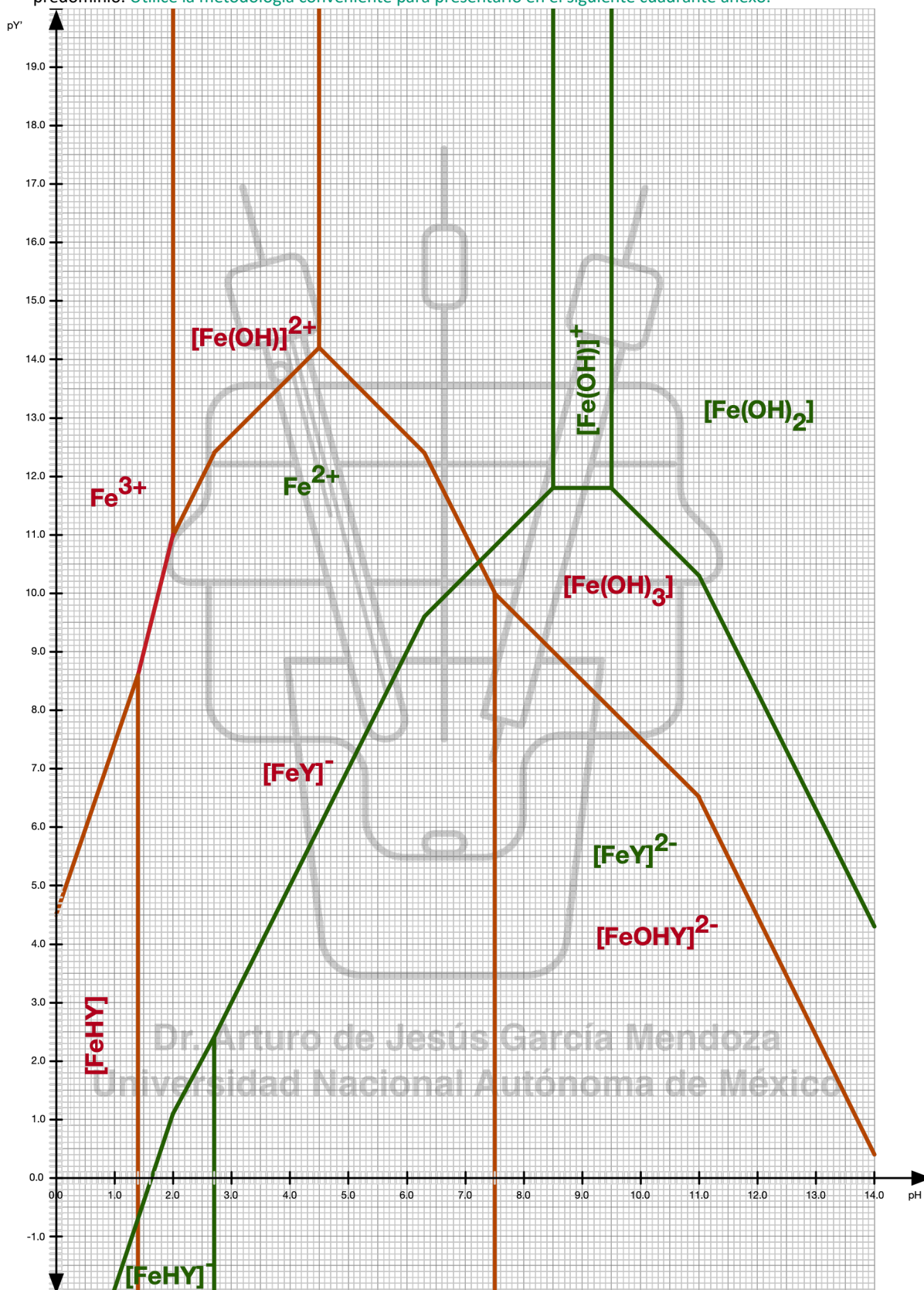
$$\log \beta_1^{Fe^{3+}|Y} = \log \beta_1^{Fe(III)|Y} + \log \alpha_{[FeY]^{-(H)}} - \log \alpha_{Fe^{3+}(H)} - \log \alpha_{Y(H)}$$

Donde:  $\log \beta_1^{Fe^{3+}|Y} = 25.1$  y  $\alpha_{Fe^{3+}(H)} = 1 + 10^{pH-2.0} + 10^{2pH-7.0} + 10^{3pH-11.0}$  y  $\alpha_{[FeY]^{-(H)}} = 1 + 10^{1.4-pH} + 10^{pH-7.5}$

- 10) Analice el conjunto de los DUZP de los sistemas  $Y^{4-} - H^+$ ;  $Fe^{3+} - H^+$  y  $[FeY]^- - H^+$  para establecer las zonas de predominio a lo largo de la escala de acidez en agua. Complete la siguiente tabla.

Zona	Intervalo de pH	Equilibrio químico representativo	Ecuación de la recta
1	$0.0 \leq pH \leq 1.4$	$Fe^{3+} + H_4Y \rightleftharpoons [FeHY] + 3H^+$	$pY' = 4.5 + 3pH$
2	$1.4 \leq pH \leq 2.0$	$Fe^{3+} + H_4Y \rightleftharpoons [FeY]^- + 4H^+$	$pY' = 3.1 + 4pH$
3	$2.0 \leq pH \leq 2.7$	$[Fe(OH)]^{2+} + H_3Y \rightleftharpoons [FeY]^- + 2H^+ + H_2O$	$pY' = 7.1 + 2pH$
4	$2.7 \leq pH \leq 4.5$	$[Fe(OH)]^{2+} + H_2Y^{2-} \rightleftharpoons [FeY]^- + H^+ + H_2O$	$pY' = 9.8 + pH$
5	$4.5 \leq pH \leq 6.3$	$[Fe(OH)_3]^{2+} + H_2Y^{2-} + H^+ \rightleftharpoons [FeY]^- + 3H_2O$	$pY' = 18.8 - pH$
6	$6.3 \leq pH \leq 7.5$	$[Fe(OH)_3]^{2+} + HY^{3-} + 2H^+ \rightleftharpoons [FeY]^- + 3H_2O$	$pY' = 25.1 - 2pH$
7	$7.5 \leq pH \leq 11.0$	$[Fe(OH)_3]^{2+} + HY^{3-} + H^+ \rightleftharpoons [FeOHy]^{2-} + 2H_2O$	$pY' = 17.6 - pH$
8	$11.0 \leq pH \leq 14.0$	$[Fe(OH)_3]^{2+} + Y^{4-} + 2H^+ \rightleftharpoons [FeOHy]^{2-} + 2H_2O$	$pY' = 28.6 - 2pH$

11) Elabore el diagrama  $\log \beta_1^{Fe^{3+}Y} = f(pH)$ . Indique sobre el diagrama las especies representativas a cada zona de predominio. Utilice la metodología conveniente para presentarlo en el siguiente cuadrante anexo.



Preguntas, bloque C.

Utilice la siguiente información para responder las preguntas 15, 16 y 17: Se pretende preparar 100.0 mL de una disolución que contenga una mezcla de sulfato de hierro(II) a una  $C_0 = 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  y nitrato de hierro(III) a una  $C_0 = 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ . En dicha mezcla se desea que únicamente un estado de oxidación del hierro permanezca coordinado con el EDTA, adicionado a partir de  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , en alguna de las siguientes concentraciones  $C_L = 1.0 \text{ mol L}^{-1}$ ;  $C_L = 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ ;  $C_L = 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ ;  $C_L = 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ . La disolución puede ser llevada al aforo utilizando cualquiera de los cuatro siguientes sistemas amortiguadores (1) una disolución de  $\text{HNO}_3$ ,  $C_1 = 1.0 \text{ mol L}^{-1}$ ; (2) una disolución de hidróxido de litio,  $C_1 = 1.0 \text{ mol L}^{-1}$ ; (3) una disolución buffer de fosfatos, ajustada a un  $\text{pH} = 7.27$ , con una concentración total de buffer de  $C_1 = 1.0 \text{ mol L}^{-1}$  y (4) una disolución buffer de ácido acético – acetatos, ajustada a un  $\text{pH} = 4.5$ , con una concentración total de buffer de  $C_1 = 1.0 \text{ mol L}^{-1}$ .

12) Desarrolle el polinomio de segundo grado que se utiliza para determinar la cuantitatividad de la producción de las especies coordinadas de hierro, usando la forma generalizada de la formación de  $[\text{FeY}]^-$  a partir de hierro(III) y EDTA.

De acuerdo con la tabla de variación de especies adjunta, al equilibrio,  $[\text{Fe}^{3+}] = \varepsilon$ ;  $[\text{L}'] = C_L - C_0 + \varepsilon$ ;  $[[\text{FeY}]^-] = C_0 - \varepsilon$   
 Donde  $C_L = C_{\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}\cdot 2\text{H}_2\text{O}}$  y  $C_0 = 0.001 \text{ mol L}^{-1}$ .

$$\beta_1^{\text{Fe}^{3+}|\text{EDTA}} = \frac{[[\text{FeY}]^-]'}{[\text{Fe}^{2+}]'[\text{Y}^{4-}]'} = \frac{C_0 - \varepsilon}{\varepsilon(C_L - C_0 + \varepsilon)}$$

Se tiene,  $\beta_1^{\text{Fe}^{3+}|\text{EDTA}} \varepsilon^2 + (\beta_1^{\text{Fe}^{3+}|\text{EDTA}} C_L - \beta_1^{\text{Fe}^{3+}|\text{EDTA}} C_0 + 1) \varepsilon - C_0 = 0$ .

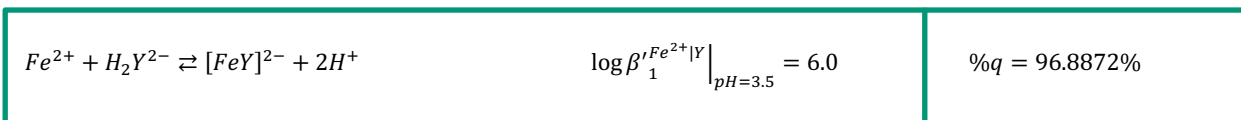
$$\%q = \left(1 - \frac{\varepsilon}{C_0}\right) \times 100$$

	$(\text{Fe}^{3+})'$	$+$	$(\text{Y}^{4-})'$	$\rightleftharpoons$	$[[\text{FeY}]^-]'$
Inicio	$C_0$				
Agrega			$C_L$		
Eq.	$\varepsilon$		$C_L - C_0 + \varepsilon$		$C_0 - \varepsilon$

13) Complete la siguiente tabla para la reacción generalizada  $(\text{Fe}^{2+})' + (\text{Y}^{4-})' \rightleftharpoons [[\text{FeY}]^{2-}]'$ . Considere que, en todos los casos,  $C_0 = C_{\text{FeSO}_4} = 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ . Observe el ejemplo:

pH	Valor de $\log(\beta_1^{\text{Fe(II)} \text{EDTA}})$	$C_L$ [mol L <sup>-1</sup> ]	$\varepsilon$	%q
0.0	-5.0	$10^{-3}$	$1.000 \times 10^{-3}$	0.000001%
0.0	-5.0	$10^{-2}$	$1.000 \times 10^{-3}$	0.000010%
0.0	-5.0	$10^{-1}$	$1.000 \times 10^{-3}$	0.000100%
0.0	-5.0	1	$1.000 \times 10^{-3}$	0.001000%
4.5	6.0	$10^{-3}$	$3.113 \times 10^{-5}$	96.8872%
4.5	6.0	$10^{-2}$	$1.111 \times 10^{-7}$	99.9889%
4.5	6.0	$10^{-1}$	$1.010 \times 10^{-8}$	99.9990%
4.5	6.0	1	$1.001 \times 10^{-9}$	99.999899905%
7.27	10.57	$10^{-3}$	$2.692 \times 10^{-11}$	99.999997308%
7.27	10.57	$10^{-2}$	$2.692 \times 10^{-12}$	99.999999731%
7.27	10.57	$10^{-1}$	$2.692 \times 10^{-13}$	99.999999973%
7.27	10.57	1	$2.690 \times 10^{-14}$	99.999999997%
14.0	4.2	$10^{-3}$	$2.216 \times 10^{-4}$	77.838%
14.0	4.2	$10^{-2}$	$6.956 \times 10^{-6}$	99.304%
14.0	4.2	$10^{-1}$	$6.369 \times 10^{-7}$	99.936%
14.0	4.2	1	$6.315 \times 10^{-8}$	99.994%

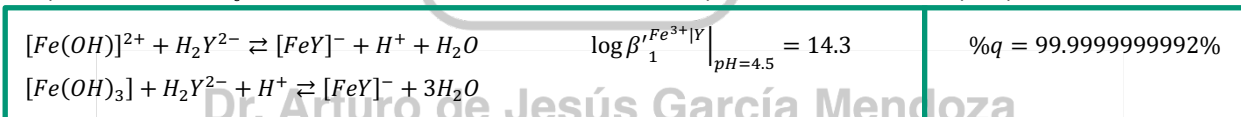
- 14) ¿Qué reacciones representativas ocurrirían en una disolución con una  $C_0 = 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  de sulfato de hierro(II) heptahidrato en presencia de una  $C_0 = 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}\cdot\text{H}_2\text{O}$ , a un valor de  $\text{pH} = 4.5$ ? Determine, además, la cuantitatividad del proceso.



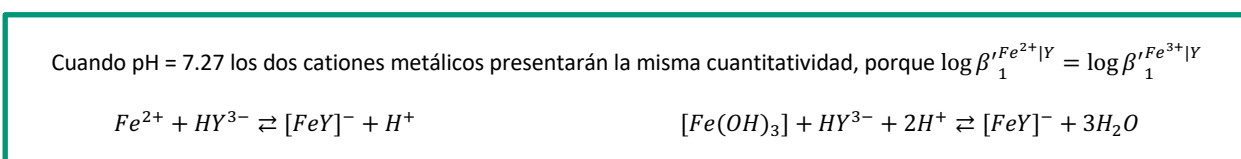
- 15) Complete la siguiente tabla para la reacción generalizada  $(\text{Fe}^{3+})' + (\text{Y}^{4-})' \rightleftharpoons ([\text{FeY}])'$ . Considere que, en todos los casos,  $C_0 = C_{\text{Fe}(\text{NO}_3)_2} = 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ . Observe el ejemplo:

pH	Valor de $\log(\beta_1^{\text{Fe(III)} \text{EDTA}})$	$C_i$ [ $\text{mol L}^{-1}$ ]	$\epsilon$	%q
0.0	4.5	$10^{-3}$	$1.627 \times 10^{-4}$	83.728%
0.0	4.5	$10^{-2}$	$3.500 \times 10^{-6}$	99.650%
0.0	4.5	$10^{-1}$	$3.193 \times 10^{-7}$	99.968%
0.0	4.5	1	$3.165 \times 10^{-8}$	99.997%
4.5	14.3	$10^{-3}$	$5.012 \times 10^{-15}$	99.99999999499%
4.5	14.3	$10^{-2}$	$5.011 \times 10^{-16}$	99.99999999950%
4.5	14.3	$10^{-1}$	$4.894 \times 10^{-17}$	99.99999999995%
4.5	14.3	1	$5.000 \times 10^{-18}$	99.99999999999%
7.27	10.57	$10^{-3}$	$2.692 \times 10^{-11}$	99.99997308%
7.27	10.57	$10^{-2}$	$2.692 \times 10^{-12}$	99.99999731%
7.27	10.57	$10^{-1}$	$2.692 \times 10^{-13}$	99.99999973%
7.27	10.57	1	$2.690 \times 10^{-14}$	99.99999997%
14.0	0.6	$10^{-3}$	$9.927 \times 10^{-4}$	0.73%
14.0	0.6	$10^{-2}$	$9.587 \times 10^{-4}$	4.13%
14.0	0.6	$10^{-1}$	$7.141 \times 10^{-4}$	28.59%
14.0	0.6	1	$2.008 \times 10^{-4}$	79.92%

- 16) ¿Qué reacciones representativas ocurrirían en una disolución con una  $C_0 = 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  de nitrato de hierro(III) en presencia de una  $C_0 = 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}\cdot\text{H}_2\text{O}$ , a un valor de  $\text{pH} = 4.5$ ? Determine el %q del proceso.



- 17) ¿Existe algún valor de pH en el que se puede obtener la misma cuantitatividad entre las siguientes reacciones: (1) un  $C_0 = 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  de nitrato de hierro(II) y un  $C_0 = 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}\cdot\text{H}_2\text{O}$  y (2) un  $C_0 = 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  de nitrato de hierro(III) y un  $C_0 = 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}\cdot\text{H}_2\text{O}$ ? Escriba ese valor y las reacciones representativas que se llevarían a cabo.



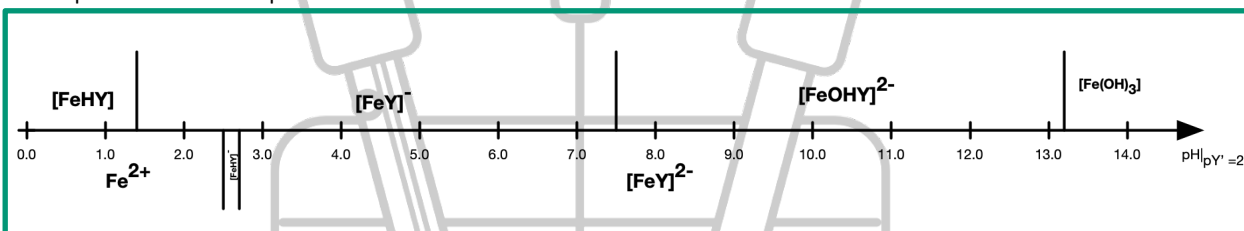
- 18) En qué valor de pH (0.0, 4.5, 7.27 ó 14.0) resultaría conveniente realizar el enmascaramiento de las especies del hierro. Todas las condiciones del medio de reacción y describa el porqué e indique la especiación de las formas de Fe(II) y Fe(III) que se tendrían.

Cuando el pH = 0 y se utiliza una concentración de ligante de  $C_L = 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$  se tienen que la cuantitatividad para el Fe(II) es de sólo el 0.0001%; mientras que para el Fe(III) es del 99.968%. En este sentido, se alcanza un proceso apto para análisis químico con condiciones de amortiguamiento de fácil reproducción.

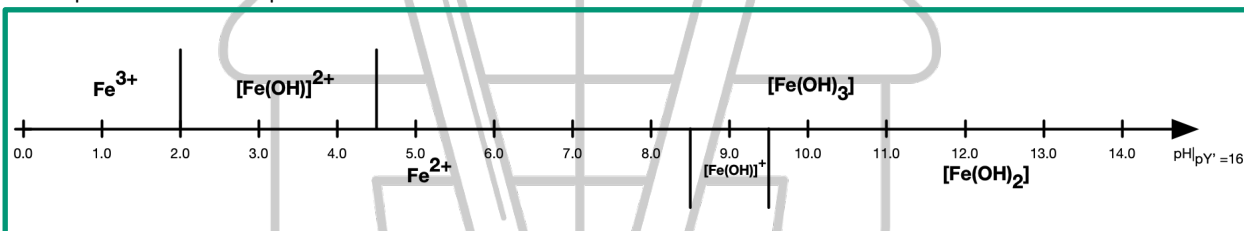
No se recomienda incrementar la concentración del ligante a  $C_L = 1 \text{ mol L}^{-1}$ . Si bien, se estaría mejorando la cuantitatividad del Fe(III) al 99.997%, también se estaría coordinando más Fe(II) y se tendría el 0.001%. La diferencia es perjudicial ya que se estaría gastando 10 veces más ligante que en el caso anterior.

Preguntas, bloque D.

- 19) Escriba el diagrama unidimensional de predominio de estados (DUPE) para el par  $(\text{Fe}^{3+})' / (\text{Fe}^{2+})'$  en función del pH que se presentaría cuando  $pY' = 2$ .



- 20) Escriba el diagrama unidimensional de predominio de estados (DUPE) para el par  $(\text{Fe}^{3+})' / (\text{Fe}^{2+})'$  en función del pH que se presentaría cuando  $pY' = 16$ .



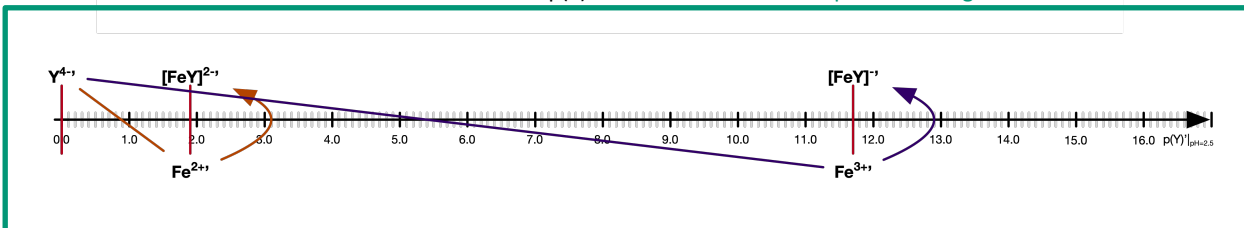
**Parte 2. Condicionalidad química en medio homogéneo. Sistemas coordinación – acidez colateral. Valoración volumétrica en medio de amortiguado.**

Es posible realizar una análisis volumétrico para especiar químicamente tanto al Fe(III) como al Fe(II) presentes en una muestra, usando un electrodo de platino para seguir el comportamiento potenciométrico de los cationes en disolución en medio amortiguado.

Para el análisis se colocaron  $V_3 = 4.0 \text{ mL}$  de una disolución preparada a partir de nitrato férrico nohidratado, con una  $F_{\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}} = 0.01 \text{ mol L}^{-1} = C_3$ . A ésta se le agregaron  $V_2 = 3.0 \text{ mL}$  de una disolución preparada a partir de sal de Mohr (llamada sulfato de hierro amoniacal,  $\bar{m} = 392.13 \text{ g mol}^{-1}$ ), con una  $F_{\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} = 0.01 \text{ mol L}^{-1} = C_2$  y un  $V_{\text{buffer}} = 5.0 \text{ mL}$ . Se aseguró que al inicio el pH = 2.5 mediante la adición de un amortiguador conveniente. Posteriormente se realizaron adiciones de una disolución de EDTA, con una  $F_{\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}} = 0.0095 \text{ mol L}^{-1} = C_1$ . Durante este proceso se determinó el potencial de celda usando un electrodo de platino.

Preguntas, bloque E.

- 21) Determine la reacción de coordinación que podría acontecer en esta operación analítica, para ello, coloque los pares de los coordinados en una escala de reactividad de  $p(Y)'$ . No olvide considerar el pH de amortiguamiento.



22) Determine el valor del  $\log K_{reac}$  de las dos reacciones operativas que acontecen.

Para la primera reacción operativa  $(Fe^{3+})' + (Y^4)' \rightleftharpoons ([FeY]^-)'$ :

$$\log K_{reac} = \log \beta_1^{Fe^{3+}|Y} \Big|_{pH=2.5} = 11.7$$

Para la segunda reacción operativa  $(Fe^{2+})' + (Y^4)' \rightleftharpoons ([FeY]^{2-})'$ :

$$\log K_{reac} = \log \beta_1^{Fe^{2+}|Y} \Big|_{pH=2.5} = 1.9$$

23) Considere que los pares conjugados que existen en disolución pueden expresarse de manera generalizada y corresponden a las formas  $([FeY]^{2-})'/([Fe^{2+})'$  y  $([FeY]^-)'/([Fe^{3+})'$ . Escriba las expresiones numéricas desarrolladas que describen las fracciones molares distributivas condicionales.

Especie química condicional	Fracción molar distributiva condicional	Expresión matemática
$(Fe^{2+})'$	$\phi'_{Fe(II)} = \phi'_0$	$\phi'_0 = \frac{1}{1 + \beta_1^{Fe^{2+} Y} \Big _{pH=2.5} [Y^{4-}]'}$
$(FeY)^{2-})'$	$\phi'_{FeY} = \phi'_1$	$\phi'_1 = (\phi'_0) \beta_1^{Fe^{2+} Y} \Big _{pH=2.5} [Y^{4-}]'$
$(Fe^{3+})'$	$\phi'_{Fe(III)} = \phi'_0$	$\phi'_0 = \frac{1}{1 + \beta_1^{Fe^{3+} Y} \Big _{pH=2.5} [Y^{4-}]'}$
$([FeY]^-)'$	$\phi'_{FeY} = \phi'_1$	$\phi'_1 = (\phi'_0) \beta_1^{Fe^{3+} Y} \Big _{pH=2.5} [Y^{4-}]'$

24) ¿Cuál es el balance de masa sobre el EDTA,  $[Y^4]_T$ , que se establece en la disolución una vez iniciada la operación analítica? Para simplificar el balance, considere las especies generalizadas.

Las reacciones generalizadas que acontecen son  $(Fe^{2+})' + (Y^4)' \rightleftharpoons ([FeY]^{2-})'$  así como  $(Fe^{3+})' + (Y^4)' \rightleftharpoons ([FeY]^-)'$ . El balance sobre el ligante, una vez iniciada la operación analítica es:

$$[Y^{4-}]_T = [Y^{4-}]' + [[FeY]^{2-}]' + [[FeY]^-]'$$

25) Escriba el balance de la Pregunta 24 en términos de sus parámetros operacionales,  $C_2$  (concentración inicial del analito Fe(II) proveniente de  $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ ),  $V_2$  (volumen de la alícuota de este analito),  $C_3$  (concentración inicial del analito Fe(III) proveniente de  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ ),  $V_3$  (volumen de la alícuota de este analito),  $V_0$  (volumen del amortiguador ácido – base usado para fijar el valor del pH),  $v$  (volumen agregado de titulante) y  $C_1$  (concentración de la disolución de EDTA preparada a partir de  $Na_2H_2Y \cdot 2H_2O$ , en este caso el titulante estandarizado). Utilice el sumando  $[Y^{4-}]' = 10^{-pY}'$  cuando aplique. Considere los términos necesarios de las fracciones molares distributivas de las especies generalizadas  $([FeY]^{2-})'$ ,  $(Fe^{2+})'$ ,  $([FeY]^-)'$  y  $(Fe^{3+})'$  producidas *in situ*. Defina los términos  $\phi'_i$  que aparezcan en el balance.

$$\frac{vC_1}{V_0 + V_2 + V_3 + v} = 10^{-p(Y)'} + \frac{V_2 C_2 \phi'_{[FeY]^{2-}}}{V_0 + V_2 + V_3 + v} + \frac{V_3 C_3 \phi'_{[FeY]^-}}{V_0 + V_2 + V_3 + v}$$

Donde:  $\phi'_{[FeY]^{2-}} = \phi'_1 \Big|_{pH=2.5} = \frac{10^{1.9-p(Y)'}}{1+10^{1.9-p(Y)'}}$  y además,  $\phi'_{[FeY]^-} = \phi'_1 \Big|_{pH=2.5} = \frac{10^{11.7-p(Y)'}}{1+10^{11.7-p(Y)'}}$

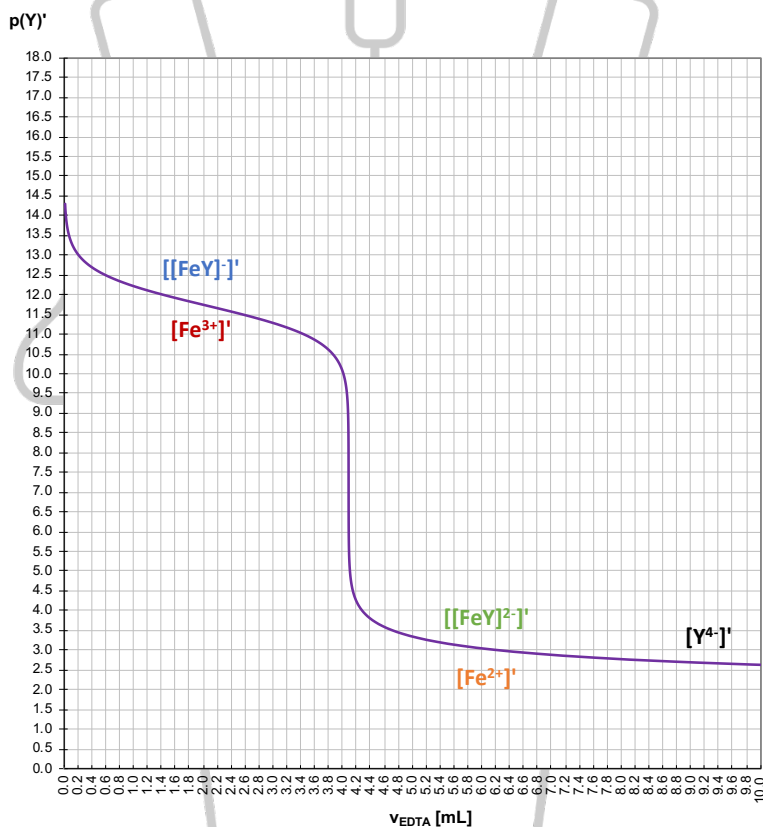


26) Escriba la ecuación  $v=f(p(Y)')$  que se deriva de la expresión anterior. Esta expresión es la ecuación formal para construir la curva teórica de valoración volumétrica según el modelo de I. M. Kolthoff.

$$v = \frac{(V_0 + V_2 + V_3)10^{-p(Y)'} + V_2 C_2 (\varphi'_{[FeY]^{2-}}) + V_3 C_3 (\varphi'_{[FeY]^-})}{C_1 - 10^{-p(Y)'}}$$

Este polinomio será alimentado con valores  $0.0 \leq p(Y)' \leq 18.0$  para obtener valores de volumen. Sólo aquéllos que correspondan a un intervalo de  $0.0 \leq v \text{ [mL]} \leq 10.0$  serán presentados con sus respectivos valores de  $p(Y)'$  en la curva teórica de valoración  $p(Y)' = f(v)$ .

27) Presente la curva teórica de valoración potenciométrica que se obtiene con el polinomio de la Pregunta 26. Discuta en el espacio inferior su utilidad para identificar y especificar hierro en muestras solubilizadas e indique los pares conjugados que definen cada zona de amortiguamiento. [Auxíliese de un programa de cálculo para presentar las gráficas solicitadas.](#)



La curva teórica muestra un salto alrededor de los 4.0 mL de disolución de valorante añadido. La primera zona de amortiguamiento se debe al par conjugado generalizado  $([FeY]^-)' / (Fe^{3+})'$  y tras la equivalencia, se observa una meseta que se debe al par generalizado  $([FeY]^{2-})' / (Fe^{2+})'$ ; sin embargo, se confunde totalmente con la zona de amortiguamiento dada por el exceso de valorante,  $(Y^4-)'$ .

A pesar de la presencia del Fe(II) es posible identificar y cuantificar el Fe(III) en la disolución. Se recuerda que el  $p(Y)'$  es directamente proporcional al  $p(Fe(III))'$  y éste último al  $p_e$  y finalmente, al  $\Delta E$  vs. ER.



## Referencias.

- Baeza, A. & García-Mendoza, A. (2021). *Química Analítica I-II-III*. Cruz Ulloa Alejandro (978-607-99579).
- Burgot, J.-L. (2012). *Ionic Equilibria in Analytical Chemistry* (1st Edition). Springer Science & Business Media.
- Butler, J. N. & Cogley, D. R. (1998). *Ionic Equilibrium. Solubility and pH Calculations*. Wiley Interscience.
- Ringbom, A. (1963). *Complexation in Analytical Chemistry* (Second Edition). Interscience Publishers.
- Ringbom, A. & Still, E. (1971). The calculation and use of  $\alpha$  coefficients. *Analytica Chimica Acta*, 59, 143–146.
- Rojas-Hernández, A., Ramírez, M. T., González, I. & Ibanez, J. G. (1995). Predominance-Zone Diagrams in Solution Chemistry. *Journal of Chemical Education*, 72(12), 1099–1105.
- Scholz, F. & Kahlert, H. (2019). *Chemical Equilibria in Analytical Chemistry*. Springer International Publishing.
- Schwarzenbach, G. (1969). *Complexometric titrations*. Methuen.
- Yáñez-Sedeño-Orive, P., Pingarrón-Carrazón, J. M. & Manuel-de-Villena, F. J. (2003). *Problemas resueltos de Química Analítica*. Editorial Síntesis.

## Objetivo didáctico.

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

## Licencia.

*“Serie B1E – Diagramas de Predominio de Estados en condiciones de amortiguamiento múltiple para los sistemas Fe(II), H<sup>+</sup>, Y<sup>4-</sup> y Fe(III), H<sup>+</sup>, Y<sup>4-</sup>”*, Arturo de Jesús García Mendoza, D.R., ©, 2023, Universidad Nacional Autónoma de México, Av. Universidad 3000, Universidad Nacional Autónoma de México, C.U., Delegación Coyoacán, C.P. 04510, Ciudad de México.

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



Forma sugerida de citar:

García Mendoza A. [RUA UNAM – Oficial]. (03 de octubre de 2023).  
“Serie B1E – Diagramas de Predominio de Estados en condiciones de amortiguamiento múltiple para los sistemas Fe(II), H<sup>+</sup>, Y<sup>4-</sup> y Fe(III), H<sup>+</sup>, Y<sup>4-</sup>”  
[Archivo PDF]. Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán. UNAM.

## Cursos relacionados.

### UNAM. Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán.

Química (Plan 2004, Clave 1122) → Química Analítica 3 (Clave 1616) → Laboratorio de Paquete Terminal (Clave 1935)  
Ingeniería Química (Plan 2004, Clave 1118) → Química Analítica 2 (Clave 1523)  
Química Industrial (Plan 2012, Clave 1600) → Química Analítica 2 (Clave 1411) → Téc. Analíticas Avanzadas (Clave 0808)  
Bioquímica Diagnóstica (Plan 2008, Clave 1316) → Química Analítica Aplicada (Clave 1439).  
Farmacia (Plan 2008, Clave 1317) → Química Analítica Aplicada (Clave 1542).

### UNAM. Facultad de Química.

Química (Plan 2005, Clave 2192) → Química Analítica 2 (Clave 1504) → Química Analítica 3 (Clave 1604)  
Química Farmacéutico Biológica (Plan 2005, Clave 2191) → Química Analítica 2 (Clave 1504)  
Química de Alimentos (Plan 2005, Clave 2190) → Química Analítica 2 (Clave 1504)  
Ingeniería Química (Plan 2005, Clave 2188) → Química Analítica 2 (Clave 1504)

## Agradecimientos.

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