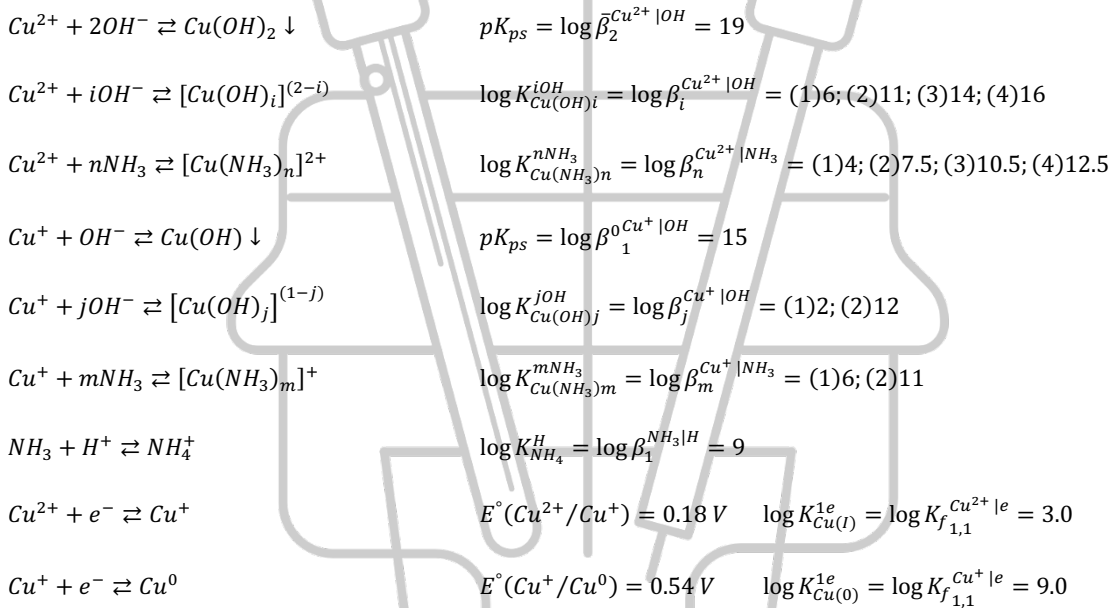




APellidos – Nombre propio:

Parte 1. Condicionalidad química en medio homogéneo y heterogéneo. Sistemas solubilidad condicional – coordinación colateral – acidez colateral - redox

Los iones Cu^{2+} y Cu^+ en disolución acuosa forman compuestos de coordinación con amoníaco. Las constantes de equilibrio de formación de los complejos de Cu^{2+} y Cu^+ con NH_3 , así como las de formación de los respectivos complejos hidróxido con cobre, determinadas a 25°C y a $I = 0.1 \text{ mol L}^{-1}$, se presentan a continuación (los valores de algunas se han aproximado para facilitar el cálculo):

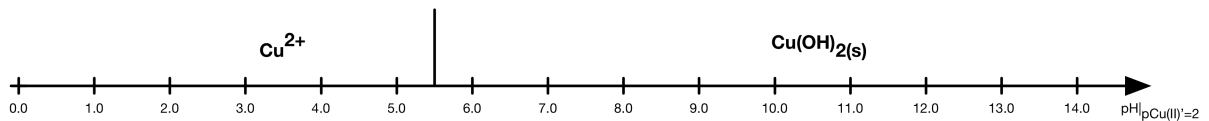


Preguntas.

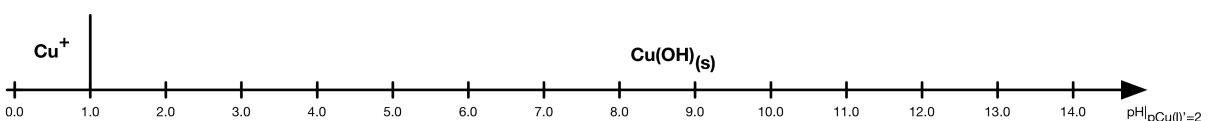
- 1) Se sabe que el catión Cu^+ es inestable en ausencia de condiciones adecuadas de amortiguamiento. ¿Cuál sería el valor del pH de una disolución de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ con una $C_0 = 0.01 \text{ mol L}^{-1}$?

Al equilibrio de la disolución ocurre que $\log [[\text{Cu}(\text{OH})]^+] = \log [\text{H}^+]$, en $\text{pH} = 5.0$

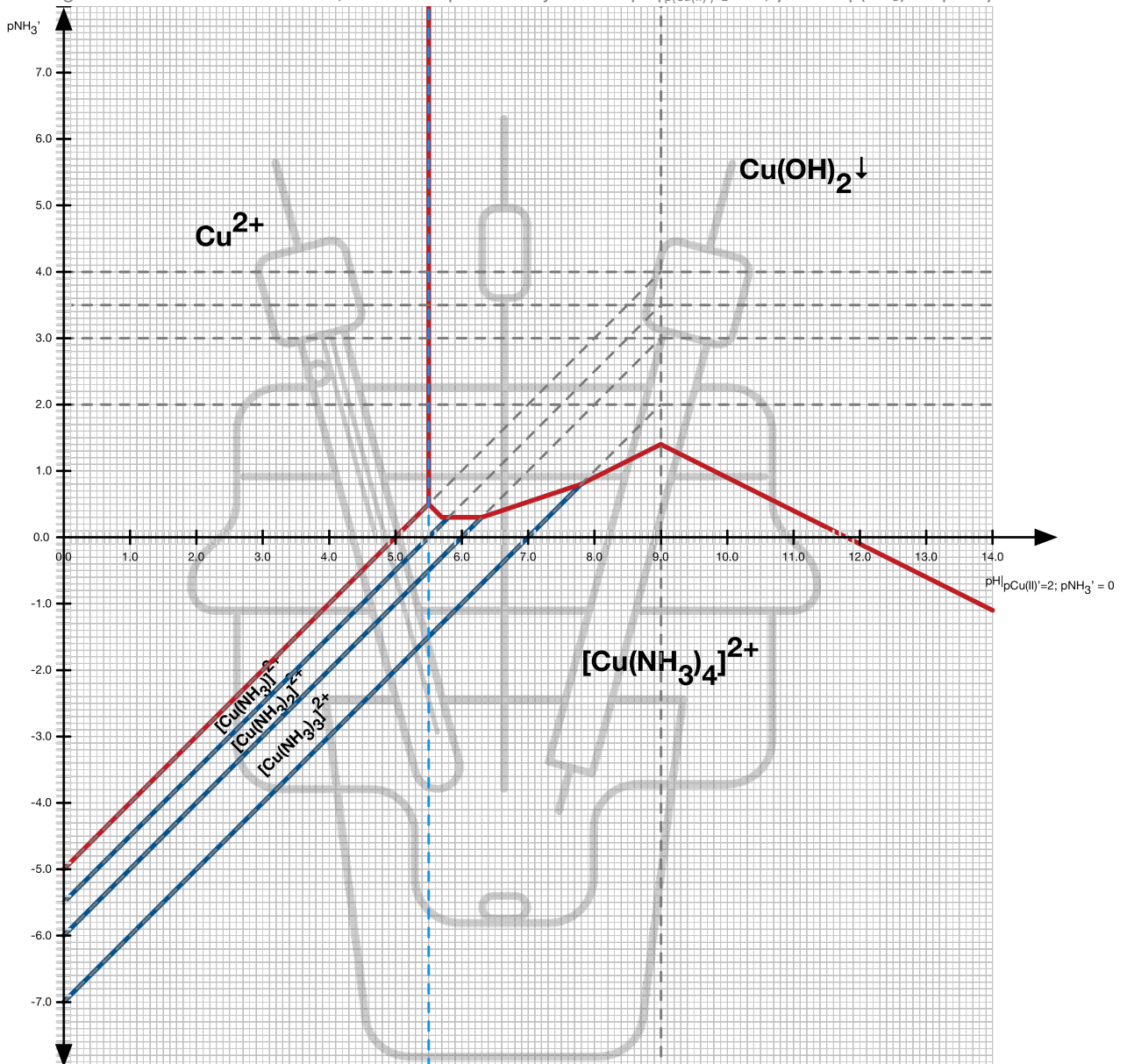
- 2) Escriba la escala de predominio de especies (DUZP) en función del pH para el cobre(II) y sus complejos con hidróxido, cuando el $\text{pCu(II)}' = 2$.



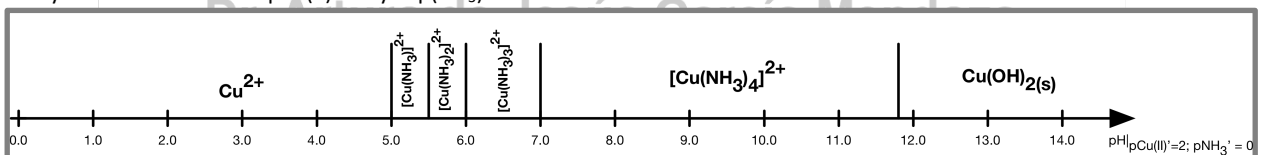
- 3) Escriba la escala de predominio de especies (DUZP) en función del pH para el cobre(I) y sus complejos con hidróxido, cuando el $\text{pCu(I)}' = 2$.



- 4) Elaborare el diagrama de predominio de estados con transición de estado entre medio homo y heterogéneo (DPE por trazo rápido $p(\text{NH}_3)' = f(\text{pH} |_{\text{pCu(II)'}=2})$) del sistema $\text{Cu(II)'} - \text{NH}_3'$, considerando que $C_{\text{Cu(II)}} = 0.01 \text{ mol L}^{-1}$. Indique el nombre de las especies que predominan en las zonas encontradas. Anexe una hoja de papel milimetrado con el diagrama solicitado escrito en tinta, con una amplitud del eje x de $0 \leq \text{pH} |_{\text{pCu(II)'}=2} \leq 14$; y de $-8 \leq \text{p}(\text{NH}_3)' \leq 8$ para y.



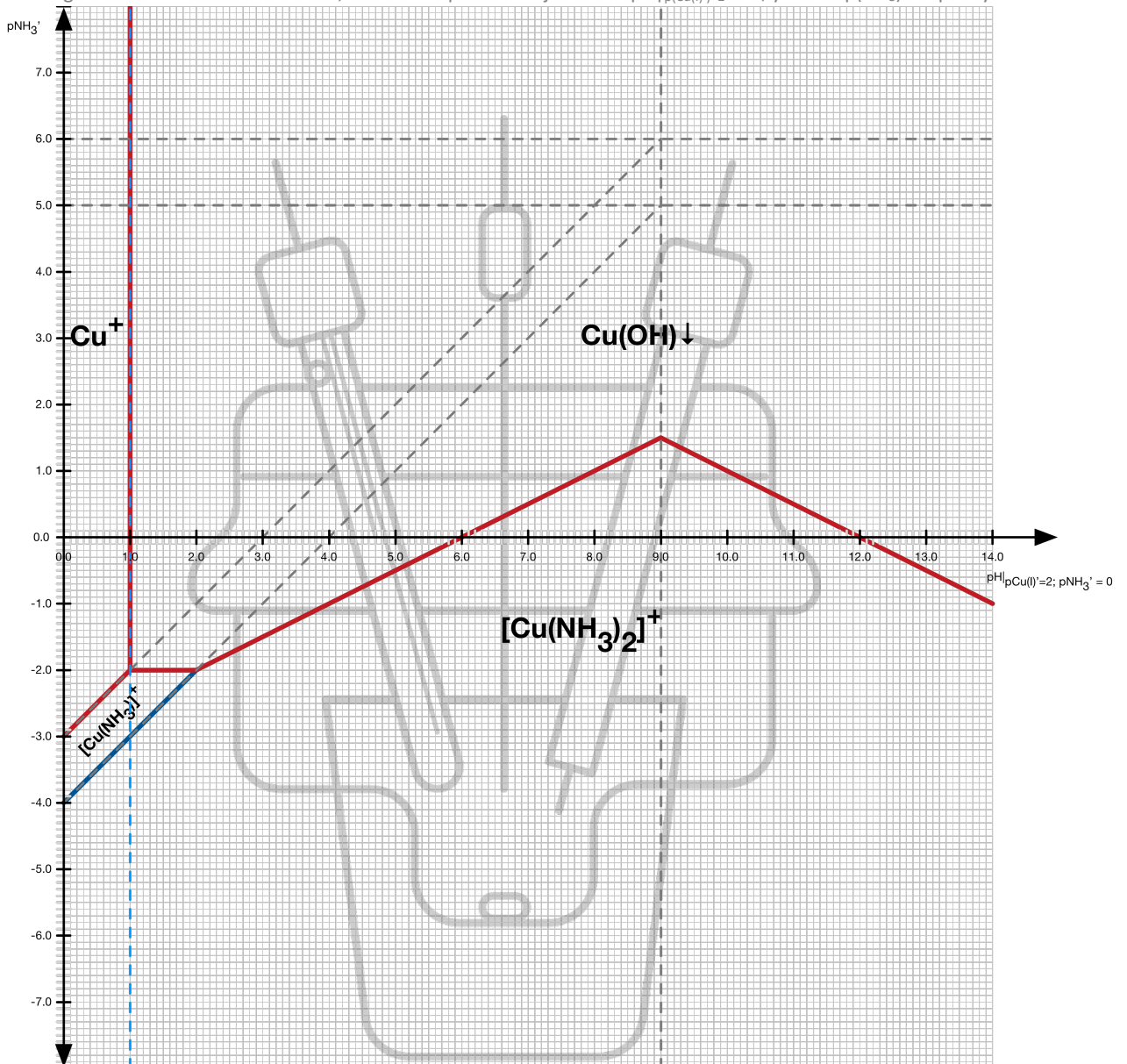
- 5) Escriba la escala de predominio de especies (DUZP) en función del pH para el cobre(II) y sus complejos con hidróxido y amoníaco cuando el $\text{pCu(II)'} = 2$ y el $\text{p}(\text{NH}_3)' = 0$.



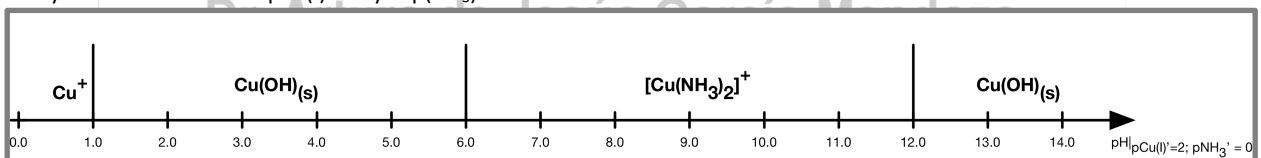
- 6) Escriba el equilibrio asociado al par $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_n]^{2+}/\text{Cu(II)}'$, que se presenta en una disolución a $\text{pCu(II)'} = 2$ y $\text{p}(\text{NH}_3)' = 0$ (preparada a partir de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ y NH_3 respectivamente). Escriba el valor del pK_d' que se manifiesta.

Como $\text{p}(\text{NH}_3)' > \text{pCu(II)'}$, será el NH_3 el que imponga el valor del pH. Al ser una base débil, $\text{pH} = \text{pK}_a/2 + 7 + \frac{1}{2}\log C_0 = 11.5$
 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{OH})_2 \downarrow + 2\text{H}^+ + 4\text{NH}_3$, con un valor de $\text{pK}_d' = 0.15(4) = 0.6$

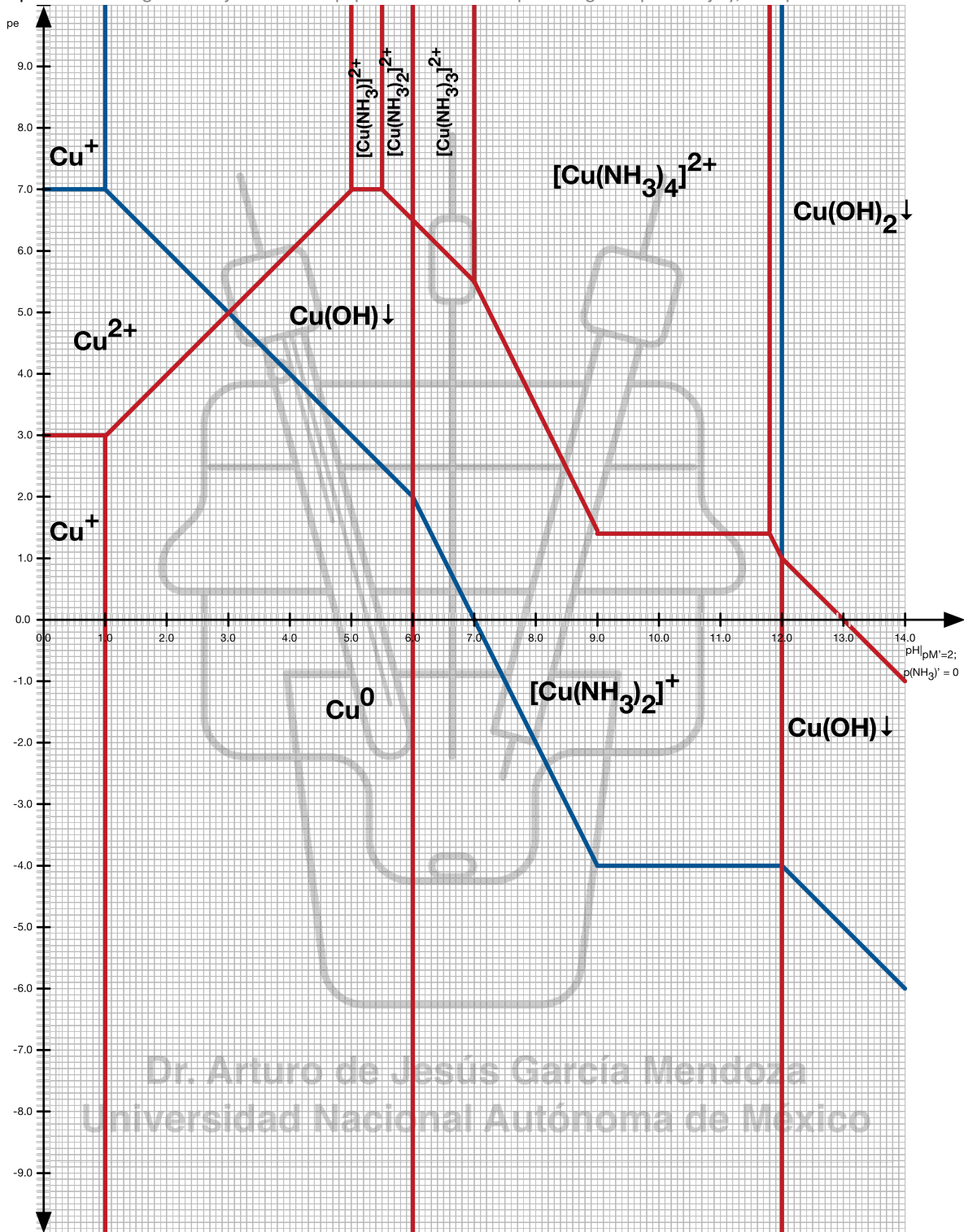
- 7) Elaborare el diagrama de predominio de estados con transición de estado entre medio homo y heterogéneo (DPE por trazo rápido $p(\text{NH}_3)' = f(\text{pH} |_{p\text{Cu}(\text{I})'=2})$) del sistema $\text{Cu}(\text{I})' - \text{NH}_3'$, considerando que $C_{\text{Cu}(\text{I})} = 0.01 \text{ mol L}^{-1}$. Indique el nombre de las especies que predominan en las zonas encontradas. Anexe una hoja de papel milimetrado con el diagrama solicitado escrito en tinta, con una amplitud del eje x de $0 \leq \text{pH} |_{p\text{Cu}(\text{I})'=2} \leq 14$; y de $-8 \leq p(\text{NH}_3)' \leq 8$ para y.



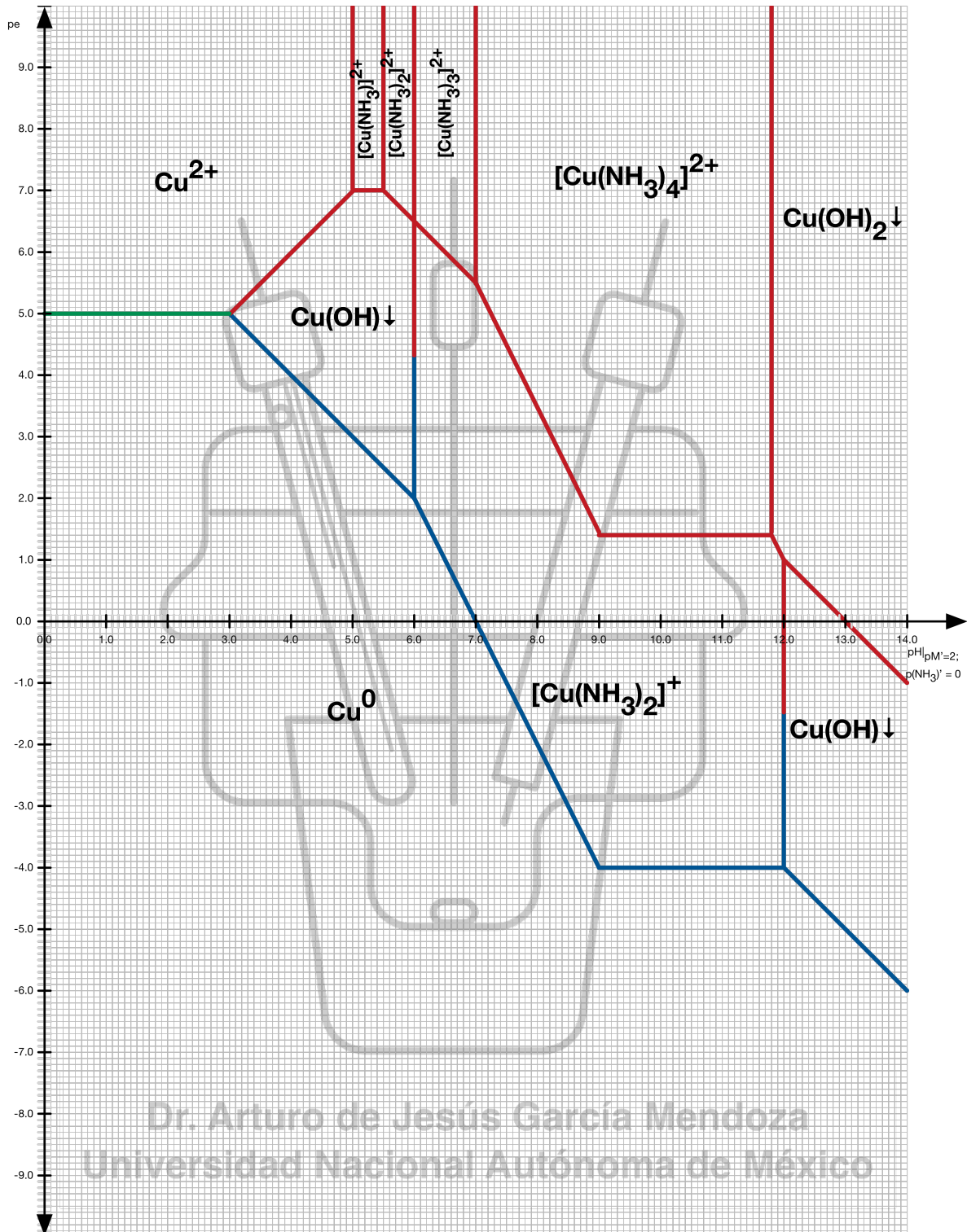
- 8) Escriba la escala de predominio de especies (DUZP) en función del pH para el cobre(I) y sus complejos con hidróxido y amoníaco cuando el $p\text{Cu}(\text{I})' = 2$ y el $p(\text{NH}_3)' = 0$.



- 9) Elaborare juntos los siguientes diagramas $E = f(pH)$ o $pe = f(pH)$ para el sistema (1) $\text{Cu(II)}/\text{Cu(I)}$ y (2) $\text{Cu(I)}/\text{Cu(0)}$; ambos con un $p\text{NH}_3' = 0$ y un $pM' = 2$. Indique sobre el diagrama las especies representativas a cada zona de predominio. Hágalo en hojas anexas de papel milimetrado. Amplitud sugerida para el eje y, $-10 \leq pe \leq 10$.



10) En caso de observar algún defecto de dismutación, presente el diagrama corregido.



11) En qué intervalos de valores de pH es posible estabilizar al Cu(I). Escriba, además, la especie química estabilizada en caso de existir tales condiciones.

Cuando $3.0 \leq \text{pH} \leq 12.0$, mayoritariamente en la forma $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$.

Referencias.

- Baeza, A. & García-Mendoza, A. (2021). *Química Analítica I-II-III. Principios y operaciones analíticas*. 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 α coefficients. *Analytica Chimica Acta*, 59, 143–146.
- Rojas-Hernández, A., Ramírez-Silva, M. T., Ibanez, J. G. & González, I. (1991). Construction of Multicomponent Pourbaix Diagrams Using Generalized Species. *Journal of The Electrochemical Society*, 138(2), 365–371.
- 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 el sistema Cu^{2+} , H^+ , NH_3 , e^- ”, 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 el sistema Cu^{2+} , H^+ , NH_3 , e^- ” [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)

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.