

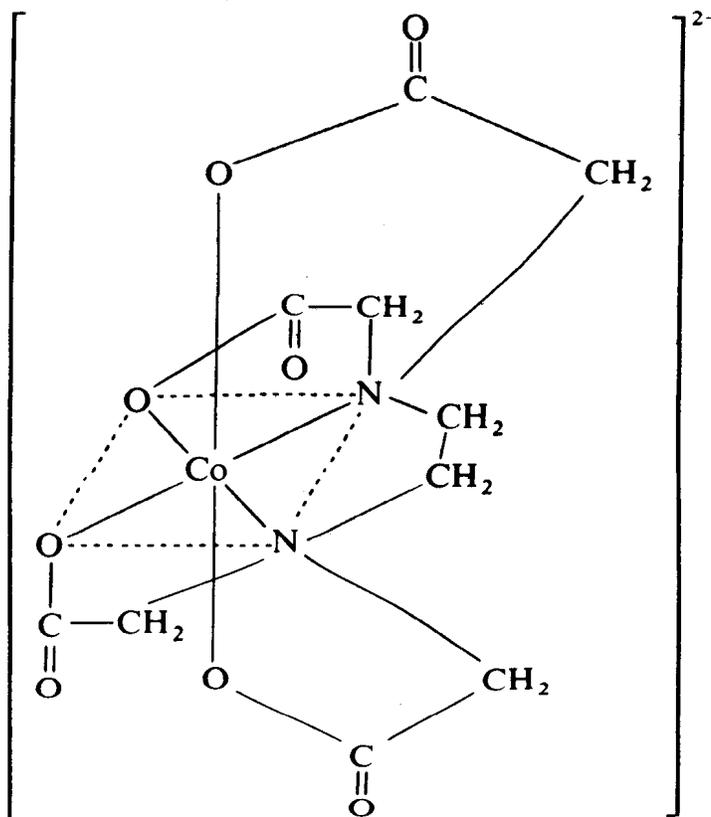


Química Analítica I

Equilibrios químicos de Complejos



*Serie de
problemas
integrales*



Dr. Alejandro Baeza
2004

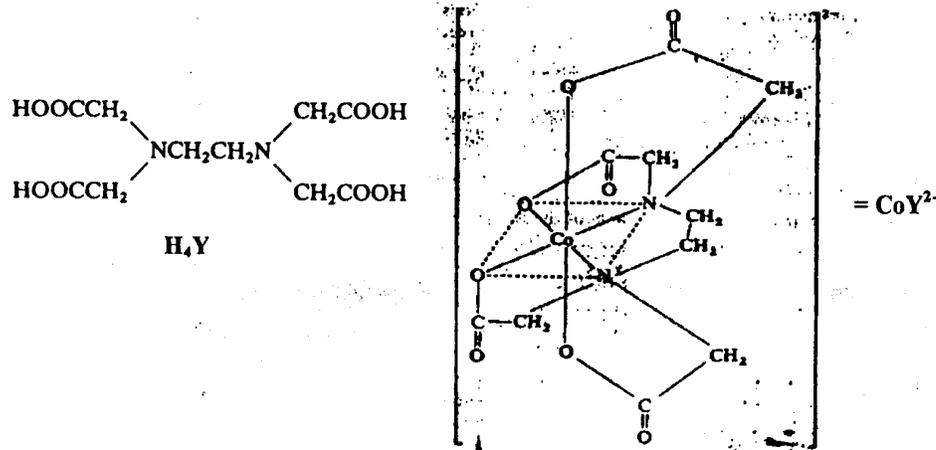
<http://mx.geocities.com/electroquimika>



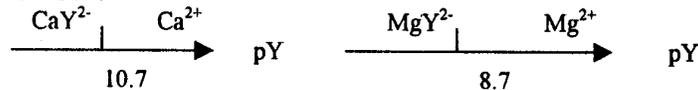
Problema 1

Planteamiento del sistema en estudio.

El ácido etilendiamino tetra-acético, H_4Y , en su forma totalmente desprotonada, Y^{4-} , es muy usada para cuantificar cationes metálicos en disolución ya que forma complejos muy estables de estequiometría 1 a 1 como se muestra a continuación con el $Co(II)^{(2)}$:



Un parámetro de calidad del agua es su “dureza” en términos del contenido de $Ca(II)$ y $Mg(II)$ los cuales se determinan por reacción con el EDTA. Se conocen de la literatura⁽¹⁾ los valores de $\log K_{CaY}$ $\log K_{MgY}$ de acuerdo a los siguientes DUZP:



Se mezclan 1 mmol de nitrato de calcio (II) con 1 mmol de nitrato de magnesio con 1 mmol de Na_4Y en un volumen total de 10 mL de agua destilada.

(1) “Formación de Complejos en Química Analítica” A. Ringbom. Ed. Alambra. 1979. pág. 387.
 (2) “Química Analítica Cuantitativa”. R.A. Day Jr., A.L. Underwood. Prentice-Hall Hispanoamericana. S.A. 1989. Págs.245-246.

Preguntas

- 1.0 Colocar en una escala de reactividad de pY sendos pares MgY/Mg , CaY/Ca y el Y^{4-} en el valor de pK_d/n correspondiente y predecir la reacción que ocurre con su correspondiente K_{reac} .
- 2.0 Escribir la reacción que se establece una vez alcanzado el equilibrio.
- 3.0 Calcular la K_{reac} del equilibrio anterior.
- 4.0 Elaborar sendos diagramas logarítmicos de concentración en función de pY para cada sistema sobre la misma hoja de papel milimetrado.
- 5.0 Con el diagrama anterior calcular el pY de equilibrio de la mezcla así como la concentración de todas la especies en solución.
- 6.0 Repetir los cálculos anteriores algebraicamente.
- 7.0 Calcular la fuerza iónica de la disolución.

ELECTROQUÍMICA
 ANALÍTICA

Problema 2**Planteamiento del sistema en estudio:**

Se mezclan cantidades suficientes de sales de Fe (III), Al (III) y EDTA en un volumen de 100 ml para tener las siguientes concentraciones iniciales:

$$[\text{Al}^{3+}] = C_0; \quad [\text{Fe}^{3+}] = 5 C_0; \quad [\text{Y}^{4-}] = 5 C_0;$$

Considerar $C_0 = 10^{-2}$ M.

Preguntas:

- 1.0 Calcular el pY de la disolución.
- 2.0 Calcular la concentración de todas las especies en solución.
- 3.0 Elaborar la gráfica de:

$$\log C_i = f(\text{pH})$$

para los sistemas de $\text{AlY}^-/\text{Al}^{3+}$ y $\text{FeY}^-/\text{Fe}^{3+}$. Ambos en la misma hoja de papel milimetrado.

- 4.0 Justificar el cálculo del inciso 2.0 con el diagrama trazado en el inciso 3.0.
- 5.0 Elaborar la gráfica

$$\Phi_i = f(\text{pY})$$

para ambos sistemas en la misma hoja de papel milimetrado. Corroborar los cálculos del inciso 2.0.

Datos:

$$pK_{\text{Y}^{4-}}^{\text{FeY}^-} = 25$$

$$pK_{\text{Y}^{4-}}^{\text{AlY}^-} = 16$$

Problema 3**Planteamiento del sistema en estudio:**

El Cd^{2+} y el Al^{3+} forman complejos con el ligante OH^- :

$$\log K_{\text{Cd}(\text{OH})^+}^{\text{OH}^-} = 11.7 \quad \text{para } \text{Cd}(\text{OH})^+;$$

$$\log K_{\text{Al}(\text{OH})^{2+}}^{\text{OH}^-} = 5.0 \quad \text{para } \text{Al}(\text{OH})^{2+};$$

Preguntas:

- 1.0 Elaborar una escala de pOH y colocar adecuadamente los pares donador/receptor. Indica en que sentido ocurren las reacciones cuantitativas.
- 2.0 Elaborar ahora una escala de pH y colocar adecuadamente los pares donador/receptor. Recordar que $pK_{\text{H}^+}^{\text{H}_2\text{O}} = \text{pH} + \text{pOH}$. Se debe cumplir que las reacciones entre donadores fuertes y receptores fuertes son cuantitativas también en esta escala de pH al igual que en la de pOH.
- 3.0 Elaborar una gráfica de $\Phi_i = f(\text{pOH})$ para el Cd (III) y el Al (III). Recordar que:

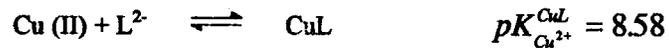
$$\Phi_i = \frac{|i|}{C_0}$$

- 4.0 Elaborar una gráfica de $\log \Phi_i = f(\text{pH})$ para el Cd (III) y el Al (III).
- 5.0 Mediante el gráfico del inciso 5.0 calcular la concentración de todas las especies en disolución si se mezclan Cd^{2+} 0.01 M y $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ 0.01 M. Calcular la constante de equilibrio que se establece.

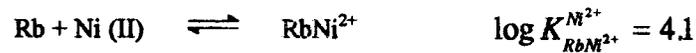
Problema 4

Planteamiento de los sistemas en estudio:

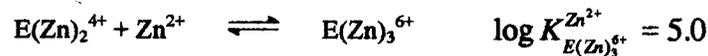
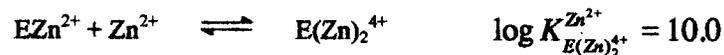
La ceruloplasmina es una proteína que transporta Cu (II) en la sangre. Por otro lado se sabe que el Cu (II) forma complejos estables con el ligante L^{2-} . Ambos complejos son estables:



El Ni (II) forma complejos estables con la riboflavina y con la tiamina:



Una enzima digestiva forma tres complejos sucesivos con el Zn^{2+} en disolución ligeramente ácida:

**Preguntas:**

- 1.0 Escribir una escala de pCu e indicar hacia dónde crece la fuerza de los donadores y de receptores de cada sistema don/rec.
- 2.0 En un volumen v se mezclan $1 \mu\text{mol}$ de ceruloplasmina-Cu (II) en presencia de $10 \mu\text{mol}$ de ceruloplasmina pura. Explicar mediante una escala de pCu si se verifica una reacción y calcular la K_{eq} respectiva. Calcular el pCu al equilibrio así como el pL al final de la reacción.
- 3.0 Elaborar un diagrama de $\Phi = f(\text{pNi})$ y muestra en qué punto del diagrama se encuentra la máxima cantidad de riboflavina libre en presencia de la mínima cantidad de tiamina libre. Efectuar el cálculo con las ecuaciones correspondientes.
- 4.0 Elaborar un diagrama $\log \Phi_{\text{E}} = f(\text{pZn})$ mediante un estudio de las zonas de predominio de cada especie. Anotar sobre el diagrama a qué especie corresponde cada zona.
- 5.0 ¿Qué porcentaje de enzima libre es posible encontrar a un $\text{pZn} = 6.0$?

Problema 5**Planteamiento del sistema en estudio:**

Para conocer algunas propiedades de un nuevo ligante "D" se realizaron algunas experiencias con dichas especies.

Experiencia A:

En principio se pesan 230 mg del complejo de Cr (III) con D^{3+} y se colocan dentro de un matraz de 50 ml llevando al aforo con agua destilada, dicha disolución se rotula como "A" resultando una concentración total final de $C_0 = 0.02$ M. Se sabe que en esta disolución el complejo se disocia el 50 %.

Experiencia B:

Por otra parte la especie D^{3+} forma un complejo más estable con Fe (III) cuyo valor de $pK_D^{FeD} = 10.5$. Se preparan 50 ml de una disolución "B" que contiene tanto a la especie FeD como a Fe^{3+} a una concentración total de 0.03 M. La disolución tiene un valor de $pD = 10.8$.

Experiencia C:

Se mezclan las disoluciones "A" y "B" resultando un volumen igual a 100 ml finales (se mezclaron volúmenes iguales).

Experiencia D:

Se prepara na disolución de FeD disolviendo 23.4 mg de este complejo en un volumen final de 100 ml de agua destilada.

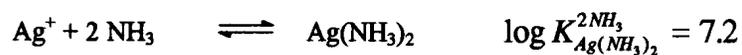
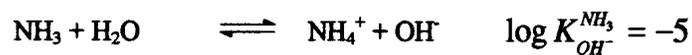
Preguntas:

- 1.0 A partir de la información dada determinar la masa molecular de la especie D^{3+} .
- 2.0 Con los datos de C_0 y del grado de disociación en la experiencia A, determinar el valor de pK_D^{CrD} .
- 3.0 Con los datos que le proporcionan en la experiencia B de pD , pK_d y C_0 calcular la concentración de Fe^{3+} y de FeD.
- 4.0 En una escala de pD colocar los pares donador/receptor de las especies en la experiencia C e indicar la reacción que ocurre.
- 5.0 Calcular los valores de pD , pCr , pFe , $pCrD$ y $pFeD$ al equilibrio en la mezcla de la experiencia C.
- 6.0 Con los datos de la experiencia D elaborar un diagrama $\log C_i = f(pD)$.
- 7.0 Con el diagrama determinar el porcentaje de disociación de FeD así como el pD de equilibrio.
- 8.0 Elaborar otro diagrama $\Phi_i = f(pD)$ y determinar el porcentaje de Fe (III) y de FeD a $pD = 11.0$.

Problema 6**Planteamiento del sistema en estudio:**

A 25 ml de una mezcla de nitrato de plata 0.1 F, y ácido nítrico 0.1 F se adicionan volúmenes crecientes de amoníaco 0.1 F con una bureta.

Se sabe que los procesos de reacción son:

**Preguntas:**

- 1.0 En una escala conveniente mostrar las reacciones que ocurren.
- 2.0 Calcular el pH de la mezcla para los siguientes volúmenes agregados:
0, 5, 10, 12.5, 15, 17.5, 22.5, 25, 27.5 y 30 ml.
- 3.0 Elaborar el gráfico $\text{pH} = f(v)$. Indicar sobre la gráfica los pares ácido-base responsables de las zonas amortiguadas.
- 4.0 Demostrar si la solución es un amortiguador después del primer punto de equivalencia y antes del segundo.

Problema 7*Planteamiento del sistema en estudio:*

Se mezclan 1 mmol de nitrato de Cu (II) y 1 mmol de NaOH en un litro de agua. Si se sabe que a estas concentraciones se forma un complejo del tipo:

*Preguntas:*

- 1.0 Calcular el pH de la mezcla final.
- 2.0 Calcular la concentración de TODAS las especies al equilibrio.
- 3.0 Trazar el diagrama:

$$\log C_i = f(\text{pH}).$$

Para ello encontrar las funciones:

$$\log [\text{Cu}^{2+}] = f(\text{pH})$$

$$\log [\text{CuOH}^+] = f(\text{pH})$$

$$\log [\text{H}^+] = f(\text{pH})$$

$$\log [\text{OH}^-] = f(\text{pH})$$

Considerar que $C_0 = 10^{-4}$ M.

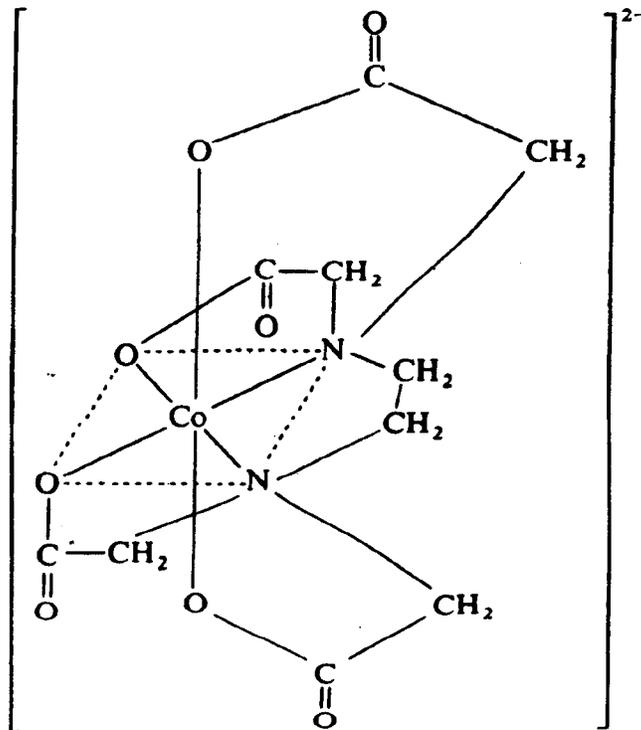
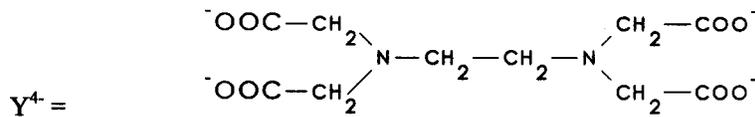
- 4.0 Con el diagrama anterior calcular el pH de una disolución de Cu^{2+} a concentración C_0 .

Nota:

Se considera que para esta concentración no hay formación de $\text{Cu}(\text{OH})_2 \downarrow$.

Problema 8*Planteamiento del sistema en estudio:*

El ácido etilendiaminotetraacético (EDTA), simbolizado por H_4Y , en su forma totalmente desprotonada compleja estables con la mayoría de los metales de transición. En las figuras de abajo se muestra la estructura del EDTA y de un complejo del tipo MY^{2-} :



En las valoraciones de cationes metálicos por el EDTA la elección del medio de reacción es muy importante y en particular el tipo de amortiguador y el pH de trabajo.

La valoración de Pb^{2+} por el Y^{4-} se ve modificada si se usa un amortiguador de acetatos o uno de urotropina para fijar en ambos casos el pH en 5.0.

Para estudiar el efecto mencionado se realiza un estudio de la valoración de Pb^{2+} por Y^{4-} usando (i) un amortiguador de acetatos de pH = 5.0, ABS; y (ii) un amortiguador de urotropina de pH = 5.0, UBS.

Para determinar el punto final de la valoración se sugiere usar el indicador naranja de xilenol. Dicho indicador vira a diferentes concentraciones de Pb en solución también dependiendo del valor de pH del medio.

Se conoce la siguiente información:

	$pK_{Y^{4-}}^{PbY^{2-}}$	pPb_{vire}
ABS	9.4	7.0
UBS	11.4	6.7

Preguntas:

Para cada medio de reacción contestar las siguientes preguntas:

- 1.0 Predecir la reacción de valoración en una escala de pY.
- 2.0 Escribir la reacción y calcular su K_{eq} .
- 3.0 Realizar la tabla de variación de especies en función de x y de C_0 . $C_0 = 0.1 M$.
- 4.0 Calcular el pPb para valores de x correspondientes al 0, 25, 50, 75, 100, 150 y 200 % del proceso de valoración.
- 5.0 Elaborar las gráficas $pPb = f(x)$ obtenidas para cada medio de reacción y presentarlas en la misma hoja de papel milimetrado.
- 6.0 Calcular el error de fin de valoración si se usa naranja de xilenol.
- 7.0 Concluir sobre el mejor medio de reacción para efectuar la valoración.

Problema 9**Planteamiento del sistema en estudio**

La cisteína forma complejos con el Ni^{2+} y con H^+ . La forma y extensión de dichas reacciones es muy importante para comprender el papel de este aminoácido y su funcionalidad en análisis químico, síntesis química y química biológica. En este ejercicio se simula el siguiente experimento:

- A una disolución que contiene 1 mF de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ y 1 mF de HCl, se le adicionan alícuotas $x\text{Co}$, $\text{Co}=1\text{mM}$, de una disolución de glicinato disódico. Se determina el pH con un sistema potenciométrico conveniente.

Se conoce la siguiente información de la literatura:



$$-\log_{\text{H}} K_{\text{H}}^{\text{H}_3\text{Cys}^+} = 1.71$$

$$-\log K_{\text{H}}^{\text{H}_2\text{Cys}^+} = 8.33$$

$$-\log K_{\text{H}}^{\text{HCys}^-} = 10.77$$

$$\log K_{\text{NiCys}}^{\text{Cys}^{2-}} = 9.6$$

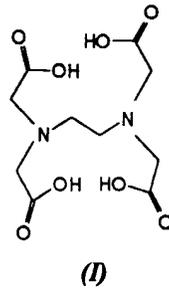
$$\log K_{\text{Ni}(\text{Cys})_2}^{\text{Cys}^{2-}} = 16.4$$

**Preguntas:**

- 1.0 Predecir las reacciones que ocurren en una escala conveniente.
- 2.0 Calcular las K_{eq} de las reacciones anteriores
- 3.0 Escribir las tablas de variación de especies en función de x y Co .
- 4.0 Calcular el $\text{pH}=f(x)$ hasta tener exceso de glicinato adicionado.
- 5.0 Trazar en papel milimetrado la gráfica correspondiente indicando sobre ella los pares ácido-base que amortiguan el pH.

Problema 10**Planteamiento del sistema en estudio.**

El Ca(II) y el Mg(II) son cationes que le confieren el carácter de *dureza* al agua potable. Estos cationes forman complejos estables con la forma básica del ácido etilen-diamino-tetra-acético, *EDTA (I)*, por lo que se usa para determinarlos, por valimetría, en estas muestras dentro de un estudio analítico más general conocido como *Análisis de aguas*. El EDTA en su forma de sal disódica es un patrón primario que debe ser titulado con Zn(II) obtenido a partir de Zn^o de alta pureza. El medio de reacción consiste en un amortiguador de cloruro de amonio/amoniaco (*ABS*) de pH=9.2 y Co=1M. El punto final de la valoración se detecta con el indicador *metalocrómico* eriocromo negro T, *NET*. A este pH el indicador es azul en su forma no complejada y rojo cuando está unido a Ca(II) o Mg(II). El indicador se usa sólido disuelto en NaCl sólido.

**Operaciones químicas a realizar:**

- a) **Normalización del titulante con patrón primario:** Se disuelven 160 mg de Zn^o estándar primario, con el menor volumen posible de HCl 6M, y se diluye a 50 mL volumétricamente. Se diluye 1/5 con amortiguador *ABS*. La solución debe ser homogénea y mantenerse en medio amortiguado. Titular 10 mL de EDTA de concentración nominal 0.01M en presencia de *NET* y 10 mL de *ABS*.
- b) **Preparación y valoración de la muestra:** Se transfieren 100 mL de agua de la llave a un matraz Erlen-Meyer de 250 mL. Se calienta aproximadamente a 60C algunos minutos. Se adicionan 10 mL de *ABS* y el *NET*. Se valora con el EDTA hasta el vire del indicador.

Procesamiento de datos:

- 1.0 Calcular la concentración exacta del patrón primario
- 2.0 Calcular la concentración exacta del patrón secundario
- 3.0 Calcular el título del patrón secundario
- 4.0 Calcular la concentración molar exacta de cationes divalentes en la muestra.
- 5.0 Calcular la dureza del agua en ppm de CaCO₃.