

## QUÍMICA ANALÍTICA II.

Sem. 2010-I

## Ejercicio de clase : Redox-acidez (2). Titulación de hipoclorito.

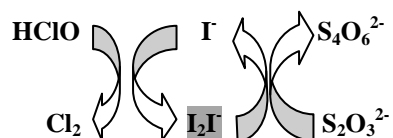
Dr. Alejandro Baeza.

Resolución breve

*Planteamiento del sistema en estudio*

Tradicionalmente se han usado soluciones de hipoclorito de sodio comercial en la desinfección durante tratamientos en endodoncia y en diversos materiales. Sin embargo la concentración de hipoclorito y el pH óptimos para lograr la desinfección óptima con mínimos daños colaterales todavía se encuentran bajo investigación.

En este ejercicio se estudian las propiedades redox-acidez de hipoclorito(analito) y del yodo (titulante) <sup>(1)</sup> por medio de sendos diagramas DZP. La solución de análisis se trata con un exceso de yoduro de potasio sólido en medio ácido. El yodo liberado y en forma de ion triyoduro se titula con una solución valorada de tiosulfato de sodio:



El éxito de la titulación radica en la adecuada selección del pH del medio de análisis tanto por las propiedades redox del yodo como del ácido hipocloroso<sup>(2)</sup> y de la estabilidad del tiosulfato en medios ligeramente ácidos.

Se conoce la siguiente información de la literatura<sup>(3)</sup> en condiciones estándar:

<i>par Ox/Red</i>				<i>E°(V/ENH)</i>	
(1)	$\text{Cl}_2 \uparrow$	$+2e^-$	$=$	$2\text{Cl}^-$	1.36
(2)	$2\text{HClO} + 2\text{H}^+$	$+2e^-$	$=$	$\text{Cl}_2 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$	1.63
(3)	$2\text{ClO}^- + 2\text{H}_2\text{O}$	$+2e^-$	$=$	$\text{Cl}_2 \uparrow + 4\text{OH}^-$	0.40
(5)	$\text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O}$	$+2e^-$	$=$	$\text{Cl}^- + 2\text{OH}^-$	0.88
(8)	$\text{I}_2 \downarrow$	$+2e^-$	$=$	$2\text{I}^-$	0.54
(9)	$\text{I}_2$	$+2e^-$	$=$	$2\text{I}^-$	0.62
(10)	$\text{I}_3^-$	$+2e^-$	$=$	$3\text{I}^-$	0.55
(11)	$2\text{IO}_3^- + 12\text{H}^+$	$+10e^-$	$=$	$\text{I}_2 \downarrow + 6\text{H}_2\text{O}$	1.19
(13)	$\text{IO}_3^- + 6\text{H}^+$	$+6e^-$	$=$	$\text{I}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	1.08

13)

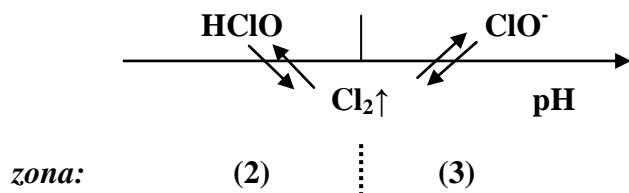
- (1) Arthur I. Vogel. "Química Analítica Cuantitativa. Teoría y Práctica." Vol. I. Ed. Kapelusz, 1960.  
 (2) J.R. Casanova, J.A. Baeza, "Estudio Integral del cloro en desinfectantes hospitalarios" *Rev. Cub. Quím.* XVII(1)(2005)43 (Tesis de Licenciatura. Facultad de Química. UNAM. 2006)  
 (3) Yuri Yuria Lurie. "Handbook of Analytical Chemistry". MIR Publishers. Moscow. 1975.

### Diagrama del polisistema $Cl(I)/Cl(0)/Cl(-I)$ :

Por la información proporcionada arriba se propone estudiar *la variación del nivel redox por imposición del nivel de acidez* por medio de la ecuación de Nernst-Peters en su forma adimensional y encontrar las funciones con sendos *parámetros adimensionales termodinámicos*,  $pe$  y  $pH$  con base a un análisis por zonas de predominio de especies, DUZP.

1°) Par redox  $Cl(I)/Cl(0)$ :

El DUZP combinado para este par queda de la siguiente manera:



**NOTA:** la numeración es arbitraria y corresponde al orden encontrado en las tablas redox de la referencia y mostrado en la tabla de arriba.

Se definen dos zonas de predominio del oxidante en función de su  $pK_a$ . Se buscan dos funciones lineales,  $pe = f(pH)$ , cuya intersección automáticamente determina este valor de  $pH = pK_a$  de transición de predominio.

#### Zona (2): $pH < pK_a$

Este par está definido por el equilibrio (2) de la tabla arriba mostrada:



\* se mantiene en las ecuaciones la concentración de  $Cl_2$  gaseoso para facilitar la explicación del manejo de éstas.

cuya ecuación de Nernst-Peters queda de la siguiente manera:

$$E = E_2^0 + \frac{0.06V}{2} \log \left( \frac{[HClO]^2 [H^+]^2}{[Cl_2\uparrow]} \right) = 1.63V + \frac{0.06V}{2} \log \left( \frac{[HClO]^2 [H^+]^2}{[Cl_2\uparrow]} \right)$$

cuya forma adimensional es:

$$\left( \frac{2}{0.06} \right) E = \left( \frac{2}{0.06} \right) E_2^0 + \log \left( \frac{[HClO]^2 [H^+]^2}{[Cl_2\uparrow]} \right)$$

la forma adimensional corresponde al equilibrio químico de disociación del reductor en solución:



$$Kd_2 = \frac{[\text{HClO}]^2 [\text{H}^+]^2 [\text{e}^-]^2}{[\text{Cl}_{2\uparrow}]}$$

cuya forma adimensional es:

$$2pe = pKd_2 + \log\left(\frac{[\text{HClO}]^2 [\text{H}^+]^2}{[\text{Cl}_{2\uparrow}]}\right)$$

por lo tanto la forma adimensional de la ecuación de Nernst-Peters para el par redox HClO/ Cl<sub>2</sub>↑ queda finalmente:

$$2pe = \left(\frac{2}{0.06}\right) E_2^0 + \log\left(\frac{[\text{HClO}]^2 [\text{H}^+]^2}{[\text{Cl}_{2\uparrow}]}\right) = \left(\frac{2}{0.06V}\right) (1.63V) \log\left(\frac{[\text{HClO}]^2 [\text{H}^+]^2}{[\text{Cl}_{2\uparrow}]}\right)$$

$$2pe = 54.3 + \log\left(\frac{[\text{HClO}]^2 [\text{H}^+]^2}{[\text{Cl}_{2\uparrow}]}\right)$$

Dado que la concentración de H<sup>+</sup> se impone con amortiguadores, se separa del término logarítmico de concentraciones en forma adimensional:

$$2pe = 54.3 - 2pH + \log\left(\frac{[\text{HClO}]^2}{[\text{Cl}_{2\uparrow}]}\right)$$

El valor de  $pKd_2$  se modifica en función del valor de pH impuesto por lo que corresponde al valor de  $pKd$  condicional,  $pKd'$ . En condiciones estándar, [HClO] 1 mol/L, [Cl<sub>2</sub>↑] = 1 atm:

$$2pe = 54.3 - 2pH + \log\left(\frac{[1]^2}{[1]}\right)$$

$$2pe = pKd'_2 = 54.3 - 2pH$$

La ecuación buscada  $pe = f(\text{pH})$  y su correspondiente adimensional de potencial normal condicional,  $E^{\circ'}$ , quedan finalmente de la siguiente manera:

$$pe = \left(\frac{1}{2}\right) 54.3 - \left(\frac{2}{2}\right) pH = 27.2 - pH$$

$$pe = 27.2 - pH$$

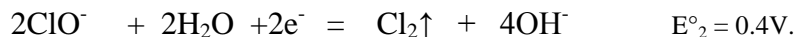
$$(0.06V)pe = (0.06V)27.2 - (0.06V)pH$$

$$E_2^{\circ'} = E_2^0 - (0.06V)pH = 1.63V - 0.06 pH$$

$$E_2^{\circ'} = 1.63V - 0.06 pH$$

**Zona (3): pH > pKa**

Este par está definido por el equilibrio (3) de la tabla arriba mostrada:



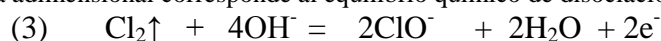
cuya ecuación de Nernst-Peters queda de la siguiente manera:

$$E = E_3^0 + \frac{0.06\text{V}}{2} \log \left( \frac{[\text{ClO}^-]^2}{[\text{Cl}_2\uparrow][\text{OH}^-]^4} \right) = 0.4\text{V} + \frac{0.06\text{V}}{2} \log \left( \frac{[\text{ClO}^-]^2}{[\text{Cl}_2\uparrow][\text{OH}^-]^4} \right)$$

cuya forma adimensional es:

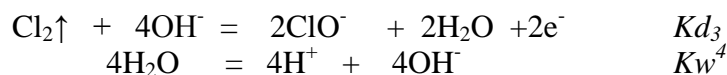
$$\left( \frac{2}{0.06} \right) E = \left( \frac{2}{0.06} \right) E_3^0 + \log \left( \frac{[\text{ClO}^-]^2}{[\text{Cl}_2\uparrow][\text{OH}^-]^4} \right)$$

la forma adimensional corresponde al equilibrio químico de disociación del reductor en solución:



$$Kd_3 = \frac{[\text{ClO}^-]^2 [e^-]^2}{[\text{Cl}_2\uparrow][\text{OH}^-]^4}$$

A partir de aquí es ya posible escribir el equilibrio (3) en **función del pH** y definir el equilibrio (4):



por tanto:

$$pKd_4 = pKd_3 + 4pKw$$

Del equilibrio (3) puede deducirse el valor de  $pKd_4$  cuya forma adimensional es:

$$2pe = pKd_3 + \log \left( \frac{[\text{ClO}^-]^2}{[\text{Cl}_2\uparrow][\text{OH}^-]^4} \right)$$

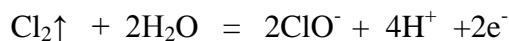
por lo tanto la forma adimensional de la ecuación de Nernst-Peters para el par redox HClO/ Cl<sub>2</sub>↑ queda finalmente:

$$2pe = \left( \frac{2}{0.06} \right) E_3^0 + \log \left( \frac{[\text{ClO}^-]^2}{[\text{Cl}_2\uparrow][\text{OH}^-]^4} \right) = \left( \frac{2}{0.06\text{V}} \right) (0.4\text{V}) \log \left( \frac{[\text{ClO}^-]^2}{[\text{Cl}_2\uparrow][\text{OH}^-]^4} \right)$$

$$2pe = 13.3 + \log \left( \frac{[\text{ClO}^-]^2}{[\text{Cl}_2\uparrow][\text{OH}^-]^4} \right)$$

por tanto:  $pKd_4 = pKd_3 + 4pKw = 13.3 + 4(14) = 69.3$ , (  $\therefore E_4^0 = (69.3)(0.06\text{V})/2 = 2.08\text{V}$  )

La ecuación de Nernst-Peters para el equilibrio (4) del par ClO<sup>-</sup>/Cl<sub>2</sub>↑ es:



$$E = E_4^0 + \frac{0.06V}{2} \log \left( \frac{[\text{ClO}^-]^2 [\text{H}^+]^4}{[\text{Cl}_{2\uparrow}]} \right) = 2.08V + \frac{0.06V}{2} \log \left( \frac{[\text{ClO}^-]^2 [\text{H}^+]^4}{[\text{Cl}_{2\uparrow}]} \right)$$

cuya forma adimensional es:

$$\left( \frac{2}{0.06} \right) E = \left( \frac{2}{0.06} \right) E_4^0 + \log \left( \frac{[\text{ClO}^-]^2 [\text{H}^+]^4}{[\text{Cl}_{2\uparrow}]} \right)$$

la forma adimensional corresponde al equilibrio químico (4) de disociación del reductor en solución:

$$Kd_4 = \frac{[\text{ClO}^-]^2 [\text{H}^+]^4 [\text{e}^-]^2}{[\text{Cl}_{2\uparrow}]}$$

cuya forma adimensional es:

$$2pe = pKd_4 + \log \left( \frac{[\text{ClO}^-]^2 [\text{H}^+]^4}{[\text{Cl}_{2\uparrow}]} \right)$$

por lo tanto la forma adimensional de la ecuación de Nernst-Peters para el par redox HClO/ Cl<sub>2</sub>↑ queda finalmente:

$$2pe = \left( \frac{2}{0.06} \right) E_4^0 + \log \left( \frac{[\text{ClO}^-]^2 [\text{H}^+]^4}{[\text{Cl}_{2\uparrow}]} \right) = \left( \frac{2}{0.06} \right) (2.08V) \log \left( \frac{[\text{ClO}^-]^2 [\text{H}^+]^4}{[\text{Cl}_{2\uparrow}]} \right)$$

$$2pe = 69.3 + \log \left( \frac{[\text{ClO}^-]^2 [\text{H}^+]^4}{[\text{Cl}_{2\uparrow}]} \right)$$

Dado que la concentración de H<sup>+</sup> se impone con amortiguadores, se separa del término logarítmico de concentraciones en forma adimensional:

$$2pe = 69.3 + \log \left( \frac{[\text{ClO}^-]^2 [\text{H}^+]^4}{[\text{Cl}_{2\uparrow}]} \right)$$

El valor de  $pKd_4$  se modifica en función del valor de pH impuesto por lo que corresponde al valor de  $pKd$  condicional,  $pKd'$ . En condiciones estándar, [ClO<sup>-</sup>] 1 mol/L, [Cl<sub>2</sub>↑] = 1 atm:

$$2pe = 69.3 - 4pH + \log \left( \frac{[1]^2}{[1]} \right)$$

$$2pe = pKd'_4 = 69.3 - 4pH$$

La ecuación buscada  $pe = f(\text{pH})$  y su correspondiente adimensional de potencial normal condicional,  $E^\circ$ , quedan finalmente de la siguiente manera:

$$pe = \left( \frac{1}{2} \right) 69.3 - \left( \frac{4}{2} \right) pH = 27.2 - 2pH$$

$$pe = 34.7 - 2pH$$

$$(0.06V)pe = (0.06V)34.7 - (0.06V)pH$$

$$E_2^{0'} = E_2^0 - (0.06V)pH = 2.08V - 0.06 pH$$

$$E_2^{0'} = 2.08V - 0.06 pH$$

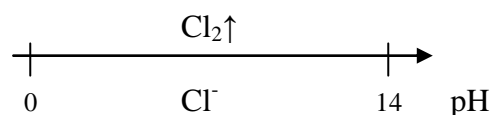
El valor de pH que determina la transición de predominio entre HClO y ClO<sup>-</sup> puede obtenerse de la intersección de las rectas  $pe = f(pH)$  respectivas:

$$E_2^{0'} = 27.2 - pH = 34.7 - 2pH$$

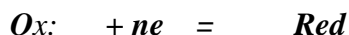
de donde se obtiene que  $pH = 7.5 = pK_{a_{HClO/ClO^-}}$ .

2°) Par redox Cl(0)/Cl(-I):

El DUZP combinado para este par queda de la siguiente manera:



A partir de este par se deducen las funciones  $pe = f(pH)$  directamente de las formas adimensionales de las ecuaciones de Nernst-Peters respectivas. Para ello se calcula primero los valores de pK<sub>d</sub> o log K<sub>f</sub> del reductor (*donador*) correspondiente. Para el par (1) de cloro-cloruro:



$$\log K_f = pK_d = \frac{2(1.36V)}{(0.06V)} = 45.3$$

por tanto: 
$$K_d = \frac{[\text{Cl}_2 \uparrow][e^-]^2}{[\text{Cl}^-]^2}$$

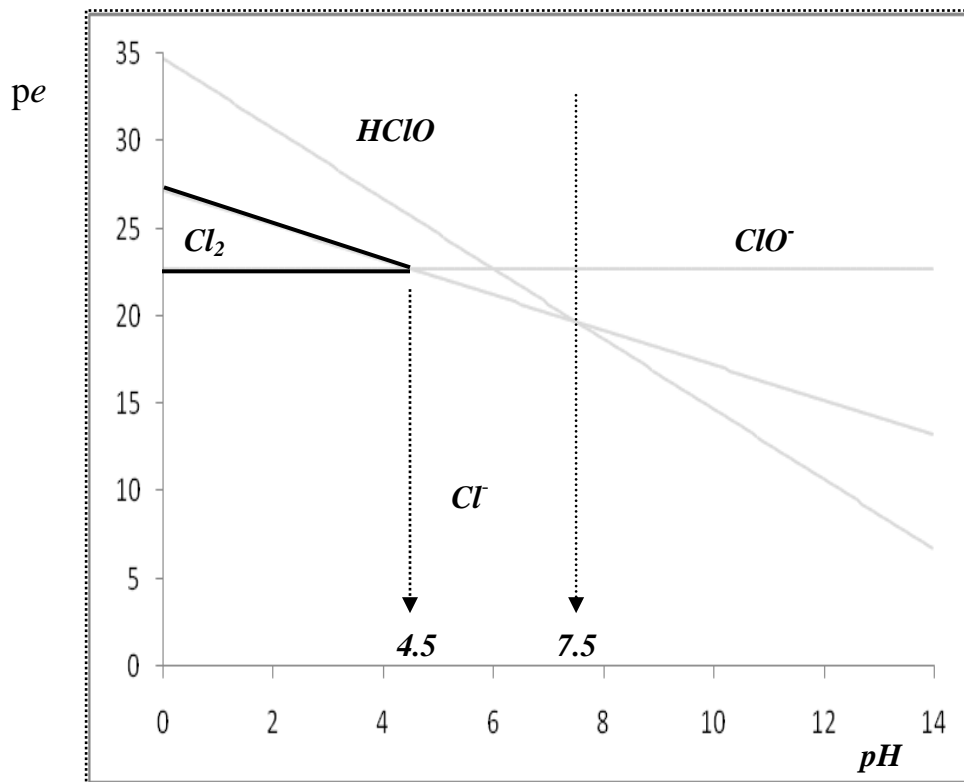
adimensionalmente: 
$$2pe = 45.3 + \log \frac{[\text{Cl}_2 \uparrow]}{[\text{Cl}^-]^2};$$

en condiciones estándar:  $pe = \left(\frac{1}{2}\right) 45.3 = 22.7$ , por tanto  $E = E^\circ = 1.36V$ .

En la siguiente tabla se muestran los resultados obtenidos en esta primera etapa del estudio:

(1) $\text{Cl}_2 \uparrow + 2e^- = 2\text{Cl}^-$	$pe = 22.7$	$E^\circ = 1.36V$
(2) $2\text{HClO} + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{Cl}_2 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$	$pe = 27.2 - pH$	$E^\circ = 1.63V - 0.06pH$
(4) $2\text{ClO}^- + 4\text{H}^+ + 2e^- = \text{Cl}_2 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$	$pe = 34.7 - 2pH$	$E^\circ = 2.08V - 0.12pH$

En la siguiente figura se muestra la gráfica de las funciones  $pe = f(pH)$  para el polisistema del cloro:



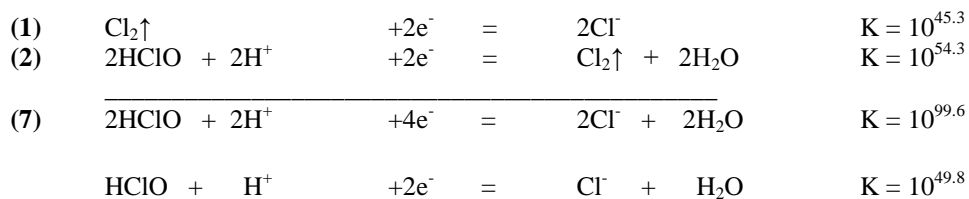
Se observa que a partir de un valor de pH,  $pH_{dism}$ , la reactividad de los pares redox se invierte desestabilizando al anfolito Cl(0). El valor de  $pH_{dism}$ , de inicio de dismutación cuantitativa, es:

$$22.7 = 27.2 - pH_{dism}; \quad pH_{dism} = 4.5$$

a partir de este valor de 4.5 predomina los pares globales  $HClO/Cl^-$  y  $ClO^-/Cl^-$ :

Para el intervalo de  $4.5 < pH < 7.5$ :

Equilibrio representativo:

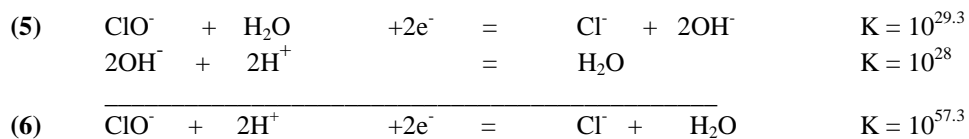


entonces:  $2pe = 49.8 - pH + \log \frac{[HClO]}{[Cl^-]^2};$

en condiciones estándar:  $pe = \left(\frac{1}{2}\right) 49.8 - \left(\frac{1}{2}\right) pH = 24.9 - \left(\frac{1}{2}\right) pH$ , por tanto  $E = E^\circ = 1.49V - 0.03pH$ .

Para el intervalo de  $7.5 < \text{pH} < 14$ :

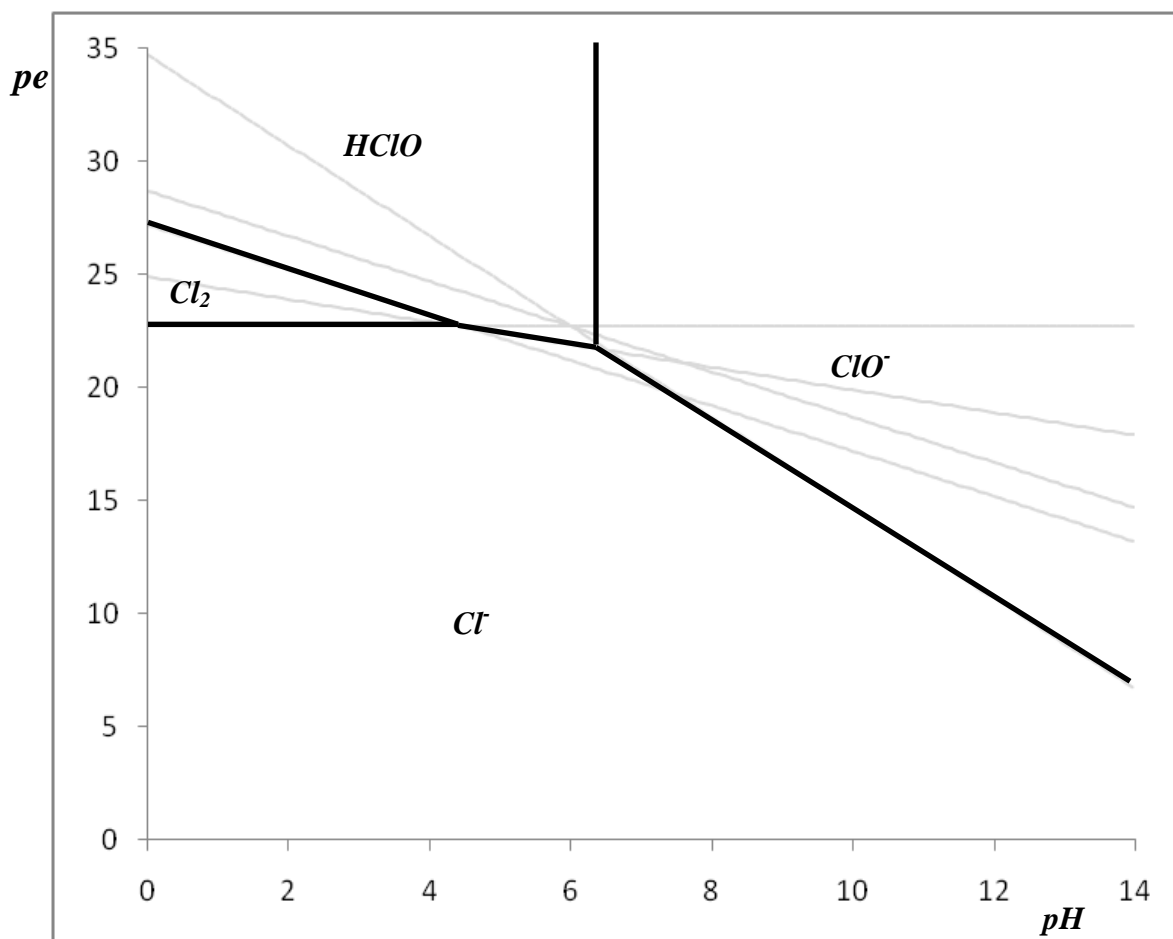
Equilibrio representativo:



entonces:  $2pe = 57.3 - 2pH + \log \frac{[\text{HClO}]}{[\text{Cl}^-]^2}$  ;

en condiciones estándar:  $pe = \left(\frac{1}{2}\right) 57.3 - \left(\frac{2}{2}\right) pH = 28.7 - pH$ , por tanto  $E = E^\circ = 1.72\text{V} - 0.06\text{pH}$ .

En la siguiente figura se muestra la gráfica definitiva de todas las rectas obtenidas y se remarcan las zonas de predominio de las funciones  $pe = f(\text{pH})$  para el polisistema del cloro  $\text{Cl(I)}/\text{Cl(0)}/\text{Cl(-I)}$  :





### Diagrama del polisistema del yodato/yodo/yoduro, I(V)/I(0)/I(-I):

Primero se calculan los valores de pKd de los pares redox reportados:

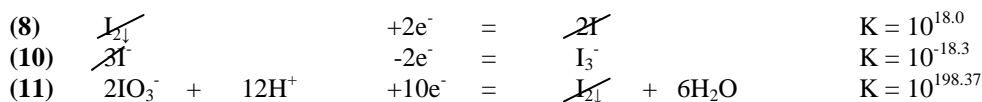
					E°	$\log K_f = pK_d = \frac{nE^\circ}{0.06V}$
(8)	$I_{2l}$	$+2e^-$	=	$2I^-$	0.54	18.0
(9)	$I_2$	$+2e^-$	=	$2I^-$	0.62	20.7
(10)	$I_3^-$	$+2e^-$	=	$3I^-$	0.55	18.3
(11)	$2IO_3^- + 12H^+$	$+10e^-$	=	$I_{2l} + 6H_2O$	1.19	198.3

1) Para el paso de yodo (V) a yodo (0) en forma de *triyoduro*.

El yodo, es una molécula diatómica simétrica no polar que en agua se *disuelve* muy poco,  $[I_2]_{sat} \approx 10^{-3}$  mol/L, por lo que es necesario *solubilizarlo* formando un complejo con un anión yoduro:



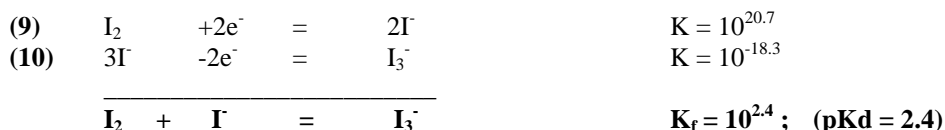
El equilibrio redox representativo, de yodato a yodo-yodurado, se deduce de las semireacciones de la tabla de datos proporcionados en el planteamiento del sistema en estudio:



La ecuación de Nernst-Peters adimensional queda:

$$10pe = 198 + \log \frac{[H^+]^{12} [IO_3^-]^2 [I^-]}{[I_3^-]}$$

En la práctica se opera con un exceso de yoduro de potasio, KI, ya que el complejo triyoduro tiene una constante de equilibrio relativamente baja lo cual puede deducirse de las semireacciones redox siguientes:



Por la razón anterior se solubiliza al yodo molecular en un exceso de KI con respecto al yodo total, por lo que no solo se fija el nivel de acidez sino también en nivel de complejación del yodo. Entonces el valor de pKd se expresa de manera *bicondicional*:

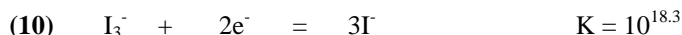
$$10pe = 198 - pI - 12pH + \log \frac{[IO_3^-]^2}{[I_3^-]}$$

en condiciones estándar:  $10pe = pKd'' = 198 - pI - 12pH$

$$pe = 19.8 - \left(\frac{1}{10}\right)pI - \left(\frac{12}{10}\right)pH; E^{\circ''} = 1.18V - 0.006pI - 0.072pH$$

2) Para el paso de yodo (0) en forma de *triyoduro* a yodo (-I).

El par redox no depende del pH solo del medio yodurado tamponado:



La ecuación de Nernst-Peters adimensional queda de la siguiente manera:

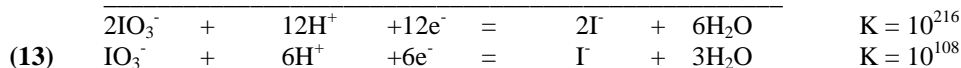
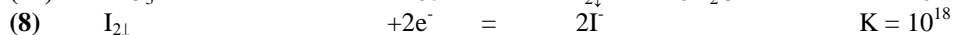
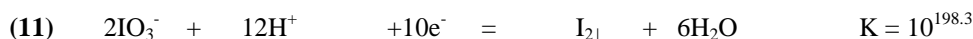
$$2pe = 18.3 + \log \frac{[\text{I}_3^-]}{[\text{I}^-]^3}$$

$$2pe = 18.3 + 3pI + \log[\text{I}_3^-] = pKd' + 3pI$$

$$pe = 9.2 + \left(\frac{3}{2}\right)pI; \quad E^{\circ'} = 0.55\text{V} + 0.09pI$$

3) Para el paso global de yodo (V) hasta yodo (-I).

El yodo en medio alcalino es inestable como anfolito. Por ello es conveniente buscar la ecuación de la variación del nivel redox en función del nivel de acidez para el par global:



La ecuación de Nernst-Peters adimensional queda de la siguiente manera:

$$6pe = 108 + \log \frac{[\text{H}^+]^6 [\text{IO}_3^-]}{[\text{I}^-]}$$

a pH y pI impuestos:

$$6pe = 108 + pI - 6pH + \log[\text{IO}_3^-]$$

en condiciones estándar,  $C_i = 1 \text{ mol/L}$ , para el analito:

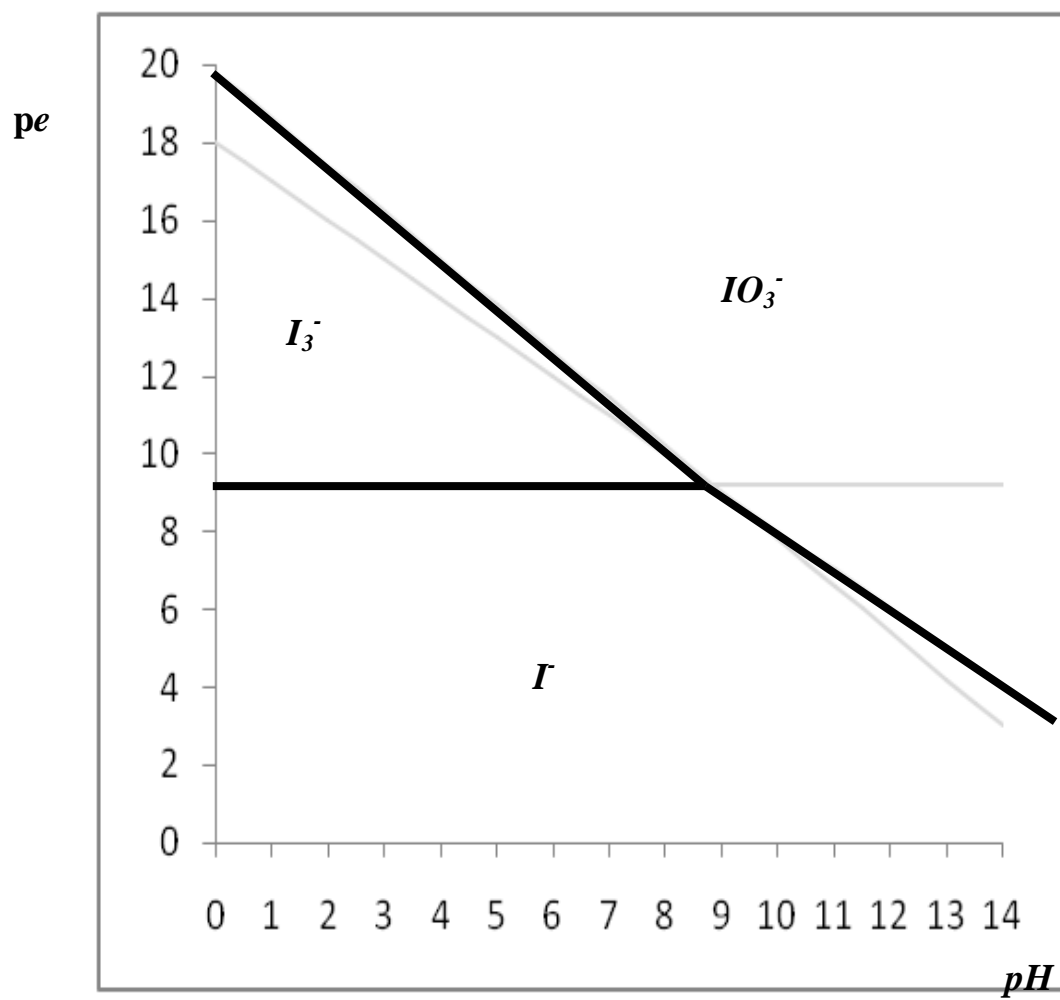
$$6pe = 108 + pI - 6pH = pKd''$$

$$pe = 18 + \left(\frac{1}{6}\right)pI - pH = \left(\frac{1}{6}\right)pKd''; \quad E^{\circ''} = 1.08\text{V} - 0.01pI - 0.06pH$$

La siguiente tabla resume las propiedades redox-pH del polisistema yodato/yodo-yodurado/yoduro:

<i>par redox</i>	<i>equilibrio representativo</i>	<i>pe = f(pH)</i>
$\text{IO}_3^-/\text{I}_3^-$	(12) $2\text{IO}_3^- + \text{I}^- + 12\text{H}^+ + 10\text{e}^- = \text{I}_3^- + 6\text{H}_2\text{O}$	$pe = 19.8 - \left(\frac{1}{10}\right)pI - \left(\frac{12}{10}\right)pH$
$\text{I}_3^-/\text{I}^-$	(10) $\text{I}_3^- + 2\text{e}^- = 3\text{I}^-$	$pe = 9.2 + \left(\frac{3}{2}\right)pI$
$\text{IO}_3^-/\text{I}^-$	(13) $\text{IO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- = \text{I}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	$pe = 18 + \left(\frac{1}{6}\right)pI - pH$

La siguiente figura muestra el diagrama  $pe = f(\text{pH})$  a  $pI = 0$  para los sistemas del yodato/yodo-yodurado/yoduro:



## QUÍMICA ANALÍTICA II.

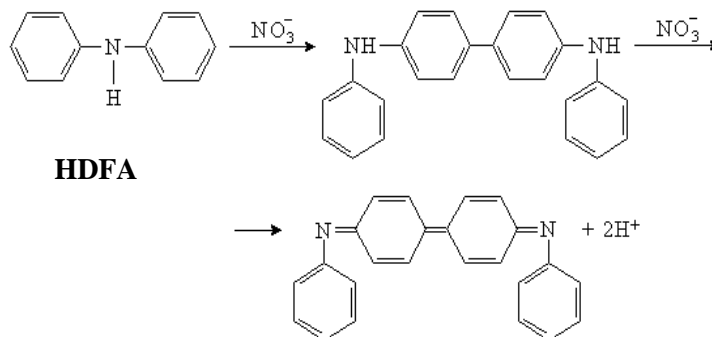
### Ejercicio de Clase: Diagramas redox-acidez, $pe=f(pH)$ . Caso (3): Difenilamina.

Dr. Alejandro Baeza

(Resolución)

#### Planteamiento del sistema en estudio

La disolución de DFA reducida es incolora y oxidada es azul intensa debido a las dobles ligaduras conjugadas:



Por ello se utiliza como indicador ácido-base. En cuanto a su comportamiento en solución acuosa se encuentra que la HDFA es una base muy débil en agua,  $pK_a = 2.0^{(1)}$  y presenta un potencial normal en *medio ácido molar* igual a  $E^\circ = 0.76V^{(2)}$ .

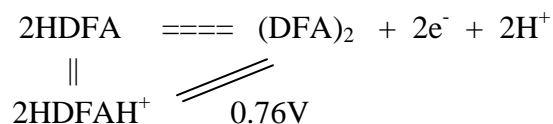
(1) Peter Sykes. "Mecanismos de reacción en Química Orgánica". Editorial Reverté. 1982.

(2) Juri L. Lurie. "Handbook of Analytical Chemistry" MIR Publishers. Moscow. 1975.

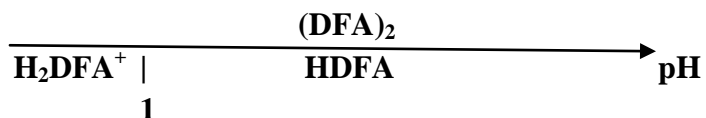
#### Preguntas

- 1.0 Escribir el DUZP en función del pH combinado
- 2.0 Escribir el DUZP en función del pe.
- 3.0 Encontrar la función polinomial de Ringbom  $pe = f(pH)$  en condiciones estándar.
- 4.0 Efectuar la gráfica  $pe = f(pH)$  por reducción del polinomio de Ringbom para sendas zonas de predominio de especies de acuerdo al DUZP combinado.
- 5.0 Se considera que cuando la HDFA se ha oxidado un 10% aparece el color azul que indica el punto de equivalencia. Calcular  $E_{vire}$  a  $pH = 0$ .

Se puede representar el mecanismo redox en función del pH de la siguiente manera:

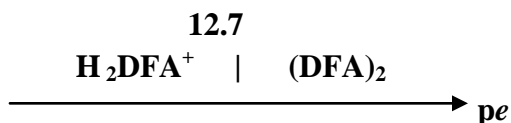


I/ El DUZP combinado para las propiedades redox-pH para el par redox HDFA/(DFA)<sub>2</sub> se representa de la misma manera:

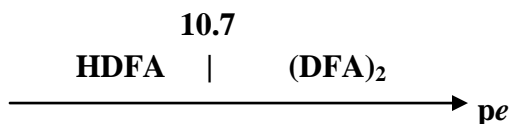
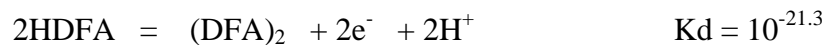
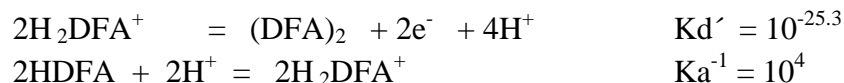


El DUZP redox requiere del cálculo del pKd del par HDFA/(DFA)<sub>2</sub>:  
a pH = 0:

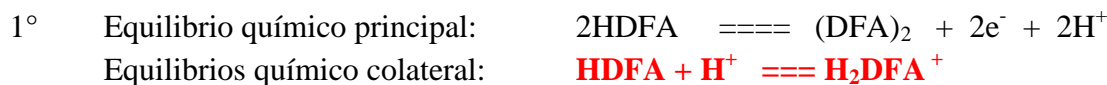
$$pKd_A = \frac{(2)E^0}{0.06\text{V}} = \frac{(2)(0.76\text{V})}{0.06\text{V}} = 25.3$$



*Con respecto al equilibrio principal:*



La ecuación polinomial de Ringbom, en función de los coeficientes de especiación o complejación,  $\alpha_{i(\text{H})}$ , se encuentra de acuerdo a los pasos acostumbrados:



3° Definir especies generalizadas:

$$[\text{HDFA}]' = [\text{HDFA}] + [\text{H}_2\text{DFA}^+]$$

$$[(\text{DFA})_2]' = [(\text{DFA})_2]$$

4° Definir coeficientes de especiación  $\alpha_{i(\text{H})}$  a partir de los valores de  $\log K_{H_i X}^{iH} = \log \beta_i$ :

$$K_{H_2\text{FDA}}^H = 10^2 = \frac{[\text{H}_2\text{FDA}]}{[\text{HFDA}][\text{H}^+]}$$

$$[\text{HDFA}]' = [\text{HDFA}] + [\text{H}_2\text{DFA}^+] = [\text{HDFA}](1 + 10^1[\text{H}^+]) = [\text{HFDA}]\alpha_{\text{HFDA}(\text{H})}$$

$$\alpha_{\text{HFDA}(\text{H})} = \frac{[\text{HFDA}]'}{[\text{HFDA}]}$$

$$[(\text{DFA})_2]' = [(\text{DFA})_2]$$

$$\alpha_{(\text{DFA})_2(\text{H})} = \frac{[(\text{DFA})_2]'}{[(\text{DFA})_2]} = 1$$

5° Relacionar la ecuación de *Henderson-Hasselbalch-like* del equilibrio principal con los coeficientes  $\alpha_{i(\text{H})}$ :

$$2pe = pKd + \log\left(\frac{[(\text{DFA})_2][\text{H}^+]^2}{[\text{HFDA}]^2}\right) = 21.3 - 2pH + \log\frac{[(\text{DFA})_2]'}{[\text{HFDA}]^2}$$

$$pe = 10.7 - pH + \left(\frac{1}{2}\right) \log\left(\frac{[(\text{DFA})_2]'}{[\text{HFDA}]^2}\right)$$

$$pe = 10.7 - pH + \left(\frac{1}{2}\right) \log\frac{(\alpha_{\text{HFDA}(\text{H})})^2}{\alpha_{(\text{DFA})_2(\text{H})}} + \left(\frac{1}{2}\right) \log\frac{[(\text{DFA})_2]'}{[\text{HFDA}]^2}$$

En condiciones estándar,  $[\text{HDFA}]' = [(\text{DFA})_2]' = 1 \text{ mol/L}$ , entonces:

$$pe = 10.7 - pH + \left(\frac{1}{2}\right) \log \frac{(\alpha_{\text{HFDA}(\text{H})})^2}{\alpha_{(\text{DFA})_2(\text{H})}} = 10.7 - pH + \left(\frac{1}{2}\right) \log \left(\frac{(1+10^2[\text{H}^+])^2}{1}\right)$$

6° Elaborar la gráfica  $pe = f(\text{pH})$ .

Para ello se propone la reducción de la ecuación *polinomial* anterior para generar sendas ecuaciones lineales con base al predominio de especies modificando las expresiones  $\alpha_{i(\text{H})}$  (estrategia de los polinomios reducidos de Charlot):



Para el intervalo  $0 < \text{pH} < 2$  el equilibrio redox predominante y la ecuación  $pe=f(\text{pH})$  es la siguiente:



$$pe = 10.7 - pH + \left(\frac{1}{2}\right) \log \frac{(\alpha_{\text{HFDA}(\text{H})})^2}{\alpha_{(\text{DFA})_2(\text{H})}} \approx 10.7 - pH + \left(\frac{1}{2}\right) \log \left(\frac{(10^2[\text{H}^+])^2}{1}\right)$$

$$pe = 12.7 - 2\text{pH}$$

Para el intervalo  $2 < \text{pH} < 14$  el equilibrio redox predominante y la ecuación  $pe=f(\text{pH})$  es la siguiente:



$$pe = 10.7 - pH + \left(\frac{1}{2}\right) \log \frac{(\alpha_{\text{HFDA}(\text{H})})^2}{\alpha_{(\text{DFA})_2(\text{H})}} \approx 10.7 - pH + \left(\frac{1}{2}\right) \log \frac{(1)^2}{1}$$

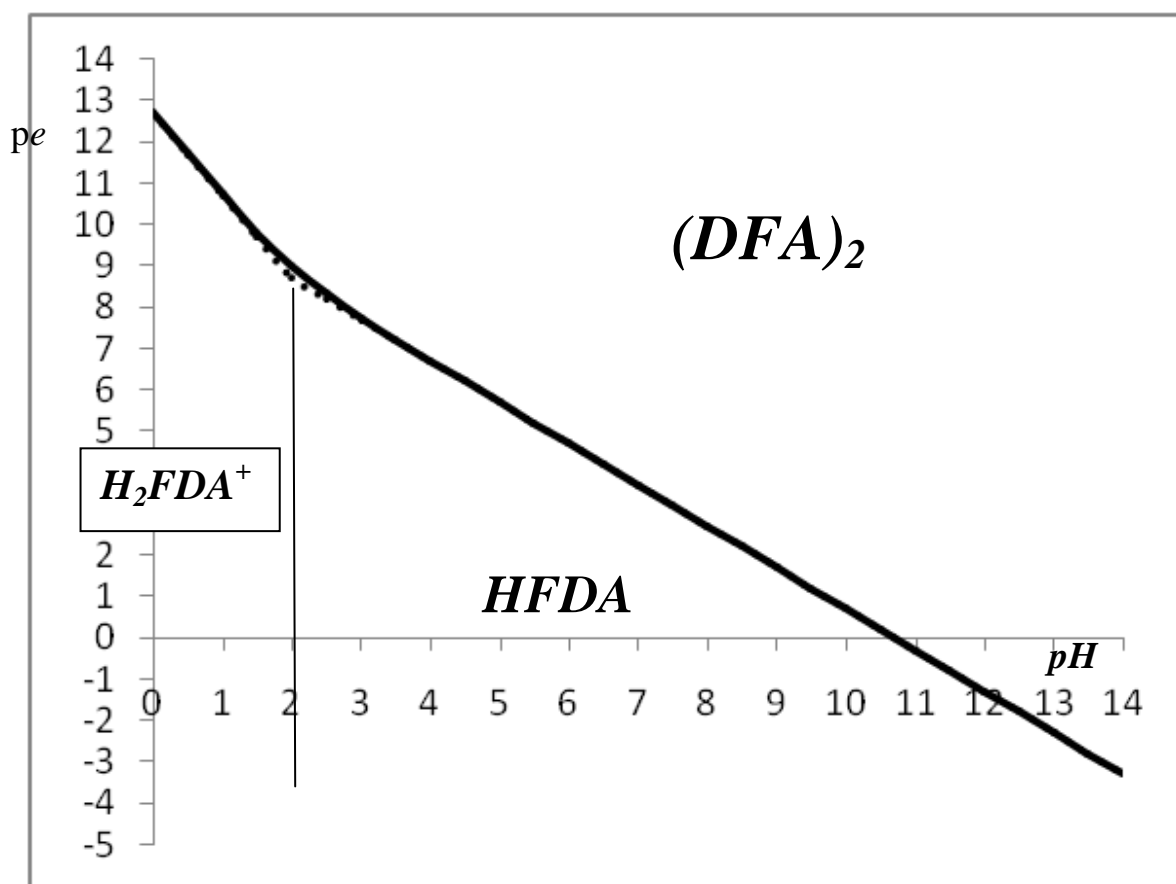
$$pe = 10.7 - \text{pH}$$

En la siguiente tabla se resume el estudio anterior para el par redox HDFA/(DFA)<sub>2</sub>:

$$pe = 10.7 - pH + \left(\frac{1}{2}\right) \log \frac{(\alpha_{HFDA(H)})^2}{\alpha_{(DFA)2(H)}} = 10.7 - pH + \left(\frac{1}{2}\right) \log \frac{(1 + 10^2[H^+])^2}{1}$$

Intervalo de pH	Equilibrio predominante o representativo	$\frac{(\alpha_{HFDA(H)})^2}{\alpha_{(DFA)2(H)}}$	pe = f(pH)
0 < pH < 2	$2(H_2DFA^+) = (DFA)_2 + 4H^+ + 2e^-$	$\frac{(10^2[H^+])^2}{1}$	pe = 12.7 - 2pH
2 < pH < 14	$2(HDFA) = (DFA)_2 + 2H^+ + 2e^-$	$\frac{[1]}{[1]}$	pe = 10.7 - pH

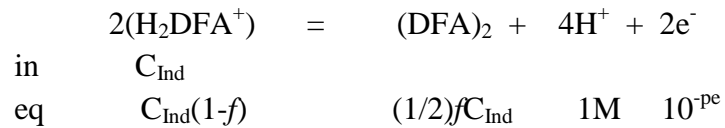
En la figura siguiente se presenta la gráfica de las funciones lineales y de la ecuación polinomial formal para el par redox HDFA/(DFA)<sub>2</sub>.





Se considera que cuando la HDFA se ha oxidado un 10% aparece el color azul que indica el punto de equivalencia. Calcular  $E_{vire}$  a  $pH = 0$ .

A  $pH = 0$  la fracción oxidada del indicador se muestra en la siguiente tabla de variación de especies:



Por lo tanto:

$$pe_{vire} = 12.7 + \left(\frac{1}{2}\right) \log \frac{[\text{DFA}_2]}{[\text{H}_2\text{DFA}^+]^2} = 12.7 + \left(\frac{1}{2}\right) \log \frac{\left(\frac{1}{2}\right)fC_{ind}}{[C_{ind}(1-f)]^2}$$

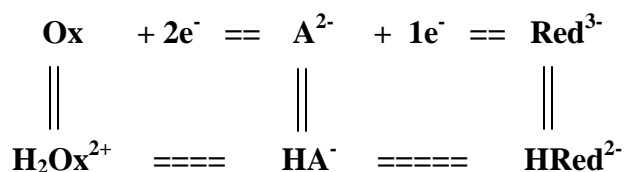
para  $f = 0.1$ , el 10% oxidado:

$$pe_{vire} = 12.0 + \left(\frac{1}{2}\right) \log \frac{C_{ind}}{[0.9C_{ind}]^2} = 12.05 + \left(\frac{1}{2}\right) pC$$

El potencial de vire depende de la concentración total de indicador,  $E_v = 0.06pe_{vire}$ .

**QUÍMICA ANALÍTICA II.****Ejercicio de Clase: Diagramas redox-acidez,  $p_e=f(\text{pH})$ . Caso (4) (hipotético): Ox/A/Red.****Dr. Alejandro Baeza****(Resolución)*****Planteamiento del sistema en estudio***

El polioxidante Ox se reduce en dos etapas en función de sus protonaciones de acuerdo al siguiente esquema:



Se propone la siguiente información termodinámica para las reacciones del esquema cuadrado anterior:

$$E^\circ_{\text{Ox/A}^{2-}} = 0.06\text{V}; \quad E^\circ_{\text{A}^{2-}/\text{Red}^{3-}} = 0.24\text{V}$$

$$pK_a(\text{H}_2\text{Ox}^{2+}/\text{Ox}) = 10.0; \quad pK_a(\text{HA}^-/\text{A}^{2-}) = 10.0; \quad pK_a(\text{HRed}^{2-}/\text{Red}^{3-}) = 3.0.$$

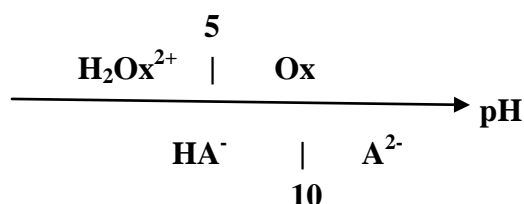
***Preguntas***

*Para la primera reducción de Ox.*

- 1.0 Escribir el DUZP en función del pH combinado
- 2.0 Escribir el DUZP en función del  $p_e$ .
- 3.0 Encontrar la función polinomial de Ringbom  $p_e = f(\text{pH})$  en condiciones estándar.
- 4.0 Efectuar la gráfica  $p_e = f(\text{pH})$  por reducción del polinomio de Ringbom para sendas zonas de predominio de especies de acuerdo al DUZP combinado.
- 5.0 Efectuar todo el estudio anterior para la reducción del anfolito. Presentar las gráficas juntas.

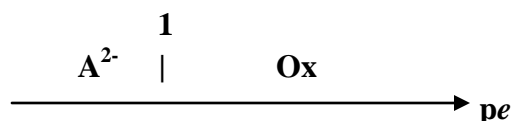
6.0 Presentar el diagrama completo indicando las especies estables.

I/ El DUZP combinado para las propiedades redox-pH para el primer par Ox/A queda de la siguiente manera:



El DUZP redox requiere del cálculo del pKd del par Ox/A<sup>2-</sup>:

$$pKd_A = \frac{(2)E^0}{0.06V} = \frac{(2)(0.06V)}{0.06V} = 2$$



La ecuación polinomial de Ringbom, en función de los coeficientes de especiación o complejación,  $\alpha_{i(L)}$ , se encuentra de acuerdo a los pasos acostumbrados:

1° Equilibrio químico principal:  $A^{2-} = Ox + 2e^-$   
 Equilibrios químicos colaterales:  $Ox + 2H^+ = H_2Ox^{2+}$ ;  $A^{2-} + H^+ = HA^-$

2° Definir equilibrio generalizado:  $(A^{2-})' = (Ox)' + 2e^-$

3° Definir especies generalizadas:

$$[A^{2-}]' = [A^{2-}] + [HA^-]$$

$$[Ox]' = [Ox] + [H_2Ox^{2+}]$$

4° Definir coeficientes de especiación  $\alpha_{i(H)}$  a partir de los valores de  $\log K_{H_i X}^{iH} = \log \beta_i$ :

$$K_{HA}^H = 10^{10} = \frac{[HA^-]}{[A^{2-}][H^+]}; \quad K_{H_2Ox}^{2H} = 10^{10} = \frac{[H_2Ox^{2+}]}{[Ox][H^+]^2}$$

$$[A^{2-}]' = [A^{2-}] + [HA^-] = [A^{2-}](1 + 10^{10}[H^+]) = [A^{2-}]\alpha_{A(H)};$$

$$\alpha_{A(H)} = \frac{[A^{2-}]'}{[A^{2-}]}$$

$$[Ox]' = [Ox] + [H_2Ox^{2+}] = [Ox](1 + 10^{10}[H^+]^2) = [Ox] \alpha_{Ox(H)};$$

$$\alpha_{Ox(H)} = \frac{[Ox]'}{[Ox]}$$

- 5° Relacionar la ecuación de *Hendersson-Hasselbach-like* del equilibrio principal con los coeficientes  $\alpha_{i(H)}$ :

$$2pe = pKd + \log \frac{[Ox]'}{[A^{2-}]} = 2 + \log \frac{[Ox]'}{[A^{2-}]}$$

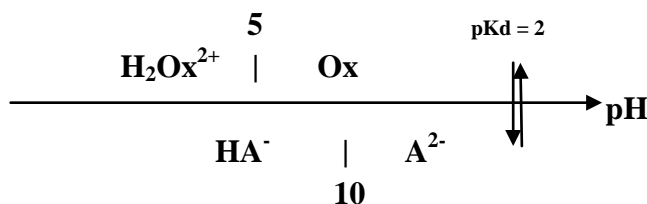
$$pe = 1 + \left(\frac{1}{2}\right) \log \frac{[Ox]'}{[A^{2-}]} = 1 + \left(\frac{1}{2}\right) \log \frac{\alpha_{A(H)}}{\alpha_{Ox(H)}} + \left(\frac{1}{2}\right) \log \frac{[Ox]'}{[A^{2-}]}$$

En condiciones estándar,  $[A^{2-}]' = [Ox]' = 1 \text{ mol/L}$ , entonces:

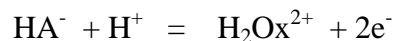
$$pe = 1 + \left(\frac{1}{2}\right) \log \frac{\alpha_{A(H)}}{\alpha_{Ox(H)}} = 1 + \left(\frac{1}{2}\right) \log \frac{[1 + 10^{10-pH}]}{[1 + 10^{10-2pH}]}$$

- 6° Elaborar la gráfica  $pe = f(pH)$ .

Para ello se propone la reducción de la ecuación *polinomial* anterior para generar sendas ecuaciones lineales con base al predominio de especies modificando las expresiones  $\alpha_{i(H)}$  (estrategia de los polinomios reducidos de Charlot):



Para el intervalo  $0 < \text{pH} < 5$  el equilibrio redox predominante y la ecuación  $pe=f(\text{pH})$  es la siguiente:



$$pe = 1 + \left(\frac{1}{2}\right) \log \frac{\alpha_{A(H)}}{\alpha_{Ox(H)}} \approx 1 + \left(\frac{1}{2}\right) \log \frac{[10^{10-pH}]}{[10^{10-2pH}]} = 1 + (1/2)\text{pH}$$

Para el intervalo  $5 < \text{pH} < 10$  el equilibrio redox predominante y la ecuación  $\text{pe}=\text{f}(\text{pH})$  es la siguiente:



$$\text{pe} = 1 + \left(\frac{1}{2}\right) \log \frac{\alpha_{\text{A}(\text{H})}}{\alpha_{\text{Ox}(\text{H})}} \approx 1 + \left(\frac{1}{2}\right) \log \frac{[\mathbf{10}^{10-\text{pH}}]}{[\mathbf{1}]} = \mathbf{6 - (1/2) \text{pH}}$$

Para el intervalo  $10 < \text{pH} < 14$  el equilibrio redox predominante y la ecuación  $\text{pe}=\text{f}(\text{pH})$  es la siguiente:



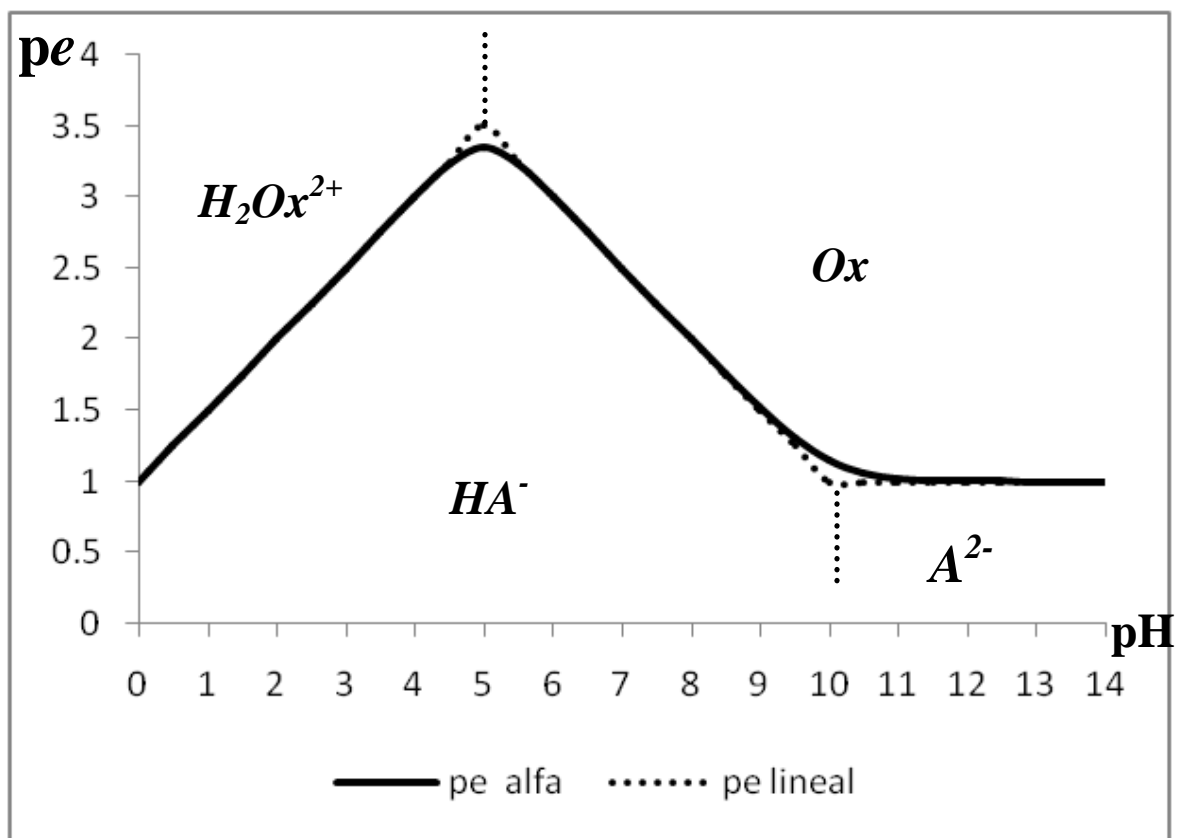
$$\text{pe} = 1 + \left(\frac{1}{2}\right) \log \frac{\alpha_{\text{A}(\text{H})}}{\alpha_{\text{Ox}(\text{H})}} \approx 1 + \left(\frac{1}{2}\right) \log \frac{[\mathbf{1}]}{[\mathbf{1}]} = \mathbf{1}$$

En la siguiente tabla se resume el estudio anterior para la primera etapa de reducción de Ox en función del pH:

$$\text{pe} = 1 + \left(\frac{1}{2}\right) \log \frac{\alpha_{\text{A}(\text{H})}}{\alpha_{\text{Ox}(\text{H})}} = 1 + \left(\frac{1}{2}\right) \log \frac{[\mathbf{1 + 10}^{10-\text{pH}}]}{[\mathbf{1 + 10}^{10-2\text{pH}}]}$$

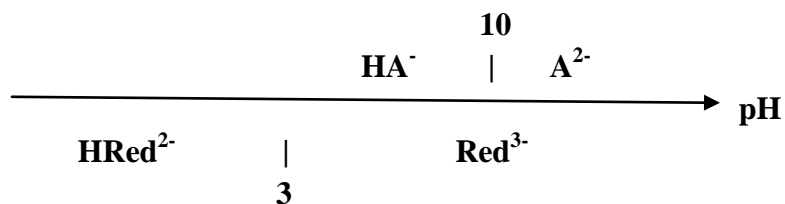
Intervalo de pH	Equilibrio predominante o representativo	$\alpha_{\text{A}(\text{H})} / \alpha_{\text{Ox}(\text{H})}$	$\text{pe} = \text{f}(\text{pH})$
$0 < \text{pH} < 5$	$\text{HA}^- + \text{H}^+ = \text{H}_2\text{Ox}^{2+} + 2\text{e}^-$	$\frac{[\mathbf{10}^{10-\text{pH}}]}{[\mathbf{10}^{10-2\text{pH}}]}$	$\text{pe} = 1 + (1/2)\text{pH}$
$5 < \text{pH} < 10$	$\text{HA}^- = \text{Ox} + 2\text{e}^- + \text{H}^+$	$\frac{[\mathbf{10}^{10-\text{pH}}]}{[\mathbf{1}]}$	$\text{pe} = 6 - (1/2)\text{pH}$
$10 < \text{pH} < 14$	$\text{A}^{2-} = \text{Ox} + 2\text{e}^-$	$\frac{[\mathbf{1}]}{[\mathbf{1}]}$	$\text{pe} = 1$

En la figura siguiente se presenta la gráfica de las funciones lineales y de la ecuación polinomial formal de la primera reducción de Ox en función del pH.



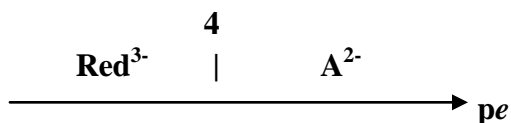
Primera reducción de Ox en función del pH. Se indican las especies predominantes en cada dominio del pH.

II/ El DUZP combinado para las propiedades redox-pH para la segunda reducción para el Red/A queda de la siguiente manera:

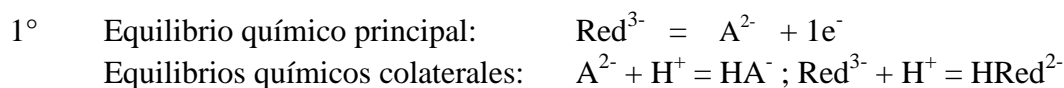


El DUZP redox requiere del cálculo del pKd del par  $A^{2-}/\text{Red}^{3-}$ :

$$pKd_{Red} = \frac{(1)E^0}{0.06V} = \frac{(1)(0.24V)}{0.06V} = 4$$



La ecuación polinomial de Ringbom, en función de los coeficientes de especiación o complejación,  $\alpha_{i(L)}$ , se encuentra de acuerdo a los pasos acostumbrados:



3° Definir especies generalizadas:

$$[\text{A}^{2-}]' = [\text{A}^{2-}] + [\text{HA}^-]$$

$$[\text{Red}^{3-}]' = [\text{Red}^{3-}] + [\text{HRed}^{2-}]$$

4° Definir coeficientes de especiación  $\alpha_{i(H)}$  a partir de los valores de  $\log K_{H_iX}^{iH} = \log \beta_i$ :

$$K_{HA}^H = 10^{10} = \frac{[\text{HA}^-]}{[\text{A}^{2-}][\text{H}^+]}; \quad K_{HRed}^H = 10^3 = \frac{[\text{HRed}^{2-}]}{[\text{Red}^{3-}][\text{H}^+]}$$

$$[\text{A}^{2-}]' = [\text{A}^{2-}] + [\text{HA}^-] = [\text{A}^{2-}](1 + 10^{10}[\text{H}^+]) = [\text{A}^{2-}]\alpha_{A(H)};$$

$$\alpha_{A(H)} = \frac{[\text{A}^{2-}]'}{[\text{A}^{2-}]}$$

$$[\text{Red}^{3-}]' = [\text{Red}^{3-}] + [\text{HRed}^{2-}] = [\text{Red}^{3-}](1 + 10^3[\text{H}^+]) = [\text{Red}^{3-}]\alpha_{Red(H)};$$

$$\alpha_{Red(H)} = \frac{[\text{Red}^{3-}]'}{[\text{Red}^{3-}]}$$

5° Relacionar la ecuación de *Hendersson-Hasselbach-like* del equilibrio principal con los coeficientes  $\alpha_{i(H)}$ :

$$pe = pKd + \log \frac{[\text{A}^{2-}]}{[\text{Red}^{3-}]} = 4 + \log \frac{[\text{A}^{2-}]}{[\text{Red}^{3-}]}$$

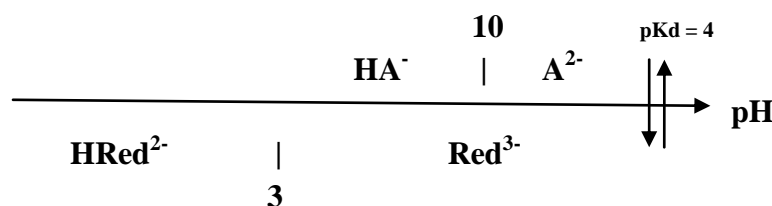
$$pe = 4 + \log \frac{[A^{2-}]}{[Red^{3-}]} = 4 + \log \frac{\alpha_{Red(H)}}{\alpha_{A(H)}} + \log \frac{[A^{2-}]'}{[Red^{3-}]'}$$

En condiciones estándar,  $[A^{2-}]' = [Red^{3-}]' = 1 \text{ mol/L}$ , entonces:

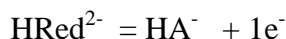
$$pe = 4 + \log \frac{[A^{2-}]}{[Red^{3-}]} = 4 + \log \frac{\alpha_{Red(H)}}{\alpha_{A(H)}} = 4 + \log \frac{[1+10^{3-pH}]}{[1+10^{10-pH}]}$$

6° Elaborar la gráfica  $pe = f(pH)$ .

Para ello se propone la reducción de la ecuación *polinomial* anterior para generar sendas ecuaciones lineales con base al predominio de especies modificando las expresiones  $\alpha_{i(H)}$  (estrategia de los polinomios reducidos de Charlot):

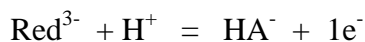


Para el intervalo  $0 < pH < 3$  el equilibrio redox predominante y la ecuación  $pe=f(pH)$  es la siguiente:



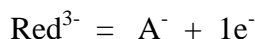
$$pe = 4 + \log \frac{\alpha_{Red(H)}}{\alpha_{A(H)}} \approx 4 + \log \frac{[10^{3-pH}]}{[10^{10-pH}]} = -3$$

Para el intervalo  $3 < pH < 10$  el equilibrio redox predominante y la ecuación  $pe=f(pH)$  es la siguiente:



$$pe = 4 + \log \frac{\alpha_{Red(H)}}{\alpha_{A(H)}} \approx 4 + \log \frac{[1]}{[10^{10-pH}]} = -6 + pH$$

Para el intervalo  $10 < pH < 14$  el equilibrio redox predominante y la ecuación  $pe=f(pH)$  es la siguiente:



$$pe = 4 + \log \frac{\alpha_{Red(H)}}{\alpha_{A(H)}} \approx 4 + \log \frac{[1]}{[1]} = 4$$

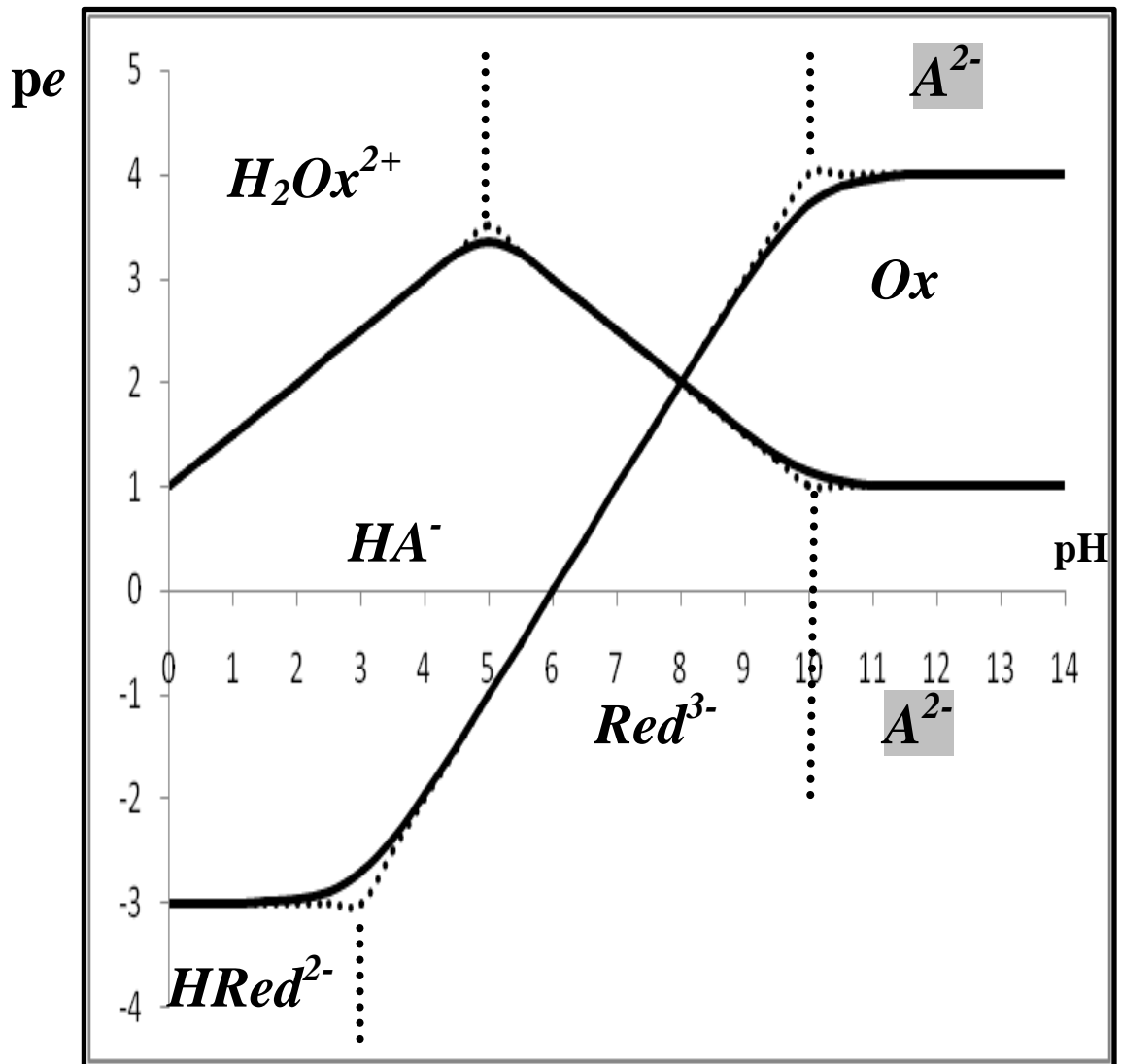


En la siguiente tabla se resume el estudio de las funciones lineales y de la ecuación polinomial formal de la segunda reducción de Ox,  $A \rightarrow \text{Red}$ , en función del pH.

$$pe = 4 + \log \frac{[A^{2-}]}{[\text{Red}^{3-}]} = 4 + \log \frac{\alpha_{\text{Red}(H)}}{\alpha_{A(H)}} = 4 + \log \frac{[1 + 10^{3-pH}]}{[1 + 10^{10-pH}]}$$

Intervalo de pH	Equilibrio predominante o representativo	$A_{\text{Red}(H)} / \alpha_{A(H)}$	pe = f(pH)
$0 < \text{pH} < 3$	$\text{HRed}^{2-} = \text{HA}^- + 1e^-$	$\frac{[10^{3-pH}]}{[10^{10-pH}]}$	pe = -3
$3 < \text{pH} < 10$	$\text{Red}^{3-} + \text{H}^+ = \text{HA}^- + 1e^-$	$\frac{[1]}{[10^{10-pH}]}$	pe = -6 + pH
$10 < \text{pH} < 14$	$\text{Red}^{3-} = \text{A}^- + 1e^-$	$\frac{[1]}{[1]}$	pe = 4

En la figura siguiente se presenta la gráfica de las funciones lineales y de la ecuación polinomial formal de la segunda reducción de Ox,  $A \rightarrow \text{Red}$ , en función del pH en las mismas coordenadas de la primera reducción  $\text{Ox} \rightarrow \text{Red}$  para integrar el comportamiento completo del polisistema redox.



Primera reducción  $Ox \rightarrow Red$  y segunda reducción de  $Ox$ ,  $A \rightarrow Red$ , en función del pH. Se indican las especies predominantes en todo el dominio del pH.

Se observa de este estudio que el anfolito  $A^{2-}$  se inestabiliza cuantitativamente a partir de un valor de pH igual a:

$$6 - (1/2)pH_{dis} = -6 + pH_{dis},$$

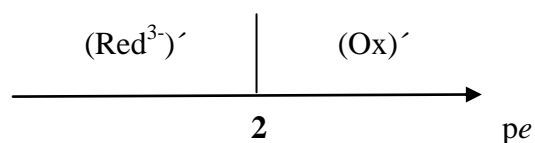
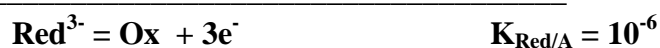
$$pH_{dis} = 8.0$$

valor de pH a partir del cual el *anfolito* *dismuta cuantitativamente* ( $\gamma^0 > 50\%$ ) para dar lugar al par *global estable*  $Ox/Red^{3-}$ :

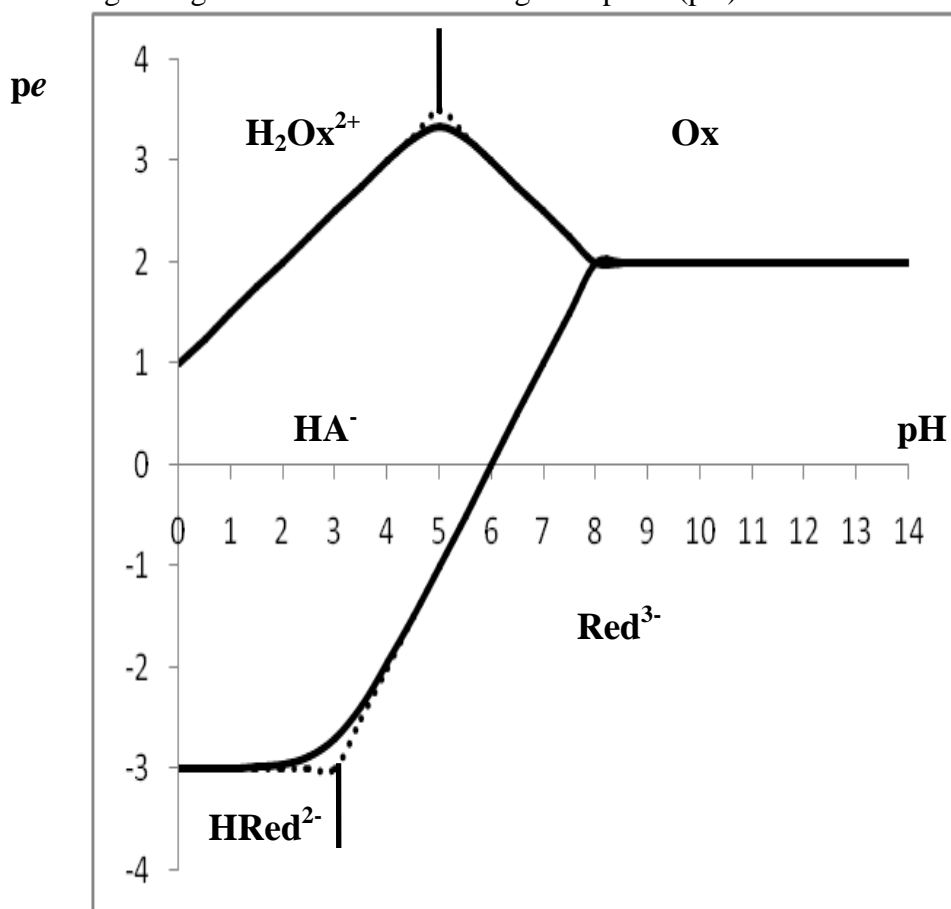
Reacción de *dismutación cuantitativa*:



Equilibrio químico redox del par global estable para  $\text{pH} > 8$ :



En la figura siguiente se muestra el diagrama  $pe = f(\text{pH})$  final.



***Bibliografía de apoyo***

- 1) Lars Gunnar Sillén  
“Redox Diagrams”  
*Journal of Chemical Education*, December (1952)600-608
  
  - 2) David Davidson and Kenneth Geller  
“The Algebra of Simultaneous Equilibria”  
*Journal of Chemical Education*, (1953)238-242
  
  - 3) A. Ringbom  
“Formacion de complejos en Química Analítica”  
Editorial Alhambra.  
1979.
  
  - 4) Gabriel Trejo, Alberto Rojas, Ma. Teresa Ramírez,  
“Diagramas de Zonas de Predominio Aplicados al Análisis Químico”  
Universidad Autónoma Metropolitana. Unidad Iztapalapa.  
1993.
  
  - 5) Alejandro Baeza,  
“Química Analítica: Expresión Gráfica de las Reacciones Químicas”.  
S. y G. Editores.  
2006.
-

## QUIMICA ANALITICA II

Sem 2007-II

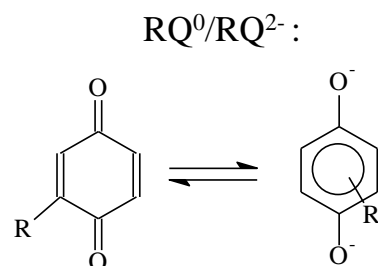
## Complejos-pH.

Dr. Alejandro Baeza

## Planteamiento del sistema en estudio:

Se conoce la siguiente información:

Par:	log K <sub>f</sub>
Cu <sup>+</sup> /Cu(CN) <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	30.3
CN <sup>-</sup> /HCN	9.2
Cu <sup>2+</sup> /Cu <sup>+</sup>	2.6
Cu <sup>+</sup> /Cu <sup>0</sup>	8.7
RQ <sup>2-</sup> /RQH <sup>-</sup>	4.0
RQH <sup>-</sup> /RQH <sub>2</sub>	6.0
RQ <sup>0</sup> /RQ <sup>2-</sup>	10.0



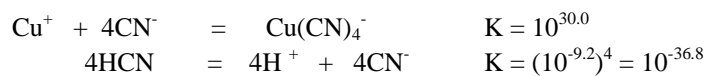
## Preguntas:

- 1.0 Trazar sendos diagramas  $pe = f(pCN)_{pH=4}$  y  $pe = f(pH)$ .
- 2.0 Si se mezclan  $n_0$  de Cu(0) y RQ<sup>0</sup>, completar la siguiente tabla:

pH	pCN	Equilibrio representativo	Log Keq''
0	0		
4	0		

## Respuestas:

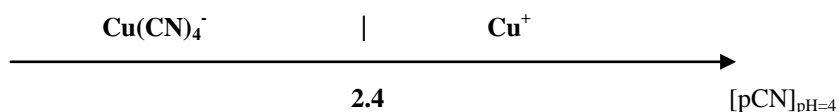
Para el diagrama  $pe = f(pCN)$  a  $pH = 4.0$ , primero es necesario calcular el valor de log K<sub>f</sub> del Cu(I) con el CN<sup>-</sup> a este pH impuesto:



A  $pH = 4.0$ :

$$\frac{K}{[\text{H}^+]^4} = K' = \frac{[\text{Cu}(\text{CN})_4^-]}{[\text{Cu}^+][\text{CN}^-]^4} = \frac{10^{-6.5}}{(10^{-4})^4} = 10^{9.5}$$

Por lo tanto el DUZP correspondiente a  $pH = 4.0$  queda de la siguiente manera:



El trazo del diagrama en condiciones estándar puede efectuarse con tres estrategias:

- trazo rápido por relación de  $pe/pCN$
  - por polinomios reducidos con base al predominio de especies.
  - por el tratamiento formal con la ecuación  $pe = f(\alpha)$ .
- a) trazo rápido por relación de  $pe/pCN$ :

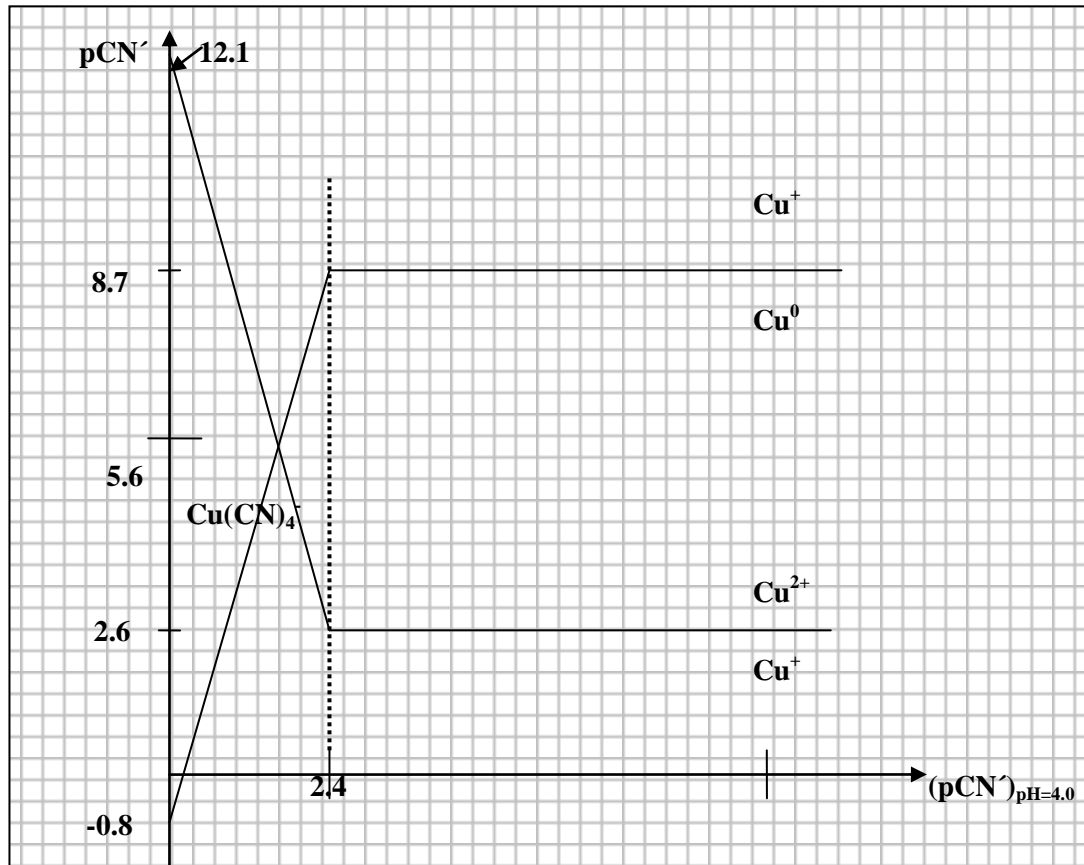
**Para el Cu(II)/Cu(I):**



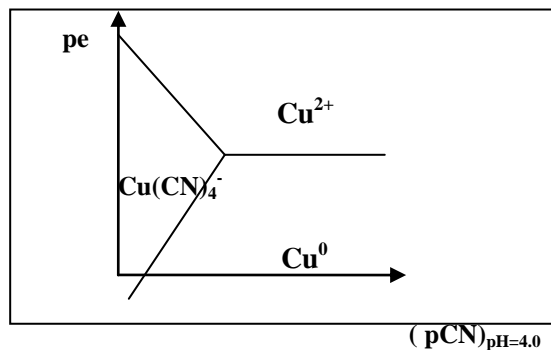
**Para el Cu(I)/Cu(0):**



Con sendas relaciones de pendientes puede trazarse rápidamente el diagrama **DBZP**:



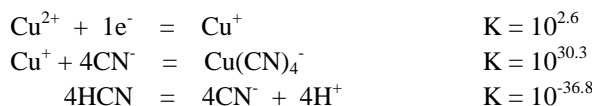
Automáticamente se obtienen los valores de  $pK_d'$  de los pares redox  $Cu^{2+}/Cu(CN)_4^-/Cu^0$ . El diagrama muestra claramente que el  $Cu^+$  es un anfólito inestable en forma libre y en forma complejada en el intervalo  $1.5 < pCN' < 2.4$ . También se obtiene de manera automática el valor del  $pK_d'$  del par global  $Cu^{2+}/Cu^0$   $pK_d' = 5.6$  a partir del cual puede deducirse el valor de  $E^\circ = (5.6)(0.06V) = 0.336V$ . El diagrama definitivo queda de la siguiente manera:



b) por polinomios reducidos con base al predominio de especies.

Este método consiste en sumar los equilibrios químicos que ocurren simultáneamente. Se ejemplificará con el par Cu(II)/Cu(I):

A pH = 4.0



Se define constante bicondicional y se expresa en forma adimensional en condiciones estándar:

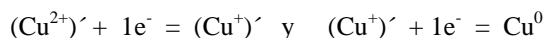
$$\begin{aligned} K &= \frac{[\text{Cu}(\text{CN})_4^-][\text{H}^+]^4}{[\text{Cu}^{2+}][\text{HCN}]^4[e^-]} \\ K \frac{[\text{HCN}]^4}{[\text{H}^+]^4} &= K'' = \frac{[\text{Cu}(\text{CN})_4^-]}{[\text{Cu}^{2+}][e^-]} \\ [e^-] &= \frac{[\text{H}^+]^4[\text{Cu}(\text{CN})_4^-]}{K[\text{CN}^-]^4[\text{Cu}^{2+}]} = \frac{(10^{-4})^4(1M)}{10^{-3.9}[\text{CN}^-]^4(1M)} \\ [e^-] &= 10^{-12.1}[\text{CN}^-]^{-4} \\ pe &= 12.1 - 4pCN \end{aligned}$$

La ecuación  $pe = f(pCN)$  es la misma que se encontró con el trazo rápido del diagrama. De igual manera pueden deducirse el resto del diagrama.

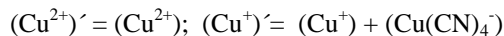
c) por el tratamiento formal con la ecuación  $pe = f(\alpha)$ .

Este método consiste en: i) definir los equilibrios generalizados; ii) las especies generalizadas; iii) los coeficientes de especiación  $\alpha$ ; iv) insertarlos en las funciones de  $pe$ .

i) equilibrios generalizados:



ii) especies generalizadas:



iii) coeficientes de especiación:

$$\frac{[Cu^{2+}]}{[Cu^{2+}]} = \alpha_{Cu^{2+}(CN)} = 1$$

$$\frac{[Cu^+]}{[Cu^+]} = \alpha_{Cu^+(CN)} = \left[ 1 + 10^{30.3} \frac{[CN^-]^4}{[1 + 10^{9.2-pH}]^4} \right]$$

$$\frac{[Cu^+]}{[Cu^+]} = \alpha_{Cu^+(CN)} = [1 + 10^{9.5-4pCN}]$$

iv) insertarlos en las funciones de pe:

para Cu(II)/Cu(I):

$$pe = 2.6 + \log \frac{[Cu^{2+}]}{[Cu^+]} = 2.6 + \log \frac{[Cu^{2+}][1 + 10^{9.5-4pCN}]}{[Cu^+]}$$

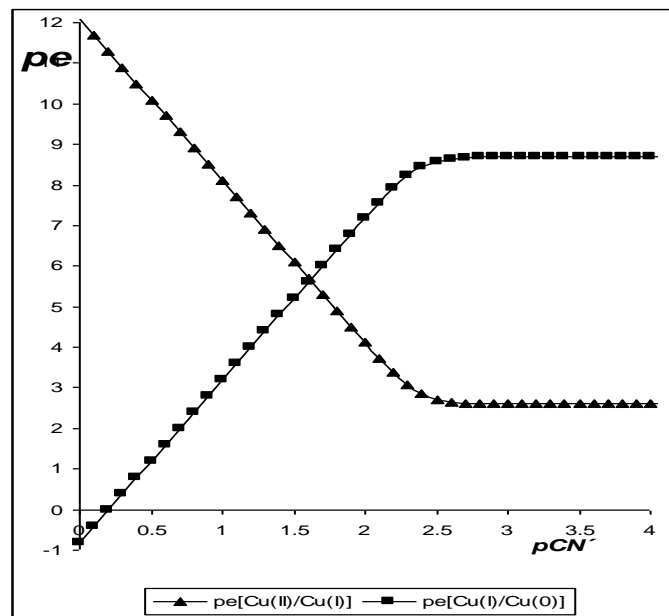
$$pe = 2.6 + \log [1 + 10^{9.5-4pCN}]$$

para Cu(I)/Cu(0):

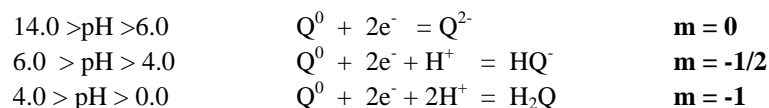
$$pe = 8.7 + \log \frac{[Cu^+]}{1} = 8.7 + \log \frac{[Cu^{2+}]}{[1 + 10^{9.5-4pCN}]}$$

$$pe = 8.7 - \log [1 + 10^{9.5-4pCN}]$$

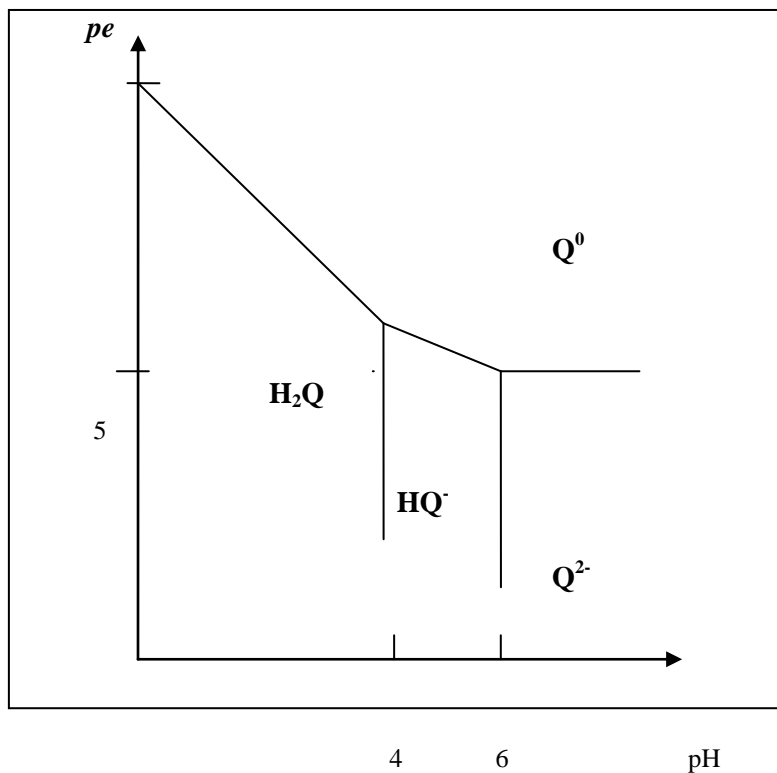
La siguiente figura muestra las funciones  $pe = f(pCN)$ :



Para el sistema de la quinona propuesta, se traza el diagrama por medio del trazo rápido:

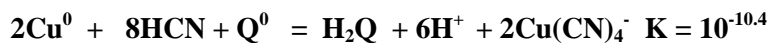
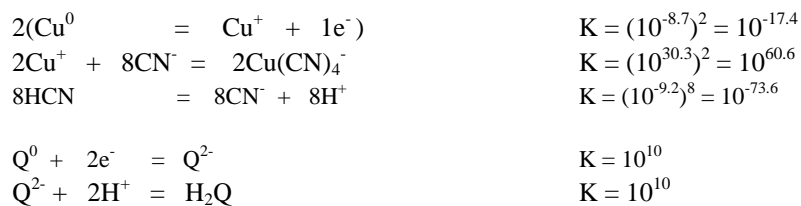




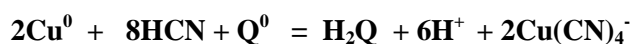


2.0 Si se mezclan  $n_0$  de  $\text{Cu}(0)$  y  $\text{RQ}^0$ , las reacciones que ocurren son:

A  $\text{pH} = 0.0$  y  $\text{pCN} = 0$ , el equilibrio representativo y senda  $K_{\text{reacción}}$  se calcula de acuerdo a la siguiente secuencia de reacciones:



A  $\text{pH} = 4.0$  y  $\text{pCN} = 0$ , el equilibrio representativo es el mismo:



El valor de la  $K''_{\text{reacción}}$  se calcula de la siguiente manera:

$$K = 10^{-10.4} = \frac{[H_2Q][H]^6[Cu(CN)_4^-]^2}{[HCN]^8[Q^0]}$$

$$K'' = \frac{K[HCN]^8}{[H]^6} = \frac{10^{-10.4}(1)}{(10^{-2.4})} = \frac{[Q^{2-}][Cu(CN)_4^-]^2}{[CN]^8[Q^0]}$$

$$K''_{reacción} = 10^{13.7}$$

---

**QUÍMICA ANALÍTICA II**  
**Examen: Redox-complejos, DZP. Solubilización de Au(0).**  
**Dr. Alejandro Baeza**

**2010-I**

**Planteamiento del sistema en estudio**

El Au<sup>0</sup> puede recuperarse de circuitos electrónicos para su posterior reciclado si se oxida con el oxígeno presente en el aire en medio KCN a pH controlado. Una vez oxidado puede separarse con alta pureza por electrodeposición.

En el proceso de solubilización están involucrados los siguientes pares conjugados<sup>(1)</sup>:

	E°(V/ENH)
Au <sup>3+</sup> /Au <sup>+</sup>	<b>1.41</b>
Au <sup>+</sup> /Au	<b>1.68</b>
O <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O	<b>1.29 (pH = 0)</b>
Au <sup>3+</sup> /Au(CN) <sub>4</sub> <sup>-</sup>	<b>log β<sub>4</sub> = 56</b>
Au <sup>+</sup> /Au(CN) <sub>2</sub> <sup>-</sup>	<b>log β<sub>2</sub> = 39</b>
HCN/CN <sup>-</sup>	<b>pK<sub>a</sub> = 9.2</b>

(1) Juri L. Lurie. "Handbook of Analytical Chemistry" MIR Publishers. Moscow. 1975.

**Preguntas**

- 1.0 Calcular los valores de log β<sub>i</sub> de los complejos cianurados del Au(I) y Au(III) a pH = 5.0.
- 2.0 Escribir el DUZP combinado en función de (pCN)<sub>pH=5.0</sub> para Au(III)/Au(I).
- 3.0 Trazar la gráfica pe = f(pCN)<sub>pH=5</sub> para el par redox Au(III)/Au(I) para C<sub>i</sub> = 1 mol/L.
- 4.0 Escribir el DUZP combinado en función de (pCN)<sub>pH=5.0</sub> para Au(III)/Au(0).
- 5.0 Trazar la gráfica pe = f(pCN)<sub>pH=5</sub> para el par redox Au(I)/Au(0) para C<sub>i</sub> = 1 mol/L en los mismos ejes del inciso 4.
- 6.0 Encontrar el valor de pCN<sub>dism</sub> y la recta correspondiente al par global.
- 7.0 Encontrar la función pe = f(pCN)<sub>pH=5.0</sub> para el par O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O e incorporarla a la gráfica de los sistemas del Au(III)/Au(I)/Au(0).
- 8.0 Escribir la ecuación generalizada de reacción redox entre el Cu(0) y el oxígeno en función del (pCN)<sub>pH=5</sub>.
- 9.0 Efectuar la gráfica log K''<sub>reacción</sub> = f(pCN)<sub>pH=5</sub>.
- 10.0 Calcular el pCN de máxima cuantitatividad de la reacción de solubilización del Au(0).

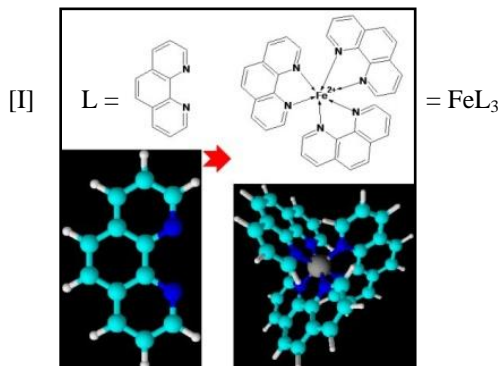
**QUÍMICA ANALÍTICA II**

**2010-I**

## Ejercicio de clase: Redox-complejos, DZP. Fe(II)-fenantrolina. Dr. Alejandro Baeza

### Planteamiento del sistema en estudio.

La cuantificación de Fe(II) es de gran importancia en bioquímica clínica, química ambiental, química de alimentos, química farmacéutica y química de coordinación. La determinación se basa en la formación de un complejo colorido con el ligante 1,10-orto-fenantrolina, [I], controlando el nivel de acidez y el nivel redox del medio. El pH se fija con un amortiguador de acético-acetato de sodio pH= 5.0 y el nivel reductor por adición de hidroxilamina al 10%.



Se conoce la siguiente información de la literatura<sup>(1,2)</sup>:

1)	Fe(II)	o-fenantrolina <sup>[I]</sup>	$\log\beta(n):(1)6;(2)11;(3)20$ $\text{p}K_{a_{H(i)L}}:(1)5.$
2)	Fe(III)	o-fenantrolina <sup>[I]</sup>	$\log\beta(n):(1)7;(2)12;(3)14$
3)	Fe <sup>3+</sup> /Fe <sup>2+</sup>		$E^\circ = 0.771V$
4)	Fe <sup>2+</sup> /Fe <sup>0</sup>		$E^\circ = -0.440V$
5)	N <sub>2</sub> ↑/2(NH <sub>2</sub> OH)H <sup>+</sup>		$E^\circ = -1.870V$

(1) G. Trejo, A.Rojas, M.T. Ramírez,  
"Diagramas de Zonas de Predominio Aplicados al Análisis Químico"  
Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Iztapalapa. 1993.

(2) Juri L. Lurie. "Handbook of Analytical Chemistry" MIR Publishers. Moscow. 1975.

### Preguntas

- 1.0 Elaborar el diagrama  $pe = f(pL)_{pH=5}$  para el polisistema Fe(III)/Fe(II)/Fe(0) para  $C_i = 1 \text{ mol/L}$ .
- 2.0 Calcular el nivel reductor del medio de análisis. El  $\text{p}K_a$  de  $\text{NH}_2\text{OH}_2^+$  es 6.1.
- 3.0 Calcular la fracción molar relativa del Fe(II),  $\Phi_{\text{Fe(II)}} = Co(1-f)$ , en el medio de análisis.