

QUÍMICA ANALÍTICA II

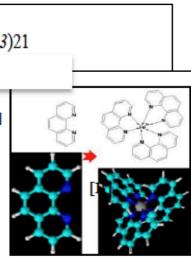
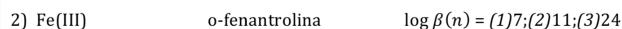
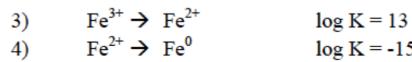
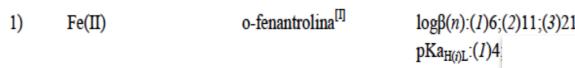
REDOX-COMPLEJOS.

2018-2

Prof. Alex Baeza

El Fe(II) es cuantificado por la formación de un complejo colorido por el ligante o-fenantrolina, L = [L]. Para ello es conveniente fijar el pH y el pe de la disolución de análisis.

Se conoce la siguiente información:



Preguntas:

- 1,0 Calcular los valores de $pK_{d_{j-i}}$ de sendos complejos de Fe(III)/Fe(II) a pH = 2.0
- 2,0 Elaborar el **DUZP** combinado para $[pL]_{pH=2}$ para Fe(III)/Fe(II)/Fe(0).
- 3,0 Elaborar el **DBZP** $pe = f[pL]_{pH=2}$ en condiciones estándar del polisistema.

BORRADOR

- 1.0 Calculando el valor de las constantes de disociación de sendos complejos a pH = 2:

En general para cada catión;

$$M^{z+} + iL \rightleftharpoons ML_i^{z+} \quad K_{ML_i^{z+}}^{iL} = \beta_i = \frac{[ML_i^{z+}]}{[M^{z+}][L]^i}$$

A cualquier pH (tema *complejos-acidez*):

$$M^{z+} + i(L')' \rightleftharpoons ML_i^{z+} \quad K_{ML_i^{z+}}^{iL} = \beta_i = \frac{[ML_i^{z+}]}{[M^{z+}][L']^i}$$

$$(K_{ML_i^{z+}}^{iL})' = \beta_i' = \frac{[ML_i^{z+}]}{[M^{z+}][L']^i} = \frac{[ML_i^{z+}]}{[M^{z+}][L]^i \alpha_{L(H)}^i} = \frac{\beta_i}{\alpha_{L(H)}^i}$$

$$\log \beta_i' = \log \beta_i - (i) \log \alpha_{L(H)}$$

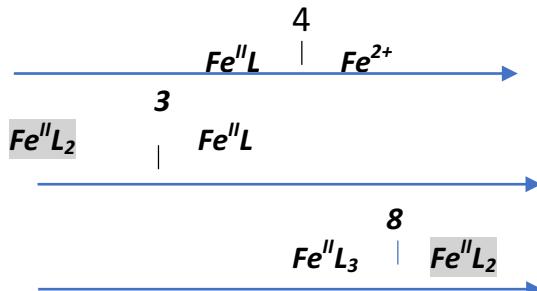
$$\alpha_{L(H)} = 1 + 10^{4-pH}; \text{ a pH} = 2, \alpha_{L(H)} = 1 + 10^{4-2} = 101.$$

Por lo tanto, a este pH los valores logarítmicos de sendas constants globales de formación para Fe(III) y Fe (II) con la ortofenantrolina, L, son:

$$\text{Fe(II)} \quad \log \beta_{(i)} : (1)4; (2)7; (3)15$$

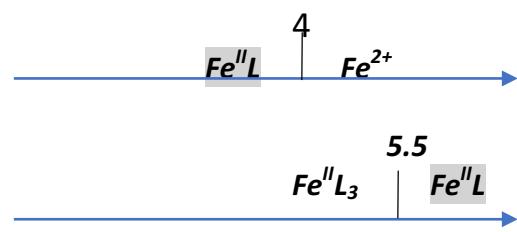
$$\text{Fe(III)} \quad \log \beta_{(i)} : (1)5; (2)7; (3)18$$

El DUZP para Fe(II) queda:

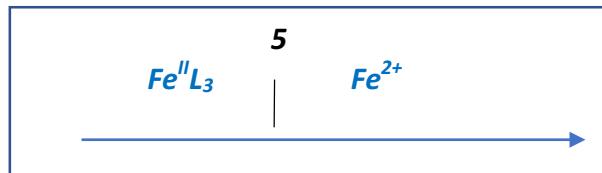


El anfolito $\text{Fe}''\text{L}_2$ es inestable, por tanto:

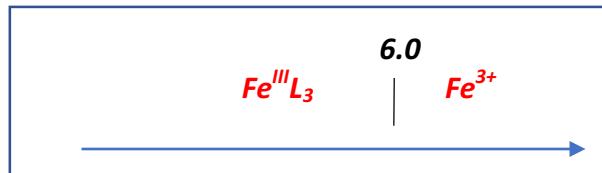
$$\text{Fe}''\text{L}_3 \rightleftharpoons \text{Fe}''\text{L} + 2\text{L} \quad K = 10^{4-15} = 10^{-11}$$



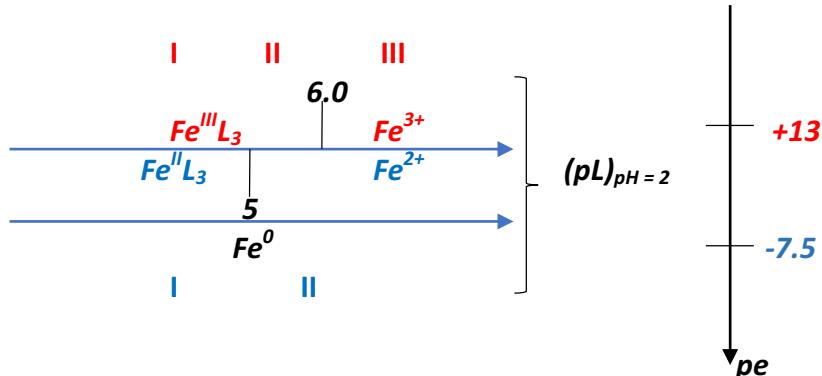
El anfolito $\text{Fe}''\text{L}$ es inestable, por tanto:



Para el $\text{Fe}(\text{III})$:



El DUZP combinado complejos redox queda:



Analizando para el primer par **Fe(II)/Fe(III)**, se notan 3 zonas:

zona	intervalo	eq. químico representativo	e/L	m
I	0.0 - 5.0	$\text{Fe}^{\text{II}}\text{L}_3^+ \rightleftharpoons \text{Fe}^{\text{III}}\text{L}_3 + 1e^-$	1/0	0
II	5.0 - 6.0	$\text{Fe}^{2+} + 3L \rightleftharpoons \text{Fe}^{\text{III}}\text{L}_3 + 1e^-$	1/3	+3
III	> 6.0	$\text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + 1e^-$	1/0	0

Analizando para el segundo par **Fe(0)/Fe(II)**, se notan 2 zonas:

zona	intervalo	eq. químico representativo	e/L	m
I	0.0 - 5.0	$\text{Fe}^0 + 3L \rightleftharpoons \text{Fe}^{\text{II}}\text{L}_3 + 2e^-$	2/3	2/3
II	5.0 - 6.0	$\text{Fe}^0 + 3L \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + 2e^-$	1/0	0

