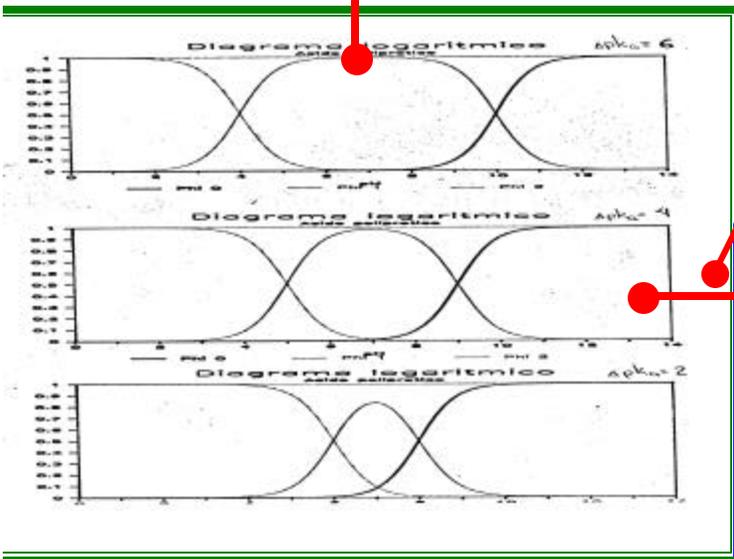
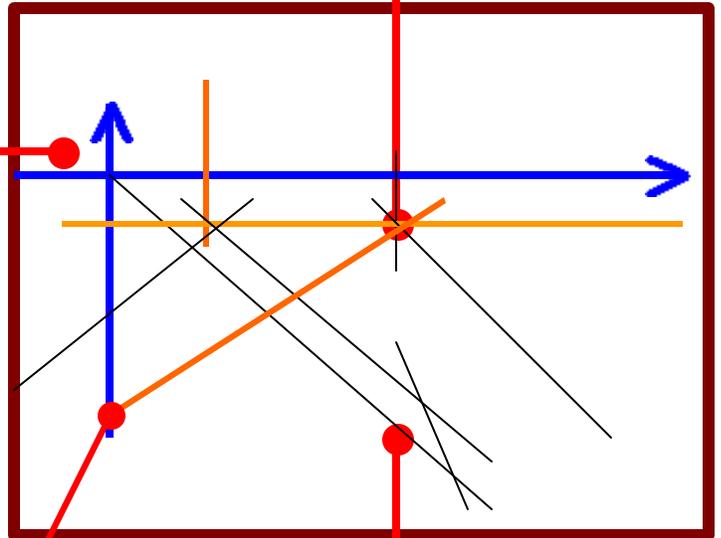


QUÍMICA ANALÍTICA II
*Manejo de K_{eq} , α , F .
Acidez-complejos-acidez*



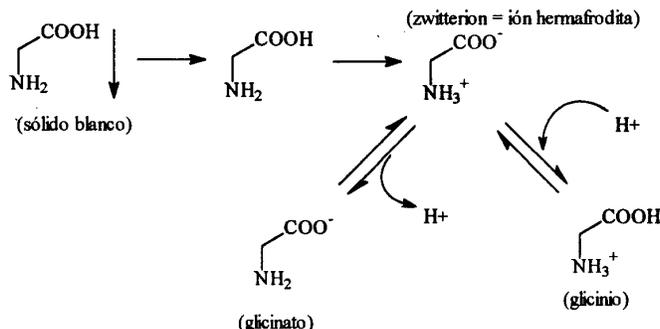
Dr. Alejandro Baeza
[Http://mx.geocities.com/electroquimika](http://mx.geocities.com/electroquimika)

MANEJO DE CONSTANTES

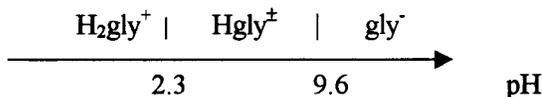
Problema 1

Planteamiento del sistema en estudio

La glicina es un aminoácido que presenta los siguientes procesos al mezclarse con agua (solvatación molecular total, posterior autoprotonación total y finalmente equilibrios ácido-base):



Si se representa a la glicina disuelta (ion dipolar) como $Hgly^{\pm}$ el DUZP correspondiente a fuerza iónica 0.5 es el siguiente:



Este aminoácido es muy importante en química analítica, sintética y bioquímica.

Preguntas

- 1.0 Escribir el balance de masa de este aminoácido presente en una disolución 0.1 F de glicina (disuelta en nitrato de potasio 0.5M).
- 2.0 Escribir el equilibrio de autorreacción de la glicina que ocurre después de la disolución y autoprotonación totales.
- 3.0 Calcular la K_{dis} del equilibrio anterior. Para ello usar la Ley de Hess.
- 4.0 Calcular algebraicamente el grado de dismutación γ de la glicina.
- 5.0 Demostrar que la fracción de glicinato, gly^- , esta dada por:

$$\Phi_{gly} = \frac{1}{[1 + 10^{9.6-pH} + 10^{11.9-2pH}]}$$

- 6.0 Demostrar que la fracción de glicina, $Hgly^{\pm}$, esta dada por:

$$\Phi_{Hgly} = \Phi_{gly} 10^{9.6-pH}$$

ELECTROQUÍMICA
ANALÍTICA
3E 11 FEB 2004

- 7.0 Encontrar la función Φ_{H_2Gly} en función de Φ_{gly} .
- 8.0 Trazar la curva de titulación teórica mediante un diagrama acoplado $\log [i]-pH$, donde $f = (n_{agr}/n_0)$: parámetro adimensional de operación analítica, para el clorhidrato de glicinio 0.1M por adiciones f_{n_0} de NaOH.

ALEJANDRO BAE

Problema 2

Planteamiento del sistema en estudio:

El diagrama logarítmico de concentraciones del ácido fosfórico es el siguiente⁽¹⁾:

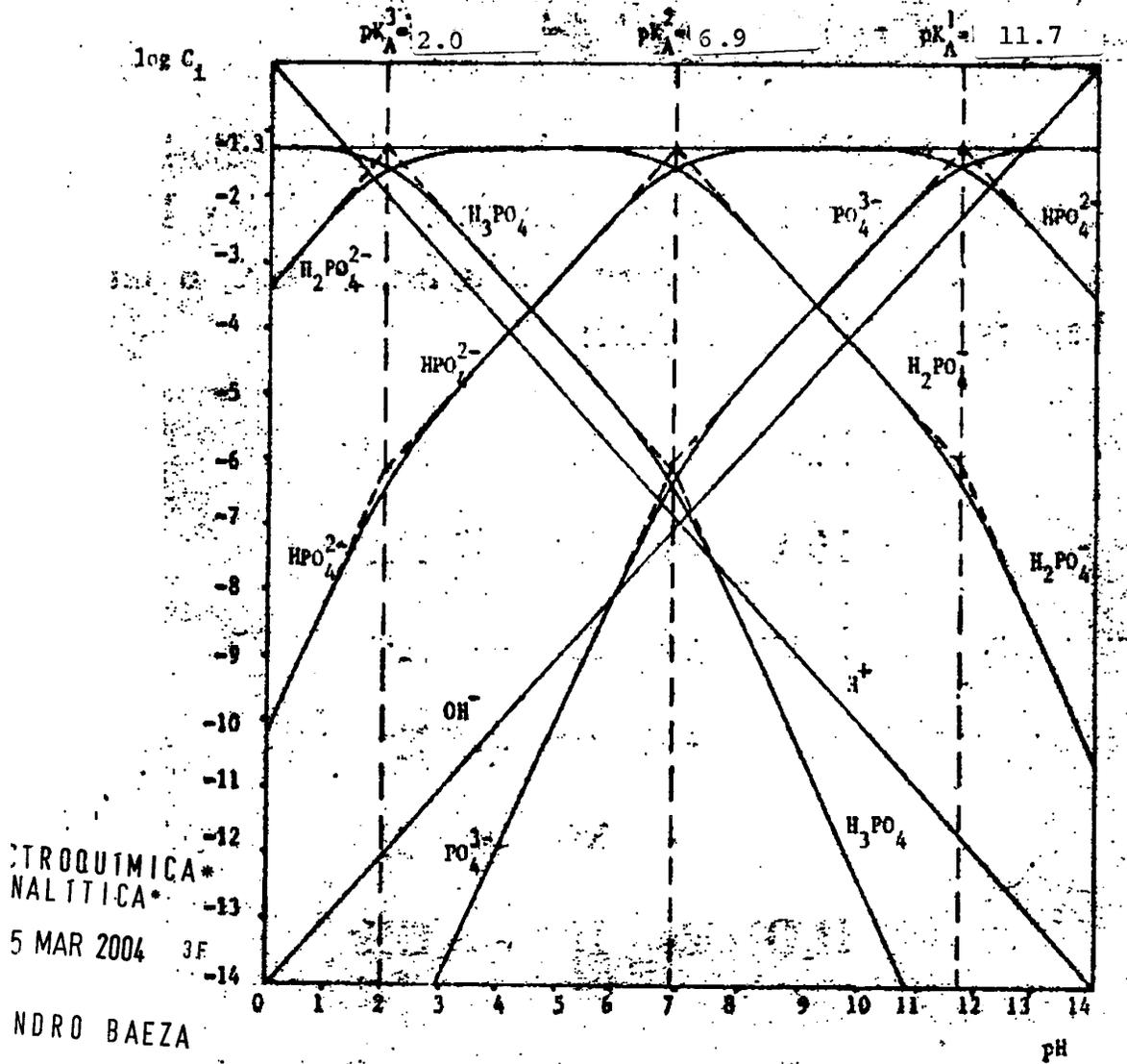


DIAGRAMA I.6. Diagrama logarítmico de predominio de las especies del ácido fosfórico 0.05 M.

Bibliografía

- (1) Rebeca Mariana Sandoval Márquez
 Química Analítica. Curvas Potenciométricas de Titulación Ácido-Base
 Universidad Nacional Autónoma de México
 Editorial Porrúa, S. A.
 México, 1988. Pág. 2

Preguntas

1.0 El *DUZP correspondiente* para los pares del conjugados del ácido fosfórico es:

2.0. El pH de una solución de ácido fosfórico se calcula con la intersección de las funciones log (i) siguientes:

2.0 El pH de una solución de Na_2HPO_4 se calcula con la intersección de las funciones logarítmicas siguientes:

3.0 El porcentaje de H_2PO_4^- 0.05M se calcula con la siguiente formula $\Phi=f(\text{pH})$:

4.0 El porcentaje de la especie anterior a $\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{pK}_1 + \text{pK}_2)$ es:

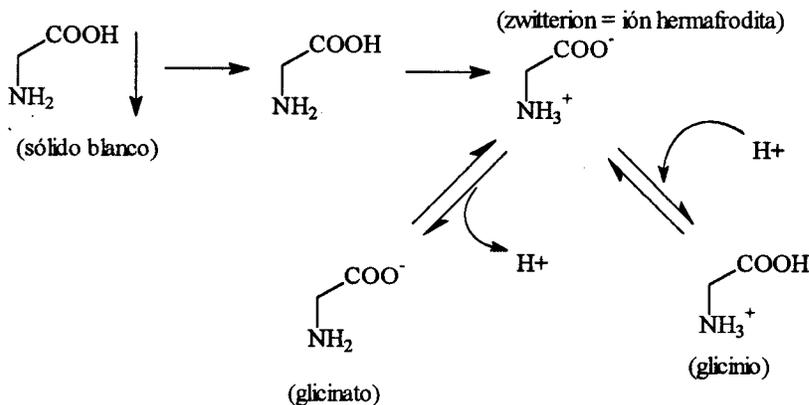
5.0 El log K_{dis} de la especie anterior es igual a:

*ELECTRO
*ANAL 1

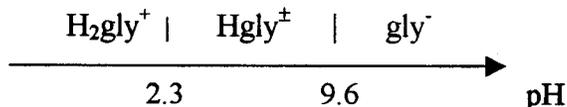
Problema 3

Planteamiento del sistema en estudio

La glicina es un aminoácido que presenta los siguientes procesos al mezclarse con agua (solvatación molecular total, posterior autoprototonación total y finalmente equilibrios ácido-base):



Si se representa a la glicina disuelta (ion dipolar) como Hgly^\pm el DUZP correspondiente es el siguiente:



Este aminoácido es muy usado para preparar disoluciones reguladoras del pH.

Preguntas

- 1.0 ¿Cuáles son los intervalos de pH en los cuales disoluciones de glicina son amortiguadoras del pH?
- 2.0 ¿Cuánta glicina e hidróxido de sodio hay que mezclar con agua cbp 25 mL para preparar un amortiguador de pH=10.0 y capacidad amortiguadora igual a 0.15 mol/L/pH?
- 3.0 ¿Cuánto HCl 0.5 F debe adicionarse a 10 mL del amortiguador anterior para disminuir la capacidad amortiguadora 5 veces? Para ello evaluar la integral de la ecuación de Van Slyke desde el pH=10.0 hasta el pH final:

$$\int \beta = 2.3KaCo \int_{pHi}^{pHf} \left(\frac{1}{[Ka + (H^+)]^2} \right) dpH$$

- 4.0 Si se necesitara preparar un amortiguador con glicina y cloruro de glicinio de concentración analítica total 50 mmol/L y pH= 1.8 ¿cuánto hay que pesar de cada compuesto para preparar 25 mL de disolución? Considerar que al pH buscado es necesario considerar los H^+ libres provenientes de la disociación del glicinio. Para ello considerar la ecuación de amortiguador ácido proveniente de la ecuación de Charlot :

$$pH = pKa + \log \left[\frac{C_A + [H^+]}{C_{HA} - [H^+]} \right]$$

Bibliografía:

Irwin H. Segel .“Cálculos de Bioquímica” 2ª. ed. Ed. Acribia. 1982.

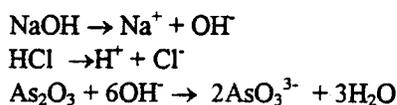
Problema 4

Planteamiento del sistema en estudio

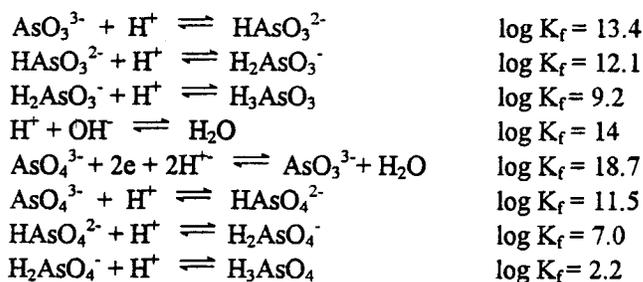
La determinación del nitrógeno total en muestras es muy importante en química de alimentos, bioquímica, biotecnología y farmacia.. En 1883 Kjeldahl⁽¹⁾ introdujo el método analítico para determinar el nitrógeno unido a materia orgánica. La técnica implica una digestión del compuesto en medio sulfúrico para producir amoniaco que se destila y se determina posteriormente. Baker ha propuesto⁽²⁾ una modificación del método Kjeldahl que consiste en eliminar el paso de la destilación. El método se basa en reacciones redox con base al uso del trióxido de arsénico como patrón primario.

Se conocen las siguientes reacciones de disolución y al equilibrio que ocurren en la formación de la disolución patrón:

Reacciones de disolución



Reacciones al equilibrio



Preguntas:

- 1.0 Escribir el **DUZP** de las propiedades redox del arsénico desprotonado.
- 2.0 Escribir el **DUZP** de las propiedades ácido-base del As(V)
- 3.0 Escribir el **DUZP** de las propiedades ácido-base del As(III)
- 4.0 Definir las siguientes especies generalizadas en función del coeficiente de especiación con respecto a la partícula indicada y los valores respectivos de Keq.:

- | | | |
|----|--------------------------|----|
| a) | AsO_3^{3-} | pe |
| b) | AsO_3^{3-} | pH |
| c) | H_3AsO_4 | pH |

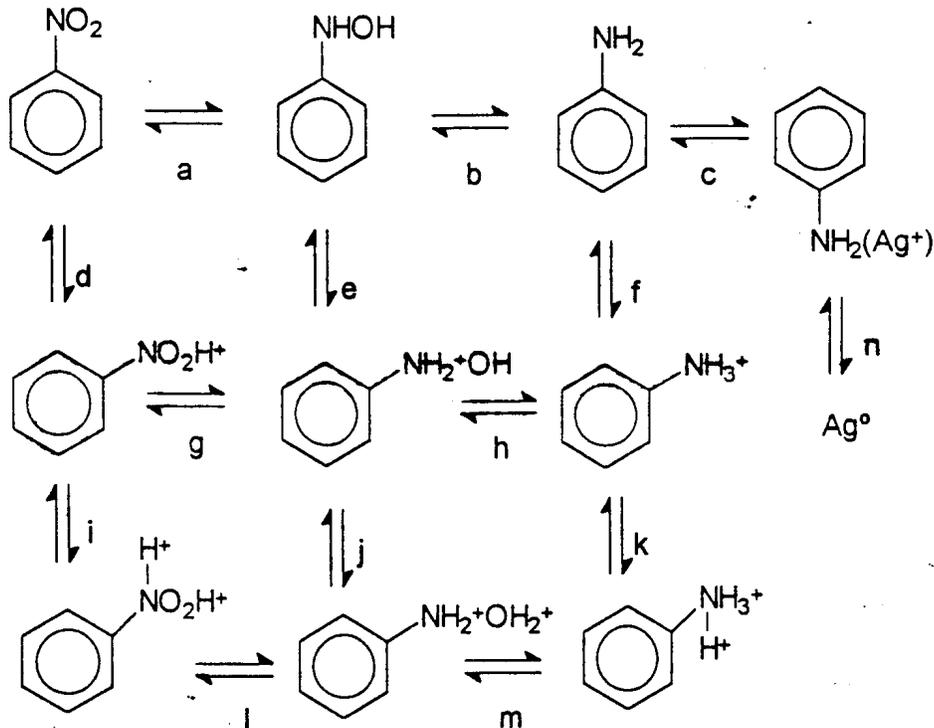
*Es necesario, a veces, encontrar compañía.
Amigo, no es posible ni nacer ni morir,
sino con otro. Es bueno
que la amistad le quite
al trabajo esa cara de castigo
y a la alegría ese aire ilícito de robo.*

*¿Cómo podrías estar solo a la hora
completa, en que las cosas y tú hablan y hablan,
hasta el amanecer?
RCQ*

Problema 5

Planteamiento del sistema en estudio

Se conoce los siguientes sistemas redox-ácido/base-complejos para el nitrobeneno:



donde las reacciones horizontales son redox y las verticales son ácido-base (a excepción de la reacción horizontal c, que es de formación del complejo de Ag^+ con anilina). Las letras sobre las flechas de reacción indican los valores de $\log K_f$ respectivas: $a = -15$; $b = -30$; $c = 8$; $d = 6$; $e = 10$; $f = 12$; $g = -20$; $h = -10$; $i = 4$; $j = 8$; $k = 10$; $l = -8$; $m = -6$; $n = 0$.

Se puede representar a los derivados redox del nitrobeneno de la siguiente manera: $\phi NO_2/\phi NHOH/\phi NH_2$.

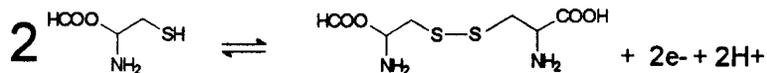
Preguntas:

- 1.0 Escribir el **DUZP** para las reacciones redox del nitrobeneno
- 2.0 Escribir el **DUZP** para las reacciones ácido-base de la hidroxilamina, RNHOH.
- 3.0 Escribir el **DUZP** para las reacciones redox de la plata.
- 4.0 Escribir el **DUZP** en función de pAg para la reacción de formación de complejos
- 5.0 Escribir la **expresión de especie generalizada** para sendas especies anteriores en términos de sus respectivos coeficientes de especiación $\alpha_{i,j}$ con los valores numéricos de sus constantes de equilibrio.

Problema 6

Planteamiento del sistema en estudio

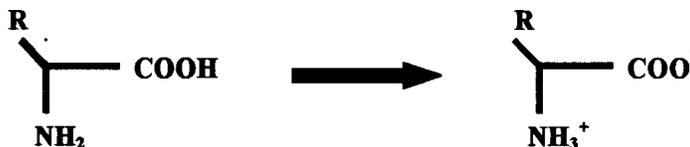
El aminoácido cisteína puede oxidarse para producir su oxidante conjugado en forma de dímero:



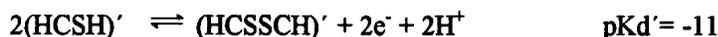
La reacción anterior se simboliza de la siguiente manera: $2\text{HCSH} \rightleftharpoons \text{HCSSCH} + 2e^- + 2H^+$. Se conoce la siguiente información de la literatura (*The Merck Index, 9th Ed*):

cistina: HCSSCH S_{max} (en agua) 0.112 g/L; $pK_{a1}=1.0$; $pK_{a2}=2.1$; $pK_{a3}=8.02$; $pK_{a4}=8.71$
 $MM=240.3$
 cisteína: HCSH S_{max} (en agua) > 12.1 g/L; $pK_{a1}=1.721$; $pK_{a2}=8.33$; $pK_{a3}=10.77$;
 $MM=121.16$

Tomar en cuenta si es necesario la reacción de solvatación molecular total de autoprotonación:



Adicionalmente se sabe que a $\text{pH} = 7.0^{(1)}$:



- (1) S. Kortly and L. Sucha
 "Handbook of Chemical Equilibria in Analytical Chemistry"
 Ellis Horwood Limited. John Wiley & Sons.

Preguntas

- 1.0 En sendos diagramas unidimensionales de pH, mostrar la especiación ácido-base de los componentes de las fases líquidas y/o de las fases sólidas de disoluciones ($n_0/100\text{mL}$) de HCSSCH y HCSH , para $n_0 = 1 \text{ mmol}$.
- 2.0 En un sendos *DUZP* combinados mostrar la especiación redox-ácido-base para las soluciones Anteriores.
- 3.0 Encontrar la expresión para el cálculo de $\Phi_{(\text{HSH})} = f(\text{pe})_{\text{pH}=0}$.

ACIDEZ-COMPLEJOS-ACIDEZ

Problema 1

Planteamiento del sistema en estudio

El ácido acético, AcOH, se disocia en agua de acuerdo al siguiente equilibrio:



Además de la literatura se conoce que el anión acetato forma complejos con el Cu^{2+} de acuerdo a la siguiente información:

$\text{Cu}(\text{Aco})_n^{2-n}$	$\log \beta_n$	n
	1.7	1
	2.7	2
	3.1	3
	2.8	4

por supuesto también se sabe que el Cu^{2+} es un no-solvoácido que presenta equilibrios de hidrólisis ácido con el agua:



1.0 Se prepara una disolución de nitrato de Cu(II) 0.01 mol/L

2.0 Se prepara una disolución de ácido acético 0.01 mol/L

Preguntas

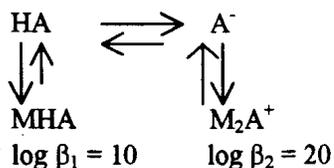
1.0 Calcular el pH de la disolución 1.

2.0 Calcular el pH de una disolución resultante de mezclar 10 mL de la disolución del inciso (1) con 10 mL de la disolución del inciso (2).

Problema 2

Planteamiento del sistema en estudio

Las propiedades ácido-base del par HA/A⁻ se modifican por la complejación con un catión M(I):



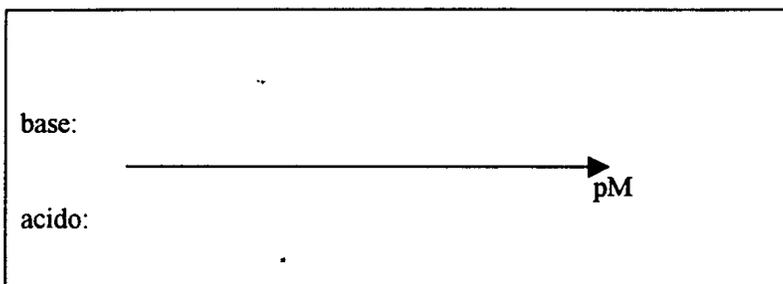
Una mezcla en disolución de composición formal 0.1 mol/L para HA y 0.2 mol/L de NaA presenta un valor de pH=4.7.

Preguntas

1.0 La ecuación general para el cálculo de pH a pM impuesto es:

$$\text{pH} = \underline{\hspace{2cm}} + \log \frac{\hspace{2cm}}{\hspace{2cm}} + \log \left(\frac{\hspace{1cm}}{\hspace{1cm}} \right)$$

2.0 El DUZP combinado en función de pM para HA y A⁻ es:



3.0 El pH de la mezcla descrita arriba pero a pM = 0.0 es:

$$\text{pH} = \boxed{\hspace{2cm}}$$

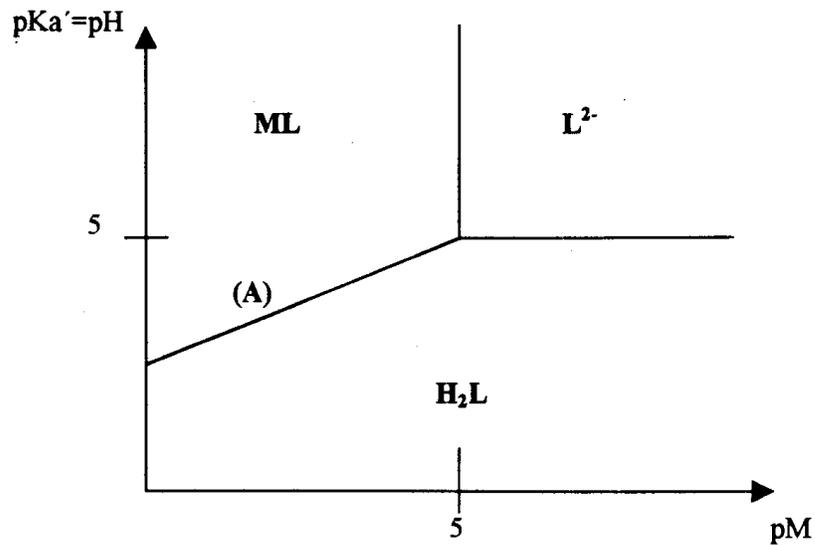
4.0 Trazar el diagrama pH=f(pM)

5.0 Calcular el valor de pH_{1/2}.

Problema 3

Planteamiento del sistema en estudio

El ligante L^{2-} forma un complejo estable con $M(II)$ y además es un ácido diprótico monodisociado. El nivel de acidez alterado por la complejación se muestra en el diagrama $pH=f(pM)$ siguiente:



Preguntas

Calcular:

- 1.0 EL pK_a del par ácido base es: _____
- 2.0 La ecuación de la recta (A) es: _____.
- 3.0 El pH de una disolución de ácido $0.1 M$ a $pM = 0.0$ es: _____

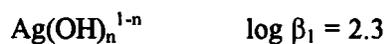
Problema 4

Planteamiento del sistema en estudio

La Ag(I) forma dos complejos con el amoniacio el cual es protonable reversiblemente.



1	3.32
2	7.24



Preguntas

- 1.0 Trazar el diagrama $\text{pNH}_3' = f(\text{pH})$ auxiliándose de los DUZP correspondientes.
- 2.0 Calcular el $\text{pH}_{1/2}$ si $C_{\text{Ag}} = 0.01\text{M}$ y $C_{\text{NH}_3} = 0.1\text{M}$.

“El ser humano es como el plomo
opaco y maleable
que puede convertirse
en oro resplandeciente”
Alchemia.



Problema 5

Planteamiento del sistema en estudio

El CN^- forma complejos con la plata (I) según $\text{Ag}^+ + 2\text{CN}^- = \text{Ag}(\text{CN})_2^-$ con $\log \beta_2 = 20.0$. El valor del pK_a del par HCN/CN^- es 9.2.

Preguntas:

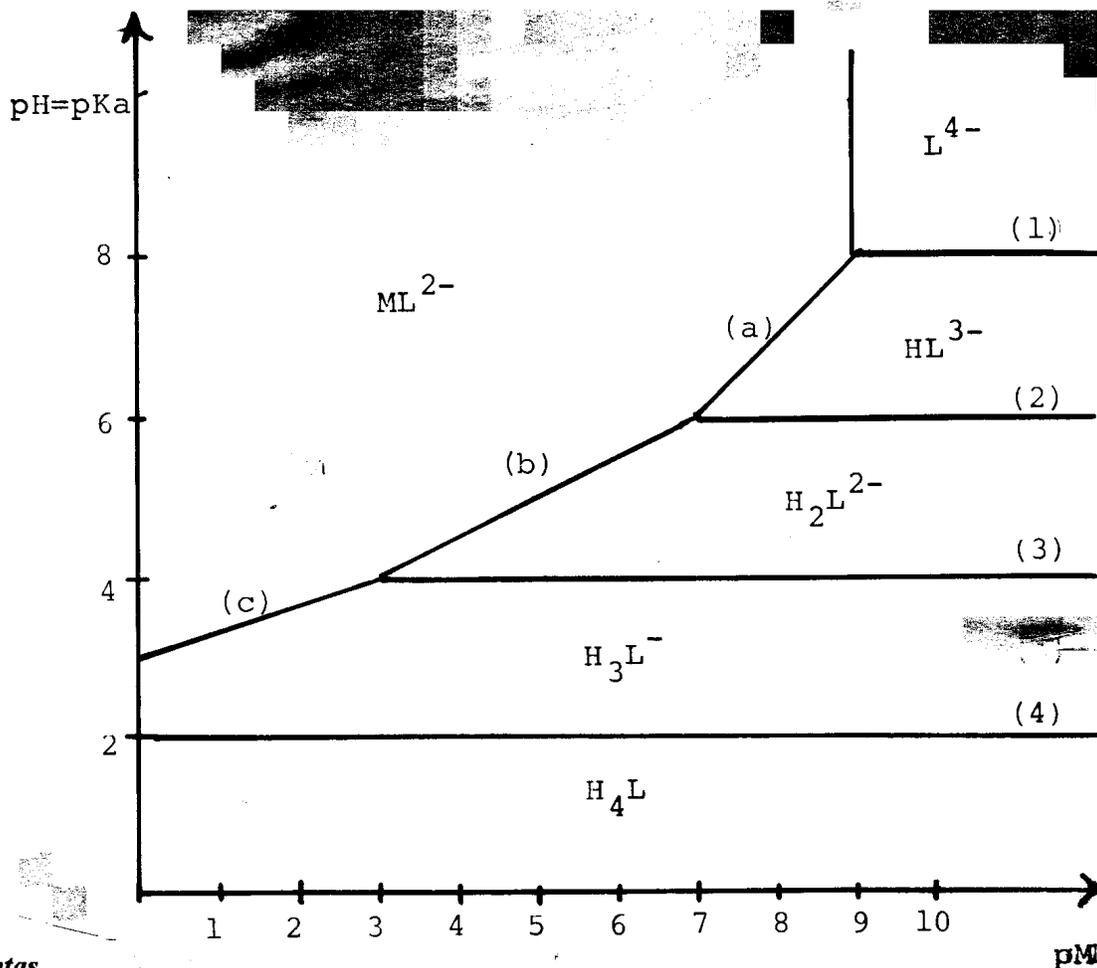
- 1.0 Trazar el diagrama $\text{pH} = f(\text{pAg})$.
- 2.0 Calcular el pH de una disolución de NaCN 0.01 mol/L.
- 3.0 Repetir el cálculo anterior pero en presencia de nitrato de plata 0.1 mol/L.
- 4.0 Si se mezclan cantidades de cianuro de sodio y nitrato de plata. Calcular el valor del $\text{pH}_{1/2}$ (pH al cual se forma el 50% de complejo).

NOTA: ENTREGAR EL DIAGRAMA Y LAS RESPUESTAS NUMERICAS EN TINTA Y EN LIMPIO.

Problema 6

Planteamiento del sistema en estudio

El ligante L^{4-} forma un complejo estable con $M(II)$ y además es un ácido tetraprótico. El nivel de acidez alterado por la complejación se muestra en el diagrama $pH=f(pM)$ siguiente:



Preguntas

Calcular:

- 1.0 El pH de una disolución 0.01 M de H_3L^- . _____
- 2.0 EL pH de la disolución anterior pero en presencia de $M(II)$ 1 mol/L. _____
- 3.0 La ecuación de la recta (b). _____
- 4.0 El pK_f del complejo ML . _____
- 5.0 La ecuación de la recta (4). _____

Problema 7**CON RESOLUCIÓN****Planteamiento del sistema en estudio:**

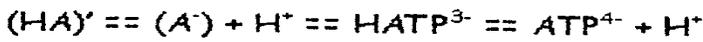
- 1.0 La segunda protonación del grupo fosfato del ATP se ve alterada por formación del complejo con Mg (II) lo cual debe tomarse en cuenta en el estudio de los mecanismos de regulación metabólica. Los equilibrios involucrados son :

**Análisis crítico del sistema:**

- 2.0 Para demostrar la influencia de la complejación sobre la acidez del ATP^{4-} resolver las siguientes cuestiones secuenciales :
- escribir el equilibrio generalizado de acidez.
 - efectuar el balance de masa total y definir especie generalizada.
 - definir el coeficiente $\alpha_{\text{ATP}(\text{Mg})}$. Definir $\text{pKa}' = f(\text{pMg})$.
 - escribir el esquema de domino de especies en una escala de pMg.
 - efectuar un análisis de zonas de dominio y trazar el diagrama de $\text{pKa}' = f(\text{pMg})$.
 - Con ayuda del diagrama encontrar el valor del pKa' a $\text{pMg} = 10$ y a $\text{pMg} = 0.0$ y calcular el pH de HATP^{3-} 1 mM a estos valores de pMg impuesto.
- 3.0 Ahora hay necesidad de reflexionar sobre la influencia del pH sobre la formación del complejo ATP-Mg, para ello resolver las cuestiones secuenciales siguientes:
- escribir el equilibrio generalizado de formación del complejo.
 - escribir el balance total y definir (ATP)'.
 - definir el coeficiente $\alpha_{\text{ATP}(\text{H})}$. Definir $\log \beta' = f(\text{pH})$.
 - escribir un esquema de zonas de dominio de especies en función del pH.
 - efectuar un análisis de zonas de dominio y trazar el diagrama de $\log \beta' = f(\text{pH})$.
 - con ayuda del diagrama calcular el intervalo de pH que hay que imponer para que en una disolución constituida de 1 mM de Mg (II) y $[\text{ATP}]_{\text{T}} = 0.1 \text{ M}$ se encuentre el porcentaje de complejo formado, $\Phi\%$, en el intervalo comprendido entre el $10\% < \Phi\% < 90\%$.

Resolución de examen: Acidez - Complejos - Redox

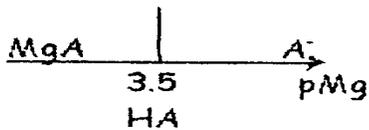
2. Influencia de la complejación sobre la acidez:



$$[HA]' = [HA] \text{ por lo tanto, } \alpha_{HA} = 1$$

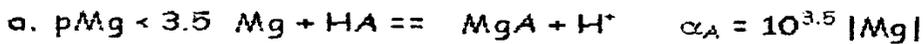
$$[A'] = [A^-] (1 + 10^{3.5} [Mg^{2+}]) \text{ por lo tanto, } \alpha_{A(Mg)} = 1 + 10^{3.5} [Mg^{2+}].$$

Esquema:



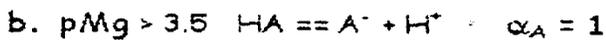
$$pK_a' = pK_a + \log \alpha_{HA} / \alpha_{A^-} = 6.9 + \log (1 / (1 + 10^{3.5c} + [Mg]))$$

Análisis por zonas:



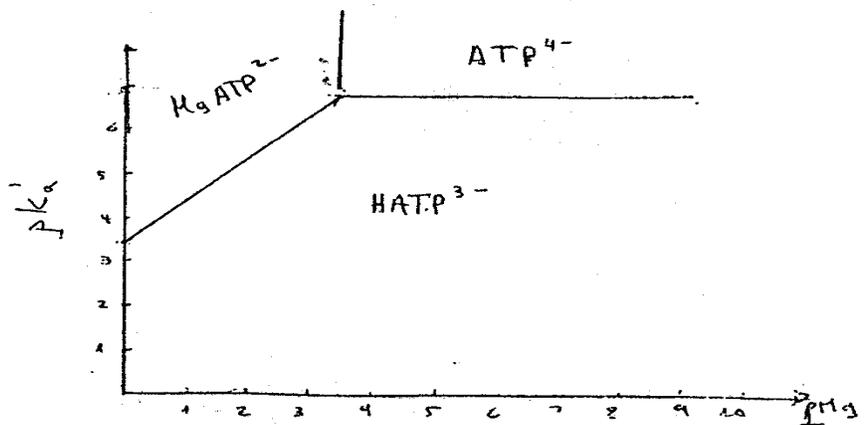
$$pK_a' = 6.9 - 3.5 + pMg = 3.4 + pMg$$

$$pK_a' = 3.4 + pMg$$



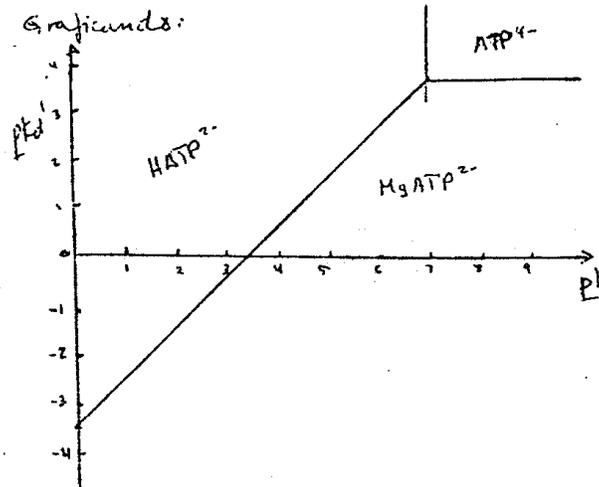
$$pK_a' = pK_a = 6.9$$

Graficando:



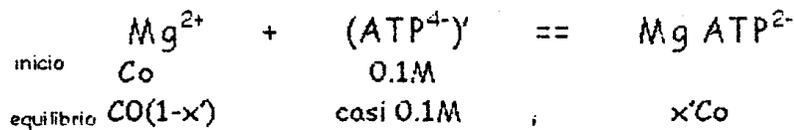
Graficando:

Nota= $pKd' = \log \beta_1'$



f. Calculo del % formado de complejito a pH controlado:

Equilibrio de formación : ($C_o = 10^{-3} M$, $C_{ATP} = 0.1 M = |ATP|_T$)



$$\beta_1' = |MgATP| / |Mg| |ATP| = x' / (1-x')(0.1M) ; \text{ si } x' = 0.1 \text{ entonces } \Phi\% = 10\%$$

tomando en cuenta la influencia de la acidez:

i) $x' / 1-x' = 0.1 \beta / \alpha_{ATP(H)} ; \text{ para } x' = 0.1 \text{ por lo tanto } \alpha_{ATP} = 1.111 = 10^{3.446}$

ii) $\alpha_{ATP(H)} = (0.1) (1-x') \beta / x' ; \text{ para } x' = 0.9 \text{ por lo tanto } \alpha_{ATP} = 10^{1.95}$

Ya que $\alpha_{ATP(H)} = 1 + 10^{6.9} |H^+| ; \text{ entonces}$

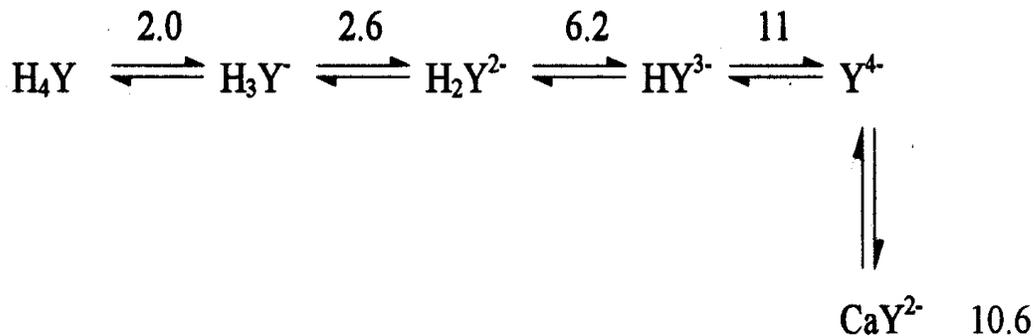
$\Phi\% = 10\% \quad 1 + 10^{6.9} |H^+| = 10^{3.446} \text{ entonces } |H^+| = 10^{-6.45+3.45} \text{ entonces } pH = 3.05$

$\Phi\% = 90\% \quad 1 + 10^{6.9} |H^+| = 10^{1.95} \text{ entonces } pH = 4.96$

Problema 8

Planteamiento del sistema en estudio:

El anión etilendiaminotetraacetato, Y^{4-} , forma un complejo estable con el Ca^{2+} . Lo anterior altera las propiedades ácido-base de este anión. Se conocen los siguientes datos:



Los números indican los valores de pK de disociación sucesiva de los ácidos y de formación del complejo.

Preguntas

- 1.0 Trazar el diagrama $pH = f(pCa)$. Considerar que la concentración de ácido y bases conjugadas es 1M.
- 2.0 Calcular el pH de las siguientes disoluciones:



Problema 9

Planteamiento del sistema en estudio

La sal disódica del EDTA, $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$, se emplea para determinar Ca^{2+} en el control de la calidad del agua potable.



Preguntas

- 1.0 Calcular a que pH debe fijarse a 100 mL de disolución 0.1 M de sal disódica del EDTA para que el 50% de 1 mmol de nitrato de calcio adicionado se encuentre complejoado..

Para ello emplear los datos de pKa del H_4Y (2.0, 2.7, 6.3 y 11) y el pKd del CaY (10.5). No considerar la formación del complejo mixto ni complejos hidróxido del Ca..

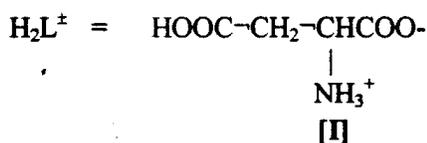
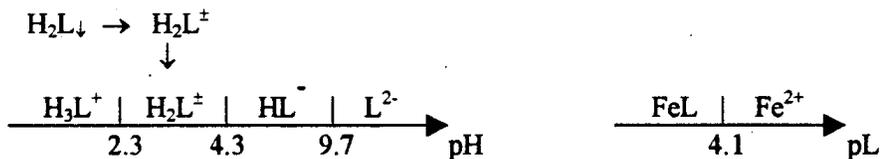
*“Me huelen a ti hasta el nardo y la rosa
que siempre tuvieron su digno aroma propio;
y ando henchida, palpitante,
el tiempo que lo guardo en la memoria.
Lo acaricio con mimo, con nostalgia;
lo dejo reposar como al buen vino,
y a veces lo hago cantar para que dure
hasta la hora del remuevo.*

*No sé si consigo decir lo que yo digo;
a veces me siento como un animalito sorprendido
en la mitad del sueño,
oyéndome decir tantas palabras,
riñiendo al viento que asoma mi retiro
y pido un minuto de sesenta siglos
para conmemorar la fiesta del sentido
que borra hasta el perfume de las rosas
para dejar que huela, que te huela,
hasta que todo queda entre tu olor, perdido”
Enriqueta Ochoa.*

Problema 10

Planteamiento del sistema en estudio

El ácido glutámico [I] es un aminoácido que forma un complejo con el ión Fe^{2+} . Los procesos de reacción involucrados son:



Preguntas:

- 1.0 Calcular el pH de una disolución formada al mezclar 1 mmol de ácido glutámico (H_2L) en 10 mL de agua.
- 2.0 Calcular el pH de la disolución anterior pero en presencia de 100 mmol de nitrato de Fe(II).
- 3.0 Calcular el intervalo de pH que hay que imponer para formar el $10\% \leq \phi_{FeL} \leq 90\%$, si se mezclan glutamato disódico 0.5 M con nitrato de Fe(II) 1 mM.

**Entregar el exámen redactado y a tinta. Todo documento de consulta permitido
 Tiempo para realizar el exámen: 2 h.**

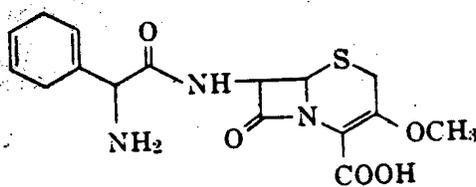
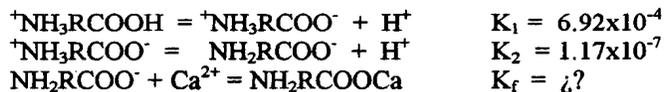


Problema 11

CON RESOLUCIÓN

Planteamiento del sistema en estudio

La cefoxadrina [I] es un antibiótico β -lactámico y tiene dos grupos ionizables, un carboxilo y un amino⁽¹⁾. Se sabe que la sal sódica forma un complejo estable con Ca(II). Los equilibrios químicos involucrados pueden representarse de la siguiente manera:



[I]

Para determinar el valor de K_f , se mezclan una cantidad suficiente de cefoxadrinato de sodio, NH_2RCOONa , con nitrato de calcio para preparar 25 mL de disolución de Ca(II) y de cefoxadrinato sódico, de concentración total 1 mM cada uno. El pH de la disolución resultante fué de $\text{pH}=8.0$.

(1) M.J. Nieto, J.L. Gonzalez, A. Dominguez-Gil and J.M. Lanao
J. Pharm. Sci. 76(1987)228

Preguntas

- 1.0 Calcular el valor de K_f del complejo cefoxadrina-Ca.
- 2.0 Trazar el diagrama $\text{pH}=\text{f}(\text{pCa})$ para las ionizaciones ácido-base de la cefoxadrina.
- 3.0 Calcular el pH que habría que imponer a una disolución de cefoxadrina 1 mM y nitrato de calcio 100 mM para que se forme el 50% de complejo cefoxadrina-Ca.

NOTA: El exámen debe ser entregado a tina y redactado.

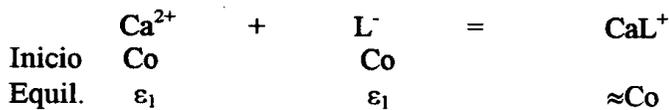
“ Hay una fuerza motriz más poderosa que el vapor, la electricidad y la energía atómica:

La voluntad”

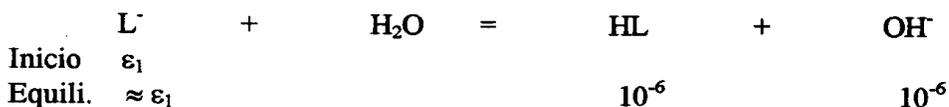
Albert Einstein.

Resolución breve : Acidez-complejos-acidez. Caso de la cefoxadrina
Dr. Alejandro baeza

Se representa el cefoxadrinato de sodio como NaL. Al efectuar la mezcla se establecen los siguientes equilibrios:



El pH esta dado por L^- de acuerdo con el equilibrio de hidrólisis siguiente:



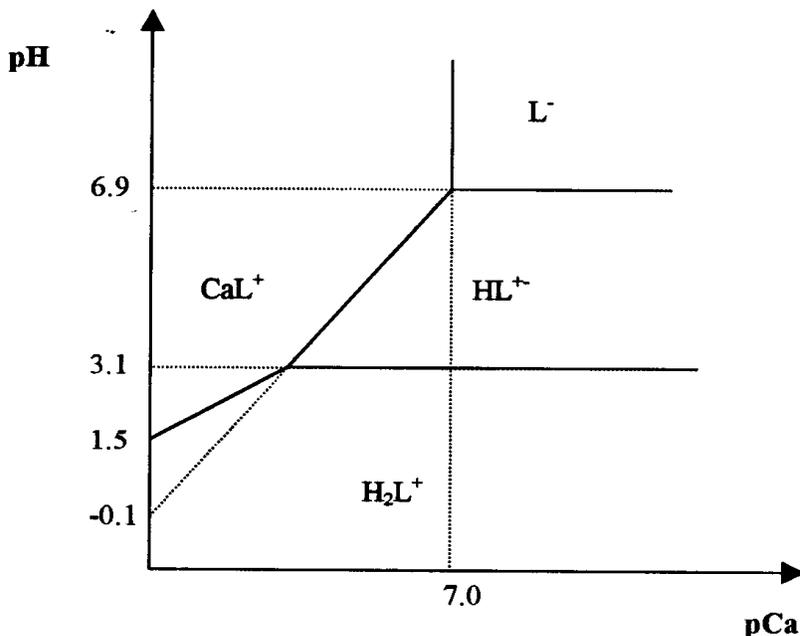
Ya que $\text{pH} = 8.0$ y $\text{pH} = 6$. Del valor de $K_b = 10^{-14+6.93} = 10^{-7.1}$ se calcula el valor de ε_1 :

$$\varepsilon_1 = (10^{-12}/10^{-7.1}) \approx 10^{-5} \text{ mol/L.}$$

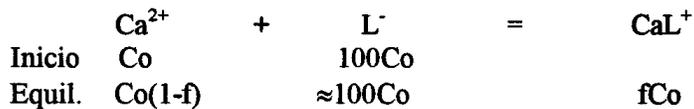
Con el valor al equilibrio de Ca(II) , (L^-) y (CaL^+) ya puede calcularse el valor de K_f :

$$K_f = (\text{Co}/\varepsilon^2) = (10^{-3}/10^{-10}) = 10^7 .$$

Con los valores de pKa y pKf se construye el diagrama $\text{pH} = \text{pKa}' = f(\text{pCa})$:



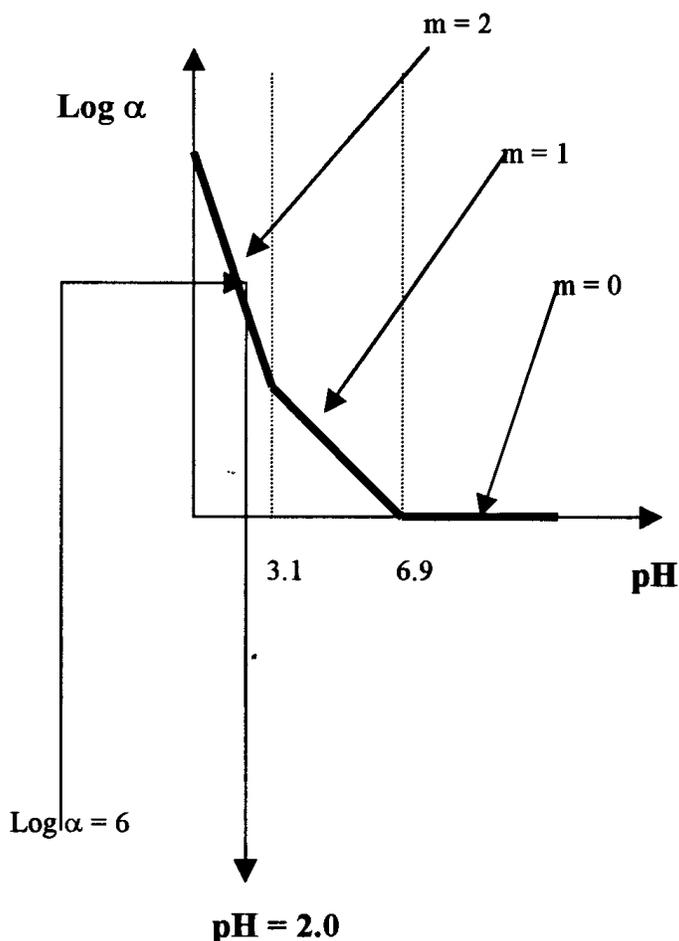
Para calcular el $pH_{1/2}$ es necesario también auxiliarse de una tabla de variación de especies.



Para $Co = 10^{-3}$ mol/L. Sustituyendo en la expresión de la constante condicional de acidez $Ka' = ([f/(1-f)0.1])$ e igualando con la expresión de $K' = f(\alpha)$:

$$Ka' = ([f/(1-f)0.1]) = Ka/\alpha_{L(H)}$$

Para $f = 0.5$, $[f/(1-f)] = 1$; entonces $\alpha = 10^6 = 1 + 10^{6.9-pH} + 10^{10-2pH}$. Se resuelve para pH o bien se realiza el cálculo con la gráfica $\log \alpha = f(pH)$ que puede trazarse rápidamente:



Problema 12

Planteamiento del sistema en estudio

El Co(II) y el Fe(III) forman complejos con el aminoácido cisteína. El grado de formación depende de las propiedades ácido-base tanto de la cisteína como de los cationes metálicos mencionados. El conocimiento del grado de formación de los complejos en función del pH es de gran importancia en Química Analítica y Química Sintética así como en el estudio del funcionamiento de las metaloenzimas en Bioquímica.

Preguntas

1.0 Trazar las siguientes gráficas:

$$\log(K_L^{CoL})_{\alpha \geq 1} = f(pH)$$

$$\log(K_L^{CoL_2})_{\alpha \geq 1} = f(pH)$$

$$\log(K_{2L}^{FeL_2})_{\alpha \geq 1} = f(pH)$$

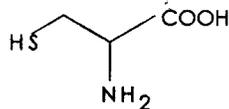
2.0 Calcular el intervalo de pH en el cual se tenga la máxima cantidad de uno de los cationes complejados por la cisteína y no así el otro. Para ello considerar las siguientes condiciones operatorias:

$$C_{Fe} = 1 \text{ mM}; \quad C_{Co} = 1 \text{ mM}; \quad C_L = 0.1 \text{ M}$$

Datos:

CoL_n^{2-n}	$\log \beta_n$	n	$Co(OH)_n^{2-n}$	$\log \beta_n$	n
	9.1	1		5.1	1
	16.4	2		10.2	3
FeL_n^{3-n}	31.2	2	$Fe(OH)_n^{3-n}$	11.0	1
				22.0	2

L = CISTEINA:



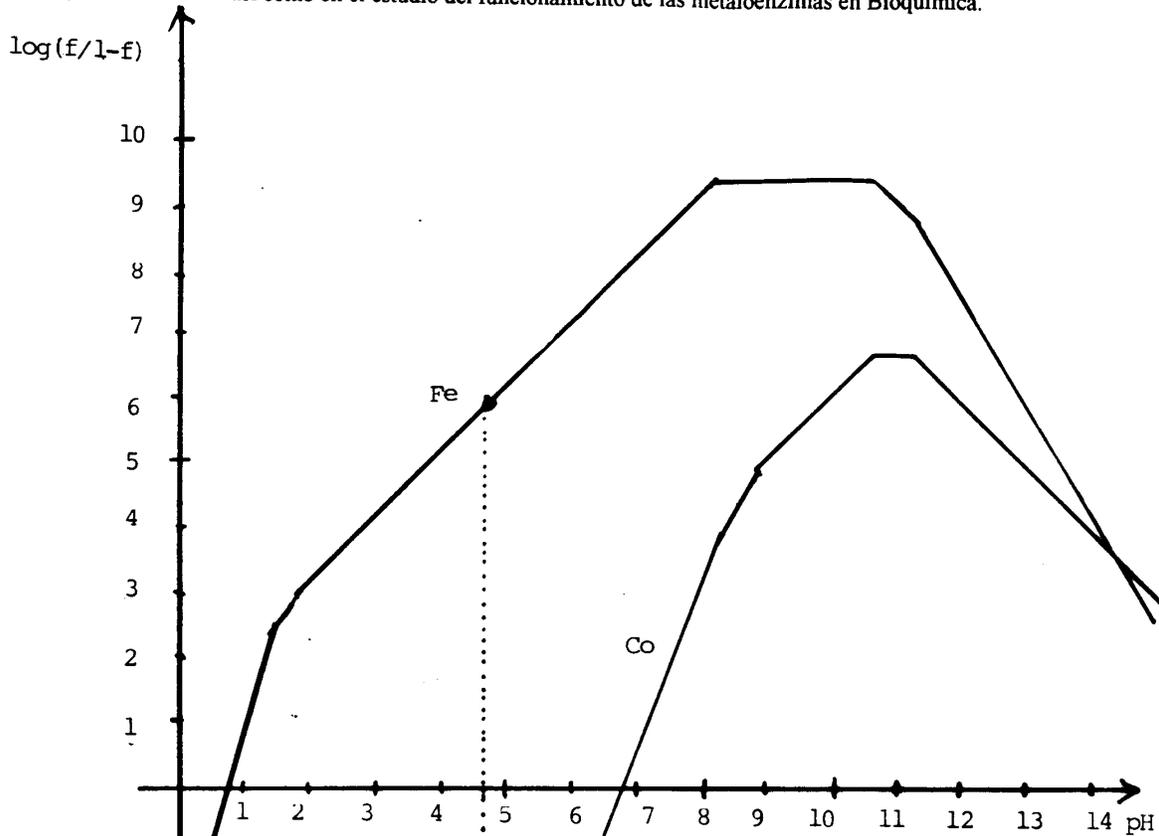
$$-\log[K_H^{RCOOH}] = 1.71$$

$$-\log[K_H^{RNH_3}] = 8.33$$

$$-\log[K_H^{RSH}] = 10.78$$

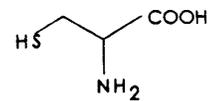
GRAFICA DE APOYO:

El Co(II) y el Fe(III) forman complejos con el aminoácido cisteína. El grado de formación depende de las propiedades ácido-base tanto de la cisteína como de los cationes metálicos mencionados. El conocimiento del grado de formación de los complejos en función del pH es de gran importancia en Química Analítica y Química Sintética así como en el estudio del funcionamiento de las metaloenzimas en Bioquímica.



f = fracción complejada CoL_n^{2-2n}
 FeL_n^{3-2n}

L° = CISTEINA:



$C_{Fe} = 1 \text{ mM}; C_{Co} = 1 \text{ mM}; C_L = 0.1 \text{ M}$

ELECTROQUÍMICA
 ANALÍTICA

3E 10 OCT 2003 3F

ALEJANDRO BAEZA