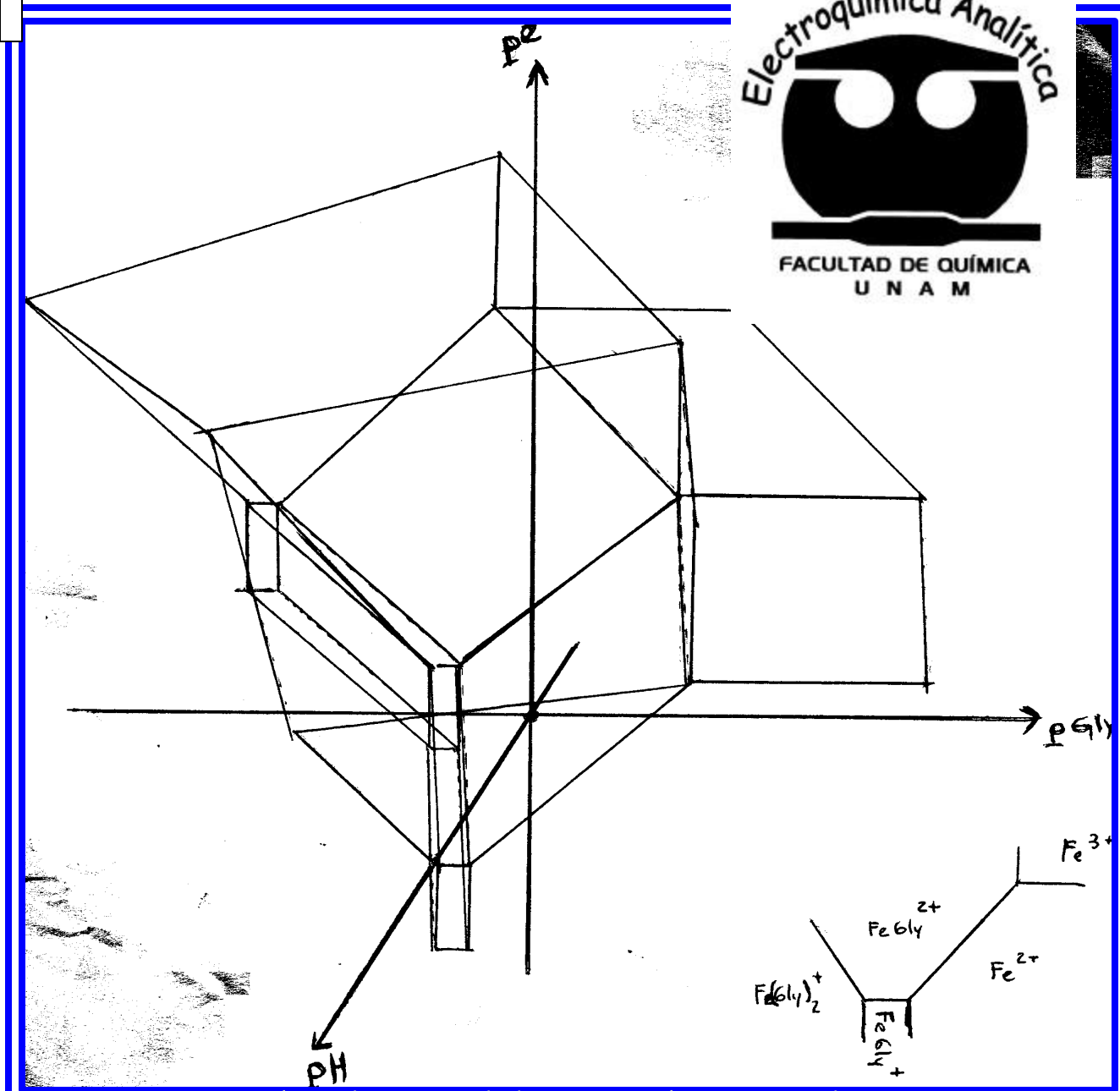


QUÍMICA ANALÍTICA II REDOX-COMPLEJOS

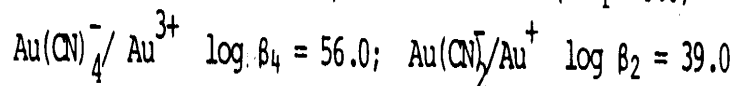
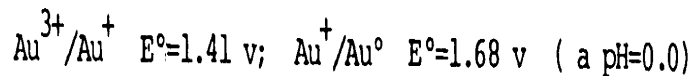


serie de problemas integrales
dr. alejandro baeza
2004

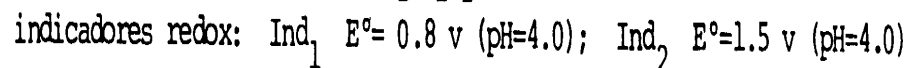
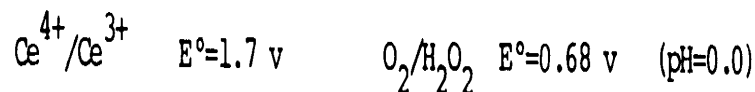
<http://mx.geocities.com/electroquimika>

PROBLEMA.1

I/ El Au^0 es un metal noble difícilmente atacable en medios ácidos, sin embargo en medio complejante de KCN a pH controlado es posible atacarlo por burbujeo de oxígeno en el medio. Los datos disponibles en la literatura para demostrar lo anterior son



Cuando el Au^0 pasa a disolución después del ataque con O_2 es posible valorarlo con Ce(IV) . Los datos disponibles para diseñar la valoración son

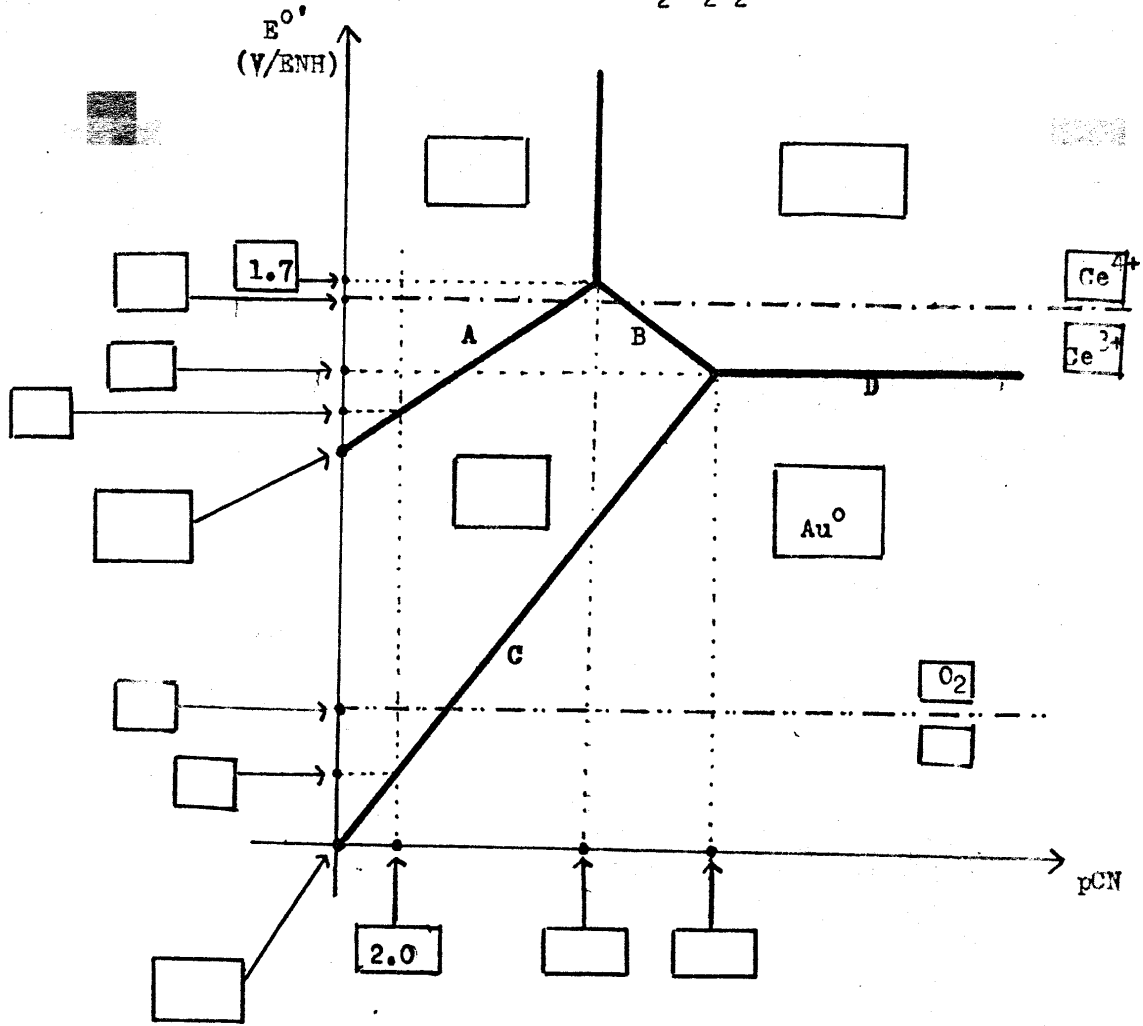


Para evitar la formación de precipitados hidróxido es necesario trabajar con una disolución amortiguadora de pH=4.0. El Ce(IV) ni el Ce(III) forman complejos con CN^- .

II/ Con base a toda la información anterior :

- Traza el diagrama $E^\circ' = f(\text{pCN})$ a pH=4.0 para el $\text{Au(III)}/\text{Au(I)}/\text{Au}^0$. Sobre este diagrama indica el valor de E° para el O_2 y el Ce(IV) al mismo valor de pH.
- Traza la curva de valoración que se obtendría si 1 mmol de Au^0 se disuelve por burbujeo de O_2 en 50 ml de un amortiguador de pCN=2.0 y pH=4.0 si se usa Ce(IV) como reactivo titulante.
- De los indicadores propuestos en la sección anterior selecciona aquel que permita cuantificar Au^0 por este método.

DIAGRAMA DE E° , f (pCN) a pH=4.0 para Au(III)/Au(I)/Au⁰. Se indican los valores de E° para el sistema O₂/H₂O₂ y Ce⁴⁺/Ce³⁺ también a pH=



RECTA	Ecuación
A	
B	
C	
D	

QUIMICA ANALITICA III	ALUMNO		1/88
			Alex Baeza

ETAPA (1): Disolución de Au^0 de la muestra a $pCN=2.0$ y $pH=4.0$

Reacción de disolución:

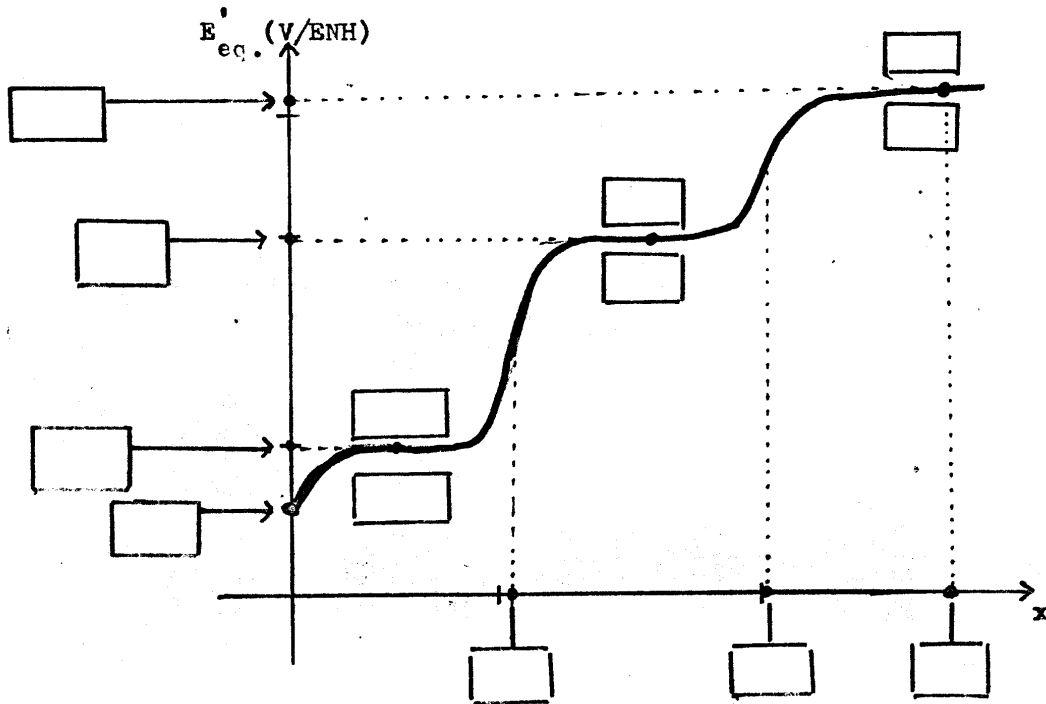
	$Au^0 + O_2 \rightleftharpoons$	
in	Co exceso	$K'_{reac.} =$
fin		

ETAPA (2):

Reacciones de valoración a $pCN=2.0$ y $pH=4.0$

	\rightleftharpoons	
in		$K' =$
fin		
	\rightleftharpoons	
in		$K' =$
fin		

CURVA DE VALORACION CON Ce^{4+} x Co de una pieza recubierta de Au^0 después de disolución con O_2 . Condiciones químicas: $pCN = 2.0$ y $pH=4.0$:



INFORMACION ADICIONAL:

L/ Escribe la ecuación general que muestra la relación entre E_1^0 , CN^- , H^+ para los dos sistemas:

Au(III)/Au(I) :	
Au(I)/Au(O) :	

M/ La valoración es directa para cuantificar el Au con un indicador y con el otro se vuelve la cuantificación indirecta. Indica cual

	indicador
val. directa :	
val. indirecta :	

N/ Si se disuelve una muestra para analizar Au en un V_0 y se titula con $Ce(IV)$ de concentración C_T por adiciones de titulante de v mililitros, encuentra una expresión que relacione V_0 , C_0 , C_T v y x al primer punto de equivalencia y al segundo:

al 1er. p.e. :	
al 2º. p.e. :	

TODO DOCUMENTO AUTORIZADO
TIEMPO LIMITE 3 h.

Alex.
alex.

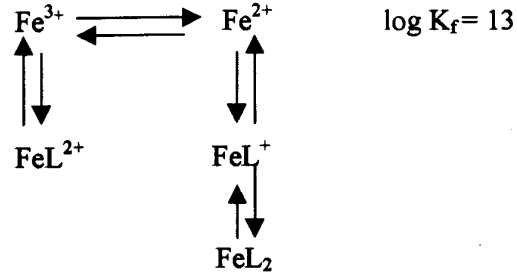
* porque en verdad te llevo
latiendo en mi lado izquierdo
Si me olvidas, un recuerdo
mío siempre llevarás,
y tú mismo admitirás
que me heriste sin razón
¡Y te di mi corazón
para que lo hirieses más

R. N.
COBA 1945.

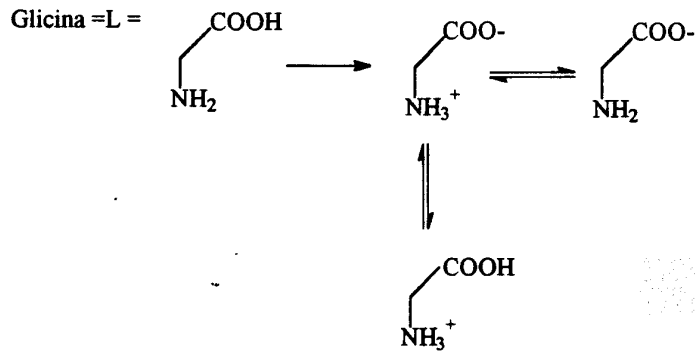
PROBLEMA.2

Planteamiento del sistema en estudio

El par redox Fe(III)/Fe(II) es muy importante desde el punto de vista analítico y sintético cuando forma complejos con el aminoacido glicina:

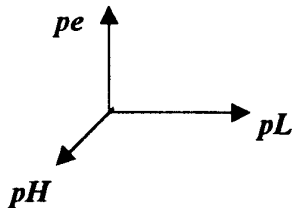


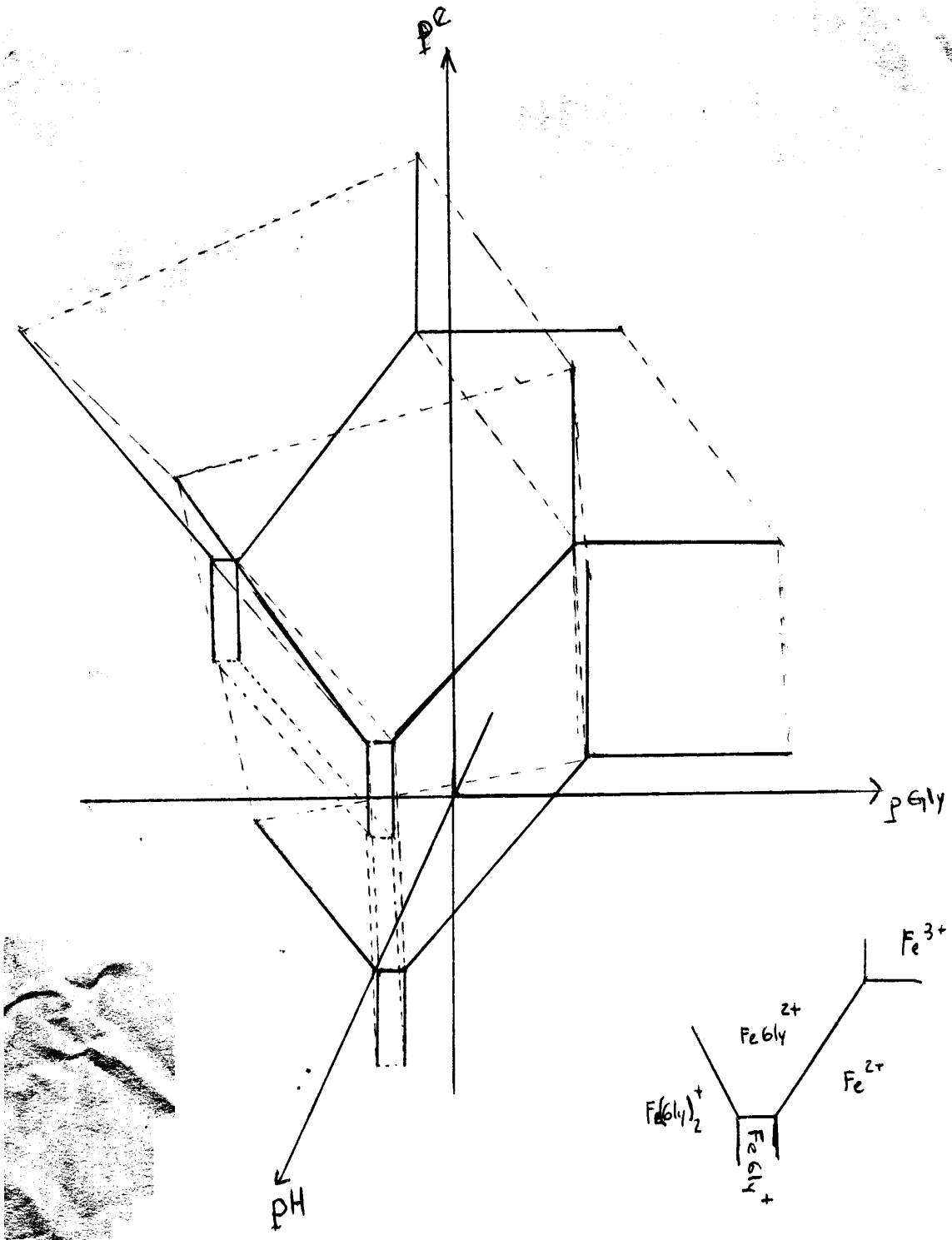
Se sabe que la glicina presenta dos protonaciones y una autoprotonación de disolución:



Preguntas

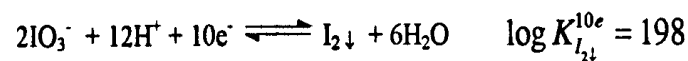
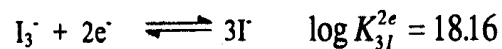
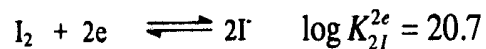
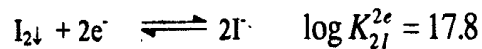
- 1.0 Buscar en la literatura sendos valores de pKa de los equilibrios químicos arriba mostrados.
- 2.0 Trazar los diagramas $pe=f(pH, pGly)$ para valores de pH iguales a 0.0, 3.0 y 6.0.
- 2.0 Mostrar los diagramas en un diagrama xyz siguiente:





PROBLEMA.3**Planteamiento del sistema en estudio:**

Se conocen los siguientes datos del sistema del yodo:

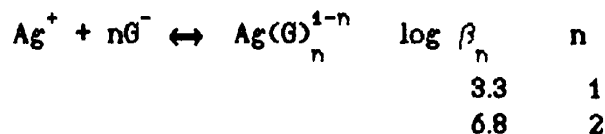
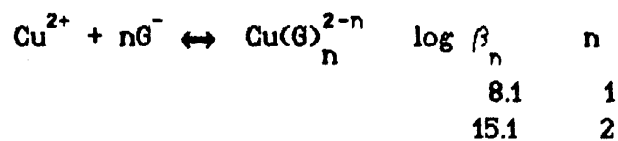
**Preguntas:**

- 1.0 Calcular el valor de la solubilidad intrínseca del yodo
- 2.0 Calcular el valor de la constante de equilibrio $K_{\text{I}_3^-}^{\text{I}^-}$.
- 3.0 Calcular el porcentaje de dismutación si 1 g de yodo diatómico se pone en contacto con 10 ml de los siguientes medios de reacción:
 - a) agua pura
 - b) KI 0.1F
 - c) amortiguador de pH = 7.0
 - d) amortiguador de pH = 7.0 y KI 0.1F

TODO DOCUMENTO DE APOYO AUTORIZADO

PROBLEMA.4**1.0 Planteamiento del problema:**

El Cu(II) y la Ag(I) forman complejos con el aminoácido glicina, G^- :



Las propiedades redox de los pares Cu(II)/Cu(0) y Ag(I)/Ag(0) se ven modificadas por la complejación con la glicina.

2.0 Preguntas.

2.1 Si los valores de E° de los pares mencionados son 0.3v para el cobre y 0.8v para la plata, trazar los diagramas de potencial normal condicionado, $E^{\circ'}$, como una función del pG de la disolución.

2.2 Calcular la cantidad de Cu(II) disuelto si se mezclan 1 mmol de Cu metálico con 2 mmol de nitrato de plata en los siguientes medios de reacción:

- a) 100 ml de amortiguador sin glicina.
- b) 100 ml de amortiguador con glicina 0.5M.

En cada caso:

- a) predecir las reacciones que ocurren.
- b) calcular la K' de reacción.

TODO DOCUMENTO DE CONSULTA AUTORIZADO.
TIEMPO 2.5 h.

PROBLEMA.5

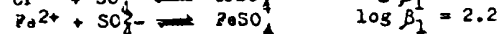
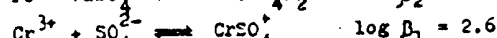
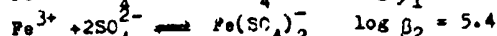
Planteamiento del sistema en estudio

El Fe(II) es un reactivo patrón muy usado en Análisis Químico Clásico, desde que Kark Friedich Mohr introdujo su uso junto con otros reactivos, en volumetría redox en 1830⁽¹⁾. Desde entonces las valoraciones de Fe(II) en estándares y muestras es usada en control analítico farmacéutico, análisis de alimentos, análisis de aguas, análisis de suelos, etc.

La reacción de valoración es muy cuantitativa si se efectúa en un medio complejante del Fe(II) lo cual ocurre si se adiciona ácido fosfórico o sulfúrico al medio. Es necesario operar en medio ácido para evitar la precipitación de los hidróxidos de hierro II y III.

De la literatura se sabe que⁽²⁾:

en medio sulfúrico:



en medio fosfórico:

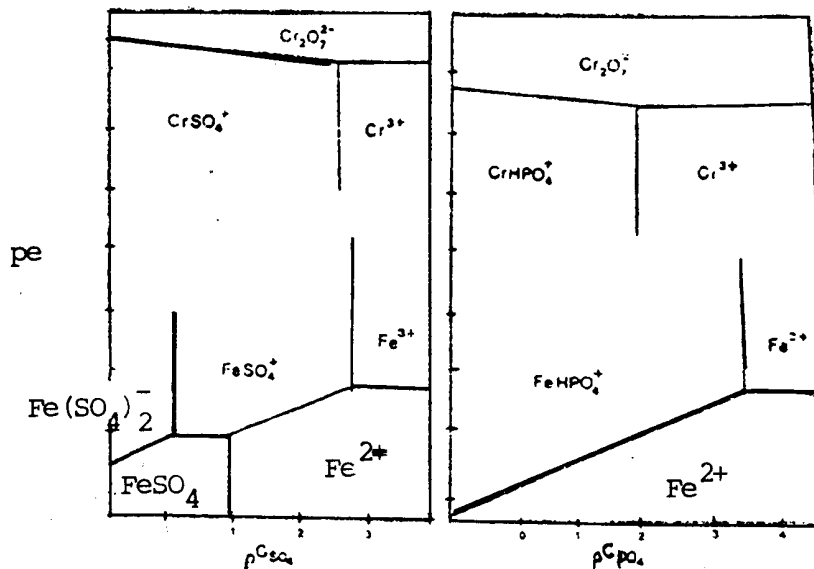


además se conocen los valores de pKa de los ácidos complejantes:

$$pK_{a_{\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{PO}_4^{2-}/\text{HPO}_4^{2-}/\text{PO}_4^{3-}}} = 2.15; 7.2; 12.4.$$

$$pK_{a_{\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}}} = 1.6.$$

De la información anterior puede llegarse a los siguientes diagramas $pe=f(pL^*)_{pH}$. Donde L se refiere a fosfatos o sulfatos condicionales al pH impuesto en las condiciones operatorias de la literatura⁽²⁾.



(1) "El análisis químico clásico" Charles M. Beck, *Contactos* 3(1994)14-26
 (2) "Equilibrios Químicos simultáneos en medio homogéneo" Manual de prácticas, Alejandro Baeza, Fac. Química UNAM, 1988

Para el trazo de los diagramas se considera que:

$$E^{\circ} \text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+} = 0.77\text{V(ENH)};$$

$$E^{\circ} \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+} = 1.33\text{V(ENH)} \text{ (pH=0.0)}$$

ALEJANDRO BAEZA

Las condiciones operatorias en cada medio de reacción son⁽²⁾:

En medio no complejante: (a) 10 mL HClO₄ conc.; 90 mL agua; 391.14mg sal de Mohr

En medio sulfúrico: (b) 10 mL H₂SO₄ conc., 90 mL agua, 391.14mg sal de Mohr

En medio fosfórico (c) 10 mL H₃PO₄ conc. 90 mL agua, 391.14mg sal de Mohr

NOTA: ác. perclórico conc. = 11.6 M; ác. sulfúrico conc. 17.6 M; ác. fosfórico conc. 14.8 M
sal de Mohr = Fe(NH₄)₂(SO₄)₂·6H₂O

Preguntas

- 1.0 Calcular el pH de las disoluciones (a), (b) y (c).
- 2.0 Calcular la Keq entre el Fe(II) y el dicromato en la disolución (a) al pH de trabajo. Para ello emplear la ley Hess.
- 3.0 En las condiciones de pH de la disolución (b), calcular la ecuación de la recta $pe = f(pL')$ del diagrama correspondiente de la página anterior, que delimita el predominio de $\text{FeSO}_4^+/\text{FeSO}_4$. Para ello escribir el equilibrio representativo e indicar el valor de la ordenada al origen y de la pendiente de la recta requerida.
- 4.0 En las condiciones de pH de la disolución (b), calcular la ecuación de la recta $pe = f(pL')$ del diagrama correspondiente de la página anterior, que delimita el predominio de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{CrSO}_4^+$. Para ello escribir el equilibrio representativo e indicar el valor de la ordenada al origen y de la pendiente de la recta requerida.
- 5.0 En las condiciones de pH de la disolución (b), calcular la ecuación de la recta $pe = f(pL')$ del diagrama correspondiente de la página anterior, que delimita el predominio de $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2/\text{FeSO}_4$. Para ello escribir el equilibrio representativo e indicar el valor de la ordenada al origen y de la pendiente de la recta requerida.
- 6.0 En las condiciones de pH de la disolución (c), calcular la ecuación de la recta $pe = f(pL')$ del diagrama correspondiente de la página anterior, que delimita el predominio de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{CrHPO}_4^+$. Para ello escribir el equilibrio representativo e indicar el valor de la ordenada al origen y de la pendiente de la recta requerida.
- 7.0 En las condiciones de pH de la disolución (c), calcular la ecuación de la recta $pe = f(pL')$ del diagrama correspondiente de la página anterior, que delimita el predominio de $\text{FeHPO}_4^+/\text{Fe}^{2+}$. Para ello escribir el equilibrio representativo e indicar el valor de la ordenada al origen y de la pendiente de la recta requerida.

Para las rectas solicitadas en los incisos 3 - 7, considerar condiciones estándar

- 8.0 Calcular la Keq de valoración entre el Fe(II) y el Cr(VI) en las condiciones de pH y pL de la disolución (b).
- 9.0 Calcular la Keq de valoración entre el Fe(II) y el Cr(VI) en las condiciones de pH y pL de la disolución (c).
- 10.0 Escribir la función de Gran condicional que permita determinar el volumen de p. final.

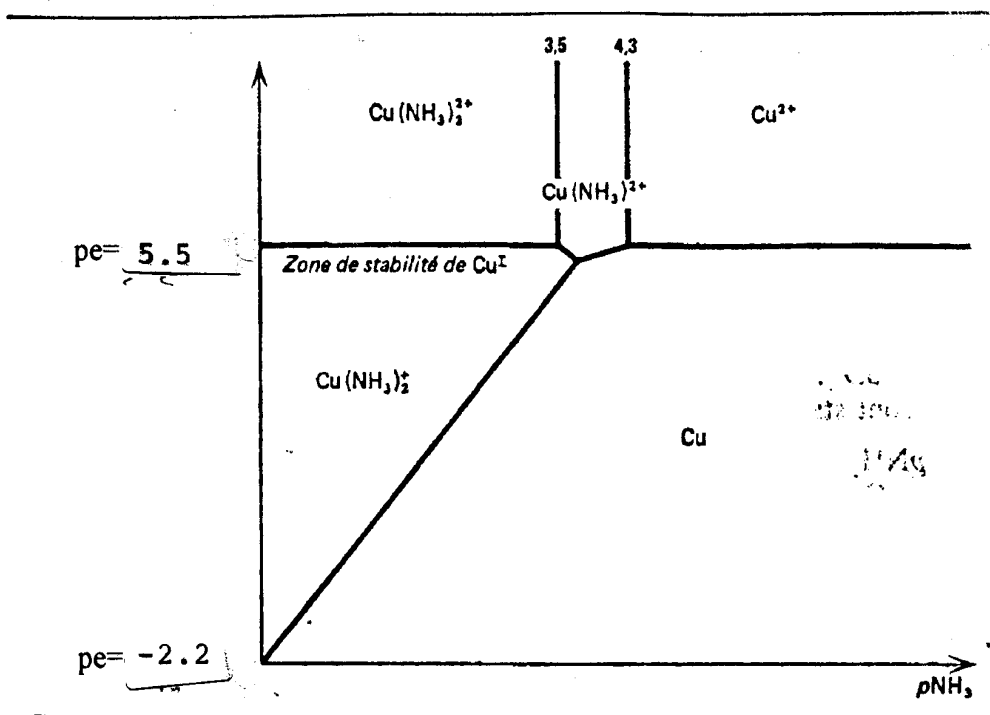
PROBLEMA.6

CON RESOLUCIÓN

Planteamiento del sistema en estudio

La plata puede reducirse en medio amoniacal hasta plata metálica. Esta propiedad se aprovecha para reducirla con cobre metálico. Se conoce la siguiente información de log de β_n siguientes:

$\text{Ag}(\text{NH}_3)_n^{1-n}$	n	log β_n	$(\text{NH}_3)_n\text{H}_n$	n	log β_n
	1	3.3		1	9.2
	2	7.2			
$\text{Ag}^+(\text{e})_n$	n	log β_n			
	1	12.0			



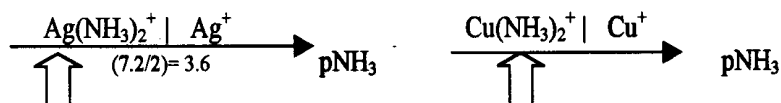
Preguntas

- 1.0 Predecir la reacción que ocurre entre la plata(I) y el cobre(0) en amoniaco 1M.
- 2.0 Escribir la reacción predicha.
- 3.0 Calcular la K_{eq} de senda reacción.

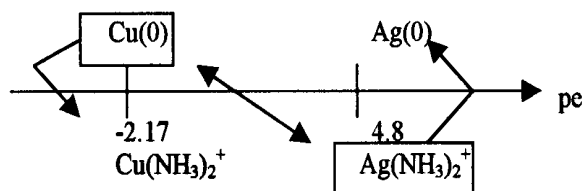
Referencias

- 1) Y.Y. Lurie
"Handbook of Analytical Chemistry" MIR Pub. Moscov. 1975
- 2) P. Morlaës et J.V. Morlaës
"Classes Préparatoires et Université" Lib. Vuibert. Paris. 1979.

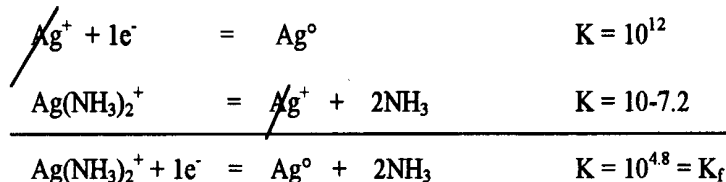
En amoniaco 1M , $pNH_3 \approx 0$, el Cu(0) se oxida a Cu(I) en forma de complejo diamin-cobre(I) y la plata se encuentra como complejo diamin-plata(I) y se puede reducir a Ag(0) a partir de este complejo. El amoniaco impone un pH alcalino por lo que la protonación de éste es despreciable. En los siguientes DUZP se muestran las especies predominantes en este medio:



La reacción que ocurre puede predecirse con una escala de reactividad redox:

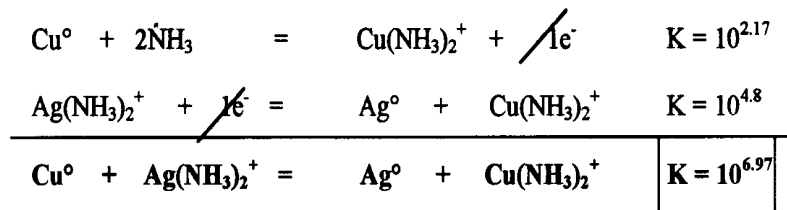


Ya que para el Cu(I)/Cu(0): $pKd = (1)(-0.13V)/(0.06V) = -2.17$, y para la Ag(I)/Ag(0):



Y ($\log K_f = pKd = 4.8$).

La reacción de reducción de la Ag(I) por el cobre en medio amoniaca y su constante de reacción se calcula de la siguiente manera:



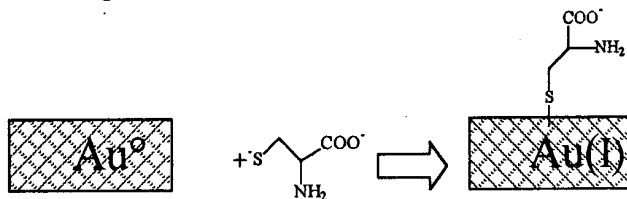
PROBLEMA.7

CON RESOLUCIÓN

Planteamiento del sistema en estudio

Se ha reportado⁽¹⁾ que cuando un compuesto tiólico se pone en contacto con un metal noble como el Au⁰ se forma una unión organometálica que forma monocapas regulares sobre la superficie del metal lo cual ha sido utilizado, por ejemplo, en biofísica de membranas y en diseño de biosensores selectivos.

En el caso de la cisteína y el oro ocurre una reacción redox con estabilización del grado Au(I) por formación de senda unión organometálica:



Se sabe que:

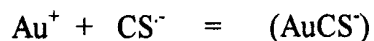
$$(CS^{2-})' / CS^{\cdot} \quad E^{\circ} = 1.8V \text{ (a pH=7)}$$

$$Au^{\circ} + (CS^{2-})' - e^{-} = (AuCS^{\cdot})' \quad E^{\circ} = 2.1V \text{ (a pH=7)}$$

Además se cuenta con la información de clase $pe=f(pH)$ para la cistina/cisteína y para el Au(III)/Au(I)/Au(0), en medio cianurado a pH=4.0.

Preguntas

- 1.0 Escribir el equilibrio representativo de la formación del organometálico a pH=7.0.
- 2.0 Con la información disponible calcular el valor de la constante de formación condicional, $\log \beta'$, del complejo organometálico con el radical libre generado estabilizante del grado inferior redox del Au:

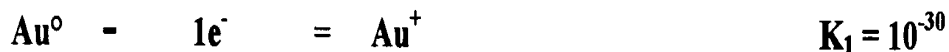


(1) José Luis Ortiz Aparicio, Alejandro Baeza.
 “Estudio sistemático de los procesos de reacción en Electroquímica Analítica, dos ejemplos: Oxidación de glutatión en medio acuoso y reducción de nitroderivados en acetonitrilo a pH impuesto”
 Tesis de Licenciatura. Facultad de Química.UNAM. 2000. Pág. 56.

A pH 7.0 el grupo funcional tiol y el grupo amino están desprotonados y el grupo carboxilo desprotonado, por lo tanto al balancear correctamente la reacción, el equilibrio representativo a pH = 7.0 es:



De la información disponible y proporcionada solo se necesita el valor de la K de oxidación del Au(0) y la reacción global anterior para deducir el valor de $\log K_f'$ del complejo AuCSH:



Ya que $E^{\circ} = 2.1 \text{ v}$ \Rightarrow $\text{pKd} = (1)(2.1)/0.06 = 35$.

De acuerdo a la Ley de Hess, $K_3 = K_1K_2$, entonces $K_2 = K_3/K_1 = 10^{(-35+30)} = 10^{-5}$, por lo tanto:

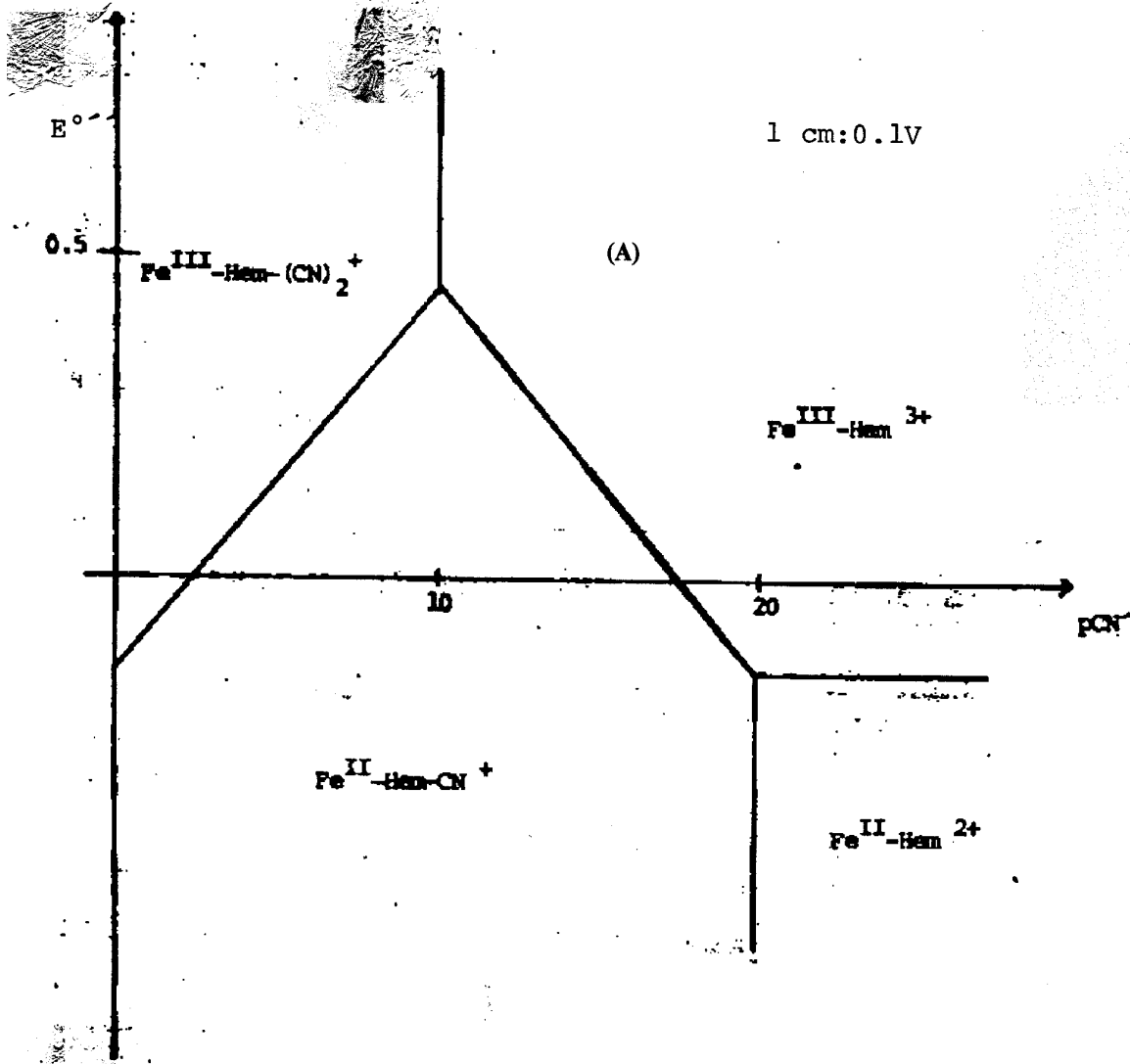
$$\text{Log } \beta' = -5 \quad (\text{a pH}=7.0)$$

El resto de la información proporcionada es irrelevante en la resolución de las preguntas solicitadas.

PROBLEMA.8

Planteamiento del sistema en estudio

El par Fe(III)/Fe(II) forman complejos con la hemoglobina, (Hb) y el cianuro a pH=5.0, de acuerdo al siguiente diagrama:



Preguntas:

- 1.0 Escribir el equilibrio redox representativo a pCN=5
- 2.0 Escribir la ecuación $pe=f(pCN)$ de la línea (A).
- 3.0 Calcular el valor del $E|°'$ del par Fe(III)/(II) a pCN'=0 y pH=0.

$pK_{a_{HCN/CN}} = 9.2$

ELECTROQUÍMICA
ANALÍTICA

