



QUÍMICA ANALÍTICA II

diagramas de zonas de predominio termodinámico de especies

serie de problemas integrales.



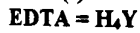
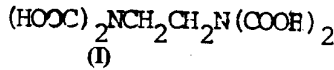
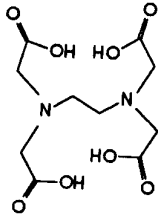
dr. alejandro baeza
2004
<http://mx.geocities.com/electroquimika>

Problema 1

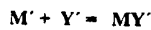
Planteamiento del sistema en estudio

Los cationes Mg(II), Ca(II) y Mg(II) forman complejos estables con la base conjugada del ácido etilen-diamino tetra-acético (I), lo cual se aprovecha para diseñar operaciones químicas que permitan su determinación analítica. Los valores de las constantes de formación de los complejos con el EDTA y con los iones del agua son los siguientes⁽¹⁾:

cación	$\log K_{MY}^Y$	$\log K_{MHY}^H$	$\log K_{MOH}^{OH}$
Mg	8.7	3.9	2.6
Ca	10.7	3.1	1.3
Ba	7.8	4.6	0.7



Es posible estudiar de manera integral a los procesos de reacción de estos cationes si se consideran bajo el modelo de un *equilibrio generalizado a primer orden* del tipo:



y su respectiva constante monocondicional.

Preguntas

- 1.0 Trazar los DZP para el sistema M'/Y' en función del pH por medio de un tratamiento aproximado por un análisis de equilibrio representativos.
- 2.0 Trazar los DZP para el mismo sistema por medio un análisis formal utilizando los coeficientes de especiación respectivos: $\alpha_{M(Y)}$.
- 3.0 Corroborar si el diagrama de la figura 1 para el sistema de Mg'/Y' es correcto.

(1) "Formación de complejos en Química Analítica" A. Ringbom Ed. Alhambra. 1979

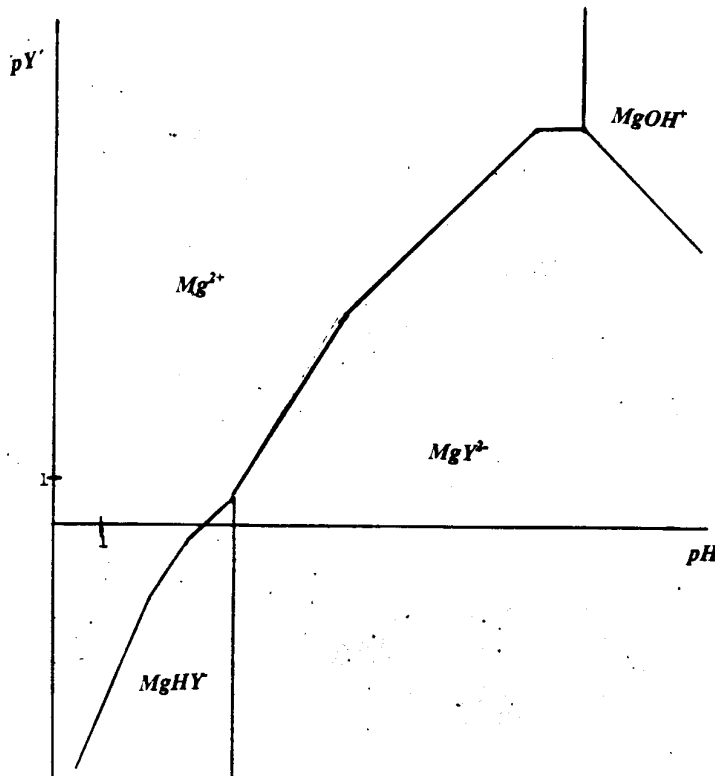
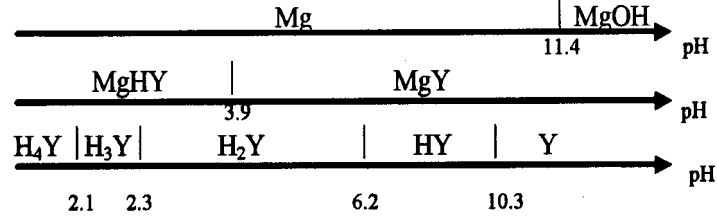


FIGURA 1 DIAGRAMA GENERALIZADO DE ZONAS DE PREDOMINIO PARA EL Mg(II) Y EDTA EN MEDIO ACUOSO

Ecuaciones del diagrama DZP del sistema Mg/Y', bajo el tratamiento aproximado (equilibrios representativos):



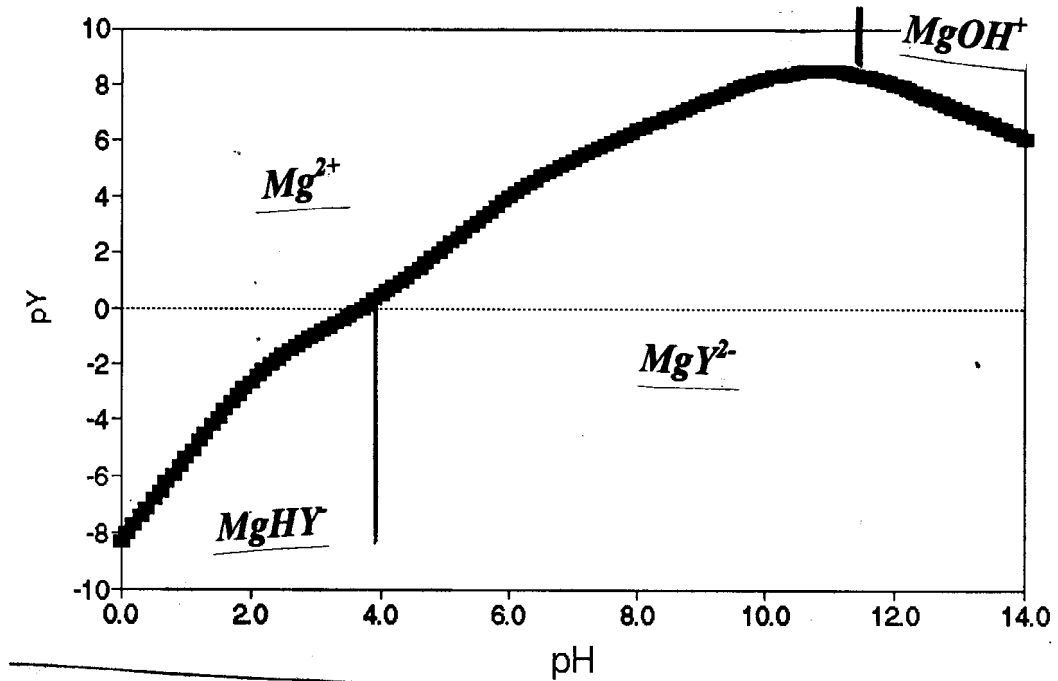
Intervalo de pH	equilibrio representativo	ecuación
pH < 2.1	Mg + H ₄ Y = MgHY + 3H	A: -8.5+3pH
2.1 < pH < 2.3	Mg + H ₃ Y = MgHY + 2H	B: -6.1+2pH
2.2 < pH < 3.9	Mg + H ₂ Y = MgHY + H	C: -3.9+pH
3.9 < pH < 6.2	Mg + H ₂ Y = MgY + 2H	D: -7.8+2pH
6.2 < pH < 10.3	Mg + HY = MgY + H	E: -1.6+pH
10.3 < pH < 11.4	Mg + Y = MgY	F: 8.7
pH > 11.4	MgOH + Y + H = MgY	G: 20.1-pH

* se omite la carga de las especies por simplicidad de nomenclatura.

Ecuaciones del diagrama DZP del sistema Mg/Y', bajo el tratamiento formal:

$$pY' = pK' = 8.7 + \log \frac{\alpha_{MgY(H)}}{\alpha_{Mg(OH)} \alpha_{Y(H)}} = 8.7 + \log \frac{[1 + 10^{3.9-pH}]}{[1 + 10^{-11.4+pH}][1 + 10^{10.3-pH} + 10^{16.5-2pH} + 10^{18.8-3pH} + 10^{20.9-4pH}]}$$

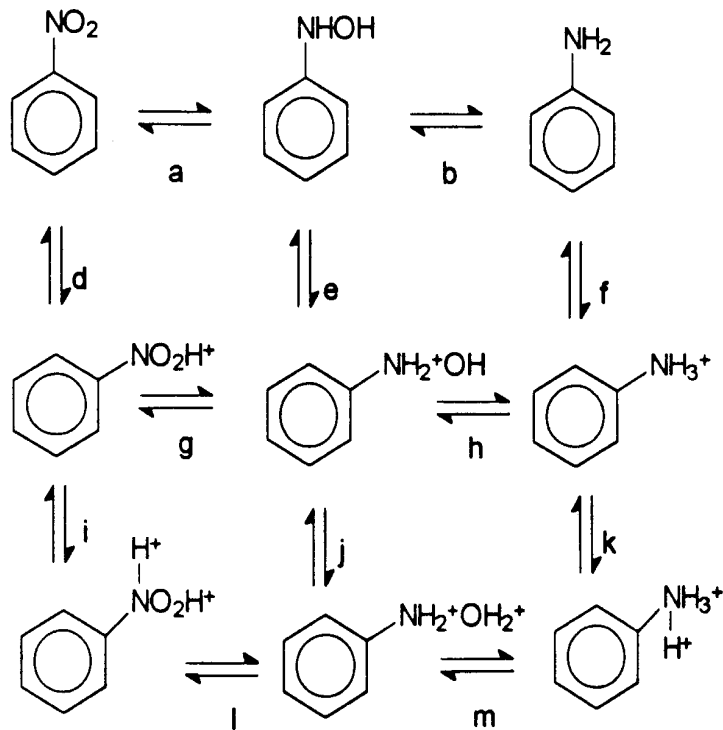
Diagrama obtenido



Problema 2

Planteamiento del sistema en estudio

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



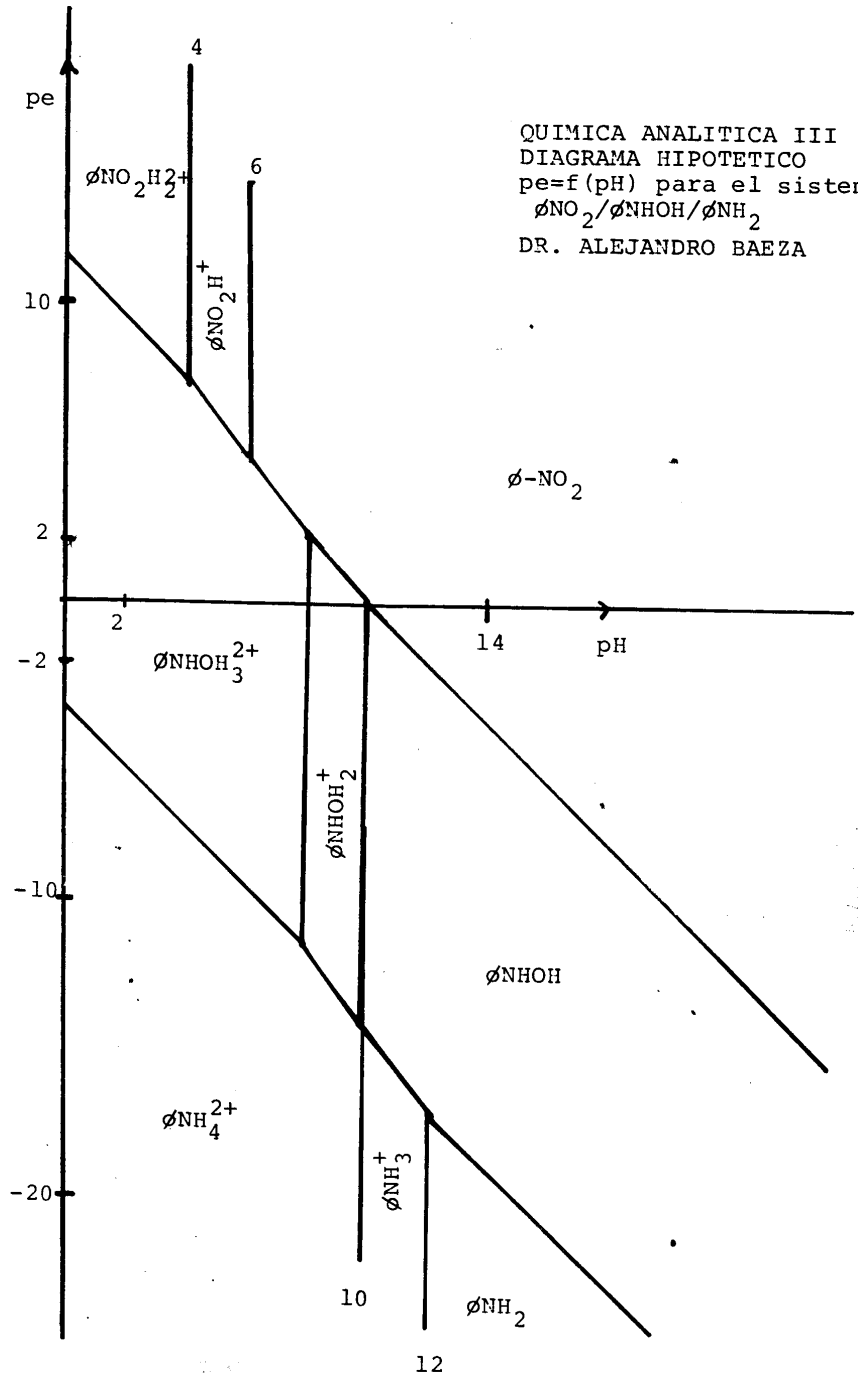
donde las reacciones horizontales son redox y las verticales son ácido-base.

Las letras sobre las flechas de reacción indican los valores de $\log K_r$ respectivas: $a = -15$; $b = -30$; $d = 6$; $e = 10$; $f = 12$; $g = -20$; $h = -10$; $i = 4$; $j = 8$; $k = 10$; $l = -8$; $m = -6$.

Se pueden representar a los derivados redox del nitrobeneno de la siguiente manera: $\phi\text{NO}_2/\phi\text{NHOH}/\phi\text{NH}_2$.

Preguntas:

- 1.0 Escribir el **DUZP** para las reacciones redox del nitrobeneno
- 2.0 Escribir el **DUZP** para las reacciones ácido-base del nitrobeneno
- 3.0 Expresar la ecuación de Hendersson-Hasselbach-like, $pe=f(\text{pH})$, por medio de los coeficientes de especiación $\alpha_{x(i)}$ del polioxidante, el polirreductor y el anfolito con los valores numéricos de sus constantes de equilibrio.
- 4.0 Trazar el diagrama $pe= pKd'/n = f(\text{pH})$ para el polisistema : $\phi\text{NO}_2/\phi\text{NHOH}/\phi\text{NH}_2$. por medio de la estrategia rápida.



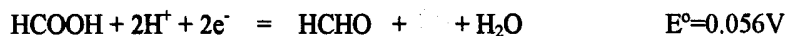
$$2pe = -30 + \log \frac{1 + 10^{12} |H^+| + 10^{22} |H^+|^2}{1 + 10^{10} |H^+| + 10^{18} |H^+|^2} - 2pH + \log \frac{|\text{NH}_3^+|}{|\text{NH}_2^+|}$$

$$4pe = -15 + \log \frac{1 + 10^{10} |H^+| + 10^{18} |H^+|^2}{1 + 10^6 |H^+| + 10^{10} |H^+|^2} - 4pH + \log \frac{|\text{NO}_2^-|}{|\text{NH}_3^+|}$$

Problema 3

Planteamiento del sistema en estudio

Termodinamicamente el ácido fórmico (pKa=3.75)⁽¹⁾ puede reducirse en dos etapas ⁽²⁾:



los potenciales normales estan reportados contra la referencia relativa del ENH⁽³⁾..

Preguntas

1.0 Escribir tres diagramas de zonas de predominio unidimensional , para pH=0.0, pH=7.0 y pH=14, donde se muestre la distribución de especies del ácido fórmico en el intervalo de pe habitual en agua: $-33 \leq pe \leq 33$.

2.0 Escribir la expresión del coeficiente de especiación de la especie completamente desparticulada del ácido fórmico . Considerar el efecto de amortiguamiento en el pH:

$$\left[\alpha_{\text{HCOOH}(e)} \right]_{\text{pH}}$$

3.0 Expresar las ecuaciones de la fracción molar relativa de las especies del ácido fórmico en función del (pe)_{pH}

$$\Phi_o = \left[\alpha_{\text{HCOOH}(e)} \right]_{\text{pH}}^{-1}$$

$$\Phi_i = \Phi_o \left[K_{\text{red}}^{ie} \right]_{\text{pH}} [e]^i$$

4.0 Expresar las ecuaciones $\log(i) = f(pe)_{\text{pH}}$,

$$\log(\text{HCOOH}) = \log C_o - \log \left[\alpha_{\text{HCOOH}(e)} \right]_{\text{pH}}$$

$$\log(i) = \log C_o + \log \left[\Phi_o \left[K_{\text{red}}^{ie} \right]_{\text{pH}} [e]^i \right]$$

5.0 Trazar los diagramas respectivos :

$$\Phi = \Phi(pe, \text{pH}) ; \quad pe = f(\text{pH})$$

(1) "Handbook of analytical chemistry" Ju. Lurie. MIR Publishers. Moscow. 1975
 (2) "Handbook of Chemical Equilibria in Analytical Chemistry" S. Kotrlý and Sucha. Ellis Horwood Ltd. John Wiley & Sons. 1985.
 (3) "Un concept controversé: le potentiel d'électrode absolu" Jean-Lou Sculfor. *L'actualité chimique*. Juillet-Août. 1992. France

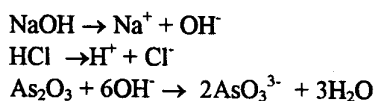
Problema 4

Planteamiento del sistema en estudio

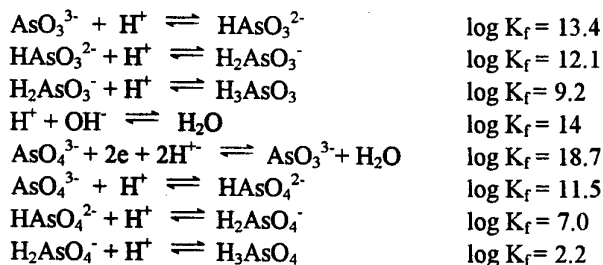
La determinación del nitrógeno total en muestras es muy importante en química de alimentos, bioquímica, biotecnología y farmacia.. En 1883 Kjeldahl⁽¹⁾ introdujo el método analítico para determinar el nitrógeno unido a materia orgánica. La técnica implica una digestión del compuesto en medio sulfúrico 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. La disolución de este patrón se prepara de la siguiente manera:

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 Elaborar el diagrama $pe=f(pH)$ para el As(V)/As(VII)
- 2.0 Indicar:
 - a) cual es el equilibrio generalizado
 - b) el orden de generalización, τ .

Recordar que: para equilibrios ácido base: $\text{H}_n\text{A} \rightleftharpoons \text{A}^n + n\text{H}^+$
 $n\text{pH} = \text{pKd} + \log ([\text{A}^n]/[\text{HA}])$
 para equilibrios redox: $\text{Red} \rightleftharpoons \text{Ox} + n\text{e}^-$
 $n\text{pe} = \text{pKd} + \log ([\text{Ox}]/[\text{Red}])$
 etc.

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 de los sistemas en estudio

Se tienen las combinaciones siguientes de complejos hidróxido, metalonio y complejos con ligante L:

	PK _{d,j-i}
M(OH)	2 4 6 8
M(OH) ₂	2 4 6 8
M(OH) ₃	2 4 6 8
M(OH) ₄	2 4 6 8
ML	2 4 6 8
ML ₂	2 4 6 8
ML ₃	2 4 6 8
ML ₄	2 4 6 8
HL	2 4 6
H ₂ L	2 4 6
H ₃ L	2 4 6

Preguntas

- 1.0 Escoger alguna combinación de pK_{d,j-i} para las tres especies químicas y escribir sendos DUZP:
- 2.0 Elaborar el correspondiente DZP $pL' = f(pH)$.

nota; todos los complejos hidróxido son solubles.

*"Me miró como se mira al través de un cristal
o del aire
o de nada.*

*Y entonces supe: yo no estaba allí
ni en ninguna otra parte
ni había estado nunca ni estaría.*

*Y fui como el que muere en la epidemia,
Sin identificar, y es arrojado
a la fosa común"*

"Nunca, como a tu lado fui de piedra.

*Y yo que me soñaba nube, agua,
Aire sobre la hoja,
fuego de mil cambiantes llamaradas,
sólo supe yacer,
pesar, que es lo que sabe hacer la piedra
alrededor del cuello del ahogado"*

ELECTROQUÍMICA
ANALÍTICA

RCQ.

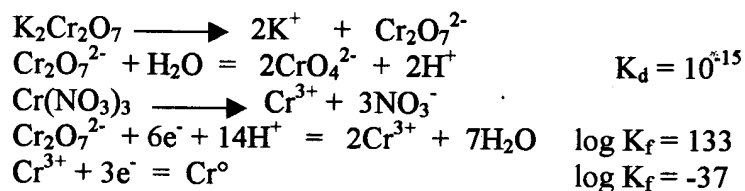
3E 3 ABR 2003 3F

Problema 6

Planteamiento del sistema en estudio

El dicromato presenta reacciones redox que dependen del pH del medio en disoluciones acuosas.

Se conoce que:

*Preguntas*

- 1.0 Trazar el diagrama $pe=f(\text{pH})$ para el polisistema Cr(VI)/Cr(III)/Cr(0) para $\text{Co}=1\text{mol/L}$.

Mostrar el diagrama sobre una misma hoja de papel milimetrado y en tinta con su respectivo pie de figura redactada.

*“Mi corazón,
dicen que es del tamaño
de mi puño cerrado.*

Pequeño entonces.

*Pero basta para poner en marcha
todo esto.*

*Es un obrero
que trabaja bien,
aunque anhele el descanso,
y es un prisionero
que espera vagamente
escaparse”*

Alaide Foppa

ELECTROQUÍMICA
ANALÍTICA

Problema 7

Planteamiento del sistema en estudio

El tiosulfato de sodio es muy usado en volumetría redox desde 1835 ya que es un patrón secundario muy usado en yodometría. En efecto Charles M. Beck publica a respecto lo siguiente^[1,2]:

“De 1835 a 1855 se desarrollaron muchos procedimientos volumétricos pero no se generalizaron. Sin embargo, el trabajo volumétrico de Gay-Lussac comenzó a ser conocido en Alemania e Inglaterra. Aún no era posible definir un sistema general porque las concentraciones de las disoluciones estándar carecían de fundamento químico: la estequiometría aún no se entendía y los mismos pesos atómicos no tenían aceptación general.

Houton de la Billardi`ere descubrió la utilidad del yodo en la volumetría en 1826, y en 1853 Robert Wilhelm Bunsen publicó un excelente artículo acerca de la yodometría en la determinación de 20 elementos. El mismo año, Karl Leonhard Heinrich hizo un gran avance al recomendar el uso de tiosulfato de sodio para titular yodo.”

Por otro lado se conoce la siguiente información redox para los sistemas del azufre^[3]:

PAR REDOX	log K _f
$S_{\downarrow} + 2e^{-} \rightleftharpoons S^{2-}$	-16.00
$S_{\downarrow} + 2e^{-} + 2H^{+} \rightleftharpoons H_2S_{\uparrow}$	4.66
$S_4O_6^{2-} + 2e^{-} \rightleftharpoons 2S_2O_3^{2-}$	3.00
$S_2O_3^{2-} + 6H^{+} + 4e^{-} \rightleftharpoons 2S_{\downarrow} + 3H_2O$	33.3
$2H_2SO_3 + 2H^{+} + 4e^{-} \rightleftharpoons S_2O_3^{2-}$	-5.3
$SO_4^{2-} + 4H^{+} + 2e^{-} \rightleftharpoons H_2SO_3 + H_2O$	5.60
$2SO_4^{2-} + 10H^{+} + 8e^{-} \rightleftharpoons S_2O_3^{2-} + 5H_2O$	4.80

En la literatura no se ha propuesto algún diagrama $pe=f(pH)$ para los sistemas anteriores que explique la inestabilidad del tiosulfato en medios de acidez o alcalinidad extremas.

Preguntas

- 1.0 Proponer un diagrama de Pourbaix-like , $pe=f(pH,pCo)$, para los sistemas del azufre enlistados arriba.

Considerar ^[3] :		pKa ₁	pKa ₂
H ₂ S ₂ O ₃		1.72	0.60
H ₂ S		12.89	6.99
H ₂ S ₂ O ₄	----		2.45
H ₂ SO ₄	----		1.94
H ₂ SO ₃		1.76	7.20

- (1) C. M. Beck
Analytical Chemistry 66(1994)15
- (2) L. Córdova
El Análisis Químico Clásico (traducción *ibid*)
Contactos 2(1994)14
- (2) J. J.Lurie
Handbook of Analytical Chemistry
MIR Publishers. Moscow. 1975