

Planteamiento del sistema en estudio

Muchos cationes metálicos se valoran espectrofotométricamente con curvas de calibración generando complejos coloridos a pH impuesto⁽¹⁾. Es muy importante el diseño del medio de reacción en cuanto al nivel de acidez y de complejación para estabilizar una especie colorida dada y evitar la hidrólisis metálica o la formación de complejos mixtos ácidos o básicos.

Los diagramas de predominio de estado permiten un diseño adecuado del medio de reacción previo a la determinación instrumental. Si se considera un $pM = 2$ a este nivel de concentración de metal las especies $\Sigma M(OH)_i^{z-i}$ no predominan.

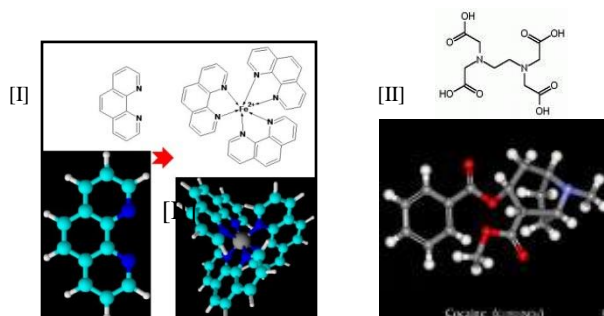
Preguntas

1.0 Trazar sendos diagramas para los siguientes cationes metálicos y reactivos de color:

	Catión metálico	ligante	datos ⁽²⁾ (redondeados)
1)	Fe(II)	o-fenantrolina ^[I]	$\log\beta(n):(1)6;(2)11;(3)21$ $pK_{a_{H(O)L}}:(1)4$; pKs: 15
2)	Cu(II)	NH ₃	$\log\beta(n):(1)4;(2)8;(3)11;(4)13$ $pK_{a_{H(O)L}}:(1)9$; pKs: 18
3)	Ni(II)	EDTA ^[III]	$\log\beta(n):(1)19$ $pK_{a_{H(O)L}}:(1)10;(2)6;(3)3;(4)2$ $\log K^H_{MHL} = 3$; pKs: 14.
4)	Fe(III)	SCN ⁻	$\log\beta(n):(1)2;(2)4;(3)6;(4)7$ $pK_{a_{H(O)L}}$: nivelado; pKs: 38
5)	Bi(III)	SC(NH ₃) ₂	$\log\beta(n):(6)12$ $pK_{a_{H(O)L}}:(1)2$; pKs: 30
6)	Ni(II)	CN ⁻	$\log\beta(n):(4)31$ $pK_{a_{H(O)L}}:(1)9$; pKs: 14

(1) Jurie Lurie
"Handbook of Analytical Chemistry"
MIR Publishers, Moscow, 1975.

(2) A. Ringbom
"Formación de Complejos en Química Analítica"
Alhambra, 1979.



Tarea: Diagramas generalizados $pe = f(\text{pH})_{\text{pM,pL}}$. Mezcla de Ni(II) y Cu (II) .

Dr. Alejandro Baeza

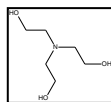
Planteamiento del sistema en estudio

Se reporta la siguiente información en la literatura ⁽¹⁾ para el Ni(II) y Cu(II) en presencia del ligante trietanolamina [I]:

	$\log \beta_1$	$\log K_{\text{MOHL}}^{\text{OH}}$	$\log K_{\text{M(OH)}_2\text{L}}^{\text{OH}}$	$\log K_{\text{M(OH)}_3\text{L}}^{\text{OH}}$	pK_s
Cu^{2+}	4.4	8.3	6.7	2.7	18
Ni^{2+}	2.7	5.3	1.6	1.3	14

$pK_a (\text{HTea}^+/\text{Tea}) = 7.8$
 $E^\circ \text{ Ni(II)/Ni(0)} = -0.23\text{V}$
 $E^\circ \text{ Cu(II)/Cu(0)} = 0.34\text{V}$

Se pretende separar una mezcla de $C_{\text{Cu}} = C_0$ y $C_{\text{Ni}} = 10C_0$ para $C_0 = 0.01 \text{ mol/L}$.



[I]

(1) A. Ringbom. "Formación de Complejos en Química Analítica", Alhambra, 1979.

Preguntas

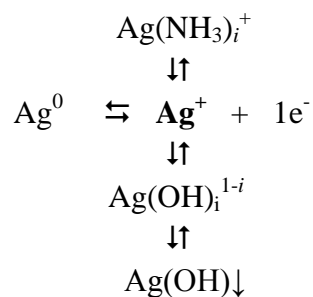
- 1.0 Elaborar el *DUZP* de los complejos hidróxido mixtos, $\Sigma M(\text{OH})_i \text{L}$ para $0 < i < 3$ en función del pH.
- 2.0 Elaborar los *DUZP* en función del pH de inicio de precipitación y de protonación del ligante.
- 3.0 Elaborar sendos *DUZP* en función del pTea.
- 4.0 Elaborar los diagramas generalizados *DPE*, $p\text{Tea}' = f(\text{pH})_{\text{pM}}$ para el Ni(II) y para el Cu(II).
- 6.0 Diseñar un esquema de separación a pH y a pTea impuestos.
- 7.0 Calcular los porcentajes de cada catión en cada fase para caracterizar el esquema de separación propuesto.

Ejercicio de clase: DPE. $\text{Ag}^0/\text{Ag}(\text{NH}_3)_i^+$ a pH impuesto.

Dr. Alejandro Baeza

Planteamiento del sistema en estudio

Se conoce la siguiente información para la $\text{Ag}(\text{I})$ en medio amoniacal⁽¹⁾:



(1) Jurie Lurie, "Handbook of Analytical Chemistry", MIR Publishers, Moscow, 1975.

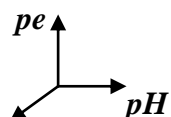
ML_i	$\log K_{ML_i}^{iL}$
AgOH	$2.3 \approx 2$
$\text{Ag}(\text{OH})_2^-$	$4.0 \approx 4$
$\text{Ag}(\text{OH})_3^{2-}$	$5.2 \approx 5$
$\text{Ag}(\text{OH})\downarrow$	$7.8 \approx 8$
Ag^0	$13.3 \approx 13$
AgNH_3^+	$3.3 \approx 3$
$\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$	$7.2 \approx 7$
NH_4^+	$9.2 \approx 9$

Preguntas

Elaborar los diagramas:

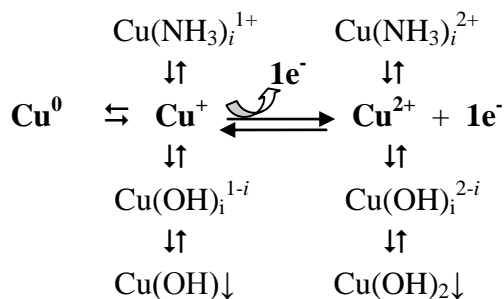
- 1.0 $\log S' = f(\text{pH})$ para $\text{Ag}(\text{OH})\downarrow \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{OH})_i^{1-i}$.
- 2.0 $\text{pNH}_3' = f(\text{pH})_{\text{pAg} = 2}$
- 3.0 $\text{pe} = f(\text{pH})_{\text{pAg} = 2, \text{pNH}_3 = 0}$.

Repetir para $\text{pNH}_3 = 1, 3, 5, 6$, y elaborar el diagrama:



Planteamiento del sistema en estudio.

Se conoce la siguiente información para el Cu(I) y Cu (II) en medio amoniacal^(1,2):



- (1) Jurie Lurie, "Handbook of Analytical Chemistry", MIR Publishers, Moscow, 1975.
 (2) P. et J. C. Morlaès. « Exercices de Chimie. Solutions Aqueuses . Classes Préparatoires ». Ed. Vuibert. 1979.

ML_i	$\log K_{ML_i}^{iL}$
$CuOH^+$	$7.0 \approx 7$
$Cu(OH)_2$	$13.7.0 \approx 14$
$Cu(OH)_3^-$	$17.0 \approx 17$
$Cu(OH)_4^{2-}$	$18.5 \approx 19$
$Cu(OH)\downarrow$	$14 \approx 14$
$Cu(OH)_2\downarrow$	$19.7 \approx 20$
Cu^{1+}	$2.5 \approx 3$
Cu^0	$11.16 \approx 11$
$CuNH_3^+$	$5.9 \approx 6$
$Cu(NH_3)_2^+$	$10.8 \approx 11$
$CuNH_3^{2+}$	$4.3 \approx 4$
$Cu(NH_3)_2^{2+}$	$7.8 \approx 8$
NH_4^+	$9.2 \approx 9$

Preguntas

Elaborar los diagramas (en condiciones estándar):

- 1.0 $\log S' = f(pH)$ para $Cu(OH)\downarrow \rightleftharpoons Cu(OH)_i^{1-i}; Cu(OH)_2\downarrow \rightleftharpoons Cu(OH)_i^{2-i}$.
- 2.0 $pNH_3' = f(pH)_{pCu(I) = 0}; pNH_3' = f(pH)_{pCu(II) = 0}$;
- 3.0 $pe = f(pH)_{pCu(I) = 0, pCu(II) = 0, pNH_3 = 0}$.

Planteamiento del sistema en estudio

El Au⁰ 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⁽¹⁾:

	E°(V/ENH)
Au ³⁺ /Au ⁺	1.41
Au ⁺ /Au	1.68
O ₂ /H ₂ O	1.29 (pH = 0)
Au ³⁺ /Au(CN) ₄ ⁻	log β₄ = 56
Au ⁺ /Au(CN) ₂ ⁻	log β₂ = 39
Au ³⁺ /Au(OH) ₃ ↓	log β₃ = 45
Au ⁺ /AuOH↓	log β₁ = 20
HCN/CN ⁻	pK_a = 9.2

(1) J. Lurie, "Handbook of Analytical Chemistry". MIR Publisher, Moscow. 1975

Preguntas

- 1.0 Trazar los diagramas $p\text{CN}' = f(\text{pH})_{\text{pM}=1}$ para el Au(III) y el Au(I).
- 2.0 Trazar el diagrama $pe = f(\text{pH})_{\text{pM}=1, \text{pCN}=1}$ para el polisistema Au(III)/Au(I)/Au(0).
- 3.0 En el diagrama anterior trazar el gráfico $pe = f(\text{pH})$ del sistema del oxígeno. Mostrar la reactividad entre el Au(0) y el oxígeno del aire.
- 4.0 Trazar el gráfico $\log K'_{\text{reaccion}} = f(\text{pH})$ para la reacción entre Au(0) con el O₂ en medio cianurado decimolar.
- 5.0 Al pH de trabajo seleccionado trazar el diagrama logarítmico acoplado $\log [i] = f(pe) = f(f)_{\text{pH}, \text{pCN}}$ de la solubilización dosificada del Au(0) por adiciones $f\text{Co}$ de oxígeno a flujo controlado de aire.

Planteamiento del sistema en estudio

A concentraciones bajas puede precipitarse Zn(II) por formación de una fase condensada de arseniato. Se encuentra la siguiente información ⁽¹⁾:

$Zn_3(AsO_4)_2(s)$	pKs = 28	
$Zn(OH)_n^{z-n}$	log β_n	n
	4.4	1
	14.4	3
	15.5	4
$Zn(OH)_2(s)$	pKs = 15.3	
$H_nAsO_4^{n-3}$	pKa_n	n
	2.1	3
	6.7	2
	11.2	1

- (1) A. Ringbom
"Formación de Complejos en Química Analítica"
Alhambra, 1979.

Preguntas

- 1.0 Elaborar el diagrama $\log S = f(\text{pH})$ para el sistema $M(OH)_z / M(OH)_n^{z-n}$.
- 2.0 Escribir el DUZP combinado en función del pH del tipo para $pC_{Zn} = 5.0$.
- 3.0 Elaborar el diagrama $pAsO_4^{3-} = f(\text{pH})_{pZn = 5}$.
- 4.0 Elaborar el diagrama $pe = f(\text{pH})_{pZn = 5, pAsO_4 = 3}$ para el par Zn^{2+}/Zn^0 , $E^\circ = -0.76V(\text{ENH})$.
- 5.0 Elaborar la gráfica $pe = f(\log [AsO_4^{3-}])$ a $\text{pH} = 7.0$ en el intervalo $1 < \mu M < 10$.

Planteamiento del sistema en estudio

Las propiedades *redox* del Fe se modifican en presencia de un amortiguador de bifloruro de amonio, NH_4HF_2 , lo cual se aprovecha en diferentes análisis químicos de minerales para *enmascararlo*. La literatura reporta la siguiente información para los complejos con fluoruros, F^- , hidróxidos insolubles y ne^- :

	Catión metálico	datos ⁽¹⁻²⁾ (redondeados)
1)	Fe(III)	$\log\beta(n):(1)5;(2)9;(3)12$; pKs: 38
2)	Fe(II)	$\log\beta(n):(1)2$; pKs: 15
3)	$\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$	$\log K = 13$
4)	$\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^0$	$\log K = -15$

El ácido fluorhídrico es una de las pocas especies que en medio acuoso establece un equilibrio de *homoconjugación*⁽¹⁾ adicional a la disociación protónica común:

**Preguntas****En condiciones estándar:**

- 1.0 Escribir el **DUZP** combinado de los complejos FeF_n^{z-n} para $z = 3$ y $z = 2$.
- 2.0 Escribir el **DUPE** combinado de los complejos $\text{Fe}(\text{OH})_{z1}$ para $z = 3$ y $z = 2$.
- 3.0 Escribir el **DUZP** ácido-base del sistema $\text{HF}/\text{HF}_2^-/\text{F}^-$.
- 4.0 Elaborar el diagrama $\text{pF}' = f(\text{pH})$ para Fe(III).
- 5.0 Elaborar el diagrama $\text{pF}' = f(\text{pH})$ para Fe(II).
- 6.0 Elaborar el diagrama del tipo *Pourbaix*, $pe = f(\text{pH})_{\text{pFe}, \text{pF}}$, para Fe(III)/Fe(II)/Fe(0).

(1) A. Ringbom
"Formación de Complejos en Química Analítica"
Alhambra, 1979.

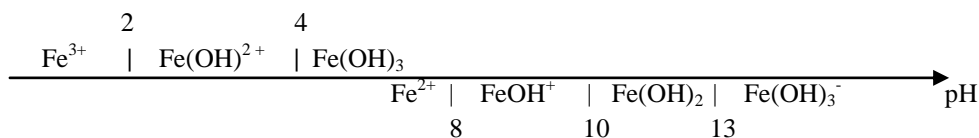
(2) S. Kortlý, L. Šůcha.
"Handbook of Chemical Equilibria in Analytical Chemistry"
Ellis Horwood Limited, John Wiley & Sons. 1985.

Planteamiento del sistema en estudio

En los sistemas de bioremediación microbiana de suelos contaminados con petróleo es muy importante el estado redox del Fe. La *especiación* de este metal se realiza por estabilización con ácido oxálico en soluciones sobresaturadas. Los diagramas DPE son útiles para determinar la especie predominante en condiciones de amortiguamiento múltiple.

Se conoce la siguiente información:

	Catión metálico	datos ⁽¹⁾ (redondeados)
1)	FeL_n^{3-n}	$\log\beta(n):(1)9;(2)16;(3)20$; pKs: 38
2)	FeL_n^{2-n}	$\log\beta(n):(1)4;(2)5$; pKs: 15
3)	$\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$	$\log K = 13$
4)	$\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^0$	$\log K = -15$
5)	H_nL^{n-2}	$\log\beta(n):(1)4;(2)5$.
6)	$\text{H}_2\text{L} = \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	$S_{\text{max}} = \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 10 g en 100 g de H_2O .



(1) J. Lurie, "Handbook of Analytical Chemistry". MIR Publisher, Moscow. 1975

Preguntas

- 1.0 Trazar sendos diagramas $\log S' = f(\text{pH})$ para los complejos hidróxido del Fe(III) y Fe(II).
- 2.0 Trazar el diagrama $\text{pL}' = f(\text{pH})_{\text{pM} = 3 = \text{pCo}}$.
- 3.0 Trazar diagrama $pe = f(\text{pH})_{\text{pM} = 3, \text{pH sat, pL sat}}$.
- 4.0 Trazar la curva de titulación teórica $pe = f(f)$ de Fe (II) 10 Co, con $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$ ($E^\circ = 1.5 \text{ V}$, $\log K_{\text{MnL2}} = 5$) en las condiciones de $\tau = 3$ descritas en el inciso 3.