

Química Analítica III

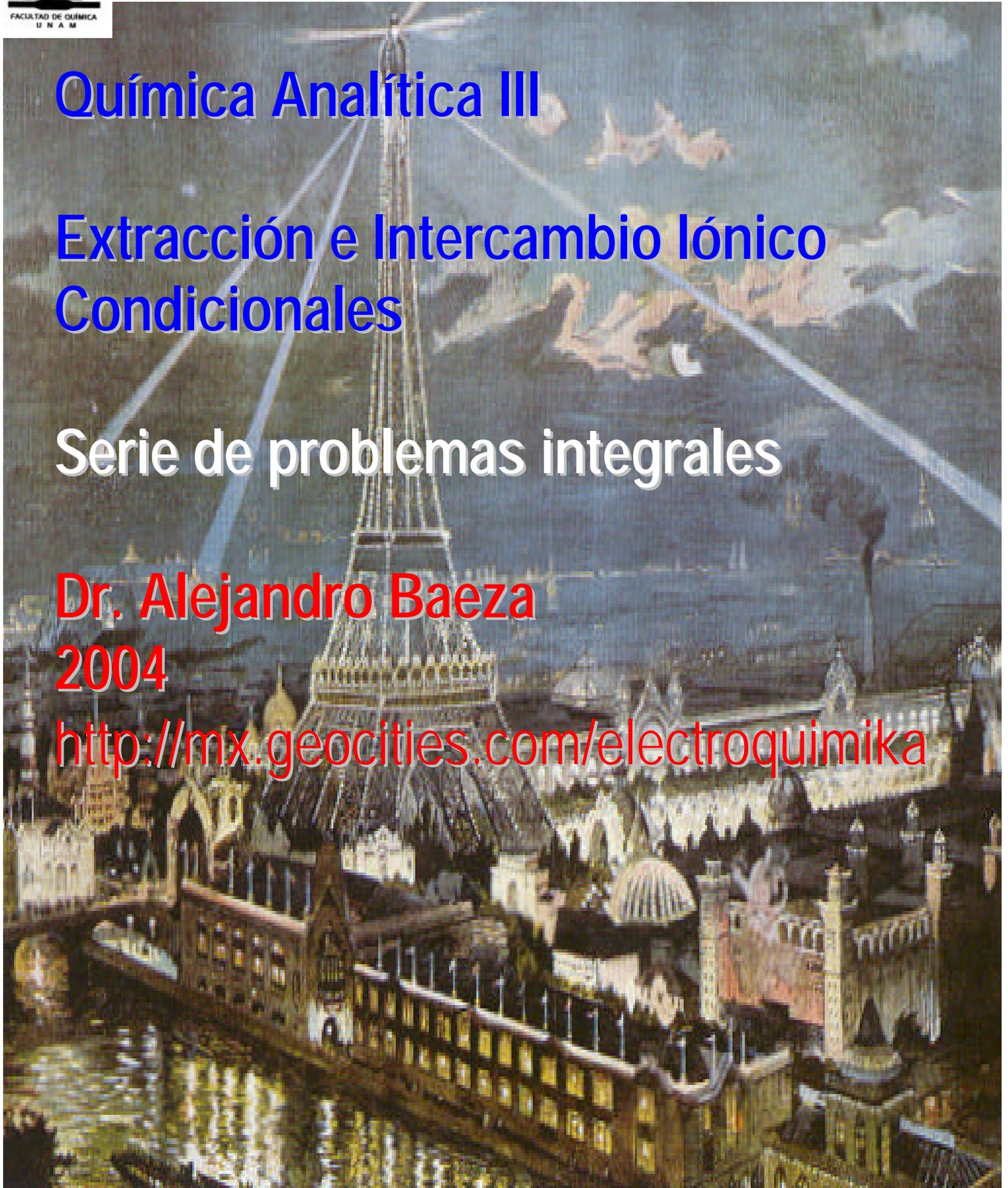
Extracción e Intercambio Iónico Condicionales

Serie de problemas integrales

Dr. Alejandro Baeza

2004

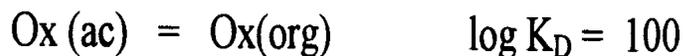
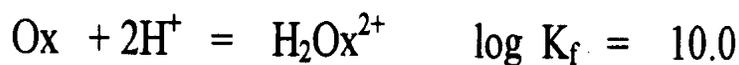
<http://mx.geocities.com/electroquimika>



Problema 1

**TODO DOCUMENTO DE CONSULTA AUTORIZADO
SOLO SE ACEPTAN EXAMENES REDACTADOS Y A TINTA
(incluyendo gráficos, cálculos y fórmulas)**

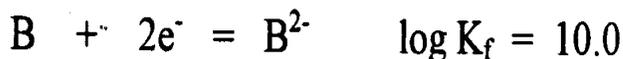
1.0 Trazar el diagrama $\log (Ox)_{org} = f(pH)$ para el siguiente sistema:



considerar $V_{org} = 0.5V_{ac}$. $n_0 = 1 \text{ mmol}$

Se considera resuelto el problema hasta la presentación de la gráfica.

2.0 Trazar el diagrama $\log (B)_{org} = f(pe)$ para el siguiente sistema:



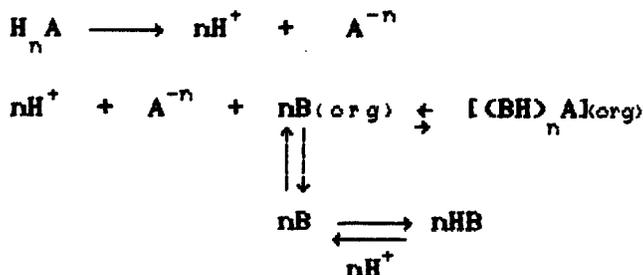
considerar $V_{org} = 0.5V_{ac}$. $n_0 = 1 \text{ mmol}$

Se considera resuelto el problema hasta la presentación de la gráfica.

Problema 2

Planteamiento del sistema de estudio

Los ácidos minerales pueden extraerse industrialmente por formación de complejos estables con aminas que son muy solubles en disolventes orgánicos. Los procesos de reacción involucrados son los mostrados a continuación:



Preguntas:

a) Encontrar la expresión de la función $\log D' = f(\text{pH})$, donde

$$D' = \frac{[\text{A}^{-n}]_o}{[\text{A}^{-n}]_c}$$

para ello deducir el valor del coeficiente de especiación heterogéneo α^o correspondiente.

b) Calcular el pH para extraer el 50% de A^{-n} de un ácido de formalidad $F_{\text{H}_n\text{A}} = 0.1 \text{ mM}$ para las siguientes condiciones

particulares:

$$V_{ac} = 50 \text{ ml}; V_{org} = 10 \text{ ml}; C_{B(\text{org})} = 0.1M$$

$$\log [K_E]_{\alpha=1} = 15.0; \text{p}K_{a_{\text{HB}/\text{B}}} = 10.0;$$

$$\log K_{D(B)} = 1.0; n = 2.0 \quad n = 2$$

c) Calcular el porcentaje extraído al pH calculado en el inciso anterior si se adiciona $\text{M}(\text{NO}_3)_n$ 0.1F si:



Considerar que $\alpha_{\text{M}(\text{OH})} = 1.0$ si $\text{pH} < 12.0$.

Problema 3

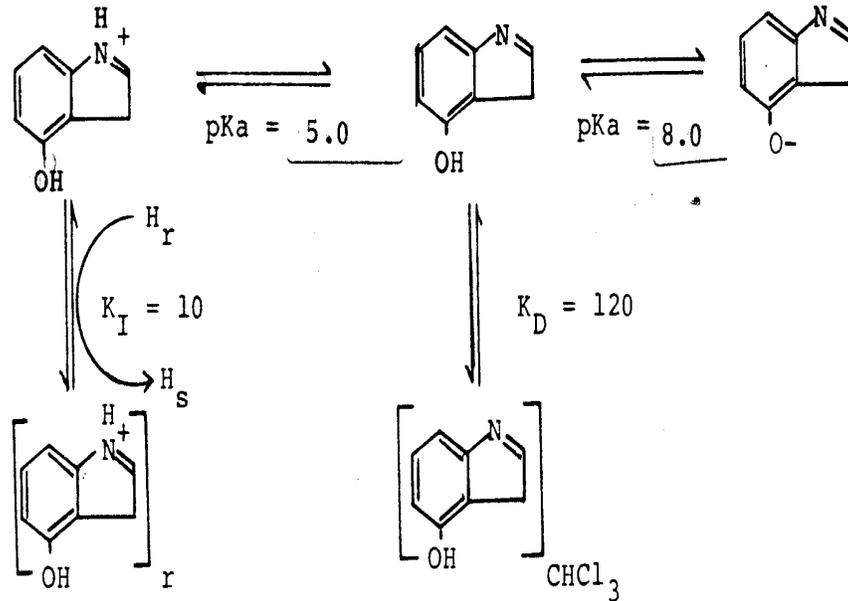
QUIMICA ANALITICA II.

mc. alejandrò baeza.

Exámen: Extracción e intercambio iónico.

1.0 Planteamiento del problema.

El compuesto HA puede protonarse por el grupo amino y por el grupo fenólico generando sendas especies cargadas. La especie neutra HA presenta solubilidad diferencial entre el agua y el $CHCl_3$. Por otro lado la especie catiónica puede ser fijada en resinas catiónicas fuertes:



Es posible valorar a HA en medio acuoso y en medio metanólico.

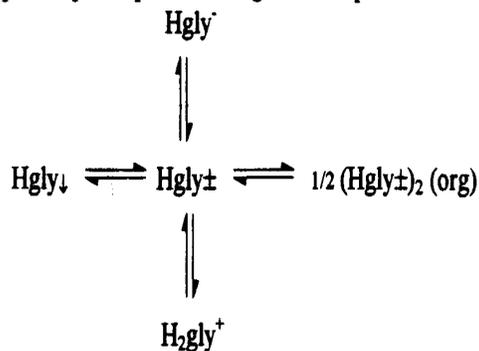
2.0 Estudio del problema.

- Trazar el diagrama $\log K'_D = f(\text{pH})$.
- Trazar el diagrama $\log D'_{HA} = f(\text{pH})$.

Problema 4

Planteamiento del sistema en estudio

El aminoácido glicina puede participar en los siguientes equilibrios:



De acuerdo a los siguientes valores de constantes de equilibrio:

$$\log K_{\text{Hgly}^-}^{\text{H}^+} = 9.0$$

$$\log K_{\text{H}_2\text{gly}^+}^{\text{H}^+} = 2.0$$

$$\log K_E = 1.7$$

$$\log S_o = -1$$

Preguntas

- 1.0 Se forma una disolución sobresaturada de glicina con 5 mmol de glicina y 25 ml de agua. Se filtra cuantitativamente para separar la fase sólida. La fase líquida se pone en contacto con 25 ml de un disolvente orgánico muy poco miscible con el agua, disolvente en el cual se reporta la el logaritmo de la constante de reparto de la glicina arriba.

Calcular la cantidad total de glicina en cada fase líquida.

- 2.0 Ahora se prepara la misma disolución saturada y se pone en contacto con la misma cantidad de disolvente pero sin separar la fase sólida. El disolvente orgánico usado es menos denso que el agua.

Calcular la cantidad total de glicina en cada fase líquida.

- 3.0 Si la fase acuosa del inciso 2 no se desatura, calcular el número de extracciones y de transferencias necesarias para conseguir una solución justo en su punto de saturación.

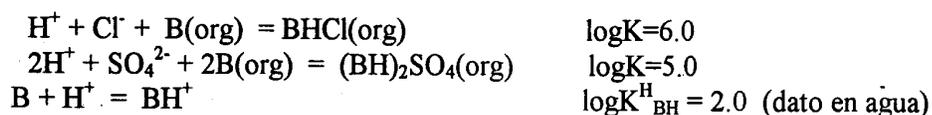
Problema 5

Planteamiento del problema

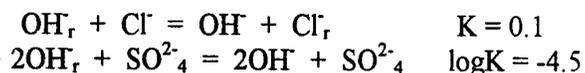
Cuantificar muestras que contienen cloruros y sulfatos es difícil si no se efectúa una separación previa. El diseño de tal operación química representa un reto interesante a resolver.

Información disponible.

Se sabe que la tri-n-octilamina forma una sal muy soluble en cloroformo con los aniones:



Por otro lado es posible fijar dichos aniones en resinas aniónicas en forma ROH ya que:

**Situación a resolver:**

Te han invitado a asesorar a una pequeña industria que requiere la puesta a punto de dichas separaciones ya sea por extracción o por intercambio iónico. Te solicitan que diseñes un esquema de separación por ambos métodos para el técnico encargado de realizar rutinariamente las separaciones.

Dado que un técnico realizará los análisis es necesario indicar toda la *información* necesaria para que el técnico pueda, paso a paso, realizar la operación. Ello depende de lo que le indiques e tu propuesta.

Si tu esquema propuesto es el correcto (concurrirá con otros profesionales) entonces serás contratada o contratado como el jefe de control en dicha industria.

Pregunta:

¿Aceptas el reto y presentas los esquemas de separación necesarios?

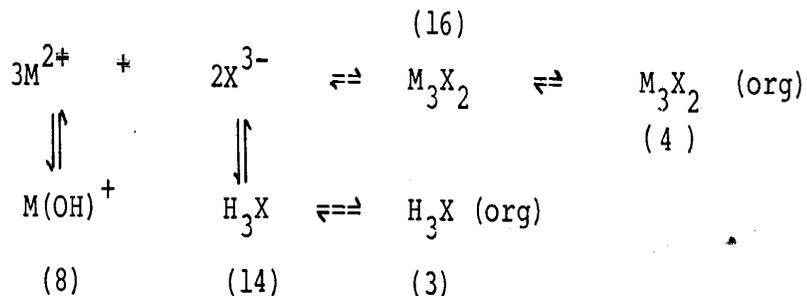
*ELECTROQUÍMICA-
ANALÍTICA

3E 30 JUL 2002 3F

Problema 6

I/

Se ha desarrollado el siguiente sistema de extracción de cationes metálicos divalentes:



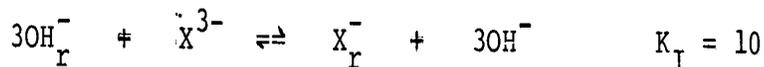
a) Calcular el valor de pH que hay que imponer en solución para extraer el 95% en las siguientes condiciones operatorias:

$$V_{org} = 25 \text{ ml}; \quad V_{ac} = 150 \text{ ml}; \quad (X)_T = 0.02M; \quad (M)_T = 0.1mM;$$

b) Calcular el pH de máxima extracción.

II/

El anión X^{3-} del problema anterior puede fijarse en resinas del tipo aniónico fuerte en forma OH^- según:



Calcular el porcentaje de X^{3-} fijado en las siguientes condiciones operatorias:

$$m = 5g; \quad C_I = 4.5 \text{ mmol/g}; \quad (X)_T = 1 \text{ mM}; \quad V_0 = 50 \text{ ml}; \quad pH = 8.0$$

$$(M)_T = 0.1M$$

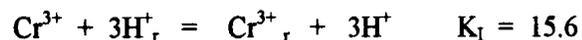
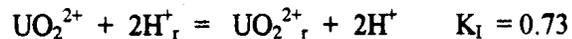
III/

Calcular el % fijado si al sistema del inciso II se agita y se deja equilibrar en presencia de 100 ml de fase orgánica.

Problema 7

Planteamiento del sistema en estudio.

Se tienen 100 ml de una mezcla de UO_2^{2+} y Cr^{3+} en H_2SO_4 0.1M. La cantidad total de cada catión es $n_0 = 0.1$ mmol. Se agregan 5 g de una resina en forma RH (catiónica fuerte) de capacidad 5 mmol/g. Se conoce la siguiente información:



Los cationes metálicos no forman complejos con SO_4^{2-} ni con HSO_4^- .

Preguntas:

- 1.0 Calcular la cantidad de uranio (II) y de cromo(III) fijados en la resina al equilibrio.

**TODO DOCUMENTO DE CONSULTA AUTORIZADO
ENTREGAR LA RESOLUCIÓN A TINTA Y REDACTADA**

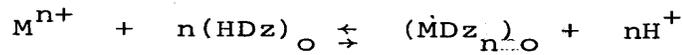
*“Cut not the wings of your dreams
for they are
the heartbeat
and
the freedom
of your soul”*

a.b.



Problema 8

Zn(II) y el Pb(II) pueden extraerse de una mezcla acuosa por formación de sendos ditizonatos muy solubles en cloroformo seg



sabe que:

Zn(II)	Pb(II)	$C_{HDZ} = 10^{-4} M$	$V_a = 5V_o$	$n=2$
199.52	7.94			

considera que: $K_G = \frac{K_E K_a^n}{K_D^n}$ donde K_D es la constante de reparto de HDZ, K_a su constante de acidez en agua.

Mostrar la expresión de K_G .

Con los datos de la tarea anterior (pK_a de HDZ y K_D) calcular el valor de K_E para $ZnDz_2$ y $PbDz_2$: $K_E = \frac{(MDz_n)_O}{(M)(Dz^-)^n}$.

Mostrar que el coeficiente de reparto D está dado por:

$$\log D = \log K_G + n \log C_{HDZ} + npH$$

Dar valores de pH y calcular $\log D_{Pb}$ y $\log D_{Zn}$ para $C_{HDZ} = 10^{-3} M$ y para $C_{HDZ} = 10^{-4} M$. Considerar la relación de volúmenes ya

Con los valores de D para cada catión calcular el porcentaje traído, x%, en función del pH para las dos concentraciones ditizona cloroformica indicadas.

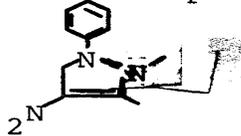
De la expresión del inciso c demostrar que el pH de 50% de tracción viene dado por:

$$pH_{0.5} = -\frac{1}{n} \log K_G - \log C_{HDZ}$$

Comentar si es posible efectuar una separación de los catio en los medios reaccionales propuestos.

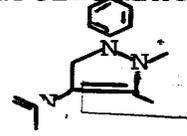
4-aminoantipirina y la 4-dimetilaminoantipirina son bases d o HB^+/B que pueden ser adsorbidas sobre una resina cationi rte en forma Na. Se conoce la siguiente información:

aminoantipirina



$pK_a = 3.9$; $K_{Na}^{HB^+} = 0.32$

4-dimetilaminoantipirina



$pK_a = 5.0$; $K_{Na}^{HB^+} = 0.25$

Trazar las graficas $\log D = f(pH)$ bajo las siguientes condic operatorias: $C_I = 5 \text{ meq/g}$; $m = 5 \text{ g}$; $V = 50 \text{ ml}$; $C_{Na} = 0.1 M$; Cons rese una mezcla de cada compuesto a concentración 0.1 mM c/

Con las expresiones de D calcular el porcentaje adsorbido, en función del pH y comentar una posible separación.

ALEJ

Problema 9

Planteamiento del sistema en estudio.

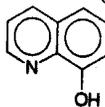
C.G. Ramsay⁽¹⁾ propone una operación química de enmascaramiento para resolver la cuantificación de una mezcla de Hg(II) y Cd(II) por valoración volumétrica por retroceso, con EDTA como patrón secundario. Es posible sustituir el enmascaramiento por separación previa de uno de los cationes por medio de una extracción en una etapa con ditizona en cloroformo a pH impuesto⁽²⁾, sin embargo la manipulación no es limpia operativamente y es poco reproducible con este extractante. La oxina es un extractante alternativo.

La oxina (I) forma complejos extraíbles en cloroformo⁽³⁾ de acuerdo a la siguiente información:

cación	log K _E *
Cd ²⁺	-5.29
Hg ²⁺	-3.00

oxina: pK_{a1}= 9.9; pK_{a2}=5.0; log K_D= 2.6;

* para el equilibrio de extracción siguiente: $M^{n+}_{(ac)} + nHL_{(org)} \rightleftharpoons MLn_{(org)} + nH^+_{(ac)}$



(I)

- (1) C.G. Ramsay, *Journal of Chemical Education* 54(1977)714
- (2) A. Baeza, *Manual de ejercicios prácticos de Química Analítica III*, Fac. de Química UNAM. 1987.
- (3) J. Inczédy, *Analytical Applications of Complex Equilibria*, Ellis Horwood Limited, 1976.

Preguntas.

- 1.0 Calcular la K_E para el equilibrio de extracción con la oxina en fase acuosa, C_L.
- 2.0 Escribir la expresión de coeficiente de especiación, α_{M(OH)}, para los cationes y el coeficiente de especiación heterogéneo, α°, para la oxina. Considerar p(Vo/Va)=0.4 y oxina 0.1 mol/L disuelta en cloroformo. Utilizar los valores de log β_n para los complejos hidróxido solubles de los cationes, reportados en la referencia (2).
- 3.0 Encontrar la expresión de $\log \left[\frac{f}{1-f} \right] = f(pH)$ para ambos cationes, donde f = (n_{extr}/n₀).
- 4.0 Trazar sendas gráficas de la funciones anteriores con auxilio de sendos DUZPs para los complejos hidróxido y para la oxina.
- 5.0 Diseñar un esquema de separación de Cd(II) y Hg(II) en una etapa.

Problema 10

60

EQUILIBRIOS QUIMICOS SIMULTANEOS EN MED. Het.

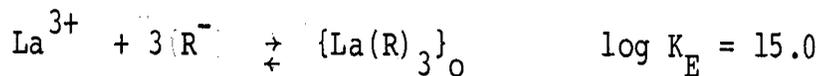
EXAMEN: Equilibrios de extracción e intercambio iónico.

MC. Alejandro Baeza.

1.0 La tenoiltrifluoroacetona (R^-) es un quelatante usado para extraer La (III) de disoluciones acuosas. Se tiene una disolución cuya composición es la siguiente:

$$(La^{3+})_T = 1 \text{ mM}; \quad (R^-)_T = 0.05 \text{ M}; \quad V_{ac} = 100 \text{ ml}; \quad v_{org} = 25 \text{ ml}.$$

se sabe además que:



- Calcular el pH para extraer el 50% de La(III), considerar $\log \alpha_{La(H)} = 0.0$.
- Calcular las ppm de La(III) extraído en la fase orgánica.
- Calcular el % extraído para el valor de pH encontrado en el inciso (a) pero en presencia de EDTA 0.05M si:

$$\log \beta_{LaY} = 15.4$$

- Calcular nuevamente las ppm de La(III) extraído pero en presencia del EDTA.

Problema 11

EQUILIBRIOS QUIMICOS SIMULT. FHT. III. MC Alex Baeza.

EXAMEN FINAL. Extraccion e intercambio iónico.

1.0 El UO_2^{2+} forma un complejo con la oxina extraíble en cloroformo. Se extraen 25 ml de una disolución acuosa de uranio total 1 mM con 10 ml de cloroformo.

Calcular el pH que habrá que imponer en solución acuosa si se desea extraer el 0.1% y el 99.9%. Para efectuar tal extracción se opera en presencia de oxina total 0.02M.

El UO_2^{++} no forma complejos hidróxido solubles.

$$\log K_E = \log \left(\frac{[UO_2Ox_2]}{[UO_2^{++}][Ox^-]^2} \right) = 22.2$$

$$pK_{a_{H_2Ox/HOx/Ox}} = 5.0; 10.0. \quad \log K_D(HOX) = 3.0.$$

2.0 El Ca(II) puede ser fijado en una resina catiónica fuerte en forma de Na^+ . Es necesario efectuar la fijación en presencia de EDTA 0.08M. Si 25 ml de solución 1 mM de Ca(II) se ponen en contacto con 3 g de la resina indicada de capacidad 5.4 meq/g y en presencia de la cantidad de complejante indicada, calcular el pH que habrá de fijarse en solución para fijar el 0.1% y el 99.0% de Ca(II) en la resina.

$$K_{2Na}^{Ca} = 1.3; \log \beta_{CaY} = 10.7; pK_{EDTA} = 2.1; 2.3; 6.2; 10.3.$$

Considerar para el cálculo que se trabaja con un exceso de sodio en solución igual a 0.1M.

TODO DOCUMENTO AUTORIZADO.

TIEMPO DE REALIZACION 2h.

No será revisado ningún examen a lápiz.

Problema 12

EQUILIBRIOS QUIMICOS SIMULTANEOS EN MED. Het.

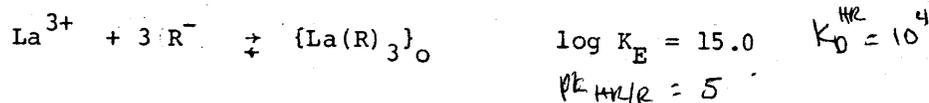
EXAMEN: Equilibrios de extracción e intercambio iónico.

MC. Alejandro Baeza.

- 1.0 La tenoiltrifluoroacetona (R^-) es un quelatante usado para extraer La (III) de disoluciones acuosas. Se tiene una disolución cuya composición es la siguiente:

$$(La^{3+})_T = 1 \text{ mM}; \quad (R^-)_T = 0.05 \text{ M}; \quad V_{ac} = 100 \text{ ml}; \quad v_{org} = 25 \text{ ml}.$$

se sabe además que:



- a) Calcular el pH para extraer el 50% de La(III), considerar $\log \alpha_{La(H)} = 0.0$.
- b) Calcular las ppm de La(III) extraído en la fase orgánica.
- c) Calcular el % extraído para el valor de pH encontrado en el inciso (a) pero en presencia de EDTA 0.05M si:

$$\log \beta_{LaY} = 15.4$$

- d) Calcular nuevamente las ppm de La(III) extraído pero en presencia del EDTA.

- 2.0 La 4-aminoantipirina es un alcaloide del tipo HB^+/B que puede ser fijada en resinas catiónicas en forma Na^+ .

- a) Calcular el % fijado de antipirina si se fija el pH en 7.0 para el siguiente medio reaccional:

$$C_I = 4.5 \text{ meq/g}; \quad m = 5 \text{ g}; \quad V_O = 50 \text{ ml}; \quad C_{Na} = 0.1M$$

$$C_B = 0.5 \text{ mM}. \quad \text{Considerar una resina en forma } Na^+; \quad K_{Na}^{HB^+} = 1.5$$

- B) Calcular los microgramos totales de alcaloide fijado en la resina en las condiciones operatorias indicadas.

TODO DOCUMENTO AUTORIZADO.

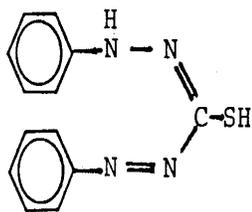
TIEMPO DE REALIZACION 2.5 h.

No será revisado ningún examen a lápiz y mal redactado.

Problema 13

- 1.0 La ditizona y la oxina son especies quelatantes de metales muy usados en el análisis de trazas. La ditizona es una base del tipo HA/A⁻ y la oxina es un anfótero del tipo H₂Ox⁺/HOx⁰/Ox⁻ por lo que es importante estudiar como se distribuyen entre fases líquidas poco miscibles como estudio previo a su uso como quelatantes de cationes metálicos extraíbles.
- 2.0 Para estudiar la distribución de la ditizona y la oxina entre el agua y el cloroformo se propone estudiar las curvas de porcentaje extraído, x%, con el pH si se parte de una disolución 0.1mM de cada compuesto. Para el cálculo de x%=f(pH) considerar la siguiente información:

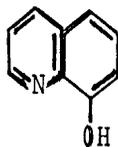
DITIZONA:



$$pK_{a_{HA/A}} = 5.0;$$

$$K_D = (HA)_o / (HA)_{ac} = 10^6$$

OXINA:



$$pK_{a_{H_2Ox^+/HOx/Ox^-}} = 5.0; 9.7$$

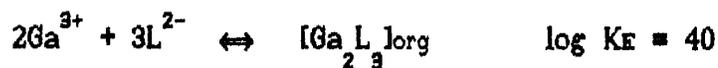
$$K_D = (HOx)_o / (HOx)_{ac} = 720$$

Considerar $V_o = 10$ ml y $V_{ac} = 100$ ml.

- 3.0 Con base a los gráficos de x% diseñar un esquema de separación de oxina y ditizona en una mezcla.

Problema 14

- 1.0 Calcular la cantidad de galio extraído a $\text{pH} = 3.0$ de acuerdo a la siguiente información:



$$\text{pK}_{a_{\text{H}_2\text{L}/\text{HL}/\text{L}}} = 4.5; 6.0$$

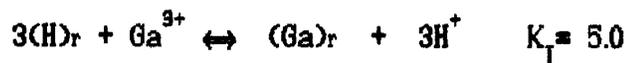
$$\alpha_{\text{Ga}(\text{OH})} = 1 \quad \log K_D^{\text{H}_2\text{L}} = 3.0$$

$$V_{\text{ac}} = 0.1 \text{Vorg}; \quad C_L = 0.1\text{M}; \quad C_{\text{Ga}} = 0.1 \text{ mM.}$$

- 2.0 Se ponen en contacto 5g de resina de resina en forma H^+ con capacidad de 5 mmol/g con 100 ml de nitrato de galio(III) 0.02M disuelto en un amortiguador de acetatos de $\text{pH} = 5.5$ y concentración total de 0.1M.

- a) Expresar la ecuación del equilibrio global y calcula su K_{eq} .
b) Calcular la cantidad de galio adsorbido en las condiciones de trabajo.

Se sabe que:



$$\text{pK}_{a_{\text{AcOH}/\text{AcO}^-}} = 4.8.$$

TODO DOCUMENTO DE CONSULTA AUTORIZADO.
TIEMPO DE REALIZACION 2 H.

alex

Problema 15

1.0 El Ga(III) forma un complejo insoluble con la oxina, Ox^- , extraíble en cloroformo:

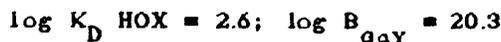
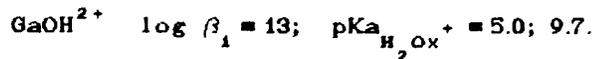


a) calcular el valor de pH para extraer el 99% de Ga(III) en las siguientes condiciones:

Vac = 100 ml; $C_0 = 1$ mM; 25 ml de solución cloroformica de HOX 0.05M.

b) calcular la cantidad de EDTA que habría que adicionar a la fase acuosa inicial para que al pH encontrado arriba se reextrajera el 99% del Ga(III) en fase orgánica (*stripping*).

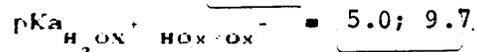
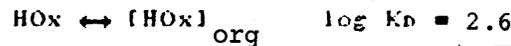
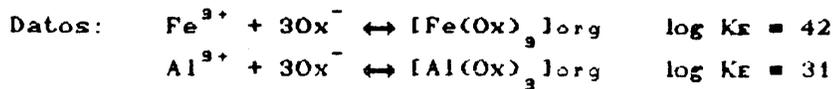
Datos adicionales:



2.0 Calcular la cantidad de Al(III) y Fe(III) extraídos de 50 ml de una mezcla acuosa si se sabe que por debajo de pH = 4.0 es posible separarlos cuantitativamente.

Calcular el intervalo de pH para extraer el 99.5 de Fe(III) y el 1% de Al(III) en las siguientes condiciones operativas:

50 ml de solución acuosa de Fe(III) 6 ppm + Al(III) 3 ppm.
20 ml de oxina, HOX, al 0.4% en cloroformo.



$Fe(OH)_n^{3-n}$	$\log \beta_n$	n	$\log \beta_n$	$Al(OH)_n^{3-n}$
	11.0	1	9.01	
	22.3	2	18.19	
	30.0	3	27.00	
	34.4	4	33.30	



Problema 16

EQUILIBRIOS QUÍMICOS III.**Exámen: Intercambio iónico y extracción. MC Alex Baeza****Extracción:**

- 1.0 Calcular el pH que habría que imponer en las condiciones operatorias propuesto por el manual de prácticas para lograr extraer el 50% de Cd(II) y el 100% de Hg(II).

Intercambio iónico:

- 1.0 Calcular el volumen de disolución de NaCl de concentración propuesta por el manual de prácticas para lograr que:

$$\log D_{Ca} = 0$$

- 2.0 Calcular el volumen de disolución patrón de EDTA que se gastaría para determinar el Ca libre en el experimento anterior según las condiciones operatorias del manual

TODO DOCUMENTO DE CONSULTA AUTORIZADO
TIEMPO DE REALIZACION 2 H
NO SE PERMITEN CONSULTAS

Problema 17

EQUILIBRIOS QUIMICOS III
Exámen: Equilibrios extracción,
intercambioiónico
y medios no acuosos..
Candidato a doctor Alejandro Baeza

Planteamiento del sistema en estudio

El conocimiento de las reacciones químicas del aminoácido cisteína, HCSH o Cys, y su forma oxidada dimerizada, HCSSCH, es muy importante para comprender su funcionalidad en Química Analítica, Química Sintética y Bioquímica. De igual manera es muy importante conocer sus equilibrios de reparto y adsorción iónica para diseñar operaciones químicas de separación.

Se conoce la siguiente información de la literatura:

Cistina HCSSCH S_{\max} (en agua) = 0.112g/L; $pK_{a1}=1.0$; $pK_{a2}=2.1$; $pK_{a3}=8.02$; $pK_{a4}=8.71$;
 MM=240.3.

Cisteína HCSH S_{\max} (agua) > 12.1g/L; $pK_{a1}=1.71$, $pK_{a2}=8.33$, $pK_{a3}=10.77$; MM=121.16

*Preguntas:*

- 1.0 Trazar el diagrama de $\log (\text{HSCCHS})_{\text{org}} = f(\text{pe})$. Considerar $V_{\text{org}}=0.5V_{\text{ac}}$ y $n_T = 1$ mmol mezclados en 100 ml de fase orgánica. Considerar la reacción de *autoprototonación* que ocurre al formar las disoluciones de aminoácidos.
- 2.0 Calcular el pH que deben tener 100 ml de una disolución 1 mM de Cys para que al hacerlos pasar por una columna que contiene 5g de una resina catiónica en forma RNa de capacidad 5mmol/g, se fije por lo menos el 90% del aminoácido en la resina.

Información adicional al problema 17

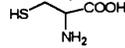
NOTA INFORMATIVA DE CLASE:

1

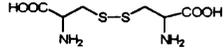
QUIMICA ANALITICA III. Extracción-redox sistema de la cisteína. Dr. Alex Baeza

98/2

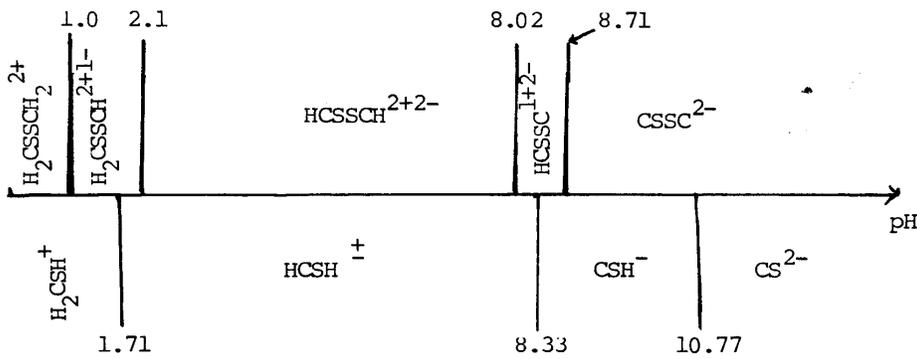
La cisteína está representada por HCSH, cuya formula estructura es:



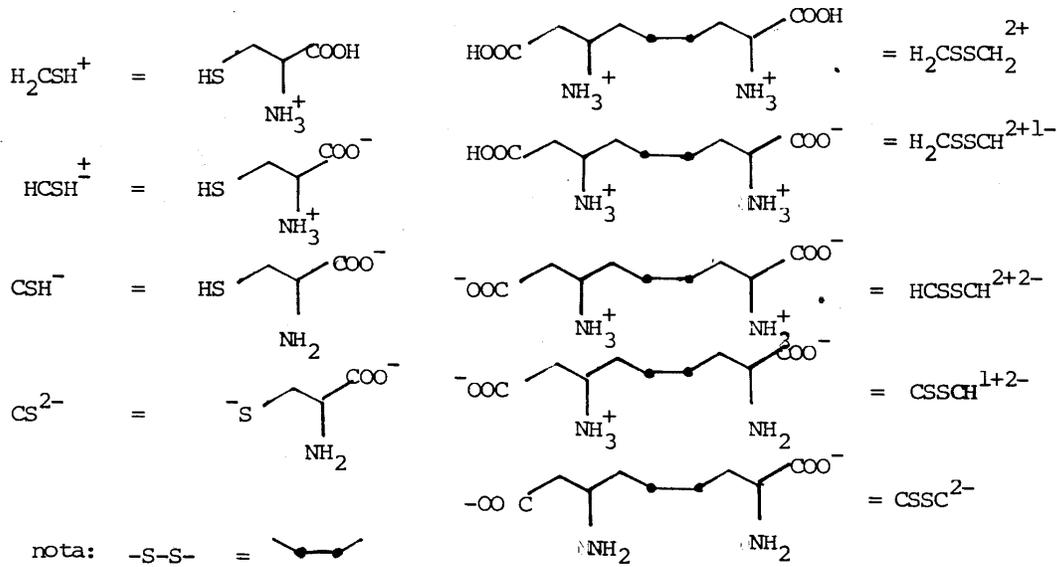
La cistina está representada por HCSSCH, cuya formula desarrollada es:



De acuerdo a los valores de pKa de las funciones ácido-base de sendos compuestos redox, puede proponerse un DUZP combinado en el cual se representa la especiación ácido/base del oxidante HCSSCH (arriba) y del reductor HCSH (abajo):



Las especies químicas correspondientes son:

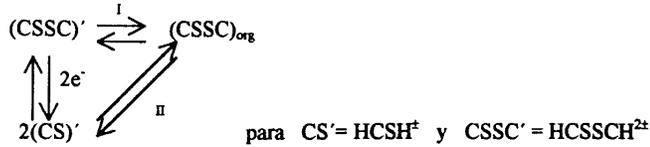


A pH=7.0 la especie oxidada se encuentra en su forma de *cuatención*, HCSSCH²⁻, neutra y extraíble:

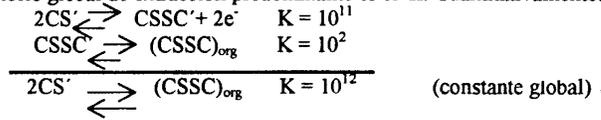


Por cierto, a este pH la forma reducida también se encuentra en forma de *cuatención*, HCSH⁻.

Dado que el pHe es fijo en 7.0, ya no es necesario introducir los términos de $\alpha_{\text{ox(H)}}$ y $\alpha_{\text{red(H)}}$. El esquema de reacción condicional puede entonces representarse de la siguiente manera:



Por lo tanto el problema es fácil de abordar si se manejan los equilibrios globales indicados en las rutas I y II. En efecto cuando el pe disminuye, pe↓, en el agua, predomina la forma reducida de la cisteína, CS' y entonces el equilibrio global de extracción predominante es el II. Cuantitativamente:



Por otro lado el balance de masa heterogéneo es el siguiente:

$$n_o = 1/2 n_{\text{CS}'} + n_{\text{CSSC}'} + n_{(\text{CSSC})_{\text{org}}}$$

En un medio tan reductor, pe↓, predomina la forma reducida del balance anterior. Expresando ésta en función del volumen orgánico:

$$(\text{Co})_{\text{org}} \cong 1/2 [\text{CS}'](\text{Va}/\text{Vo})$$

Si de esta expresión se despeja [CS'] y se sustituye en la constante global para este proceso II, se puede llegar a la expresión logarítmica siguiente:

$$\begin{aligned} \log (\text{CSSC})_{\text{org}} &= \log K + \log (2\text{CoVo}/\text{Va}) + 2pe \\ \log (\text{CSSC})_{\text{org}} &= 7.55 + 2pe \end{aligned}$$

Ahora bien en un medio muy oxidante, pe↑, el proceso I determina la concentración de la forma oxidada de la cisteína en la fase orgánica, por tanto:

$$\log (\text{CSSC})_{\text{org}} \cong \log (\text{Co})_{\text{org}} = -2.$$

Gráficamente se llega a:

