

QUÍMICA ANALÍTICA II-III

Documento de apoyo: Diagrama $p_e = f(pL)_{pH = 2}$,

Fe(III)/Fe(II)/Fe(0) L = o-fenantrolina.

Dr. Alejandro Baeza. 2017-II

Planteamiento del sistema en estudio:

El Fe(II) es cuantificado por la formación de un complejo colorido por el ligante o-fenantrolina, L = [I]. Para ello es conveniente fijar el pH y el p_e de la disolución de análisis.

Se conoce la siguiente información:

1)	Fe(II)	o-fenantrolina ^[I]	$\log \beta(n): (1)6; (2)11; (3)21$ $pK_{a_{H(O)L}}: (1)4$
3)	$Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$		$\log K = 13$
4)	$Fe^{2+} \rightarrow Fe^0$		$\log K = -15$
2)	Fe(III)	o-fenantrolina	$\log \beta(n) = (1)7; (2)11; (3)24$

Dependencia de $pK_{(j-i)L}^{MLj}$ con el nivel de acidez:

Los valores de pK_c de disociación sucesiva de los complejos de Fe con el ligante, varían, en condiciones estándar de concentraciones, según el pH del medio de acuerdo a:

$$pL = pK_{(j-i)L}^{MLj} - \log \alpha_{L(H)} = pK_{(j-i)L}^{MLj} - \log[1 + 10^{4-pH}]$$

A pH = 2: $pL = pK_{(j-i)L}^{MLj} - \log \alpha_{L(H)} = pK_{(j-i)L}^{MLj} - 2$, por tanto:

Para Fe(II):

$$pK_{(j-i)L}^{MLj}: \quad pK_L^{Fe(II)L} = 6 - 2 = 4 = pK_{c1}$$

$$pK_L^{Fe(II)L2} = 5 - 2 = 3 = pK_{c2}$$

$$pK_L^{Fe(II)L3} = 10 - 2 = 8 = pK_{c3}$$

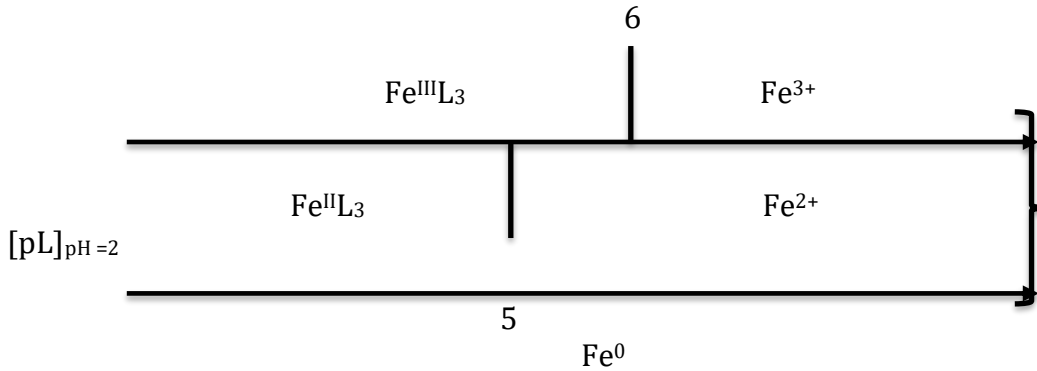
Para Fe(III):

$$pK_{(j-i)L}^{MLj}: \quad pK_L^{Fe(III)L} = 7 - 2 = 5 = pK_{c1}$$

$$pK_L^{Fe(III)L2} = 4 - 2 = 2 = pK_{c2}$$

$$pK_L^{Fe(III)L3} = 13 - 2 = 11 = pK_{c3}$$

De acuerdo a estos valores de cologarismos de las constantes de disociación sucesivas, las **especies estables** se muestran en el siguiente **DUZP combinado**:



Los valores de pL' de transición están dados por:

$$pL' = \frac{1}{3} \log K_{ML_3}^{3L} = \sum_1^3 pK_{C_{(j-i)L}}$$

La inestabilidad de los anfólitos puede demostrarse con los diagramas de abundancia relativa $\Phi_{FeLi} = f(pL)_{pH=2}$, para Fe(III) y Fe(II):

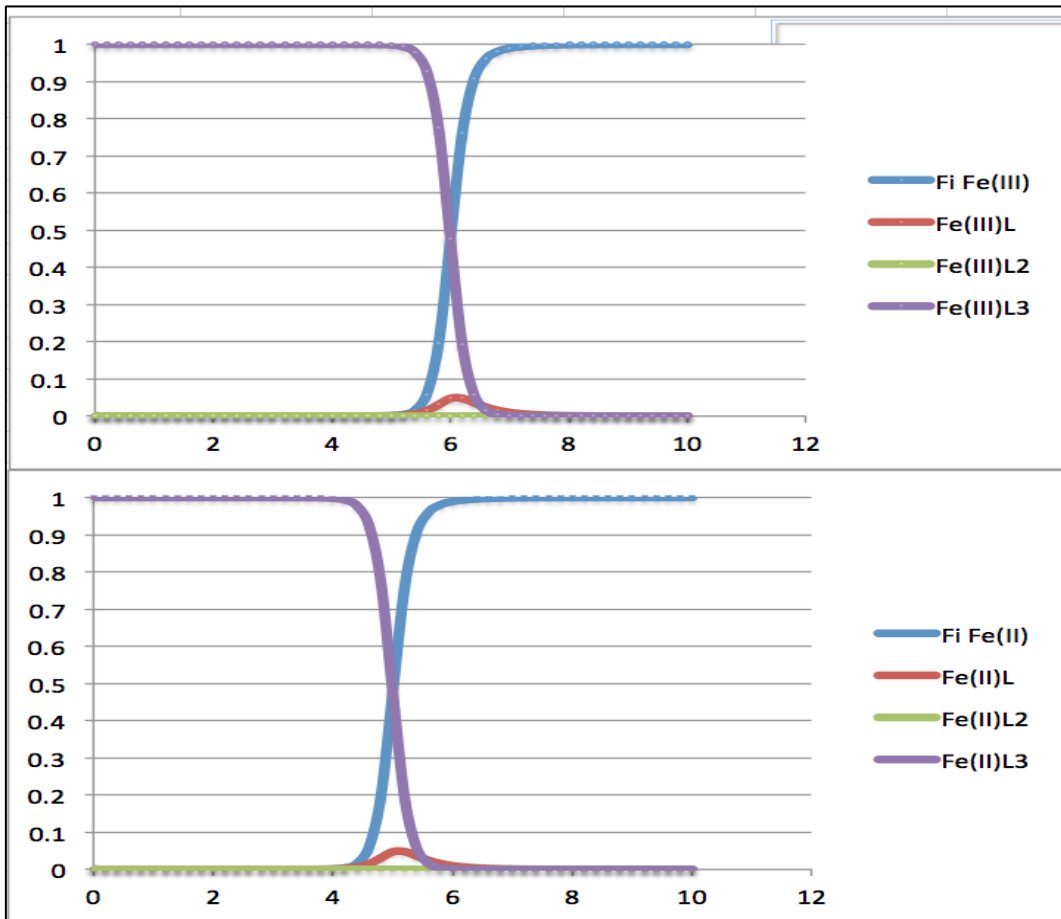
Para Fe(III):

$$\Phi_{Fe(III)Li} = f(pL)_{pH=2} = \Phi_{Fe(III)} \frac{K_{Fe(III)Li}^{iL} 10^{-ipL}}{[1 + 10^{5-pL} + 10^{7-2pL} + 10^{18-3pL}]^{-1}}$$

Para Fe(II):

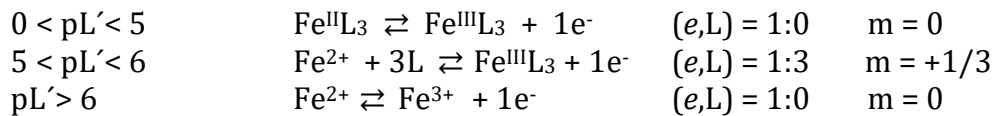
$$\Phi_{Fe(II)Li} = f(pL)_{pH=2} = \Phi_{Fe(II)} \frac{K_{Fe(II)Li}^{iL} 10^{-ipL}}{[1 + 10^{4-pL} + 10^{7-2pL} + 10^{15-3pL}]^{-1}}$$

En la gráfica siguiente se muestran sendos diagramas para $Fe(III)L_i$ y $Fe(II)L_i$:

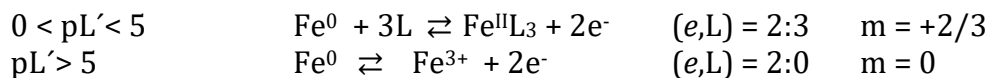


El trazo rápido se realiza por medio de los equilibrios químicos representativos o predominantes en cada zona de predominio y con la relación (x,y) entre (pL, pe) y su posición como reactivos o productos.

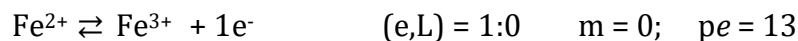
Fe(II)/Fe(III):

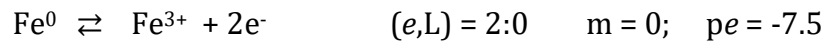


Fe(0)/Fe(II):

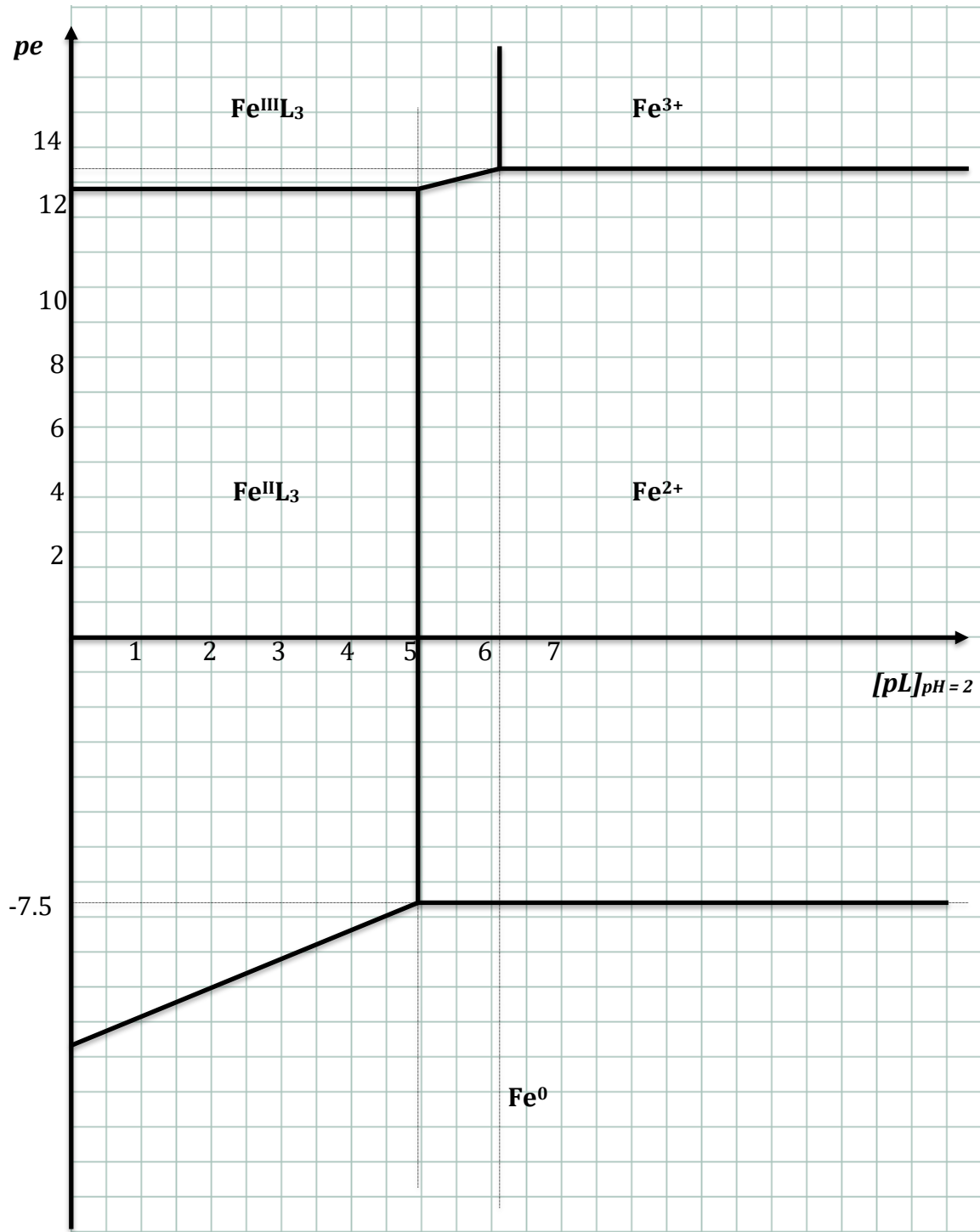


En los ejes $pe' = f(pL')_{pH=2}$, se trazan las líneas guía correspondientes a los valores de pL de transición tomando como referencia los valores para $m = 0$:





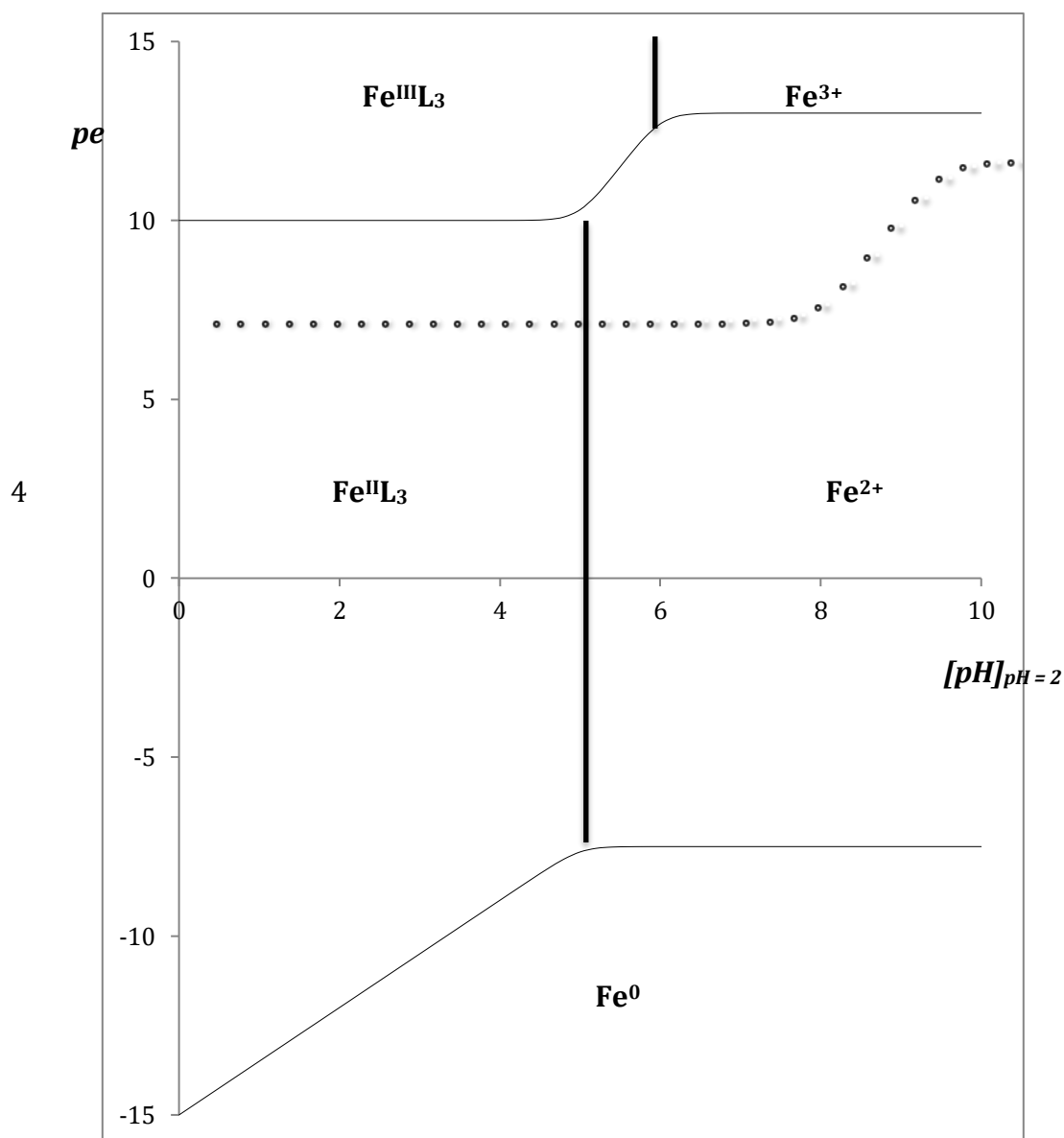
Trazo rápido:



El diagrama anterior se compara con el diagrama obtenido con los polinomios formales $pe = f(pL)_{pH=2}$ tomando en cuenta los términos predominantes de sendos coeficientes de especiación $\alpha_{M(L)}$:

$$Fe(II)/Fe(III): pe = 13 + \log \frac{1+10^{5-3pL}}{1+10^{6-3pL}} \text{ para } [Fe^{3+}]' = [Fe^{2+}]' = 1 \text{ mol/L}$$

$$Fe(0)/Fe(II): pe = -7.5 + \frac{1}{2} \log \frac{1}{1+10^{5-3pL}}, \text{ para } [Fe^{2+}]' = 1 \text{ mol/L}, a_{Fe(0)} =$$



Por tanto se puede afirmar que el trazo rápido del diagrama es válido.