QUÍMICA ANALÍTICA I

Documento de Apoyo. Reactividad Química (7): Diagramas logarítmicos de bi-donadores ácido-base, redox, complejos. Anfolitos estables.

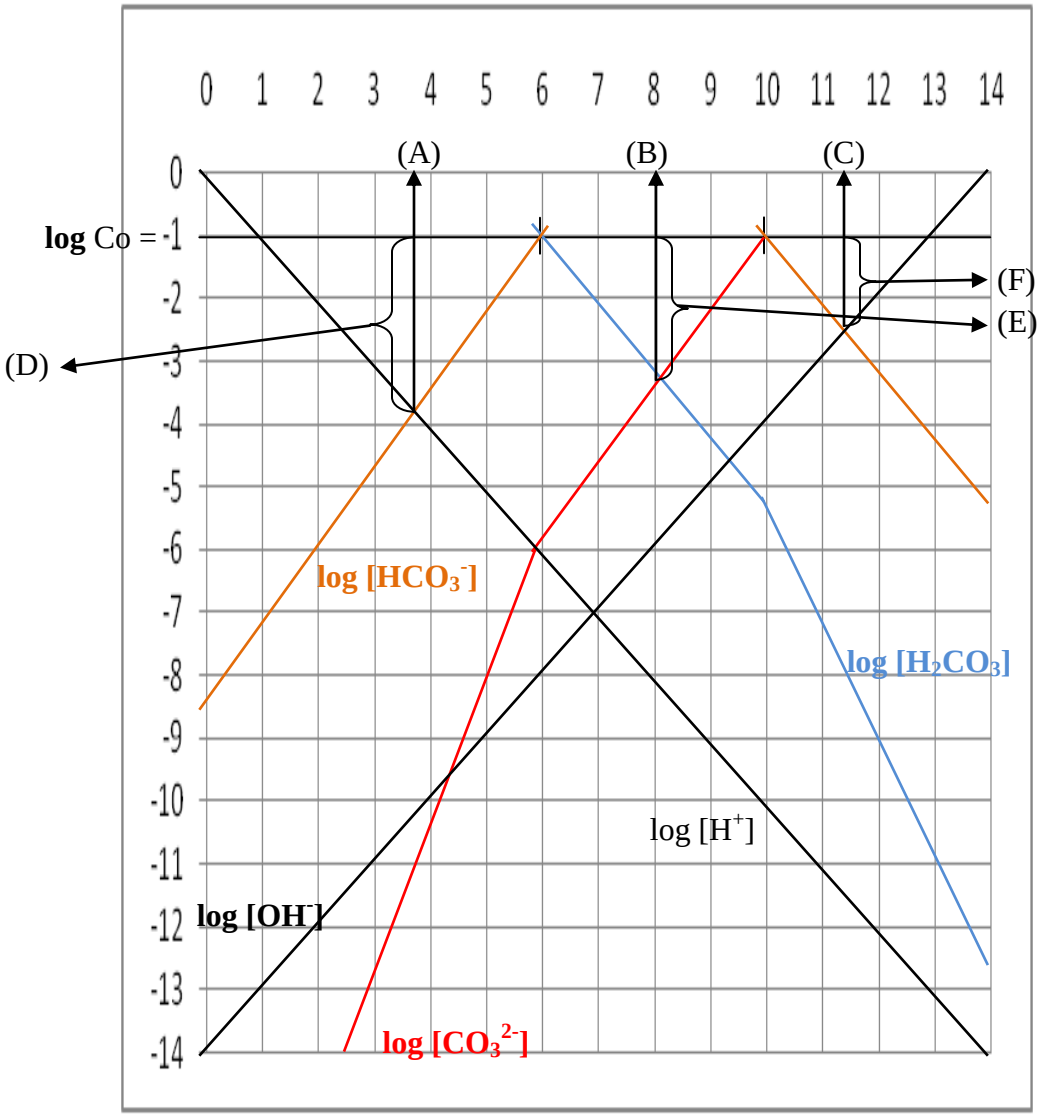
Dr. Alejandro Baeza. 2010-II.

Ejemplo 1) ácido carbónico/bicarbonato/carbonato $pKa_1 = 10$, $pKa_2 = 6$, Co = 0.1 mol/L.

1.a DUZP: H_2CO_3 | HCO_3^- | CO_3^{2-}

6 10 pH

2.a Diagrama (trazo aproximado):



(A) pH de F_{H2CO3} = Co (C) pH de F_{Na2CO3} = Co (F) log β

(B) pH de F_{NaHCO3} = Co (D) log α (E) log γ

Ejemplo 2) $Ti^{IV}/Ti^{III}/Ti^{I}$; $E°_{Ti(IV)/Ti(III)} = 0.1V$; ; $E°_{Ti(III)/Ti(I)} = -0.4V$; Co = 0.1 mol/L

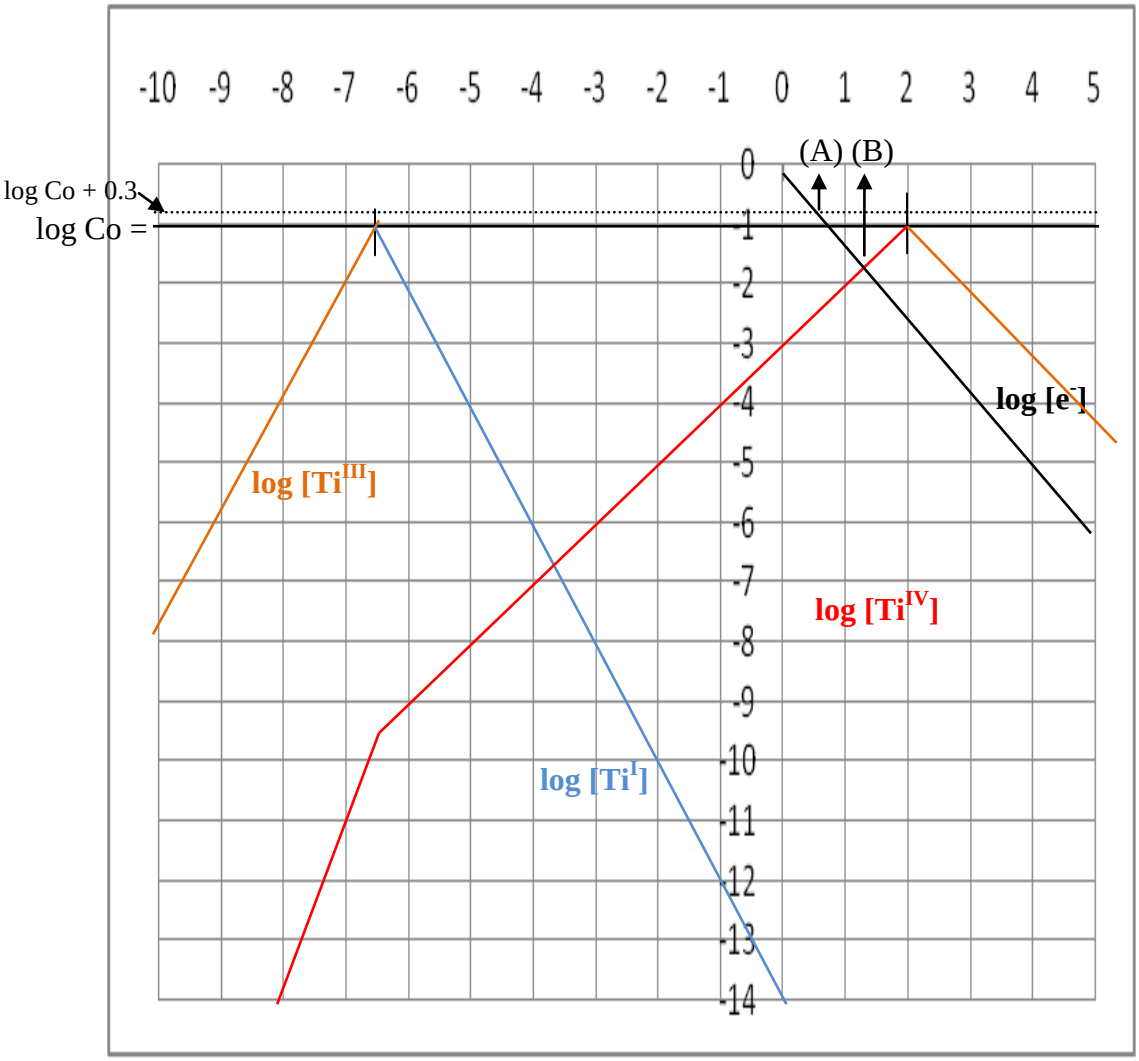
$pKd_{Ti(III)/\ Ti(IV)} = (1)(0.1V)/(0.06V) = 1.7 \approx 2$

$pKd_{Ti(I)/\ Ti(III)} = (2)(-0.4V)/(0.06V) = -13.3 \approx -13$

1.a DUZP: Ti^{I} | Ti^{III} | Ti^{IV}

-6.5 2 pe

2.a Diagrama (trazo aproximado):



(A) $[Ti^{I}]_0 = Co$

$Ti^{I} \rightarrow Ti^{III} + 2e^-$

in Co

eq ε ≈Co ≈2Co

(B) $[Ti^{III}]_0 = Co$

$Ti^{III} \rightleftharpoons Ti^{IV} + 1e^-$

inic Co

eq Co(1-α) αCo αCo

NOTA: el pe de equilibrio lo impone el Ti(III) como reductor de fuerza media ya que como oxidante del Ti(I) es muy débil. El Ti^{I} es un reductor muy fuerte.

Ejemplo 3) $Ag^{II}/ Ag^{I}/Ag^{0}$; $E°_{Ag(II)/Ag(I)} = 2.0V$; ; $E°_{Ag(I)/Ag(0)} = 0.8V$; Co = 0.1 mol/L

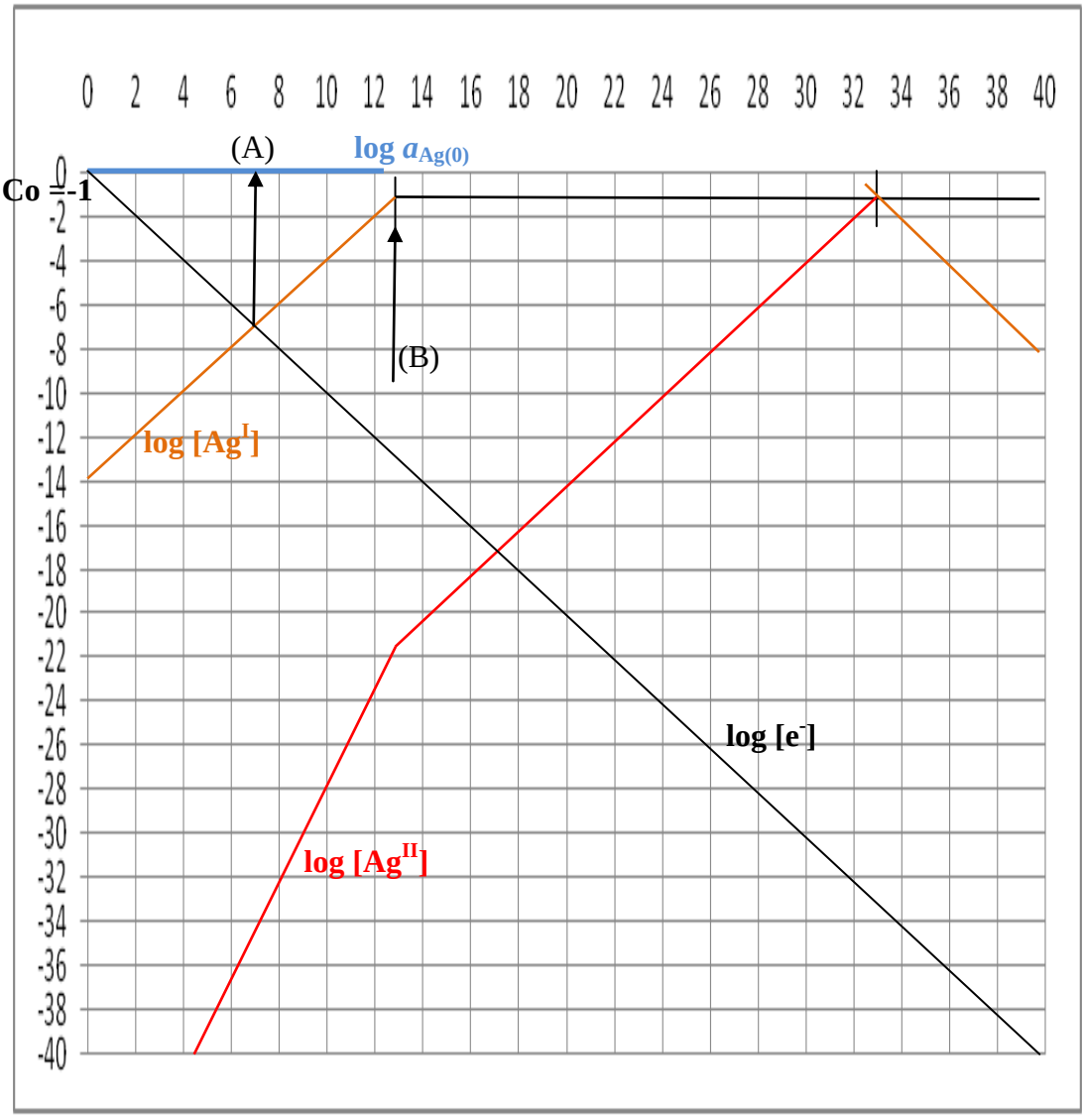
$pKd_{Ag(I)/Ag(II)} = (1)(2.0V)/(0.06V) = 33.3 \approx 33$

$pKd_{Ag(0)/Ag(I)} = (1)(0.8V)/(0.06V) = 13.3 \approx 13$

1.a DUZP: Ag^0 | Ag^I | Ag^{II}

13 33 pe

2.a Diagrama (trazo aproximado):



(A) pe de un alambre de Ag° sumergido en H_2O:

	Ag°	=	Ag^I	+	e^-
in	n_0				
eq	$n_0(1-\alpha)$		αCo		αCo

(B) pe de F_{AgNO3} = Co en presencia de un alambre de Ag°.

Ejemplo 4) $Ni(En)_2^{2+}/NiEn^{2+}/Ni^{2+}$; $\log \beta_1 = 8$; $\log \beta_2 = 14.$; ***En* = $H_2NCH_2CH_2NH_2$**

Co = 0.1 mol/L

$\log \beta_1 = 8 = pKd_1$;

$\log \beta_2 = 14 = pKd_1 + \mathbf{pKd_2}$

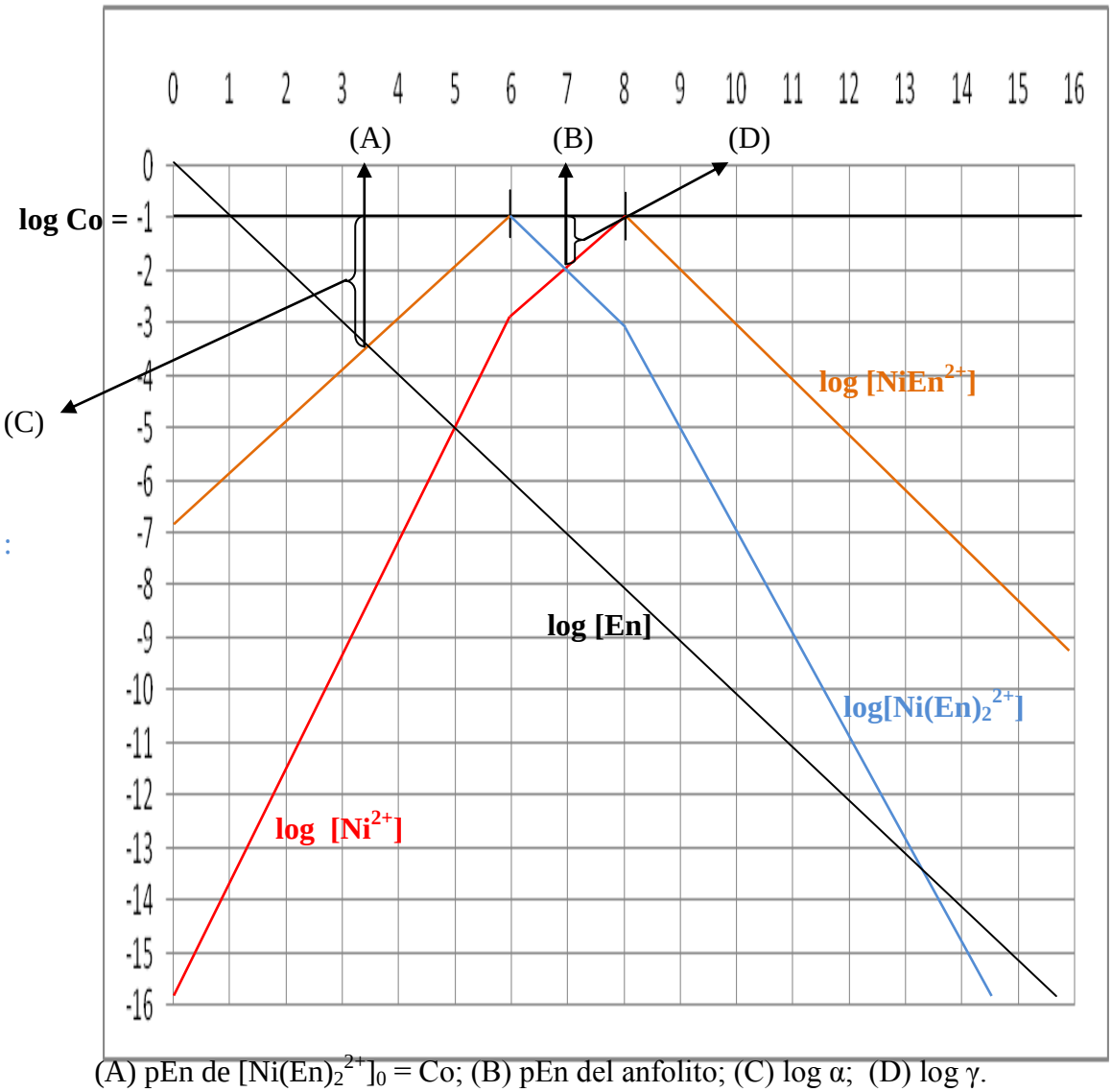
$\log \beta_2 = 8 + \mathbf{pKd_2} = \log \beta_2 - \log \beta_1$ ∴ $(pKd_{(j-i)} = \log \beta_j - \log \beta_i)$

$\mathbf{pKd_2} = \log \beta_2 - \log \beta_1 = 14-8 = 6$

1.a DUZP: $Ni(En)_2^{2+}$ | $NiEn^{2+}$ | Ni^{2+}

6 8 pEn

2.a Diagrama (trazo aproximado):



(A) pEn de $[Ni(En)_2^{2+}]_0$ = Co; (B) pEn del anfolito; (C) log α; (D) log γ.