

1. a) Determinar la constante condicional del equilibrio generalizado:



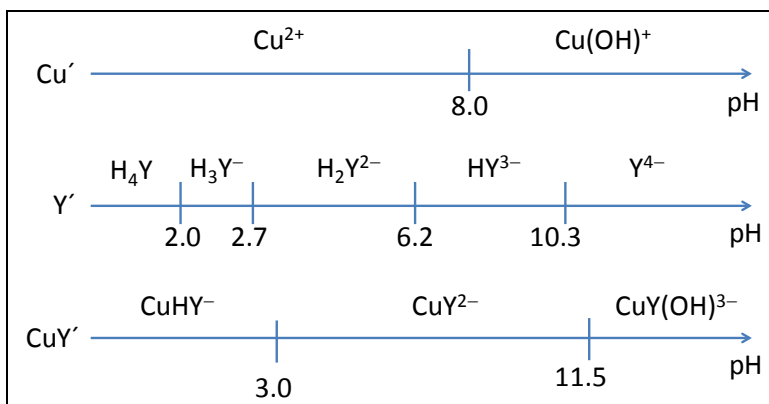
como función del pH, utilizando los equilibrios representativos.

b) Construir el DZP de las especies de Cu(II) = Cu' en el espacio pY'/pH.

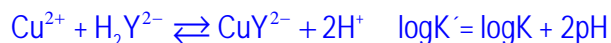
RESOLVER DE TAREA LOS INCISOS a) y b)

c) Construir la escala de predicción de reacciones (EPredReac) y el esquema reaccional para la valoración de 30 mL de una solución acuosa de nitrato cúprico (Cu(NO₃)₂) 0.010 M a pH impuesto de 5.0, con solución acuosa de la sal disódica del ácido etilendiaminotetraacético (Na₂H₂Y) 0.060 M. Determinar cuál sería el punto de equivalencia para esta valoración.

c) Respuesta



Viendo los DZP lineales, que definen aproximadamente a Cu', Y' y CuY', el equilibrio representativo a pH impuesto de 5.0, para el equilibrio generalizado $\text{Cu}' + \text{Y}' \rightleftharpoons \text{CuY}'$, es:



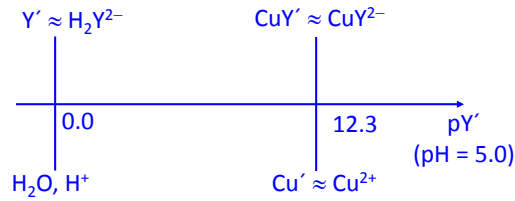
Para conocer el valor de logK del equilibrio representativo se usa la ley de Hess, de manera que:



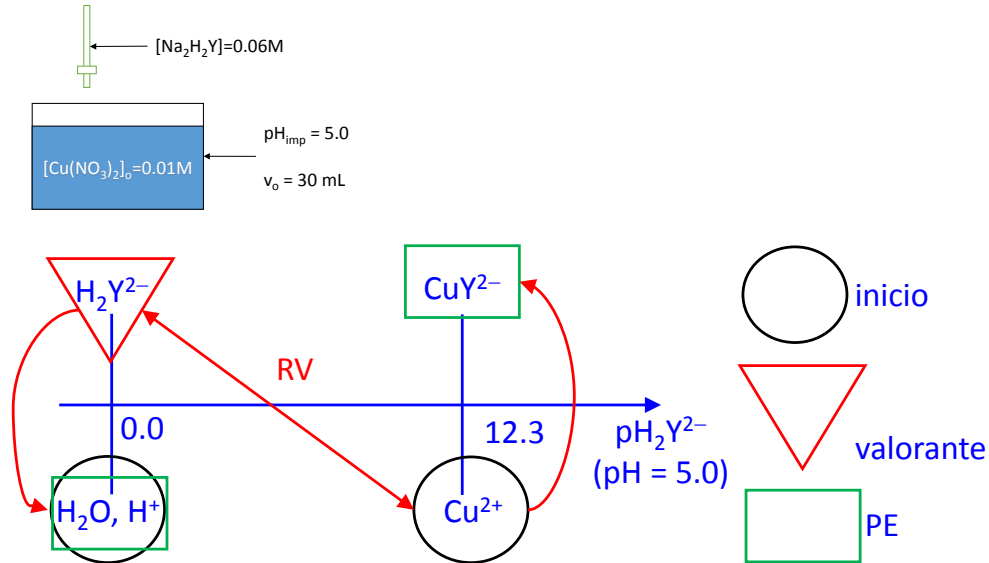
Así, si se impone el pH del sistema a 5.0, el logK' del equilibrio representativo de formación de los complejos CuY' es aproximadamente igual a:

$$\log K' = \log K + 2\text{pH} = 2.3 + 2(5.0) = 12.3$$

La escala de predicción de reacciones (EPredReac) de la valoración sería entonces:



Esta EPredReac permite establecer el esquema reaccional para la valoración que se muestra a continuación



	Reacciones de Valoración	Equilibrios Representativos en Puntos Relevantes
inicio		$[Cu^{2+}] = 0.01 \text{ M}$ porque no hay reacción inicial con EDTA
RV mmol	$Cu^{2+} + H_2Y^{2-} \rightleftharpoons CuY^{2-} + 2H^+ \quad \log K_{RV}' = 12.3$ 0.30 0.06 v_{PE} -	
PE $v=5\text{mL}$ mmol	0.30 -	$CuY^{2-} + 2H^+ \rightleftharpoons Cu^{2+} + H_2Y^{2-} \quad \log K' = -12.3$ 0.30 -

De acuerdo al esquema reaccional anterior y como la reacción de complejación es 1:1, se puede establecer la condición estequiométrica a partir de la ecuación:

$0.30 \text{ mmol} = (0.06\text{M}) v_{PE}$, por lo que el volumen de punto de equivalencia de la valoración es:

$v_{PE} = 0.30 \text{ mmol} / (0.06\text{M}) = 5\text{mL}$ de EDTA agregados.

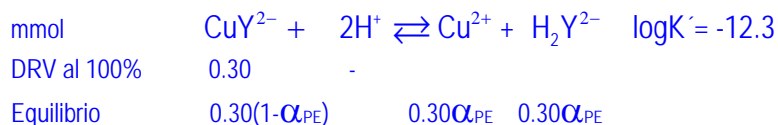
d) Construir la curva de valoración $pCu' = f(v_{EDTA})$ para la valoración anterior. Determinar el intervalo de vire de pCu' que debería tener un indicador metalocrómico para detectar el punto de equivalencia.

d) Respuesta

Para elegir el modelo para construir las curvas de la valoración es conveniente establecer primero las condiciones de equilibrio del sistema de valoración en puntos relevantes.

Al inicio ya se tiene la concentración del Cu(II) en solución (0.01M), porque la mezcla inicial no contiene EDTA y el nitrato cúprico es un electrolito fuerte.

En el PE se tienen las condiciones que deja la reacción (considerada al 100% de avance de la misma), por lo que se puede determinar el estado de equilibrio con el equilibrio representativo. Por lo que:



Despreciando α_{PE} frente a 1 es posible calcular la fracción disociada en forma aproximada, de manera que:

$$\alpha_{\text{PE}} \approx \sqrt{\frac{10^{-12.3}}{(0.3/35)}} = 7.65(10^{-6}) = 10^{-5.12} \ll 1$$

Esto implica que la reacción es cuantitativa.

(NOTA. En forma equivalente, se puede llegar a la misma conclusión con el parámetro de estabilidad del donador de EDTA –mayor al 99%–, $K'/\text{Co}^* = (10^{-12.3})/(0.3/35) = 10^{-10.23} < 10^{-4.0}$, o con el parámetro de cuantitatividad de la RV –mayor al 99%–, $K_{\text{RV}}'(\text{Co}^*) = 10^{12.3} (0.3/35) = 10^{10.23} > 10^{4.0}$.)

Entonces se puede construir la tabla de variación de cantidades de sustancia (TVCantSust) para esta valoración.

TVCantSust para la valoración planteada en este ejercicio.

mmol	Cu^{2+}	$+$	H_2Y^{2-}	\rightleftharpoons	CuY^{2-}	$+$	2H^+	$\log K_{\text{RV}}' = 12.3$
inicio	0.30							-
se agrega			0.06v					
APE $0 \leq v \leq 5\text{mL}$	$(0.30 - 0.06v)$		0.30δ		$0.06v$			-
PE $v = v_{\text{PE}} = 5\text{ mL}$	$0.30\delta_{\text{PE}}$		$0.30\delta_{\text{PE}}$		0.30			-
DPE $5\text{ mL} \leq v$	0.30δ		$(0.06v - 0.30)$		0.30			-

Cabe considerar la variable δ de esta tabla corresponde con la variable α del cálculo de cuantitatividad, en este caso.

De la TVCantSust se puede obtener la relación funcional de cualquier propiedad con la composición de equilibrio del sistema.

Como por definición, $p\text{Cu}' \equiv -\log[\text{Cu}'] \approx -\log[\text{Cu}^{2+}]$, se puede obtener la siguiente función con respecto al volumen.

$$p\text{Cu}' \approx -\log[\text{Cu}^{2+}] = \begin{cases} -\log\left(\frac{0.30 - 0.06v}{35}\right); & \text{APE si } 0 < v < 5\text{mL} \\ -\log\left(\frac{0.30\delta_{\text{PE}}}{35}\right) = -\log\left(\frac{0.30\alpha_{\text{PE}}}{35}\right); = 7.1 & \text{PE si } v = 5\text{mL} \\ \log K_{\text{RV}}' + \log\frac{[\text{H}_2\text{Y}^{2-}]}{[\text{CuY}^{2-}]} = 12.3 + \log\left(\frac{0.06v - 0.30}{0.30}\right) & \text{DPE si } 5\text{mL} < v \end{cases}$$

Con la ayuda de la función mostrada anteriormente, se puede calcular y graficar la curva de valoración $pCu' = f(v)$, que se muestra en la Figura 1.

De acuerdo a la Figura 1 y a la función deducida anteriormente, el indicador adecuado desde un punto de vista teórico para detectar el PE debería tener un intervalo de pCu' de vire de color comprendido en el intervalo: $6.1 = 7.1 - 1.0 < pCu' < 7.1 + 1.1 = 8.1$.

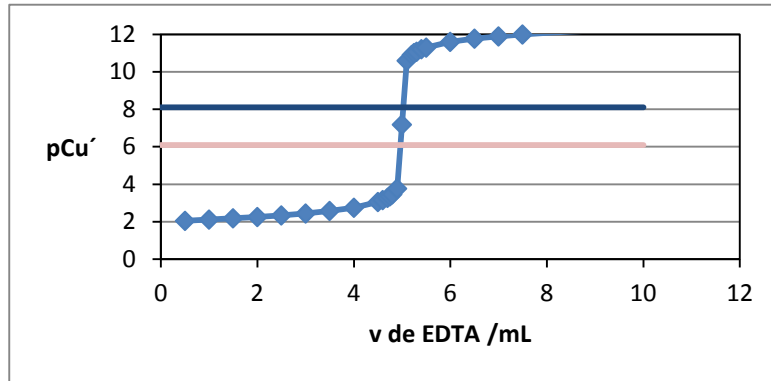
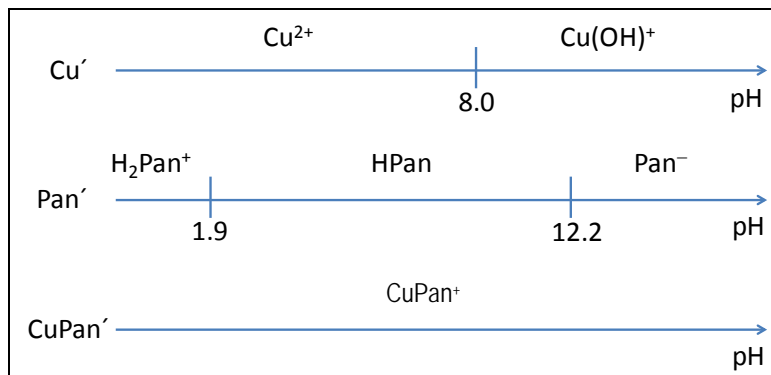


Figura 1. Curva de la valoración del Cu(II) con el EDTA a pH impuesto de 5.0.

e) ¿Podría servir el 1-(2-piridilazo)-2-naftol (HPan) para detectar el punto de equivalencia con un porcentaje de error menor al 2%? Explicar.

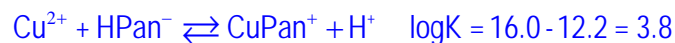
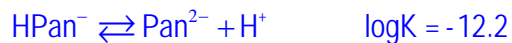
e) Respuesta.



Viendo los DZP lineales, que definen aproximadamente a Cu' , Pan' y $CuPan'$, el equilibrio representativo a pH impuesto de 5.0, para el equilibrio generalizado $Cu' + Pan' \rightleftharpoons CuPan'$, es:



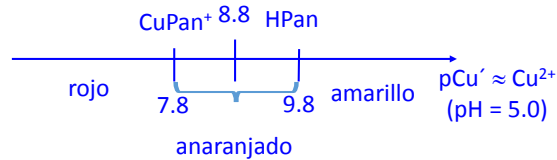
Para conocer el valor de $\log K$ del equilibrio representativo se usa la ley de Hess, de manera que:



Así, si se impone el pH del sistema a 5.0, el $\log K'$ del equilibrio representativo de formación de los complejos CuPan' es aproximadamente igual a:

$$\log K' = \log K + \text{pH} = 3.8 + 5.0 = 8.8$$

Así, el intervalo de vire del indicador puede representarse gráficamente en el siguiente diagrama.



Colocando ese intervalo de vire en la curva de $\text{pCu}' = f(v)$ queda:

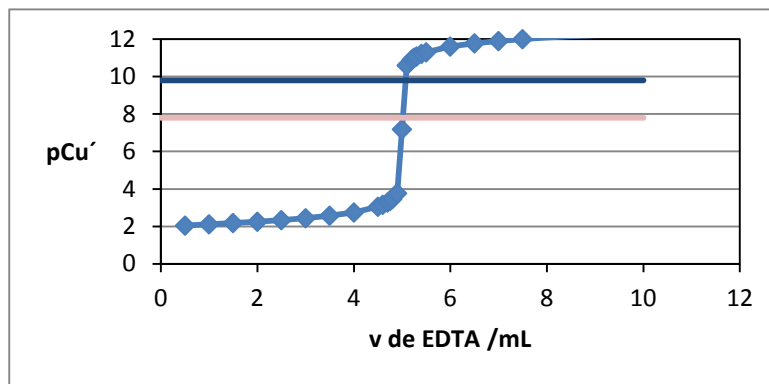


Figura 2. Curva de la valoración del Cu(II) con el EDTA a pH impuesto de 5.0, con el intervalo de vire del indicador (HPan) en esas condiciones.

Entonces, el error más grande cometido por el indicador sería cuando $\text{pCu}' = 9.8$, valor al que correspondería un volumen de:

$$12.3 + \log\left(\frac{0.060v - 0.30}{0.30}\right) = 9.8$$

$$v_{\text{vire}} = \frac{([10^{(9.8-12.3)}] + 1)0.3}{0.06} \text{ mL} = 5.016 \text{ mL}$$

Así, el porcentaje de error (máximo) cometido por el HPan (PError) sería:

$$\text{PError} = \frac{(5.016 - 5.000)}{5.000} 100\% = 1.6\% < 2.0\%$$

Por lo que sí sería posible detectar el PE con este indicador, cometiendo un error menor al 2%.

f) Construir la curva de valoración espectrofotométrica ($A_{\text{corr}}^{(720)} = f(v)$), para la valoración descrita en el inciso anterior, siendo v el volumen de solución de sal disódica del EDTA agregado al sistema de valoración y sabiendo que

$$A^{(720)} = \epsilon_{\text{Cu}'}^{(720)} \ell[\text{Cu}'] + \epsilon_{\text{CuY}'}^{(720)} \ell[\text{CuY}'] \text{ y que } A_{\text{corr}}^{(720)} = A^{(720)} \left(\frac{30+v}{30}\right)$$

f) Respuesta.

Las leyes de absorción del sistema se resumen en la siguiente ecuación de absorbancia a 720 nm:

$$A^{(720)} = \epsilon_{\text{Cu}^+}^{(720)} \ell[\text{Cu}^+] + \epsilon_{\text{CuY}^+}^{(720)} \ell[\text{CuY}^+]$$

Al sustituir en ella los valores de la longitud de paso óptico ($\ell = 1$ cm) y los coeficientes de absorptividad molar, queda como:

$$A^{(720)} = 5[\text{Cu}^+] + 60[\text{CuY}^+]$$

Ahora bien, al sustituir adecuadamente las expresiones de concentración de las especies, en términos del volumen, a partir de la TVCantSust, se tiene:

$$A^{(720)} = 5[\text{Cu}^+] + 60[\text{CuY}^+] \approx 5[\text{Cu}^{2+}] + 60[\text{CuY}^{2-}] = \begin{cases} 5\left(\frac{0.3-0.06v}{30+v}\right) + 60\left(\frac{0.06v}{30+v}\right) = \left(\frac{3.3v}{30+v}\right) + \left(\frac{1.5}{30+v}\right) & \text{APE si } 0 < v < 5\text{mL} \\ 60\left(\frac{0.3}{30+v}\right) = \left(\frac{18.0}{30+v}\right) & \text{PE y DPE si } 5\text{mL} \leq v \end{cases}$$

Y al calcular la absorbancia corregida por dilución para esa misma longitud de onda, se tiene:

$$A_{\text{corr}}^{(720)} = A^{(720)} \left(\frac{30+v}{30}\right) = \begin{cases} \left(\frac{3.3v}{30}\right) + \left(\frac{1.5}{30}\right) = 0.11v + 0.05 & \text{APE si } 0 < v < 5\text{mL} \\ \left(\frac{18.0}{30}\right) = 0.6 & \text{PE y DPE si } 5\text{mL} \leq v \end{cases}$$

Al graficar esta ecuación se obtiene la curva que se presenta en la Figura 3.

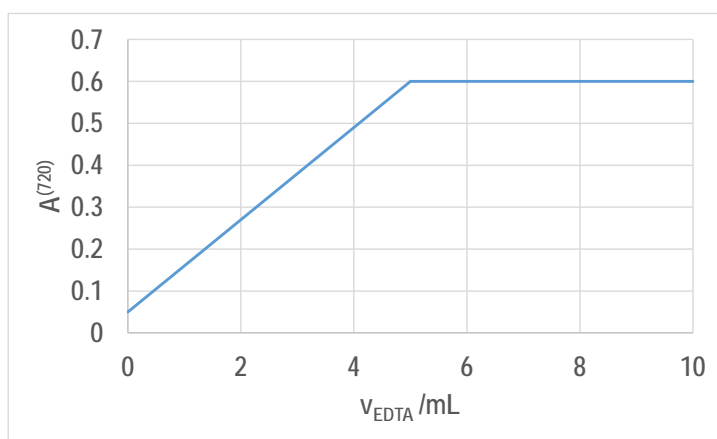


Figura 3. Curva espectrofotométrica a 720 nm para la valoración de Cu(II) con EDTA a pH impuesto de 5.0.