

## SERIE DE EJERCICIOS

1. Se desea valorar, o titular, Fe(II) con clorhidrato de ortofenantrolina ( (HOfen)Cl ) a pH impuesto de 4.0, siguiendo la curva de valoración espectrofotométricamente. Para ello se estudia el proceso a esas condiciones impuestas.

a) Escribir el equilibrio representativo de formación del complejo tris-ortofenantrolinhierro(II) ( $\text{Fe}(\text{Ofen})_3^{2+} = \text{FeL}_3^{2+}$ ) en solución acuosa y determinar su constante de equilibrio condicional a pH = 4.0. Esta constante condicional aproxima la constante condicional del equilibrio generalizado:



a ese valor de pH.

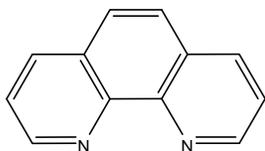
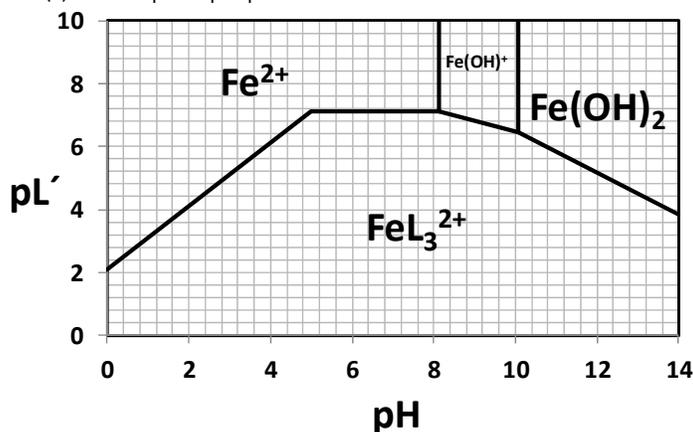
b) Construir la escala de predicción de reacciones (EPredReac) y el esquema reaccional para la valoración de 50 mL de una solución acuosa de perclorato ferroso ( $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2$ ) 0.0001 M, a pH impuesto de 4.0, con solución acuosa de clorhidrato de ortofenantrolina ( $\text{HOfenCl} = \text{HfLCl}$ ) 0.0010 M. Determinar cuál sería el volumen de punto de equivalencia para esta valoración.

c) Construir la curva de valoración espectrofotométrica ( $A_{\text{corr}}^{(510)} = f(v)$ ), para la valoración descrita en el inciso anterior, siendo v el volumen de ortofenantrolina agregado al sistema de valoración y sabiendo que

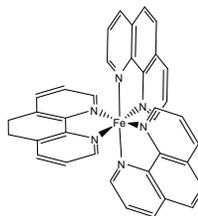
$$A^{(510)} = \epsilon_{\text{Fe}(\text{Ofen})_3^{2+}}^{(510)} \ell [\text{Fe}(\text{Ofen})_3^{2+}], \text{ en tanto que } A_{\text{corr}}^{(510)} = A^{(510)} \left( \frac{50 + v}{50} \right)$$

Datos:

El DZP de las especies de Fe(II) en el espacio pL'/pH es:



1-10-fenantrolina = Ortofenantrolina = Ofen = L



complejo  $\text{FeL}_3^{2+}$

HOfen<sup>+</sup>: pK<sub>A</sub> = 5.0; Fe(OH)<sub>2</sub>: logβ<sub>1</sub> = 5.86, logβ<sub>2</sub> = 9.8; FeL<sub>3</sub><sup>2+</sup>: logβ<sub>3</sub> = 21.3. Este complejo ( tris-ortofenantrolinhierro(II) ) es de color rojo.

Suponer que el perclorato ferroso y el clorhidrato de ortofenantrolina son electrolitos fuertes que a pH impuesto de 4 se disocian completamente según los procesos:  $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2 \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2 \text{ClO}_4^-$  y  $\text{HOfenCl} \rightarrow \text{HOfen}^+ + \text{Cl}^-$

paso óptico,  $\ell = 1 \text{ cm}$

coeficiente de absorptividad molar del complejo,  $\epsilon_{\text{FeL}_3^{2+}}^{(510)} = 13500 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$

2.

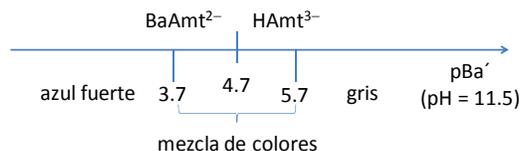
a) Construir el DZP de las especies de Ba(II) en el espacio pY'/pH de acuerdo al Equilibrio Generalizado:



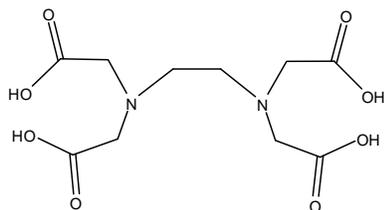
b) Construir la escala de predicción de reacciones (EPredReac) y el esquema reaccional para la valoración de 50 mL de una solución acuosa de Nitrato bórico ( $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ) 0.010 M a pH impuesto de 11.5, con solución acuosa de la sal tetrasódica del ácido etilendiaminotetraacético ( $\text{Na}_4\text{Y}$ ) 0.070 M. Determinar cuál sería el punto de equivalencia para esta valoración.

c) Construir la curva de valoración  $\text{pBa}^{\prime} = f(V_{\text{EDTA}})$  para la valoración anterior. Determinar el intervalo de vire de  $\text{pBa}^{\prime}$  que debería tener un indicador metalocrómico para detectar el punto de equivalencia al pH impuesto de 11.5.

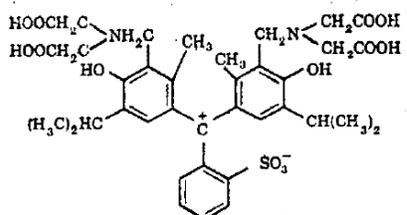
d) ¿Podría servir el azul de metiltimol ( $\text{Amt}^{\prime}$ ) para detectar el punto de equivalencia con un porcentaje de error menor al 2% si se sabe que el intervalo de vire del indicador es el que se muestra en el siguiente diagrama lineal? Explicar.



Datos:

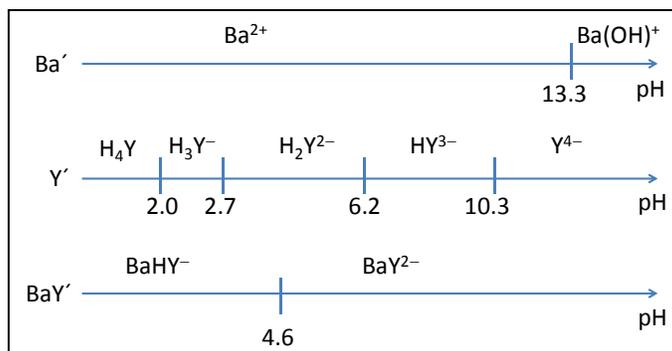


Ácido etilendiaminotetraacético = EDTA =  $\text{H}_4\text{Y}$



Azul de metiltimol =  $\text{H}_4\text{Amt}$

Para estudiar la constante condicional del equilibrio generalizado:  $\text{Ba}^{\prime} + \text{Y}^{\prime} \rightleftharpoons \text{BaY}^{\prime}$ ,  $\log K_{\text{BaY}^{\prime}}^{\text{Y}^{\prime}}$ , se tiene la siguiente definición aproximada de especies generalizadas.



EDTA ( $\text{H}_4\text{Y}$ ):  $\text{pK}_{\text{A}1} = 2.0$ ,  $\text{pK}_{\text{A}2} = 2.7$ ,  $\text{pK}_{\text{A}3} = 6.2$ ,  $\text{pK}_{\text{A}4} = 10.3$

$\text{Ba}^{2+}/\text{Ba}(\text{OH})^+$ :  $\log \beta = 0.7$

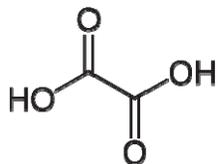
$\text{BaHY}^-$ :  $\text{pK}_{\text{A}} = 4.6$

$\text{BaY}^{2-}$ :  $\log \beta = 7.8$

Los complejos de Ba(II) con EDTA son de color azul fuerte.

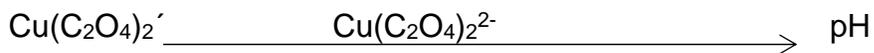
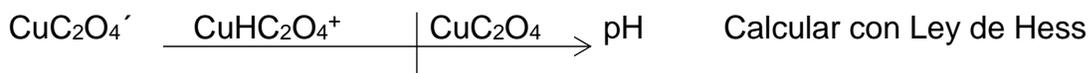
3.

Construir el DZP de especies de Cu(II) en el espacio  $pC_2O_4^-/pH$ .

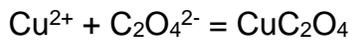


Ácido Oxálico

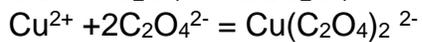
Referencias: A. Ringbom



$$\log K = 6.25$$



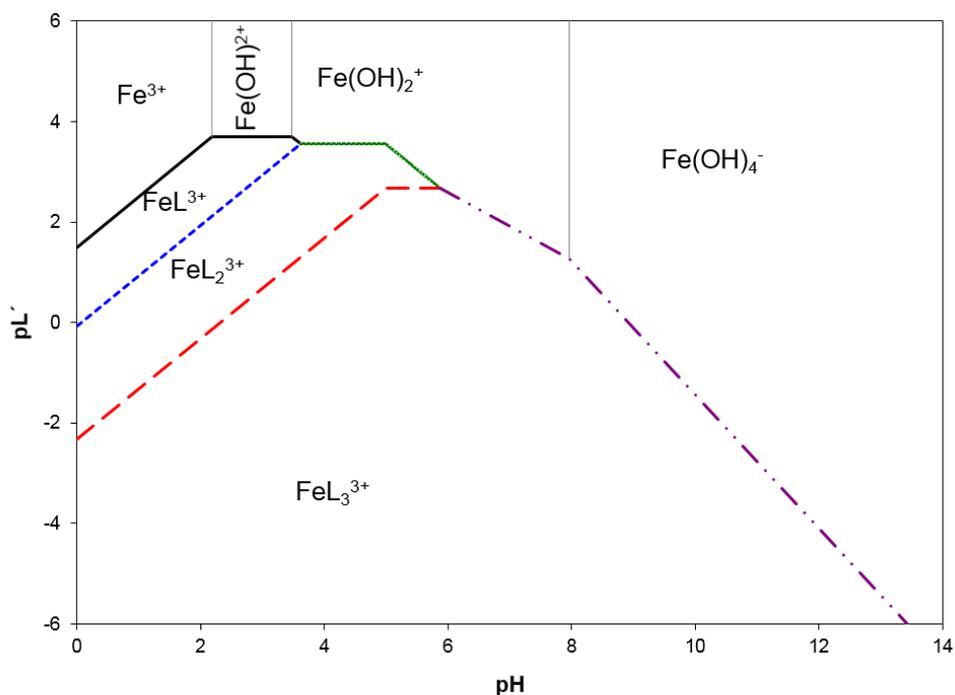
$$\log K = 4.50$$



$$\log K = 8.90$$

4.

Utilizando el DZF para el sistema Fe(III)-ortofenantrolina:



Intervalos de $pH$	Expresión de $pL'_{FP}$
<b>EG1</b>	
$0 \leq pH \leq 2.19$	$pL'_{FP} = 1.5 + pH$
$2.19 \leq pH \leq 3.48$	$pL'_{FP} = 3.69$
$3.48 \leq pH \leq 3.62$	$pL'_{FP} = 7.17 - pH$
<b>EG2</b>	
$0 \leq pH \leq 3.62$	$pL'_{FP} = -0.07 + pH$
<b>EG3</b>	
$0 \leq pH \leq 5.0$	$pL'_{FP} = -2.33 + pH$
$5.0 \leq pH \leq 5.88$	$pL'_{FP} = 2.67$
<b>EG4</b>	
$3.62 \leq pH \leq 5.0$	$pL'_{FP} = 3.55$
$5.0 \leq pH \leq 5.88$	$pL'_{FP} = 8.55 - pH$
<b>EG5</b>	
$5.88 \leq pH \leq 7.965$	$pL'_{FP} = 6.59 - \frac{2}{3} pH$
$7.965 \leq pH \leq 14$	$pL'_{FP} = 11.9 - \frac{4}{3} pH$

- a) Construya el DZP lineal para pH amortiguado (pH=3) y obtenga las constantes de equilibrio para los diferentes equilibrios de disociación sucesivas en estas condiciones.
- b) Construya el DZP lineal para  $[L']=10^{-3}$  M y obtenga las constantes de equilibrio para los diferentes equilibrios de formación sucesivos en estas condiciones.
- c) Si trabajamos con  $pL=3$  ¿A qué pH amortiguaría para obtener  $FeL_2^{3+}$ ? (escoja un intervalo posible y un valor óptimo).
- d) Si el sistema está amortiguado a pH=2 ¿con qué concentración de ortofenantrolina habrá que trabajar para favorecer la formación de  $FeL^{3+}$ ?
- e) Utilizando la EPR estime la constante de dismutación de  $FeL_2^{3+}$  a pH=5.
- f) ¿Qué complejos pueden formarse si trabajamos con  $[L']=10^{-4}$  M? ¿A qué valores de pH se favorece la formación de cada uno de ellos?
- g) ¿Qué complejos pueden formarse si trabajamos con  $[L']=10^{-2}$  M? ¿A qué valores de pH se favorece la formación de cada uno de ellos?
- h) Si quiero evitar la formación de complejos y estoy trabajando con  $[L']=10^{-2}$  M ¿A qué valores de pH tendría que amortiguar?
- i) Si quiero evitar la formación de complejos y estoy en condiciones de amortiguamiento con pH=2 ¿Con qué concentraciones de L' tendría que trabajar?

5.

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.

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(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) 0.010 M a pH impuesto de 5.0, con solución acuosa de la sal disódica del ácido etilendiaminetetraacético (Na<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Y) 0.060 M. Determinar cuál sería el punto de equivalencia para esta valoración.

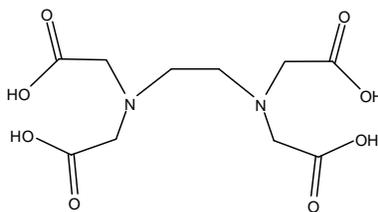
d) Construir la curva de valoración pCu' = f(V<sub>EDTA</sub>) para la valoración anterior. Determinar el intervalo de vire de pCu' que debería tener un indicador metalocrómico para detectar el punto de equivalencia.

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.

f) Construir la curva de valoración espectrofotométrica (A<sub>corr</sub><sup>(720)</sup> = 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

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

Datos:



Ácido etilendiaminetetraacético = EDTA = H<sub>4</sub>Y

EDTA (H<sub>4</sub>Y): pK<sub>A1</sub> = 2.0, pK<sub>A2</sub> = 2.7, pK<sub>A3</sub> = 6.2, pK<sub>A4</sub> = 10.3

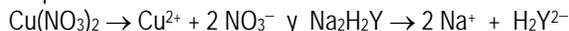
Cu<sup>2+</sup>/CuOH<sup>+</sup>: logβ = 6.0

CuHY: pK<sub>A</sub> = 3.0; CuY<sup>2-</sup>/CuY(OH)<sup>3-</sup>: pK<sub>A</sub> = 11.5.

CuY<sup>2-</sup>: logβ = 18.8

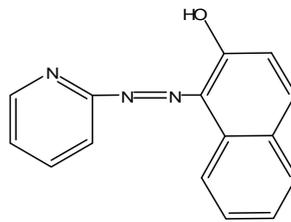
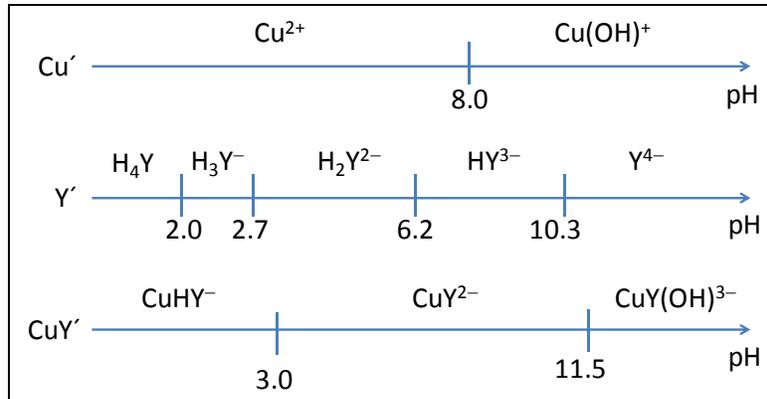
Los complejos de Cu(II) con EDTA son de color azul tenue.

Suponer que el nitrato cúprico y la sal disódica del EDTA son electrolitos fuertes que se disocian completamente según los procesos:



Para la curva de valoración espectrofotométrica se sabe que ℓ, la longitud de paso óptico de la celda, mide 1 cm en tanto que los coeficientes de absortividad molar son: ε<sub>Cu<sup>2+</sup></sub><sup>(720)</sup> = 5 L mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>, ε<sub>CuY<sup>2-</sup></sub><sup>(720)</sup> = 60 L mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>

Para estudiar la constante condicional del equilibrio generalizado: Cu' + Y' ⇌ CuY', log K<sub>CuY'</sub><sup>Y'</sup>, se tiene la siguiente definición aproximada de especies generalizadas.

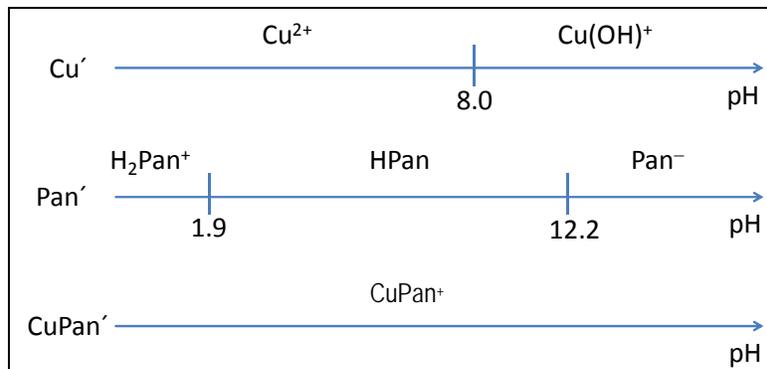


HPan

$\text{H}_2\text{Pan}^+$ :  $\text{pK}_{\text{A}1} = 1.9$ ,  $\text{pK}_{\text{A}2} = 12.2$ . Considerar que todas las especies de  $\text{Pan}^-$  son de color amarillo.  
 $\text{Cu}^{2+}/\text{CuOH}^+$ :  $\text{pK}_{\text{A}} = 8.0$

$\text{CuPan}^-$ :  $\log \beta = 16.0$ . Este complejo es de color rojo.

Para estudiar la constante condicional del equilibrio generalizado:  $\text{Cu}^+ + \text{Pan}^- \rightleftharpoons \text{CuPan}^-$ ,  $\log K_{\text{CuPan}^-}^{\text{Pan}^-}$ , se tiene la siguiente definición aproximada de especies generalizadas.



6.

- a) Construir los DZP de las especies de Cu(II) = Cu<sup>2+</sup>, Y<sup>4-</sup> y CuY<sup>2-</sup> en escala de pAcO<sup>-</sup> a pH = 5.0.  
 b) Determinar la constante bicondicional del equilibrio generalizado:



a pH = 5.0 impuesto con amortiguador de ácido acético/acetato de sodio 0.1 M (pAcO<sup>-</sup> = 1.0), utilizando el equilibrio representativo bajo estas condiciones impuestas.

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(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) 0.010 M a pH de 5.0 impuesto con amortiguador de ácido acético/acetato de sodio 0.1 M (pAcO<sup>-</sup> = 1.0), con solución acuosa de la sal disódica del ácido etilendiaminetetraacético (Na<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Y) 0.060 M. Determinar cuál sería el volumen del punto de equivalencia para esta valoración.

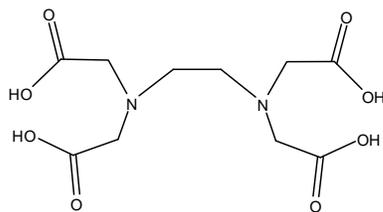
d) Construir la curva de valoración pCu<sup>2+</sup> = f(v<sub>EDTA</sub>) para la valoración anterior. Determinar el intervalo de vire de pCu<sup>2+</sup> que debería tener un indicador metalocrómico para detectar el punto de equivalencia.

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.

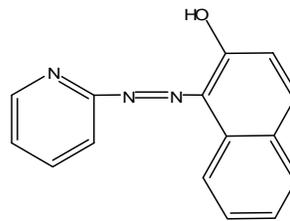
f) Construir la curva de valoración espectrofotométrica (A<sub>corr</sub><sup>(720)</sup> = f(v)), para la valoración descrita en el inciso anterior, siendo v el volumen de solución de sal disódica del EDTA agregado al sistema de valoración y sabiendo que

$$A^{(720)} = \epsilon_{\text{Cu}^{2+}}^{(720)} \ell [\text{Cu}^{2+}] + \epsilon_{\text{CuY}^{2-}}^{(720)} \ell [\text{CuY}^{2-}] \quad \text{y que } A_{\text{corr}}^{(720)} = A^{(720)} \left( \frac{30 + v}{30} \right)$$

Datos:



Ácido etilendiaminetetraacético = EDTA = H<sub>4</sub>Y



HPan

EDTA (H<sub>4</sub>Y): pK<sub>A1</sub> = 2.0, pK<sub>A2</sub> = 2.7, pK<sub>A3</sub> = 6.2, pK<sub>A4</sub> = 10.3

Ácido acético (CH<sub>3</sub>COOH = AcOH): pK<sub>A</sub> = 4.7.

Cu<sup>2+</sup>/CuOH<sup>+</sup>: logβ = 6.0

Cu(AcO)<sup>+</sup>: log β<sub>1</sub> = 2.2, Cu(AcO)<sub>2</sub>: log β<sub>2</sub> = 3.6.

CuHY: pK<sub>A</sub> = 3.0; CuY<sup>2-</sup>/CuY(OH)<sup>3-</sup>: pK<sub>A</sub> = 11.5.

CuY<sup>2-</sup>: logβ = 18.8

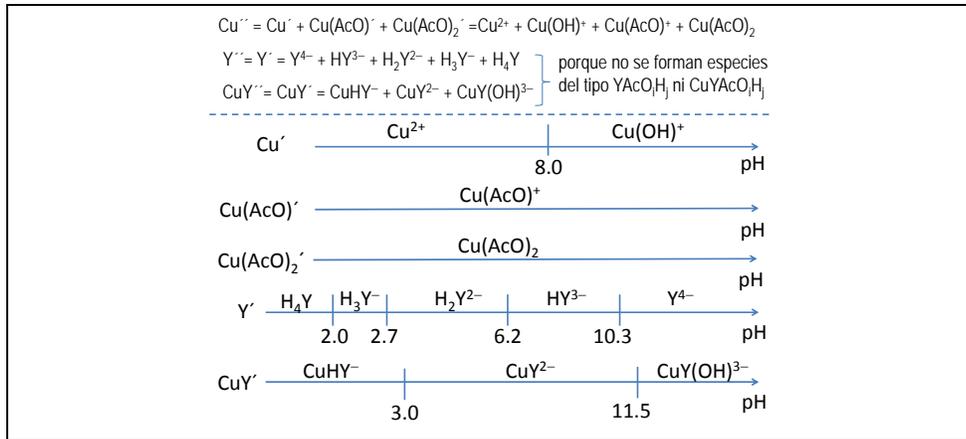
Los complejos de Cu(II) con el ion acetato y con EDTA son de color azul tenue.

Suponer que el nitrato cúprico, el acetato de sodio y la sal disódica del EDTA son electrolitos fuertes que se disocian completamente según los procesos:



Para la curva de valoración espectrofotométrica se sabe que ℓ, la longitud de paso óptico de la celda, mide 1 cm en tanto que los coeficientes de absortividad molar son:  $\epsilon_{\text{Cu}(\text{AcO})_2}^{(720)} = 12 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ,  $\epsilon_{\text{CuY}^{2-}}^{(720)} = 60 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$

Para estudiar la constante bicondicional del equilibrio generalizado: Cu<sup>2+</sup> + Y<sup>4-</sup> ⇌ CuY<sup>2-</sup>, log K<sub>CuY<sup>2-</sup></sub><sup>Y<sup>4-</sup></sup>, se tiene la siguiente definición aproximada de especies generalizadas.



H<sub>2</sub>Pan<sup>+</sup>: pK<sub>A1</sub> = 1.9, pK<sub>A2</sub> = 12.2. Considerar que todas las especies de Pan' son de color amarillo.

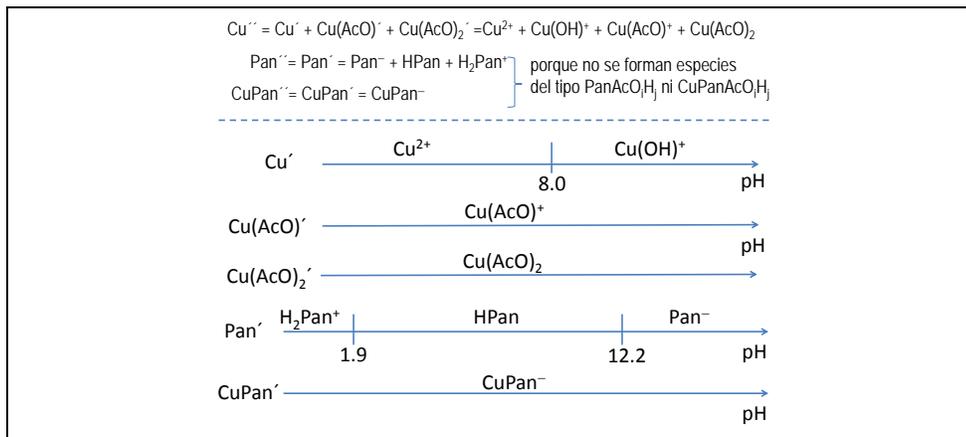
Ácido acético (CH<sub>3</sub>COOH = AcOH): pK<sub>A</sub> = 4.7.

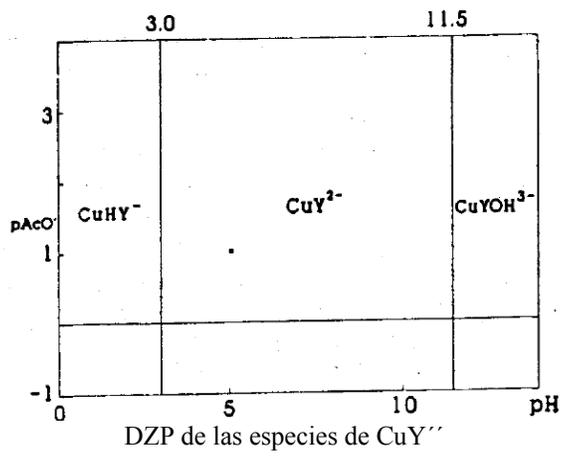
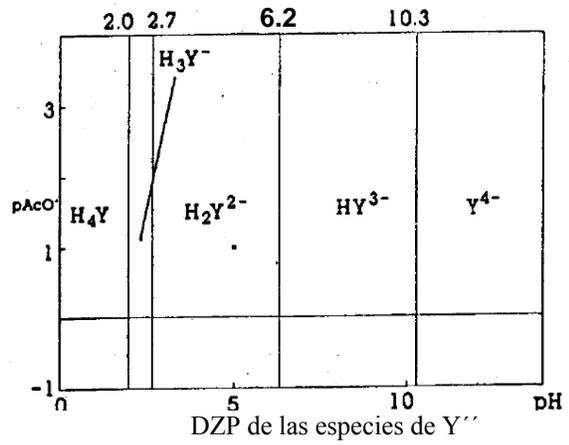
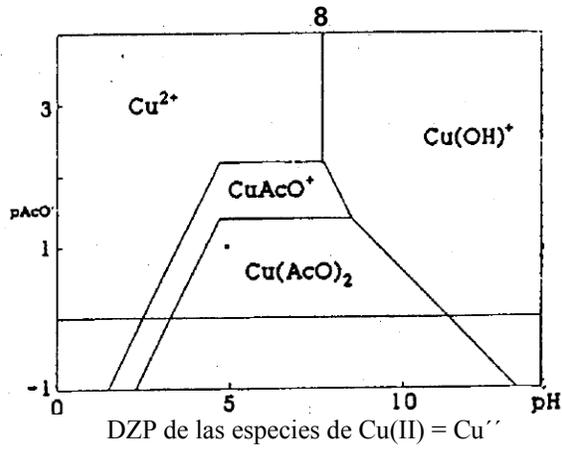
Cu<sup>2+</sup>/CuOH<sup>+</sup>: pK<sub>A</sub> = 8.0

Cu(AcO)<sup>+</sup>: log β<sub>1</sub> = 2.2, Cu(AcO)<sub>2</sub>: log β<sub>2</sub> = 3.6.

CuPan<sup>-</sup>: log β = 16.0. Este complejo es de color rojo.

Para estudiar la constante bicondicional del equilibrio generalizado:  $\text{Cu}'' + \text{Pan}'' \rightleftharpoons \text{CuPan}''$ ,  $\log K_{\text{CuPan}''}^{\text{Pan}''}$ , se tiene la siguiente definición aproximada de especies generalizadas.

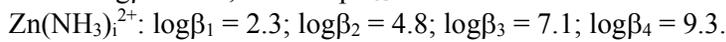
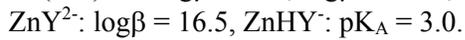
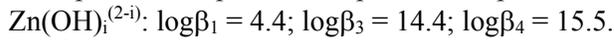
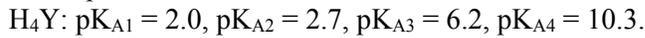




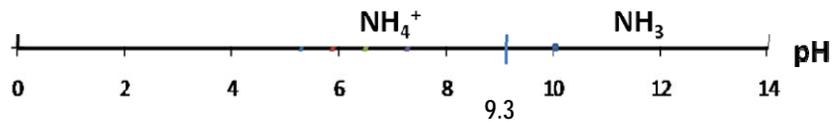
7.

- Calcular la constante bicondicional del equilibrio representativo de valoración de  $Zn^{''}$  con  $Y^{''}$  a  $pH = 10.0$  impuesto con amortiguador de amonio/amoniaco  $0.1M$ .
- Calcular la cuantitatividad de la reacción a  $pH = 10.0$  y  $pNH_3' = 1.0$  si se quieren valorar  $25.0$  mL de  $Zn^{''}$  de concentración  $0.001M$  con  $Y^{''}$  de concentración  $0.01M$ .
- A partir del equilibrio representativo o del generalizado, construir la tabla de variación de cantidades de sustancia para la valoración.
- Construir la curva de valoración  $pZn^{''} = f(v)$  para la valoración.

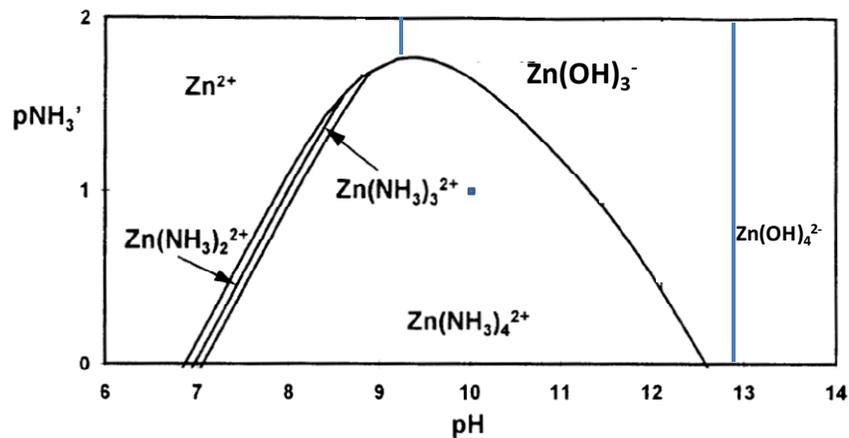
Datos:



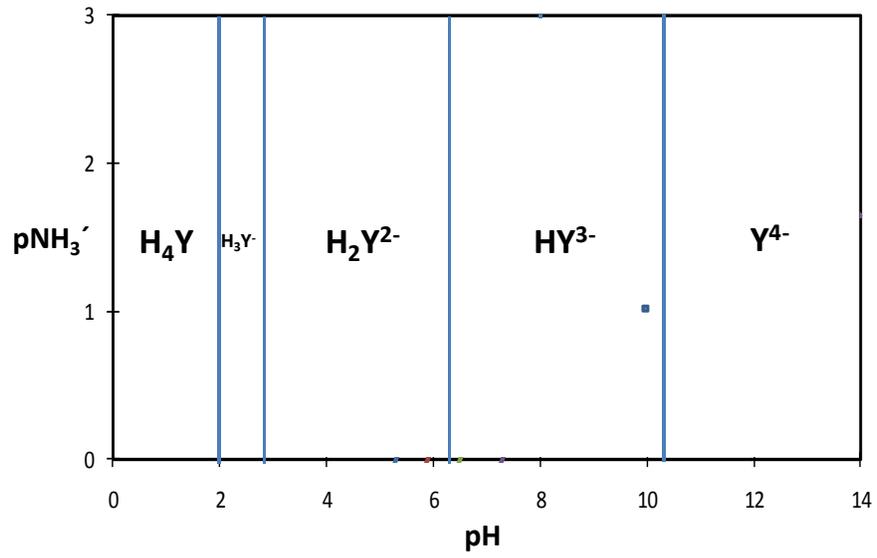
**DZP de la especie generalizada  $NH_3'$**



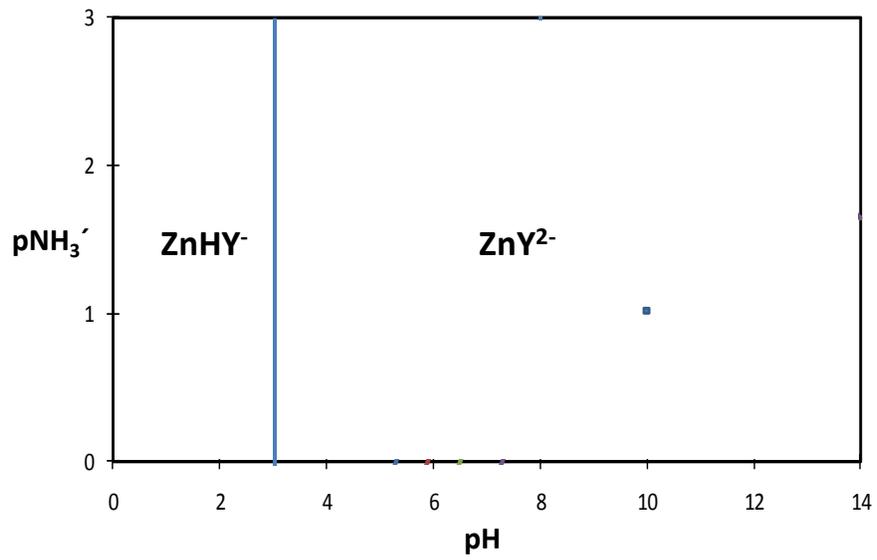
**DZP de la especie generalizada  $Zn^{''}$**



DZP de la especie generalizada  $Y^{''}$



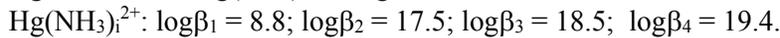
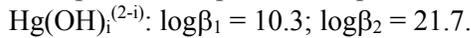
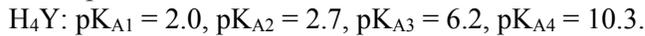
DZP de la especie generalizada  $ZnY^{''}$



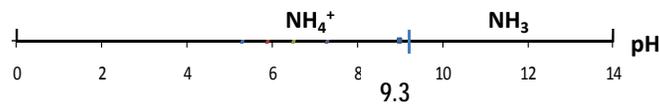
**8.**

- Construir el DZP de las especies de  $\text{HgY}''$  en el espacio  $\text{pNH}_3'/\text{pH}$  y comparar con el que se muestra en la figura al final de esta página.
- Calcular la constante bicondicional del equilibrio representativo de valoración de  $\text{Hg}''$  con  $\text{Y}''$  a  $\text{pH} = 9.0$  impuesto con amortiguador de amonio/amoniaco  $0.1\text{M}$ .
- Calcular la cuantitatividad de la reacción a  $\text{pH} = 9.0$  y  $\text{pNH}_3' = 1.0$  si se quieren valorar  $25.0\text{ mL}$  de  $\text{Hg}''$  de concentración  $0.001\text{M}$  con  $\text{Y}''$  de concentración  $0.01\text{M}$ .
- A partir del equilibrio representativo o del generalizado, construir la tabla de variación de cantidades de sustancia para la valoración.
- Si el coeficiente de absorptividad del complejo  $\text{HgY}''$  fuera  $930\text{ cm}^{-1}\text{M}^{-1}$  y el de  $\text{Y}''$  fuera  $1250\text{ cm}^{-1}\text{M}^{-1}$  a la longitud de onda de  $350\text{ nm}$ , calcular las absorbancias a diferentes volúmenes ( $v$ ) de EDTA ( $\text{Y}''$ ) agregados en la valoración (suponiendo el uso de celdas de  $1\text{ cm}$  de paso óptico), y dar la gráfica de la curva espectrofotométrica corregida por dilución:  $A_{\text{corr}} = f(v)$ . ¿Podría detectarse el punto de equivalencia con este método? Explicar.
- Construir la curva de valoración  $\text{pHg}'' = f(v)$  para la valoración.

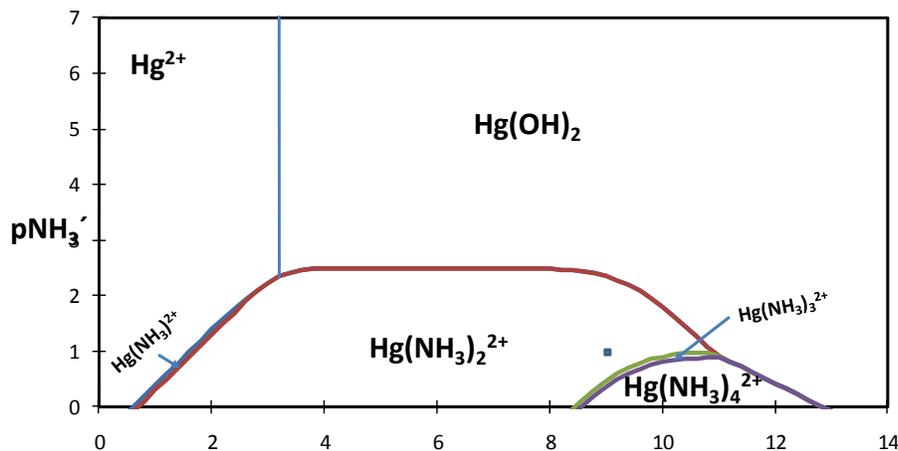
Datos:



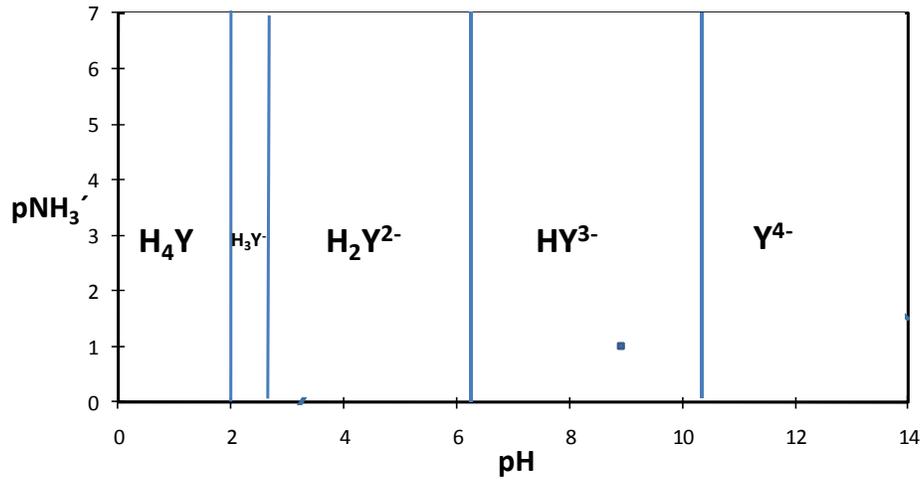
**DZP de la especie generalizada  $\text{NH}_3'$**



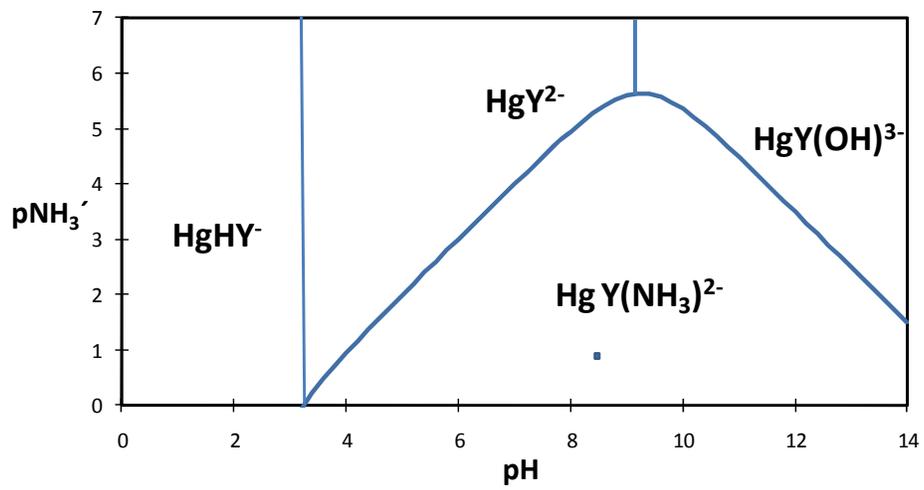
**DZP de la especie generalizada  $\text{Hg}''$**



DZP de la especie generalizada  $Y''$



DZP de la especie generalizada  $HgY''$



9.

- Calcular la constante bicondicional del equilibrio representativo de valoración de  $Fe^{2+}$  con  $Ofen^{2-}$  a  $pH = 4.0$  impuesto con amortiguador de ácido acético/acetato de sodio 0.5M.
- Calcular la cuantitatividad de la reacción a  $pH = 4.0$  y  $pAcO' = 0.3$  si se quieren valorar 25.0 mL de  $Fe^{2+}$  de concentración 0.0001M con  $Ofen^{2-}$  de concentración 0.003M.
- Demostrar que los equilibrios generalizados de dismutación:  
 $2Fe(Ofen)_2^{2-} \rightleftharpoons Fe(Ofen)_3^{2-} + Fe(Ofen)^{2-}$  y  $3Fe(Ofen)_2^{2-} \rightleftharpoons 2Fe(Ofen)_3^{2-} + Fe^{2+}$   
 tienen constantes de equilibrio bicondicionales con valores mayores a la unidad para cualquier valor de  $pH$  a  $pAcO' = 0.3$  (por lo que no pueden predominar).
- A partir del equilibrio representativo o del generalizado, construir la tabla de variación de cantidades de sustancia para la valoración.
- Construir la curva de valoración espectrofotométrica  $A^{(510)}_{corr} = f(v_{Ofen^{2-}})$  para la valoración.

Datos:

AcOH:  $pK_A = 4.7$

$HOfen^+$ :  $pK_A = 5.0$

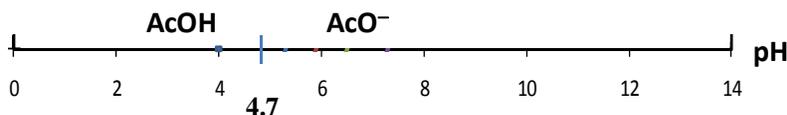
$Fe(OH)^+$ :  $\log\beta = 4.5$ .

$Fe(AcO)^+$ :  $\log\beta = 1.4$ .

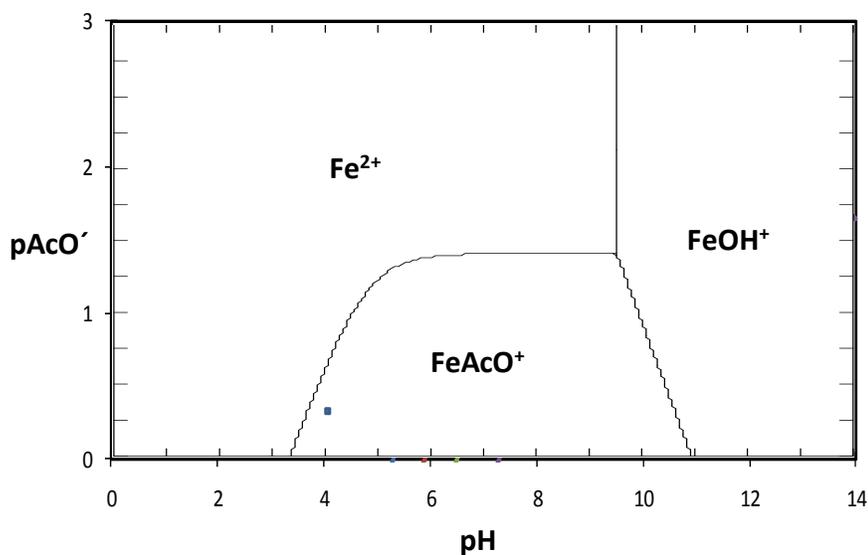
$Fe(Ofen)_i^{2+}$ :  $\log\beta_1 = 5.8$ ;  $\log\beta_2 = 11.1$ ;  $\log\beta_3 = 21.3$ .

$\epsilon_{Fe(Ofen)_3^{2+}}^{(510)} = 13500 cm^{-1} M^{-1}$ . Suponga que en el sistema sólo absorbe el complejo  $Fe(Ofen)_3^{2+}$  y que se cumple para él la ley de Beer.

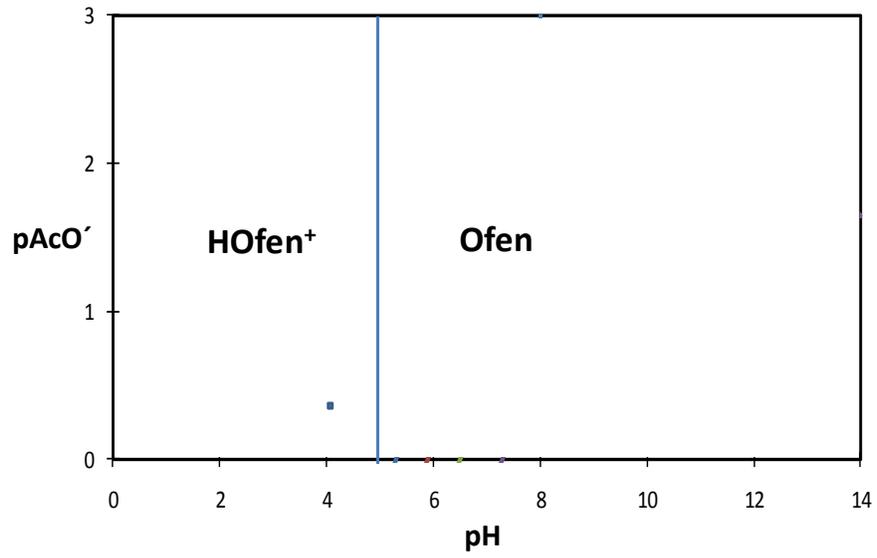
**DZP de la especie generalizada  $AcO'$**



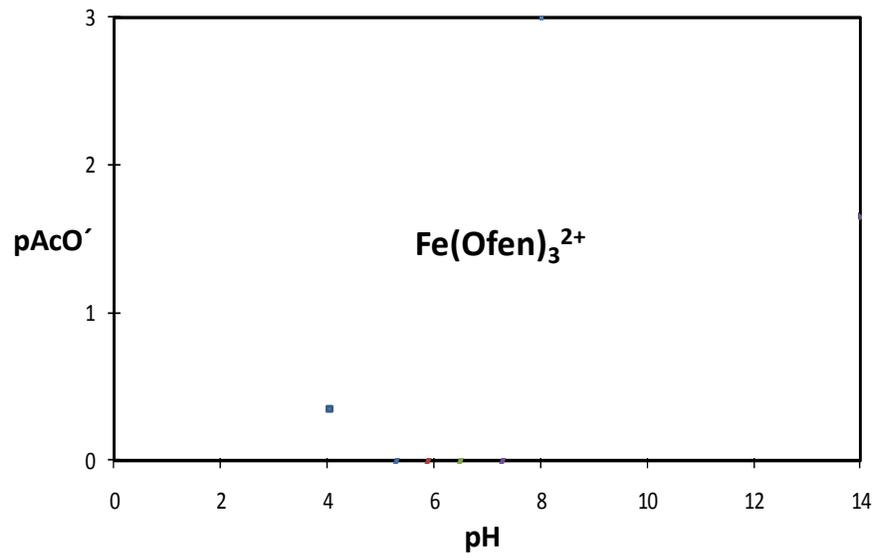
**DZP de la especie generalizada  $Fe^{2+}$**



DZP de la especie generalizada Ofen''



DZP de la especie generalizada Fe(Ofen)<sub>3</sub>''



10. Para el sistema Zn(II)-oxalatos:

1. Construya el DZP de las especies de Zn(II) en el espacio  $pY''/pH$  a  $pOx'=2$ .
2. Calcular la constante bicondicional del equilibrio representativo para la valoración de  $Zn''$  con  $Y''$  a  $pH=4$  y  $[Ox']=0.01M$ .
3. Calcular la cuantitatividad de la reacción si se quieren valorar 20ml de  $Zn''$  de concentración 0.001M con  $Y''$  de concentración 0.04 M, a  $pH=4$  y  $pOx'=2$ .
4. Construya el DZP de las especies de  $Zn''$  en espacio de  $pH$  si  $[Zn'']=0.001M$ .
5. Construya el DZP de las especies de  $Zn''$  en espacio de  $pZn''$  a  $pH=7$  y  $pOx'=2$ .  
¿Qué concentración total de Zn(II) es necesaria para que comience a precipitar el  $ZnOx$ ?
6. Calcular la constante bicondicional del equilibrio representativo de solubilidad de  $Zn''$  a  $pH=5$  y  $pOx'=2$ .
7. ¿Cuál será la concentración de la solución saturada a  $pH=5$ ?
8. En condiciones de amortiguamiento  $pOx'=2$  ¿Cuál es el valor o intervalo de  $pH$  al que el Zn(II) tiene su máximo de precipitación?
9. ¿En qué intervalo o intervalos de  $pH$  estará disuelto todo el Zn(II) si la concentración máxima que puede tener el sistema es 0.001M y  $pOx'=2$ ?
10. ¿Qué porcentaje de Zn(II) está precipitado a  $pH=7$  si la concentración total de  $Zn''$  es  $10^{-4} M$  y  $pOx'=2$ ? (considere  $V=1L$ )
11. ¿A qué concentración total de  $Zn''$  hay que trabajar para que precipite al menos el 90% de zinc si el  $pH$  está amortiguado a 4 y  $pOx'=2$ ?
12. ¿En qué intervalo de  $pH$  habría que trabajar para que precipite al menos el 85% del Zn(II) si la concentración máxima que puede tener el sistema es 0.001M y  $pOx'=2$ ? (considere  $V=1L$ )
13. ¿En qué intervalo de  $pH$  habría que trabajar para que no precipite más del 5% del Zn(II) si la concentración máxima que puede tener el sistema es 0.001M y  $pOx'=2$ ? (considere  $V=1L$ )

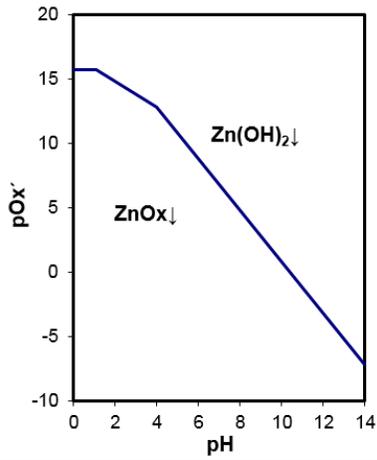
**Datos:**

$H_4Y$ :  $pK_{a1}=2.0$ ,  $pK_{a2}=2.7$ ,  $pK_{a3}=6.3$ ,  $pK_{a4}=10.3$

$ZnY^{2-}$ ,  $\log\beta=16.5$

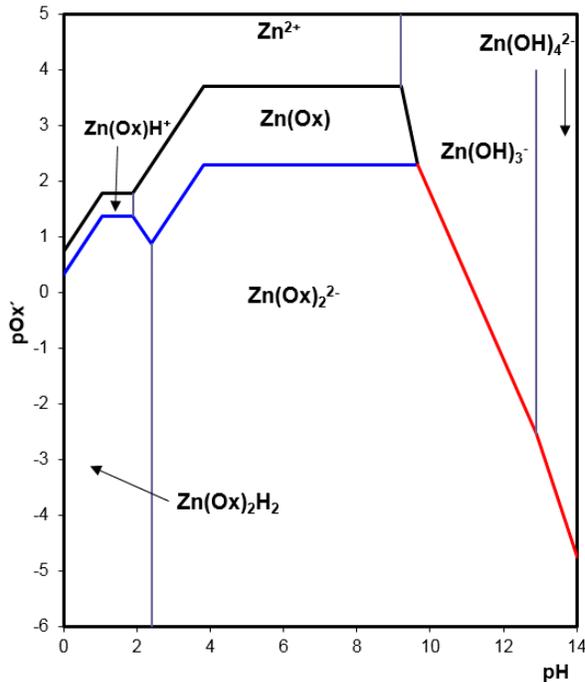
$ZnHY^-$ ,  $pK_a=3.0$

### DFC



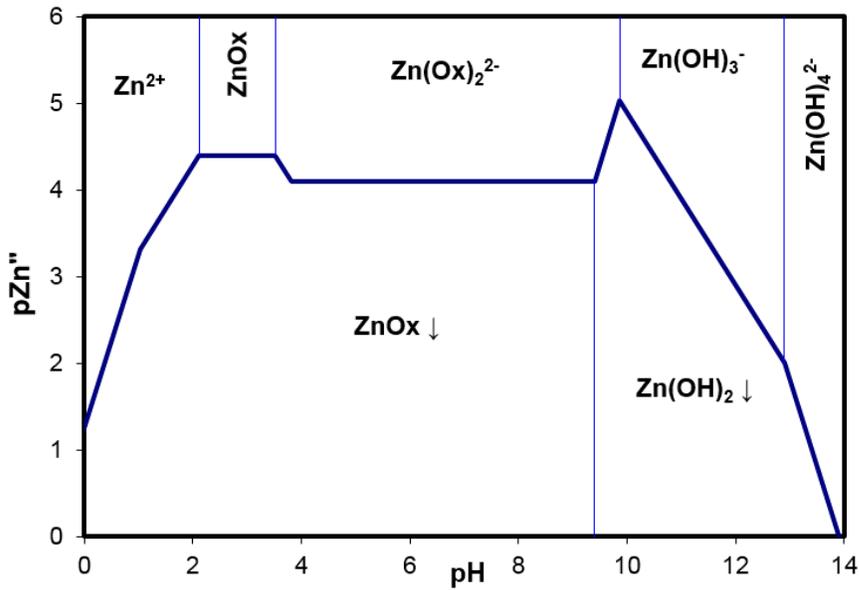
Intervalos de pH	Expresión de $pOx'_{FP}$	Evaluación en límites de pH
(I) $0 \leq pH \leq 1.04$	$pOx'_{FP} = 15.94$	$pH = 0 \parallel pOx'_{FP} = 15.94$ $pH = 1.04 \parallel pOx'_{FP} = 15.94$
(II) $1.04 \leq pH \leq 3.82$	$pOx'_{FP} = 16.98 - pH$	$pH = 1.04 \parallel pOx'_{FP} = 15.94$ $pH = 3.82 \parallel pOx'_{FP} = 13.16$
(III) $3.82 \leq pH \leq 14$	$pOx'_{FP} = 20.8 - 2pH$	$pH = 3.82 \parallel pOx'_{FP} = 13.16$ $pH = 14.0 \parallel pOx'_{FP} = -7.2$

### DZP:



EG	Intervalos de pH	Expresión de $pOx'_{FP}$	Evaluación en límites de pH
I	$0 \leq pH \leq 1.04$	$pOx'_{FP} = 0.74 + pH$	$pH = 0 \left\  \begin{array}{l} pOx'_{FP} = 0.74 \\ pH = 1.04 \left\  pOx'_{FP} = 1.78 \end{array} \right.$
	$1.04 \leq pH \leq 1.9$	$pOx'_{FP} = 1.78$	$pH = 1.04 \left\  \begin{array}{l} pOx'_{FP} = 1.78 \\ pH = 1.9 \left\  pOx'_{FP} = 1.78 \end{array} \right.$
	$1.9 \leq pH \leq 3.82$	$pOx'_{FP} = -0.12 + pH$	$pH = 1.9 \left\  \begin{array}{l} pOx'_{FP} = 1.78 \\ pH = 3.82 \left\  pOx'_{FP} = 3.70 \end{array} \right.$
	$3.82 \leq pH \leq 9.2$	$pOx'_{FP} = 3.70$	$pH = 3.82 \left\  \begin{array}{l} pOx'_{FP} = 3.70 \\ pH = 9.2 \left\  pOx'_{FP} = 3.70 \end{array} \right.$
	$9.2 \leq pH \leq 9.6\bar{6}$	$pOx'_{FP} = 31.3 - 3pH$	$pH = 9.2 \left\  \begin{array}{l} pOx'_{FP} = 3.70 \\ pH = 9.6\bar{6} \left\  pOx'_{FP} = 2.30 \end{array} \right.$
	II	$0 \leq pH \leq 1.04$	$pOx'_{FP} = 0.34 + pH$
$1.04 \leq pH \leq 1.9$		$pOx'_{FP} = 1.38$	$pH = 1.04 \left\  \begin{array}{l} pOx'_{FP} = 1.38 \\ pH = 1.9 \left\  pOx'_{FP} = 1.38 \end{array} \right.$
$1.9 \leq pH \leq 2.4$		$pOx'_{FP} = 3.28 - pH$	$pH = 1.9 \left\  \begin{array}{l} pOx'_{FP} = 1.38 \\ pH = 2.4 \left\  pOx'_{FP} = 0.88 \end{array} \right.$
$2.4 \leq pH \leq 3.82$		$pOx'_{FP} = -1.52 + pH$	$pH = 2.4 \left\  \begin{array}{l} pOx'_{FP} = 0.88 \\ pH = 3.82 \left\  pOx'_{FP} = 2.30 \end{array} \right.$
$3.82 \leq pH \leq 9.6\bar{6}$		$pOx'_{FP} = 2.3$	$pH = 3.82 \left\  \begin{array}{l} pOx'_{FP} = 2.30 \\ pH = 9.6\bar{6} \left\  pOx'_{FP} = 2.30 \end{array} \right.$
III		$9.6\bar{6} \leq pH \leq 12.9$	$pOx'_{FP} = 16.8 - \frac{3}{2}pH$
	$12.9 \leq pH \leq 14$	$pOx'_{FP} = 23.25 - 2pH$	$pH = 12.9 \left\  \begin{array}{l} pOx'_{FP} = -2.55 \\ pH = 14.0 \left\  pOx'_{FP} = -4.75 \end{array} \right.$

## DEP



Intervalos de $pH$	Expresión de $pOx'_{FP}$	Evaluación en límites de $pH$
(I) $0 \leq pH \leq 1.04$	$pZn''_{FP} = 3.24 + 2pH - pOx'$	$pH = 0 \left  \begin{array}{l} pZn''_{FP} = 1.24 \\ pH = 1.04 \left  pZn''_{FP} = 3.32 \end{array} \right.$
(II) $1.04 \leq pH \leq 2.12$	$pZn''_{FP} = 4.28 + pH - pOx'$	$pH = 1.04 \left  \begin{array}{l} pZn''_{FP} = 3.32 \\ pH = 2.12 \left  pZn''_{FP} = 4.4 \end{array} \right.$
(III) $2.12 \leq pH \leq 3.52$	$pZn''_{FP} = 4.4$	$pH = 2.12 \left  \begin{array}{l} pZn''_{FP} = 4.4 \\ pH = 3.52 \left  pZn''_{FP} = 4.4 \end{array} \right.$
(IV) $3.52 \leq pH \leq 3.82$	$pZn''_{FP} = 5.92 - pH + pOx'$	$pH = 3.52 \left  \begin{array}{l} pZn''_{FP} = 4.4 \\ pH = 3.82 \left  pZn''_{FP} = 4.1 \end{array} \right.$
(V) $3.82 \leq pH \leq 9.4$	$pZn''_{FP} = 2.1 + pOx'$	$pH = 3.82 \left  \begin{array}{l} pZn''_{FP} = 4.1 \\ pH = 9.4 \left  pZn''_{FP} = 4.1 \end{array} \right.$
(VI) $9.4 \leq pH \leq 9.86$	$pZn''_{FP} = -18.7 + 2pH + 2pOx'$	$pH = 9.4 \left  \begin{array}{l} pZn''_{FP} = 4.1 \\ pH = 9.86 \left  pZn''_{FP} = 5.03 \end{array} \right.$
(VII) $9.86 \leq pH \leq 12.9$	$pZn''_{FP} = 14.9 - pH$	$pH = 9.86 \left  \begin{array}{l} pZn''_{FP} = 5.03 \\ pH = 12.9 \left  pZn''_{FP} = 2.00 \end{array} \right.$
(VIII) $12.9 \leq pH \leq 14$	$pZn''_{FP} = 27.8 - 2pH$	$pH = 12.9 \left  \begin{array}{l} pZn''_{FP} = 2.00 \\ pH = 14 \left  pZn''_{FP} = -0.2 \end{array} \right.$