



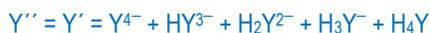
1. a) Construir los DZP de las especies de Cu(II) = Cu'' , Y'' y CuY'' en escala de pAcO' a $\text{pH} = 5.0$.

a) Respuestas.

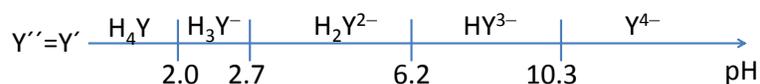
Primero se harán los DZP más sencillos.

DZP de Y''

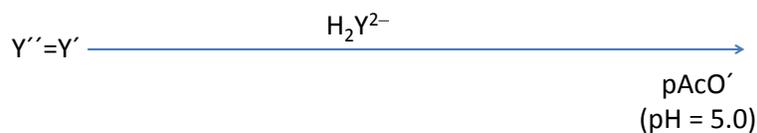
Ya que las especies de EDTA no pueden formar especies químicas enlazando acetatos, la especie generalizada a segundo orden es la misma que la de primer orden:



De acuerdo a la información proporcionada y el DZP de Y'' en escala de pH :

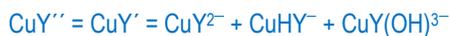


$\text{Y}'' = \text{Y}'$ predomina como H_2Y^{2-} a pH impuesto de 5.0, sin importar el valor impuesto de pAcO' . Por lo tanto, el DZP de Y'' en escala de pAcO' a $\text{pH} = 5.0$ es:

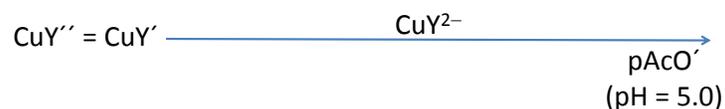


DZP de CuY''

Tampoco los complejos de Cu(II) con EDTA tienen reportadas especies que incluyan iones acetato en su molécula, por lo que también en este caso la especie generalizada a segundo orden es la misma que la de primer orden:



De acuerdo a la información proporcionada y el DZP de CuY'' en escala de pH :



DZP de Cu''

El ion Cu^{2+} sí puede formar complejos, tanto con iones acetato como con iones hidróxido, por lo que la definición de la especie generalizada Cu'' es más complicada que en los casos anteriores. Entonces:



Es por ello que primero deben determinarse los valores de las constantes condicionales de los equilibrios sucesivos de formación de las especies generalizadas de Cu(II) con acetatos.



a pH = 5.0.

De los DZP de AcO' , Cu' , $\text{Cu}(\text{AcO})'$ y $\text{Cu}(\text{AcO})_2'$ en escala de pH se puede ver que las especies predominantes de esas especies generalizadas son:



Así, para el equilibrio generalizado



el equilibrio representativo a pH impuesto de 5.0 es:



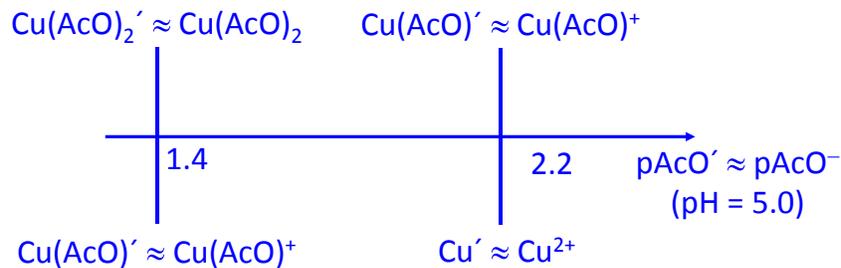
Por otra parte, para el equilibrio generalizado



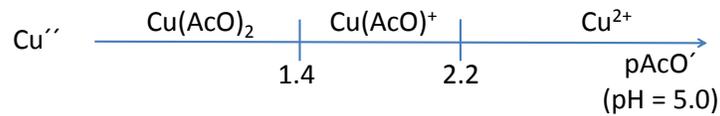
el equilibrio representativo a pH impuesto de 5.0 es:



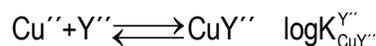
De esta forma, la escala de predicción de reacciones en escala de pAcO' a pH = 5.0 que considera estos equilibrios es:



lo que muestra que el anfolito puede predominar. Por lo tanto, el DZP de Cu'' en escala de pAcO' a pH = 5.0 es:



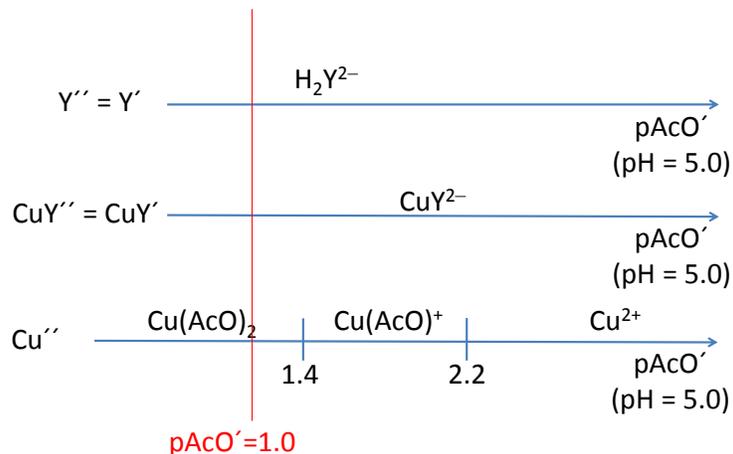
b) Determinar la constante bicondicional del equilibrio generalizado:



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

b) Respuestas.

De acuerdo a los DZP de las especies generalizadas de Y'' , CuY'' y Cu''



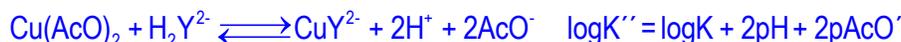
su definición aproximada con respecto a las especies predominantes a pH = 5.0 y $pAcO' = 1.0$ es:



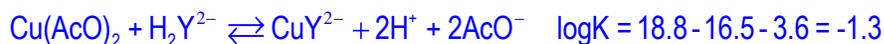
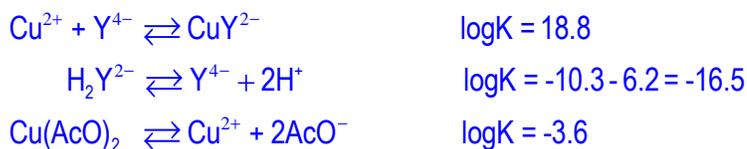
Así el equilibrio generalizado



puede aproximarse, a pH = 5.0 y $pAcO' = 1.0$, por el equilibrio representativo



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



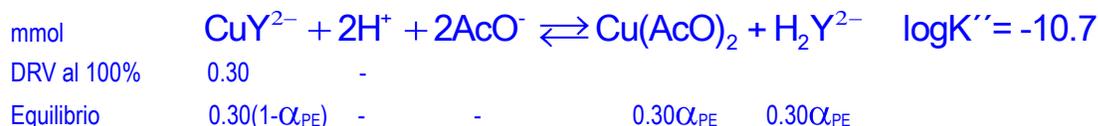
Por lo tanto, a las condiciones impuestas:

$$\log K_{CuY''}^{Y''} \approx \log K + 2pH + 2pAcO' = -1.3 + 2(5.0) + 2(1.0) = 10.7$$

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 ($Cu(NO_3)_2$) 0.010 M a pH de 5.0 impuesto con amortiguador de ácido acético/acetato de sodio 0.1 M ($pAcO' = 1.0$), con solución acuosa de la sal disódica del ácido etilendiaminotetraacético (Na_2H_2Y) 0.060 M. Determinar cuál sería el volumen del punto de equivalencia para esta valoración.

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:

$$\alpha_{\text{PE}} \approx \sqrt{\frac{10^{-10.7}}{(0.3/35)}} = 4.82(10^{-5}) = 10^{-4.32} \ll 1$$

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%–, $K''/\text{Co}^* = (10^{-10.7})/(0.3/35) = 10^{-8.63} < 10^{-4.0}$, o con el parámetro de cuantitatividad de la RV –mayor al 99%–, $K_{\text{RV}}''(\text{Co}^*) = 10^{10.7} (0.3/35) = 10^{8.63} > 10^{4.0}$.)

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	$\text{Cu}(\text{AcO})_2 + \text{H}_2\text{Y}^{2-} \rightleftharpoons \text{CuY}^{2-} + 2\text{H}^+ + 2\text{AcO}^-$				$\log K_{\text{RV}}'' = 10.7$
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, $\text{pCu}'' \equiv -\log[\text{Cu}''] \approx -\log[\text{Cu}(\text{AcO})_2]$, se puede obtener la siguiente función con respecto al volumen.

$$pCu'' \approx -\log[Cu(AcO)_2] = \begin{cases} -\log\left(\frac{0.30 - 0.06v}{30 + v}\right); & \text{APE si } 0 < v < 5\text{mL} \\ -\log\left(\frac{0.30\delta_{PE}}{35}\right) = -\log\left(\frac{0.30\alpha_{PE}}{35}\right); = 6.39 & \text{PE si } v = 5\text{mL} \\ \log K_{RV}'' + \log\frac{[H_2Y^{2-}]}{[CuY^{2-}]} = 10.7 + \log\left(\frac{0.06v - 0.30}{0.30}\right) & \text{DPE si } 5\text{mL} < v \end{cases}$$

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.

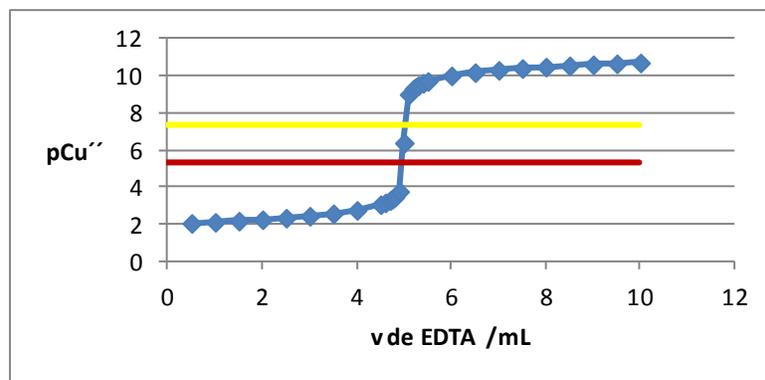


Figura 1. Curva de valoración de Cu(II) con EDTA a pH = 5.0 impuesto con amortiguador de ácido acético/acetato de sodio 0.1M ($pAcO' = 1.0$).

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: $5.39 = 6.39 - 1.0 < pCu'' < 6.39 + 1.0 = 7.39$.

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.

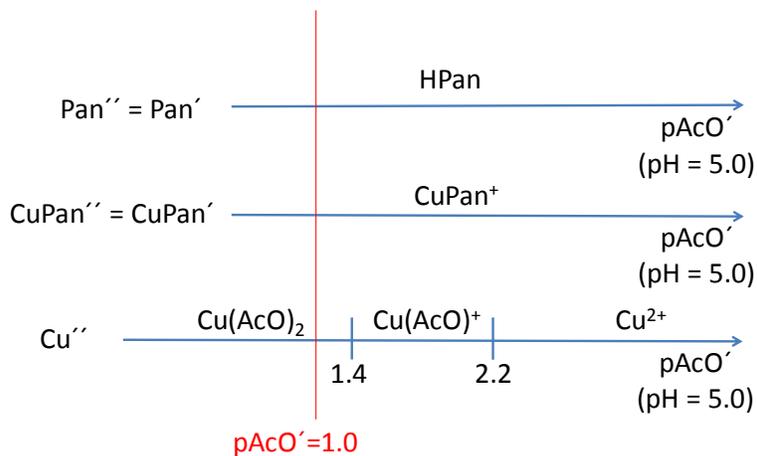
e) Respuestas.

El indicador HPan reacciona con Cu(II) a las condiciones de pH = 5.0 impuesto con amortiguador de $pAcO' = 1.0$ de acuerdo al equilibrio generalizado:

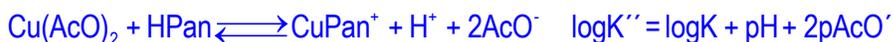


En este caso, también ocurre que $Pan'' = Pan' \approx HPan$, porque ésta es la especie predominante de ese conjunto a pH = 5.0; en tanto que $CuPan'' = CuPan' = CuPan^*$, porque es el único complejo conocido de Cu(II) con Pan.

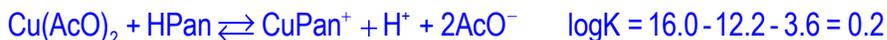
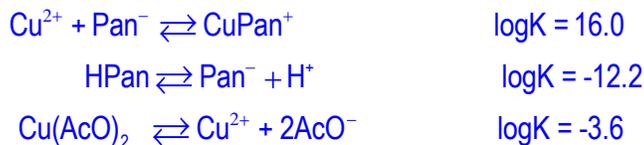
Es así que se pueden construir los siguientes DZP de las especies generalizadas



Viendo estos DZP lineales, a pH = 5.0 impuesto con amortiguador de pAcO' = 1.0, el equilibrio representativo del equilibrio generalizado relevante para el indicador es:



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

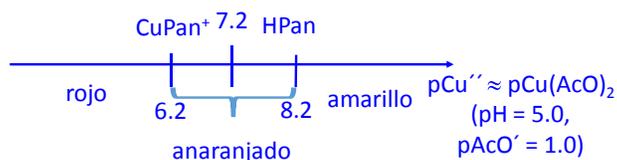


Por lo tanto, a las condiciones impuestas:

$$\log K_{\text{CuPan}''}^{\text{Pan}''} \approx \log K + \text{pH} + 2\text{pAcO}' = 0.2 + 5.0 + 2(1.0) = 7.2$$

Así, si se impone el pH del sistema a 5.0 con amortiguador de pAcO' = 1.0, el logK'' del equilibrio generalizado de formación de los complejos CuPan'' es: $\log K_{\text{CuPan}''}^{\text{Pan}''} \approx 7.2$.

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



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

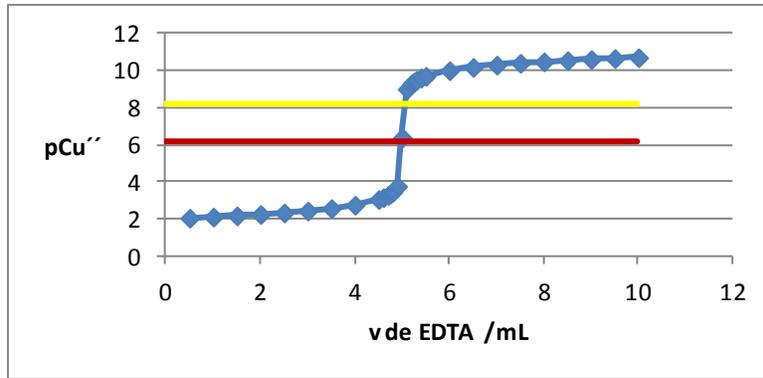


Figura 2. Curva de valoración de Cu(II) con EDTA a pH = 5.0 impuesto con amortiguador de ácido acético/acetato de sodio 0.1M ($pAcO' = 1.0$), con el intervalo de vire de color usando el indicador HPan.

Entonces, el error más grande cometido por el indicador sería cuando $pCu'' = 8.2$, valor al que correspondería un volumen de

$$10.7 + \log\left(\frac{0.06v_{vire} - 0.30}{0.30}\right) = 8.2$$

$$v_{vire} = \frac{10^{(8.2-10.7)} + 1}{0.06} \cdot 0.30 \text{ mL} = 5.016$$

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

$$PError = \frac{5.016 - 5.000}{5.000} \cdot 100\% = 1.6\% < 2.0\%$$

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

f) Construir la curva de valoración espectrofotométrica ($A_{corr}^{(720)} = f(v)$), 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

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

f) Respuestas.

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

$$A^{(720)} = \epsilon_{Cu''}^{(720)} \ell[Cu''] + \epsilon_{CuY''}^{(720)} \ell[CuY''] \approx \epsilon_{Cu(AcO_2)}^{(720)} \ell[Cu(AcO_2)] + \epsilon_{CuY^{2-}}^{(720)} \ell[CuY^{2-}]$$

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

$$A^{(720)} = 12[Cu(AcO_2'')] + 60[CuY'']$$

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

$$A^{(720)} = 12[\text{Cu}(\text{AcO}_2'')] + 60[\text{CuY}'] \approx 12[\text{Cu}(\text{AcO}_2)] + 60[\text{CuY}^{2-}] = \begin{cases} 12\left(\frac{0.30 - 0.06v}{30 + v}\right) + 60\left(\frac{0.06v}{30 + v}\right) = \left(\frac{2.88v}{30 + v}\right) + \left(\frac{3.6}{30 + v}\right); & \text{APE si } 0 < v < 5\text{mL} \\ 60\left(\frac{0.30}{30 + v}\right) = \left(\frac{18}{30 + v}\right) & \text{PE y DPE si } 5\text{mL} < v \end{cases}$$

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

$$A_{\text{corr}}^{(720)} = A^{(720)} \left(\frac{30 + v}{30}\right) = \begin{cases} \left(\frac{2.88v}{30}\right) + \left(\frac{3.6}{30}\right) = 0.096v + 0.120 & \text{APE si } 0 < v < 5\text{mL} \\ \left(\frac{18}{30}\right) = 0.600 & \text{PE y DPE si } 5\text{mL} < v \end{cases}$$

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

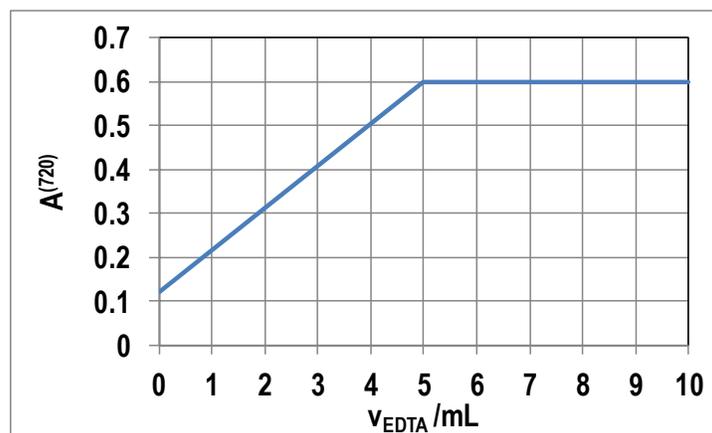


Figura 3. Curva espectrofotométrica a 720 nm para la valoración de Cu(II) con EDTA a pH de 5.0 impuesto con amortiguador de pAcO' = 1.0.

Como se observa en la figura 3, la determinación de la absorbancia en el sistema de valoración permite detectar el punto de equivalencia en la intersección de las dos rectas.