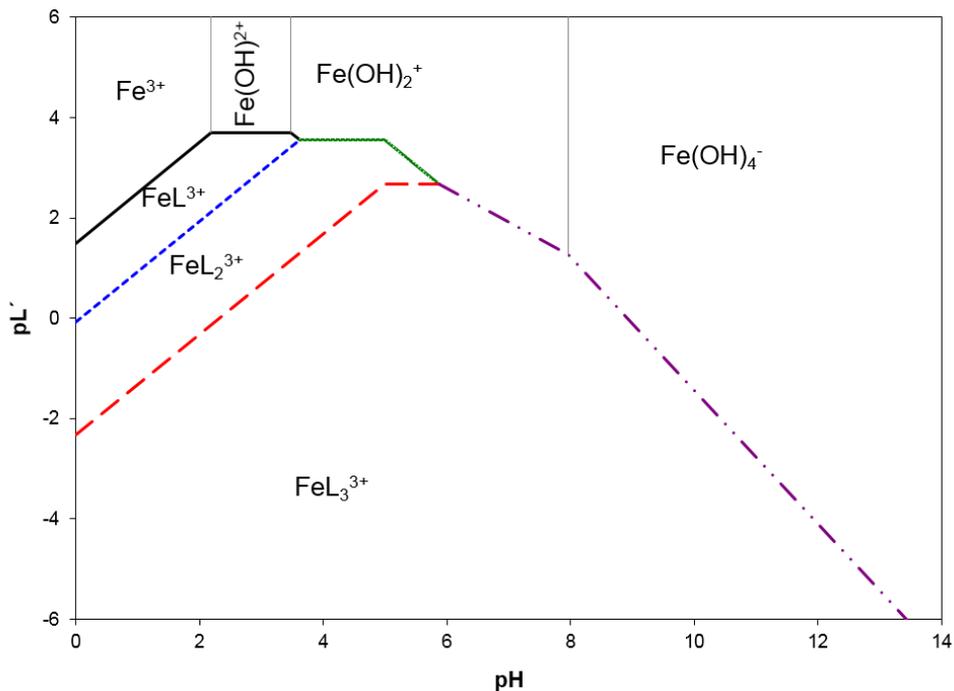


SERIE DE EJERCICIOS (I)

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



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

- 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?

2. 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.

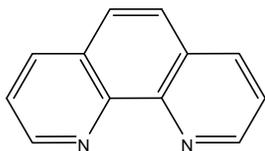
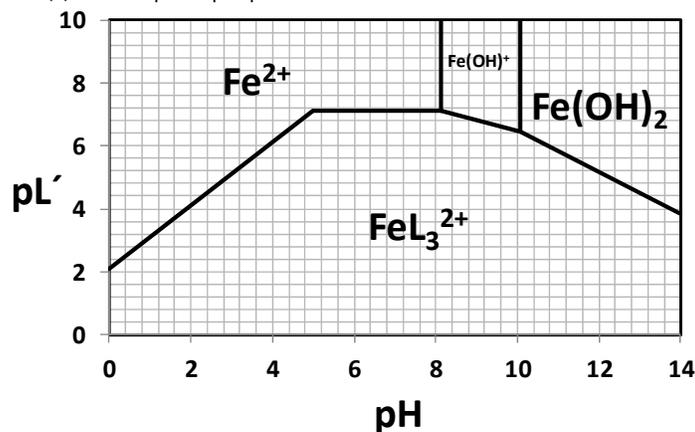
b) Construir la escala de predicción de reacciones (EPredReac) y el esquema reaccional para la valoración de 50 mL de una solución acuosa de perclorato ferroso ($\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2$) 0.0001 M, a pH impuesto de 4.0, con solución acuosa de clorhidrato de ortofenantrolina ($\text{HOfenCl} = \text{HLCI}$)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

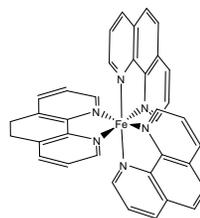
$$A^{(510)} = \epsilon_{\text{Fe}(\text{Ofen})_3^{2+}}^{(510)} \ell [\text{Fe}(\text{Ofen})_3^{2+}], \text{ en tanto que } A_{\text{corr}}^{(510)} = A^{(510)} \left(\frac{50 + v}{50} \right)$$

Datos:

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



1-10-fenantrolina = Ortofenantrolina = Ofen = L



complejo FeL_3^{2+}

HOfen⁺: $\text{pK}_A = 5.0$; $\text{Fe}(\text{OH})_2$: $\log \beta_1 = 5.86$, $\log \beta_2 = 9.8$; FeL_3^{2+} : $\log \beta_3 = 21.3$. 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 absortividad molar del complejo, $\epsilon_{\text{FeL}_3^{2+}}^{(510)} = 13500 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$

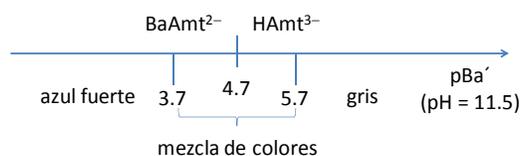
3. a) Construir el DZP de las especies de Ba(II) en el espacio pY /pH de acuerdo al Equilibrio Generalizado:



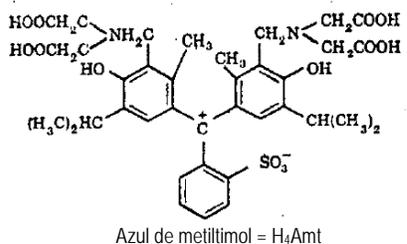
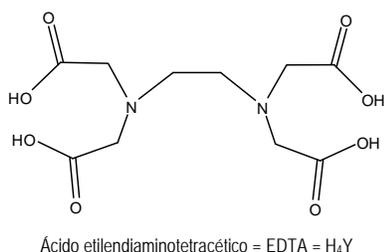
b) Construir la escala de predicción de reacciones (EPredReac) y el esquema reaccional para la valoración de 50 mL de una solución acuosa de Nitrato bórico ($\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$) 0.010 M a pH impuesto de 11.5, con solución acuosa de la sal tetrasódica del ácido etilendiaminotetraacético (Na_4Y) 0.070 M. Determinar cuál sería el punto de equivalencia para esta valoración.

c) Construir la curva de valoración $\text{pBa}^{2+} = f(V_{\text{EDTA}})$ para la valoración anterior. Determinar el intervalo de vire de pBa^{2+} que debería tener un indicador metalocrómico para detectar el punto de equivalencia al pH impuesto de 11.5.

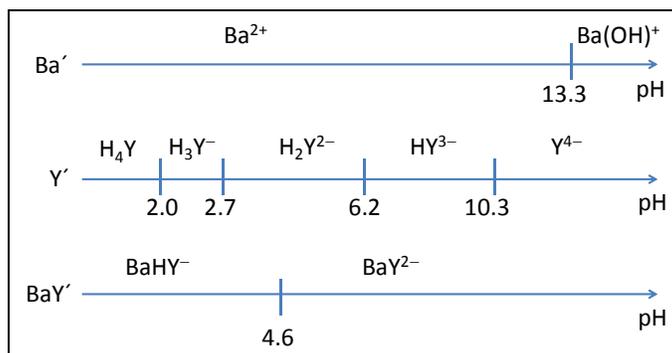
d) ¿Podría servir el azul de metiltimol (Amt^{3-}) para detectar el punto de equivalencia con un porcentaje de error menor al 2% si se sabe que el intervalo de vire del indicador es el que se muestra en el siguiente diagrama lineal? Explicar.



Datos:



Para estudiar la constante condicional del equilibrio generalizado: $\text{Ba}^{2+} + \text{Y}^{4-} \rightleftharpoons \text{BaY}^{2-}$, $\log K_{\text{BaY}^{2-}}^{\text{Y}^{4-}}$, se tiene la siguiente definición aproximada de especies generalizadas.



EDTA (H_4Y): $\text{pK}_{\text{A}1} = 2.0$, $\text{pK}_{\text{A}2} = 2.7$, $\text{pK}_{\text{A}3} = 6.2$, $\text{pK}_{\text{A}4} = 10.3$

$\text{Ba}^{2+}/\text{BaOH}^+$: $\log \beta = 0.7$

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

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

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

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) = Cu²⁺ 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(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.

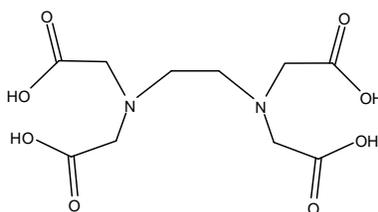
d) Construir la curva de valoración pCu²⁺ = f(v_{EDTA}) para la valoración anterior. Determinar el intervalo de vire de pCu²⁺ que debería tener un indicador metalocrómico para detectar el punto de equivalencia.

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_{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

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

Datos:



Ácido etilendiaminotetraacético = EDTA = H₄Y

EDTA (H₄Y): pK_{A1} = 2.0, pK_{A2} = 2.7, pK_{A3} = 6.2, pK_{A4} = 10.3

Cu²⁺/CuOH⁺: logβ = 6.0

CuHY: pK_A = 3.0; CuY²⁻/CuY(OH)³⁻: pK_A = 11.5.

CuY²⁻: logβ = 18.8

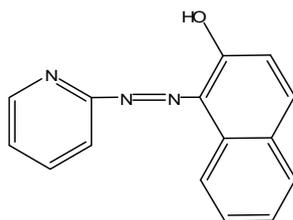
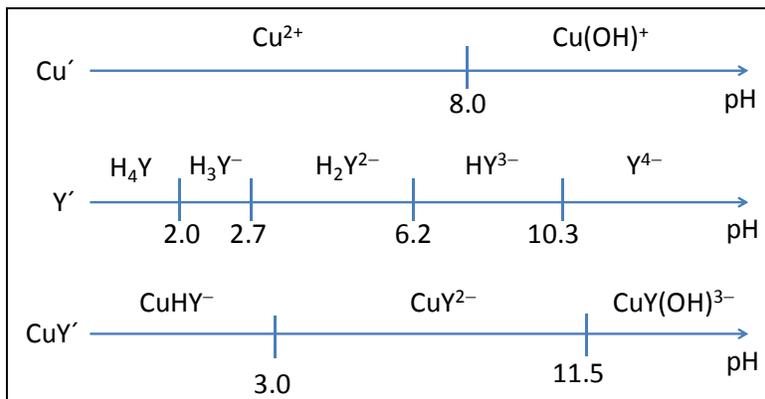
Los complejos de Cu(II) con EDTA son de color azul tenue.

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: $\epsilon_{\text{Cu}^{2+}}^{(720)} = 5 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, $\epsilon_{\text{CuY}^{2-}}^{(720)} = 60 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$

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

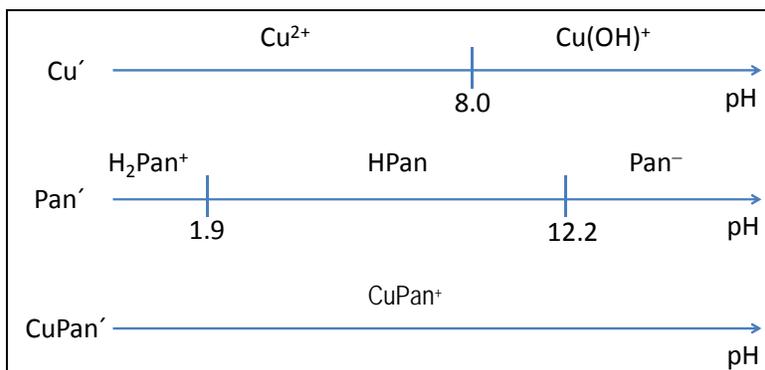


HPan

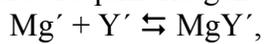
H_2Pan^+ : $\text{p}K_{\text{A}1} = 1.9$, $\text{p}K_{\text{A}2} = 12.2$. Considerar que todas las especies de Pan' son de color amarillo.
 $\text{Cu}^{2+}/\text{CuOH}^+$: $\text{p}K_{\text{A}} = 8.0$

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) Para el equilibrio generalizado de formación de Mg(II) con EDTA (H₄Y)



calcular el valor de $\log K_{\text{MgY}'}$ a pH = 10.0, utilizando para ello su equilibrio representativo a ese valor de pH.

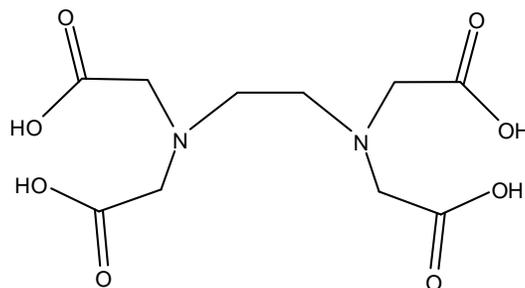
b) Construir la escala de predicción de reacciones (EPR) y el esquema reaccional para la valoración de 20 mL de una solución acuosa con [Mg'] = 0.02 M a pH impuesto de 10.0, con EDTA 0.2 M. Determinar cuál sería el volumen de punto de equivalencia para esta valoración.

c) Construir la curva de valoración $\text{pMg}' = f(v_{\text{EDTA}})$ para la valoración anterior, considerando el cálculo de los valores de pMg' : inicial, punto de semiequivalencia, punto de equivalencia, 0.5mL adicional al v_{PE} y punto de exceso al doble del v_{PE} .

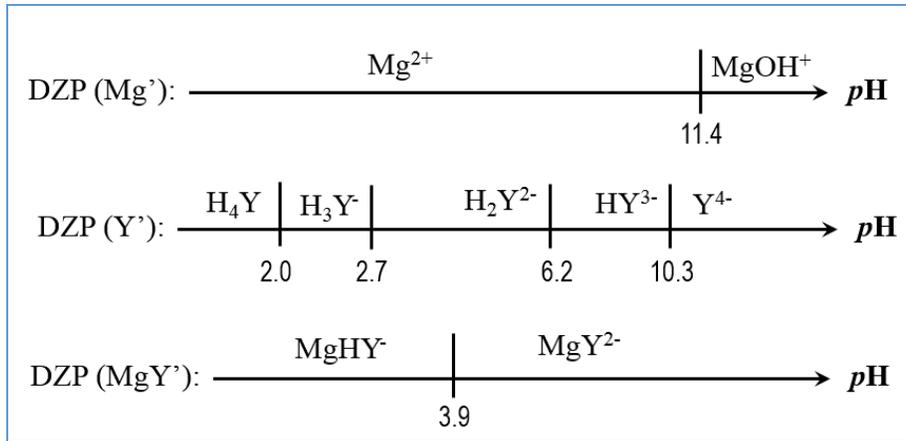
Volumen	$f(v_{\text{HEDTA}})$	pMg' a pH=10
0		
$\frac{1}{2} V_{\text{PE}}$		
V_{PE}		
$V_{\text{PE}}+0.5$		
$2V_{\text{PE}}$		

d) Explicar si se podría utilizar el negro de eriocromo T (NET) para detectar el volumen de punto de equivalencia de la valoración del inciso (c), con un porcentaje de error menor o igual al 5%, si el intervalo de vire de dicho indicador es $4.4 < \text{pMg}' < 6.4$. ¿Cuál sería el cambio de color esperado en la región del punto de equivalencia a pH = 10? Explicar.

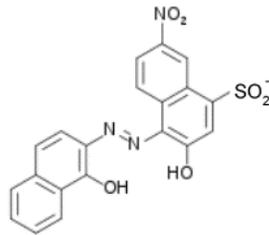
Datos:



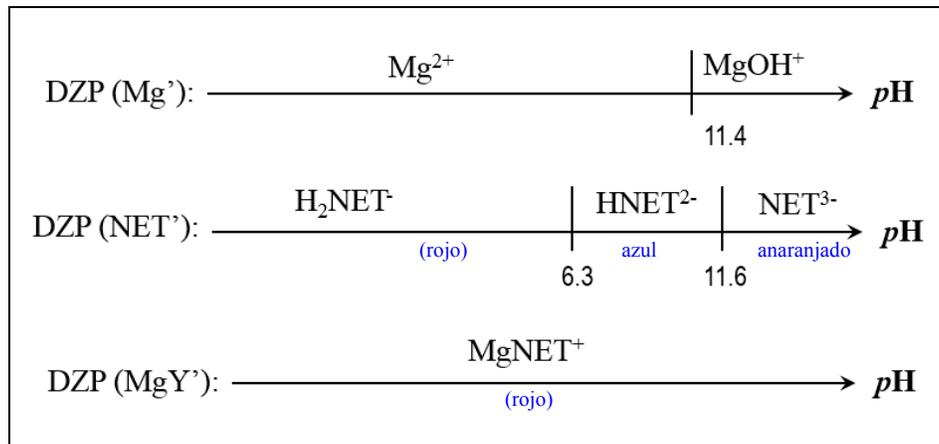
Ácido etilendiaminotetracético = EDTA = H₄Y



MgOH^+ : $\log\beta = 2.6$; H_4Y : $\text{pK}_{\text{A}1} = 2.0$, $\text{pK}_{\text{A}2} = 2.7$, $\text{pK}_{\text{A}3} = 6.2$, $\text{pK}_{\text{A}4} = 10.3$; MgY^{2-} : $\log\beta = 8.7$.



Negro de eriocromo T (H_2NET^-)



H_2NET^- : $\text{pK}_{\text{A}1} = 6.3$, $\text{pK}_{\text{A}2} = 11.6$; MgNET^+ : $\log\beta = 7.0$.

