

# SOLUCIÓN AL REACTIVO: PRIMER EXAMEN PARCIAL DE UN CURSO DE QUÍMICA ANALÍTICA II

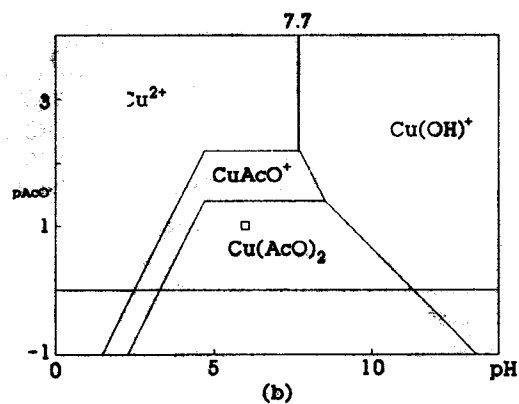
Alberto Rojas Hernández y Ma. Teresa Ramírez Silva\*

Se presentan las respuestas al Reactivo aparecido en el número anterior de la revista.

## RESPUESTAS AL REACTIVO

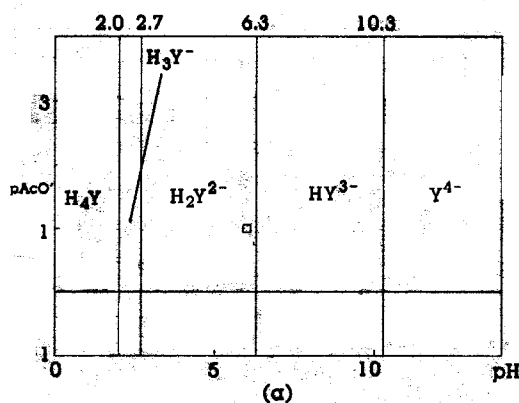
**Respuesta 1.** En la Figura 1 se presentan los diagramas de zonas de predominio (DZP) de las especies generalizadas a segundo orden  $Y''$ ,  $Cu''$  y  $CuY''$ , para el sistema  $Cu(II)/AcO/H_2O$ . Estos diagramas han sido contruidos con una metodología antes descrita por Rojas-Hernández *et al* (1986, 1988, 1989, 1991, 1992).

**Respuesta 2.** En la Figura 2 se presenta el diagrama de existencia-predominio (DEP) de las especies del  $Cu(II)$ . También se ha seguido una metodología recientemente propuesta por Rojas-Hernández *et al* (1992). De este DEP se puede concluir que el hidróxido de cobre no precipita para una  $[Cu'']_{max} = 10^{-2}$  M cuando se ha impuesto el pH del sistema a 6.0 con un amortiguador de  $AcOH/NaAcO$  0.1 M (ver cuadro de la Figura 2, donde se observa el predominio de la especie  $Cu(AcO)_2$  y la inexistencia del  $Cu(OH)_2(s)$ ).

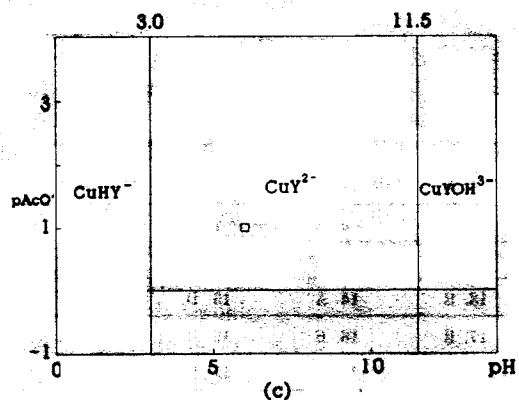


(b)

(c)



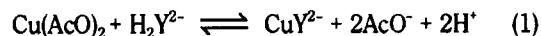
(a)



(c)

Figura 1. Diagramas de zonas de predominio (DZP) para el sistema  $Cu(II)/AcO/H_2O$ . (a) DZP para  $Y''$ , (b) DZP para  $Cu''$  y (c) DZP para  $CuY''$ . Los cuadros en cada figura marcan el punto  $pH = 6.0$ ,  $pAcO' = 1.0$ .

**Respuesta 3.** De las Figuras 1 y 2 se puede concluir que  $Y'' \approx H_2Y^{2-}$ ,  $Cu'' \approx Cu(AcO)_2$  y  $CuY'' \approx CuY^{2-}$ . De esta forma, la reacción de valoración representativa del  $Cu(II)$  con el EDTA a  $pH = 6.0$  impuesto con amortiguador de  $AcOH/NaAcO$  0.1 M es:



Mediante los datos presentados en el problema, la ley de Hess y la definición de constante bicondicional para un equilibrio químico simple (Rojas-Hernández y Ramírez, 1990) se tiene que

\*Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, Michoacán y Purísima, A.P. 55-534, 09340, México, D. F.

$$\log K_r' = \log \frac{[\text{CuY}^{2-}]}{[\text{Cu}(\text{AcO})_2][\text{H}_2\text{Y}^{2-}]} = -1.4 + 2\text{pAcO}' + 2\text{pH} = 12.6$$

De acuerdo con Charlot (1967), Ringbom (1979) y Pérez Arévalo (1988), para que una reacción de este tipo sea cuantitativa  $K_r' C_0 \geq 10^5$ , donde  $C_0$  es la concentración inicial de Cu(II) en la valoración. Como en este caso  $K_r' C_0 = 10^{12.6} (0.01) \geq 10^5$ , la reacción es cuantitativa.

**Respuesta 4.** La Tabla 1 presenta la tabla de variación de cantidades molares de la valoración de 25.0 mL de una solución de Cu(II) 0.01 M con EDTA 0.1 M. Para la valoración se ha impuesto el pH = 6.0 con amortiguador de AcOH/NaAcO 0.1 M. De la tabla y las leyes ideales de absorción (Rojas-Hernández y Ramírez, 1992) se puede demostrar que

$$A^{(720)} = \epsilon_{\text{Cu}(\text{AcO})_2}^{(720)} l [\text{Cu}(\text{AcO})_2] + \epsilon_{\text{CuY}^{2-}}^{(720)} l [\text{CuY}^{2-}] =$$

$$= \begin{cases} \left[ \frac{12(0.25)}{25} - \frac{12(0.1)v}{25} \right] + \frac{60(0.1)v}{25} & \text{si } v \leq v_{\text{PE}} = 2.5 \text{ mL} \\ \frac{60(0.25)}{25} & \text{si } v \geq v_{\text{PE}} = 2.5 \text{ mL} \end{cases}$$

o bien

$$A^{(720)} \begin{cases} 0.12 + 0.192v & \text{si } v \leq v_{\text{PE}} = 2.5 \text{ mL} \\ 0.60 & \text{si } v \geq v_{\text{PE}} = 2.5 \text{ mL} \end{cases} \quad (2)$$

La figura 3 muestra la curva de valoración espectrofotométrica correspondiente a la ecuación (2). Como se puede observar de acuerdo con este estudio teórico, el método permite detectar el volumen del punto de equivalencia ( $v_{\text{PE}}$ ) en la intersección de las dos rectas.

**Respuesta 5.** El esquema de la Figura 4 muestra la preparación de una solución problema (SP) de Cu(II) para determinar su concentración mediante una valoración espectrofotométrica a una longitud de onda ( $\lambda$ ) de 720 nm y con celdas de longitud de paso óptico ( $l$ ) de 1 cm.

De acuerdo con la Figura 4 y por la estequiometría de la reacción (1:1 entre el  $\text{Cu}''$  y el  $\text{Y}''$ ) se puede escribir la ecuación (3)

$$v_{\text{PE}} [\text{EDTA}] = v_{\text{alícuota}} s_D [\text{Cu}'']_{\text{SD}} \quad (3)$$

de donde se puede conocer la concentración de  $\text{Cu}''$  en la solución diluida  $[\text{Cu}'']_{\text{SD}}$ ; así

$$[\text{Cu}'']_{\text{SD}} = \frac{1.25 \text{ mL} (0.980 \text{ mmol/mL})}{10.0 \text{ mL}} = 0.012 \text{ M} \quad (4)$$

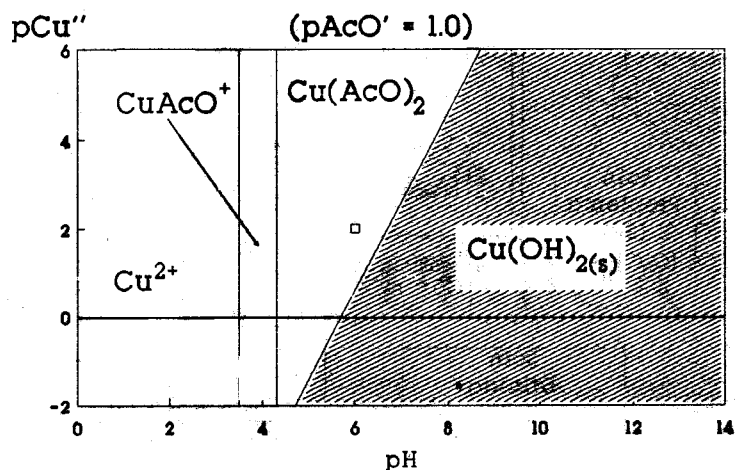


Figura 2. Diagrama de existencia-predominio (DEP) para el sistema Cu(II)/AcO/H<sub>2</sub>O. El cuadro marca el punto pH = 6.0, pCu'' = 2.0.

Tabla 1. Tabla de variación de cantidades molares de la valoración:

	$\text{Cu}'' + \text{Y}'' \rightleftharpoons \text{CuY}'' \quad (\text{pH} = 6.0 \text{ y } \text{pAcO}' = 1.0).$				
	$\text{Cu}(\text{AcO})_2 +$	$\text{H}_2\text{Y}^{2-}$	$\rightleftharpoons$	$\text{CuY}^{2-} +$	$2\text{AcO}^- + 2\text{H}^+$
inicio	0.25				
se agrega		0.1v			
APE ( $v < 2.5 \text{ mL}$ )	$0.25 - 0.1v$	$\delta$		$0.1v$	
PE ( $v = 2.5 \text{ mL}$ )	$\delta$	$\delta$		0.25	
DPE ( $v > 2.5 \text{ mL}$ )	$\delta$	$0.1v - 0.25$		0.25	

NOTA: Todas las cantidades están dadas en milimoles;  $\delta$  es la cantidad de milimoles de valorante que no ha reaccionado al llegar al equilibrio; las cantidades de  $\text{AcO}^-$  y  $\text{H}^+$  se han considerado implícitamente en el valor de la  $K_r'$ .

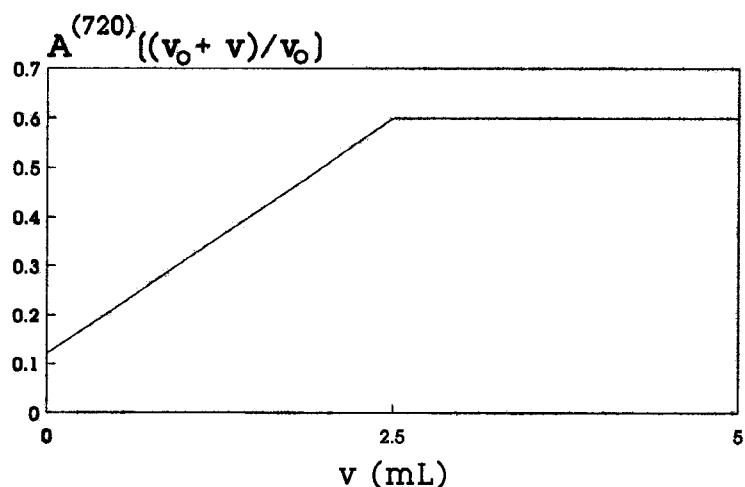


Figura 3. Curva de valoración de 25.0 mL de  $[\text{Cu}''] = 0.01 \text{ M}$  con  $[\text{EDTA}] = 0.098 \text{ M}$ ; pH = 6.0 y  $\text{pAcO}' = 1.0$  amortiguados.

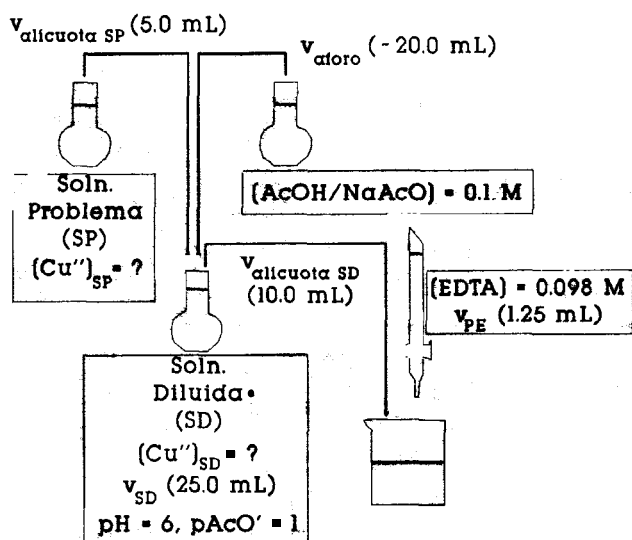


Figura 4. Esquema de preparación del problema.

Gracias a la ley de conservación del Cu en el proceso de dilución, se puede escribir también la ecuación (Figura 4)

$$v_{\text{aliquota SP}} [\text{Cu}'' ]_{\text{SP}} = v_{\text{SD}} [\text{Cu}'' ]_{\text{SD}} \quad (5)$$

que permite conocer la concentración del Cu en la solución problema, de modo que

$$[\text{Cu}'' ]_{\text{SP}} = \frac{25.0 \text{ mL} (0.012 \text{ mmol/mL})}{5.0 \text{ mL}} = 0.060 \text{ M} \quad (6)$$

Por último, por las definiciones de molaridad del cobre en la solución problema ( $[\text{Cu}]_{\text{SP}}$ ) y de masa molar del cobre ( $\text{MM}_{\text{Cu}}$ )

$$[\text{Cu}'' ]_{\text{SP}} = \frac{n_{\text{Cu}''}}{v_{\text{SP}}} = \frac{N_{\text{Cu}''}}{1.000 \text{ L}_{\text{SP}}} \quad (7)$$

y

$$\text{MM}_{\text{Cu}} = \frac{m_{\text{Cu}''}}{n_{\text{Cu}''}} = \frac{M_{\text{Cu}''}}{N_{\text{Cu}''}} \quad (8)$$

(siendo  $N_{\text{Cu}''}$  la cantidad de sustancia de cobre (en moles) y  $M_{\text{Cu}''}$  su masa en gramos por cada litro de la solución problema). Entonces es posible obtener la cantidad de cobre, en gramos, por cada litro de solución problema, combinando las ecuaciones 7 y 8; así

$$\begin{aligned} M_{\text{Cu}''} &= N_{\text{Cu}''} (\text{MM}_{\text{Cu}}) = [\text{Cu}'' ]_{\text{SP}} (1.000 \text{ L}_{\text{SP}}) \text{MM}_{\text{Cu}} = \\ &= (0.060 \text{ mol/L}_{\text{SP}}) (1.000 \text{ L}_{\text{SP}}) (63.54 \text{ g/mol}) = \\ &= 3.9 \text{ g} \end{aligned} \quad (9)$$

Por lo tanto, cada litro de la solución problema contiene 3.9 g de cobre.

#### COMENTARIOS A LAS RESPUESTAS DEL REACTIVO

Creemos conveniente hacer los siguientes comentarios a las respuestas que se han dado al reactivo.

1. Aunque existen evidencias de especies poliméricas de Cu(II) con el ion hidróxido (Baes y Mesmer, 1976; Ringbom, 1979), un estudio formal del sistema muestra que, en las condiciones propuestas en este examen, su presencia es poco importante.

2. La construcción de los DZP mostrados en las Figuras 1b y 2 es laboriosa y debe tomar, aproximadamente, la mitad del tiempo total de duración del examen. Es por eso que se les ha asignado una mayor puntuación.

3. Es claro que las preguntas 4 y 5 sólo pueden tener sentido práctico si se cuenta con una microbureta (o micropipeta) que pueda realizar adiciones con una precisión de  $\pm 0.005 \text{ mL}$ .

4. De hecho, el problema del examen fue inspirado por una experiencia práctica que aparece en el libro de Ramette (1983). Esta experiencia ya ha sido realizada en nuestros cursos prácticos de Química Analítica II con buenos resultados. Habría que notar que también en el libro de Ramette (1983) hay un pequeño error al seleccionar el equilibrio representativo para explicar la valoración. En las condiciones propuestas por Ramette (1983) el equilibrio representativo resulta ser el equilibrio (1).

5. Para una solución detallada, los lectores pueden comunicarse directamente con nosotros. Con gusto se la enviaremos por correo o se la proporcionaremos personalmente en el laboratorio R-212 de la UAM-Iztapalapa. (Área de Electroquímica. Tel. 724 4670.)

#### REFERENCIAS

- Baes, C.F. Jr.; R.E. Mesmer. *The hydrolysis of cations*. Wiley. New York. 1976.
- Charlot, G. *Cours de chimie analytique générale*. Masson. Paris. 1967.
- González, I.; A. Rojas. *Contactos*, 3 [2] 61 (1988).
- González, I.; A. Rojas. *Contactos*, 3 [3] 39 (1989a).
- González, I.; A. Rojas. *Contactos*, 4 [1] 18 (1989b).
- Pérez Arévalo, J. F. Tesis de Licenciatura. Facultad de Química, UNAM. 1988.
- Ramette, R.W. *Equilibrio y análisis químico*. Fondo Educativo Interamericano. México. 1983.
- Ringbom, A. *Formación de complejos en química analítica*. Alhambra. Madrid. 1979.
- Rojas, A.; I. González. *Anal. Chim. Acta*, 187, 279 (1986).
- Rojas-Hernández, A.; M.T. Ramírez. *Equilibrio químico de soluciones con medio amortiguado*. Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán, UNAM. Colección de Química Analítica. Vol. 2, 1990.
- Rojas-Hernández, A.; M.T. Ramírez. *Educ. quím.*, 3 [3] 249 (1992).
- Rojas-Hernández, A.; M.T. Ramírez; I. González. *Anal. Chim. Acta*. Sometido para publicación (1992).
- Rojas-Hernández, A.; M.T. Ramírez; I. González; J. G. Ibáñez. *Anal. Chim. Acta*, 246, 435 (1991).