



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA
DE QUERÉTARO
FACULTAD DE QUÍMICA**

ELECTROQUÍMICA ANALÍTICA

Volumen 2

FACULTAD DE
QUÍMICA



BIBLIOTECA

**GUIA DEL MAESTRO
PARA OBTENER EL TÍTULO DE**

QUÍMICO FARMACÉUTICO BIÓLOGO

PRESENTA:

JOSE LUIS GALLEGOS PEREZ

ASESOR:

Q.M. JOSE MERCED ESPARZA GARCIA

QUERÉTARO, QRO., JUNIO DE 1993

UNIDAD VII

PROBLEMAS CORRESPONDIENTES A LA UNIDAD I

INICIO DE LA UNIDAD VII _____ 544

UNIDAD VII

PROBLEMAS CORRESPONDIENTES A LA UNIDAD I

1.- Determina la forma de calcular el pH para un ácido débil HA en solución acuosa, si se considera que dicha solución tiene un pH cercano a 7 ya que la disociación del ácido es muy pequeña. Considera a las concentraciones como aproximación de actividades.

2.- Partiendo del problema anterior, si se considera que estamos trabajando con una solución no ideal, ¿Cuál sería la expresión final de donde se pudiera deducir la concentración de los iones hidronio?

3.- El jugo gástrico tiene un pH que oscila entre 1.2 y 3.0. Si se puede pensar que los protones del jugo gástrico provienen de un ácido fuerte como el HCl, ¿Cuál es la concentración del HCl en g/l en el estómago de una persona cuando el pH de su jugo gástrico es de 2.0?

4.- El vinagre es en realidad una solución al 5% en peso de ácido acético, si se ingiere va a dar al estómago donde puede existir un pH de 3.0, ¿Cuál será el efecto de este medio sobre la disociación del ácido? Explica en función del principio de Le Chatelier.

5.- ¿Es adecuado el uso de HCl para tamponar una solución a $\text{pH} = 2$? Suponga que la variación máxima permitida para tamponar una solución sea de ± 0.5 unidades.

6.- La sangre tiene un pH que puede variar entre 7.35 y 7.45. Uno de los los sistemas reguladores que existen en ella es el ácido

carbónico-bicarbonato ($\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-$). ¿Cuál sería la relación de las concentraciones de estas especies si este fuera el único sistema regulador presente en la sangre?

7.- Se disuelven 2.1 g de vitamina C (ácido ascórbico $K_{a1} = 7.95 \cdot 10^{-5}$; K_{a2} despreciable) en un vaso con 150 ml de agua. Luego, por error, se agrega una cucharadita, 2.42 g, de bicarbonato de sodio. ¿Que sucederá en dicha solución y cuál será el pH final?

8.- Se adiciona oxalato a una solución 0.1 M de los cationes metálicos siguientes: Ag^+ , Ba^{2+} , Ca^{2+} , Ce^{3+} .

a) ¿A partir de qué concentración de ión oxalato, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, aparecerá un compuesto precipitado?

b) De los cuatro cationes citados, ¿Cuál precipitará antes?

9.- Se tiene la formación de un complejo ML, en ciertos casos es poco soluble y tras la saturación toda nueva molécula que se forma de ML se precipita; si existe un complejo superior ML_2 estable, ML puede redisolverse. Explica como varían las constantes de equilibrio si suponemos que se tiene una especie M a la que se le va adicionando L; teniendo para el primer complejo una constante de disociación K_1 y para el segundo complejo, la constante es K_2 ; para la formación del precipitado tenemos la constante K_s .

10.- Se adiciona sosa a una disolución de iones Ag^+ 10^{-2} M. a) ¿A partir de qué concentración de sosa aparecerá el precipitado de hidróxido AgOH (o Ag_2O)? b) ¿A partir de qué concentración de sosa en exceso este precipitado habrá desaparecido totalmente?

$$K_s = 10^{-8.3}$$

$$K_s' = 10^2$$

11.- Calcula la solubilidad del complejo acetato de plata sabiendo que la constante de disociación es $pK_c = 0.7$ y que el producto de solubilidad es $K_s = 10^{-2.7}$.

12.- Los iones Cu^{2+} forman con el anión de la glicocola ($NH_2-CH_2-COO^-$) que simbolizamos con G^- dos complejos CuG_2 siendo los pK_c de los equilibrios respectivamente: $pK_{c1} = 8.3$ y $pK_{c2} = 6.9$

a) Escribir la reacción del equilibrio de dismutación del complejo intermedio CuG^+ y calcular la constante de esta reacción.

b) Calcular las concentraciones al equilibrio cuando se mezcla $Cu^{2+} = 0.1 M$ y $G^- = 0.1 M$.

UNIDAD VII

RESPUESTAS

1.- Dado que el pH es muy cercano a 7 será necesario incluir la presencia de iones H^+ provenientes del agua:

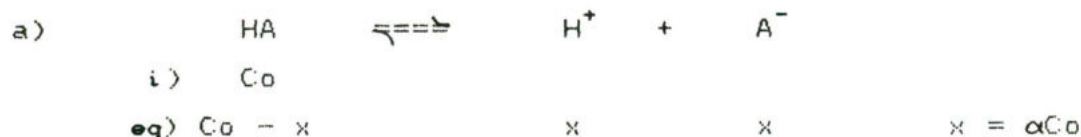
Para todo ácido HA de concentración C_0 con constante de disociación K_a , su reacción de disociación es:



si consideramos que la reacción del agua es:



cuya constantes K_w , entonces podemos establecer.



$$[HA] + [A^-] = C_0 - x + x = C_0$$

b) Principio de electroneutralidad de la solución:

$$[H] = [A^-] + [OH^-]$$

c) De la reacción de autoprotólisis del agua

$$K_w = [H^+][OH^-]$$

d) Del equilibrio del ácido

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$$

o sea

$$[HA] = \frac{[H^+][A^-]}{K_a}$$

sustituyendo la ecuación de d) en la a):

$$C_0 = \frac{[H^+][A^-]}{K_a} + [A^-]$$

factorizando:

$$C_0 = \left(\frac{[H^+]}{K_a} + 1 \right) [A^-]$$

reacomodo:

$$[A^-] = \frac{Co}{\left(\frac{[H^+]}{Ka} + 1\right)} = \frac{(Co)(Ka)}{[H^+] + Ka}$$

sustituyendo esta expresión en la 2:

$$[H^+] = \frac{(Co)(Ka)}{[H^+] + Ka} + [OH^-]$$

si $[OH^-] = \frac{Kw}{[H^+]}$ (de la expresión 3)

$$[H^+] = \frac{(Co)(Ka)}{[H^+] + Ka} + \frac{Kw}{[H^+]}$$

multiplicando ambos miembros por: $[H^+][H^+] + Ka$

$$[H^+][H^+][H^+] + Ka = CoKa[H^+] + Kw([H^+] + Ka)$$

finalmente:

$$[H^+]^3 + Ka[H^+]^2 - (CoKa + Kw)[H^+] - KaKw = 0$$

De esta ecuación, conociendo la concentración del ácido y su constante de disociación se calcula el valor de $[H^+]$; el pH se establece mediante la fórmula:

$$pH = -\log [H^+]$$

2.- Cuando se trabaja con una solución real se pueden aproximar más los resultados considerando las actividades de los reactivos y productos, por lo tanto, si:

a_x = actividad de X.

C_x = $[x]$ = concentración de x.

γ_x = coeficiente de actividad de x.

entonces:

$$a_x = C_x(\gamma_x)$$

y

$$C_x = [X] = a_x/\gamma_x$$

en el problema anterior consideramos a K_a en base a las concentraciones, ahora cambiaremos esta constante como K_{ac} y la

expresión sería:

$$[H^+] + K_{ac}[H^+]^2 - (C_0K_{ac} + K_w)[H^+] - K_{ac} - K_w = 0$$

si ahora consideramos a K_a como:

$$K_a = \frac{\alpha_{H^+} \cdot \alpha_{A^-}}{\alpha_{HA}} = \frac{[H^+]\gamma_{H^+} \cdot [A^-]\gamma_{A^-}}{[HA]\gamma_{HA}}$$

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \times \frac{(\gamma_{H^+})(\gamma_{A^-})}{\gamma_{HA}}$$

$$\text{si } K_{a\gamma} = \frac{\gamma_{H^+} \cdot \gamma_{A^-}}{\gamma_{HA}}$$

$$\text{y } K_{ac} = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$$

entonces: $K_a = (K_{ac})(K_{a\gamma})$

y por lo tanto: $K_{ac} = K_a/K_{a\gamma}$

Considerando que para la reacción del agua tenemos que trabajar de forma semejante con las constantes, entonces:

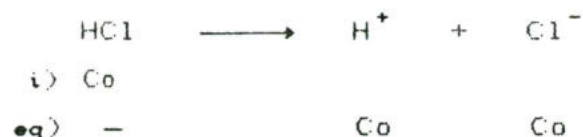
$$K_w = (K_{wc})(K_{w\gamma})$$

$$K_{wc} = K_w/K_{w\gamma}$$

la expresión final es:

$$[H^+]^3 + \frac{K_a}{K_{a\gamma}} [H^+]^2 - \left(C_0 \frac{K_a}{K_{a\gamma}} + \frac{K_w}{K_{w\gamma}} \right) [H^+] - \frac{K_a}{K_{a\gamma}} \left(\frac{K_w}{K_{w\gamma}} \right) = 0$$

3.- La disociación del HCl es la de un ácido fuerte o sea al 100%, por lo que:



así que: $\text{pH} = -\log [H^+] = -\log (C_0)$

$$10^{-\text{pH}} = C_0$$

$$C_0 = 10^{-\text{pH}} \quad \text{si } \text{pH} = 2$$

$$C_0 = 10^{-2} \text{ M} = 10^{-2} \text{ mol/l}$$

si el peso molecular de HCl es: $PM = 36.46 \text{ g/mol}$
 $Co = 10^{-2} \text{ mol/lit} \times 36.46 \text{ g/mol}$
 $Co = 0.36460 \text{ g/lit}$

4.- Por cada 100 grs de vinagre, entonces son 5 grs de ácido acético (CH_3COOH , $PM = 60.05 \text{ g/mol}$) por lo cual considerando que 100 grs de vinagre son equivalentes a 100 ml de solución:

$$M = \frac{W}{PM \cdot V}$$

$$M = \frac{5 \text{ g}}{(60.05 \text{ g/mol})(0.1)} = 0.83264 \text{ M}$$

esta solución tiene una disociación de:

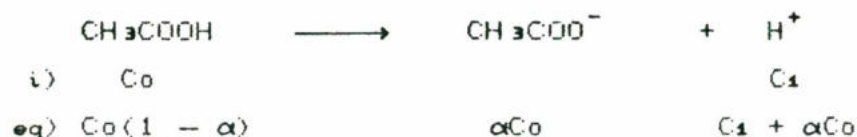


$$\alpha = \frac{-\frac{Ka}{Co} + \sqrt{(\frac{Ka}{Co})^2 + 4(\frac{Ka}{Co})}}{2}$$

si $pKa = 4.756$ y $Co = 0.83264 \text{ M}$

$\alpha = 4.756$, o sea el ácido se disoció en un: 0.45791 %

En el estómago al tener un $pH = 3.0$, entonces ya existe una concentración de iones H^+ igual a $10^{-3.0}$ (C_1):

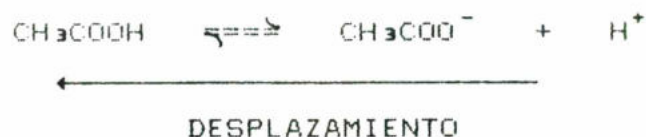


$$\alpha = \frac{-\left(\frac{C_1}{Co} + \frac{Ka}{Co}\right) + \sqrt{\left(\frac{C_1}{Co} + \frac{Ka}{Co}\right)^2 + 4\left(\frac{Ka}{Co}\right)}}{2}$$

$\alpha = 4.01903 \times 10^{-3}$ lo que es un: 0.40190 %

De acuerdo al principio de Le Chatelier al existir un cambio en el equilibrio, éste reacciona de manera que contrarresta el cambio producido, en este caso la existencia de iones H^+ en el medio

estomacal, desplaza a la reacción hacia el reactivo hacia la izquierda:



esto se refleja en que la disociación del ácido es menor, disminuyó de un porcentaje de: 0.45791 % a 0.40190 %, o sea que decreció:

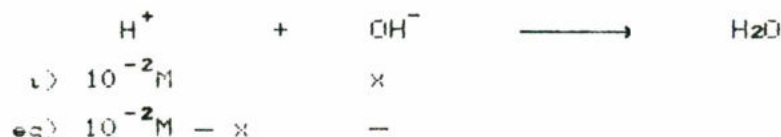
$$\frac{0.40190}{0.45791} = 0.877 \text{ veces, la ionización.}$$

5.- Despreciamos la cantidad de H^+ u OH^- procedentes del agua.

A pH = 2, la concentración de iones H^+ es igual a 10^{-2} M; establezcamos que para que sea útil como tampón, el ácido debe variar máximo en ± 0.5 unidades de pH.

a) Si agregamos una base fuerte:

El ácido reaccionará con la base:



La cantidad máxima de agregar para que el pH sea como máximo de 2.5 :

$$\begin{aligned} -\log(10^{-2} - x) &= -\log[\text{H}^+] \\ \text{pH} &= -\log(10^{-2} - x) \\ 2.5 &= -\log(10^{-2} - x) \\ 10^{-2} - x &= 10^{-2.5} \\ x &= 10^{-2} - 10^{-2.5} = 6.83772 \cdot 10^{-3}\text{M} \end{aligned}$$

b) Si agregamos un ácido fuerte, por ejemplo HA, tenemos que la concentración de los iones H^+ se incrementará:

Para el HCl: $[\text{H}^+] = 10^{-2}\text{M}$

Para el otro ácido fuerte: $[\text{H}^+] = x$

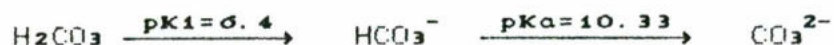
Como el pH límite será de 1.5 unidades, entonces:

$$10^{-2}M + x = 10^{-1.5}$$

$$x = -10^{-2} + 10^{-1.5} = 0.02162 M$$

Las cantidades máximas de un ácido fuerte y una base fuerte para agregar a la solución y su pH no se altere en más de ± 0.5 unidades son las calculadas anteriormente, si se necesita agregar una concentración mayor de ácido o base entonces ya el HCl no es bueno para tamponar a pH = 2.

6.- Para el ácido carbónico:



Sabemos para un ácido y su base conjugada:

$$pH = pK_a + \log \frac{[BASE]}{[ACIDO]}$$

Si se desea mantener el pH justo entre 7.35 y 7.45 o sea a 7.4, la relación de concentraciones será:

$$7.4 = 6.4 + \log \frac{[BASE]}{[ACIDO]}$$

$$1 = \log \frac{[BASE]}{[ACIDO]}$$

$$10^1 = \frac{[BASE]}{[ACIDO]}$$

$$10[ACIDO] = [BASE]$$

$$10[H_2CO_3] = [HCO_3^-]$$

si se quieren dar los límites mínimos y máximos en esta relación, entonces:

$$7.35 = 6.4 + \log \frac{[BASE]}{[ACIDO]}$$

$$8.91[ACIDO] = [BASE]$$

$$7.45 = 6.4 + \log \frac{[BASE]}{[ACIDO]}$$

$$11.22[ACIDO] = [BASE]$$

7.- Los datos son los siguientes:

Acido ascórbico

H_2A

$$W = 2.1 \text{ g}$$

$$pK_{a1} = 4.1024$$

$pK_{a2} = \text{despreciable}$

$$V = 150 \text{ ml} = 0.150 \text{ lt}$$

$$PM = 176.13 \text{ g/mol}$$

Bicarbonato de sodio ($NaHCO_3$)

HB^-

$$W = 2.42 \text{ g}$$

$$pK_{a'1} = 6.4 \quad \{ H_2B \longrightarrow HB^-$$

$$pK_{a'2} = 10.33 \quad \{ B^{2-}$$

$$V = 150 \text{ ml} = 0.150 \text{ lt}$$

$$PM = 84.01 \text{ g/mol}$$

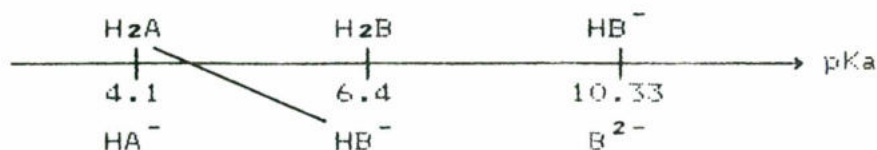
Concentración del ácido ascórbico (C_0):

$$M = \frac{W}{(PM)(V)} = \frac{2.1 \text{ g}}{(176.13 \text{ g/mol})(0.150 \text{ lt})} = 7.9487 \times 10^{-2} \text{ M}$$

Concentración del bicarbonato de sodio (C_1):

$$M = \frac{W}{(PM)(V)} = \frac{2.42 \text{ g}}{(84.01 \text{ g/mol})(0.150 \text{ lt})} = 1.9204 \times 10^{-1} \text{ M}$$

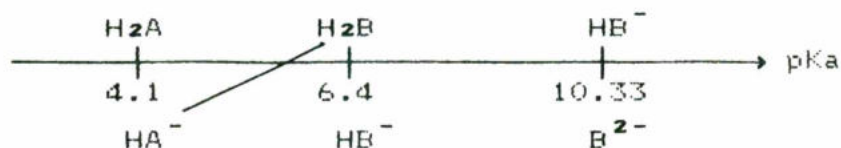
De acuerdo a la tabla de predicción establecemos la reacción:



$$C_1 > C_0$$



Estableciendo el equilibrio:





Conocemos que:



si para el equilibrio:

$$K = \frac{[\text{H}_2\text{A}][\text{HB}^-]}{[\text{HA}^-][\text{H}_2\text{B}]}$$

entonces

$$K^{-1} = \frac{K_{a1}}{K_{a'1}} = \frac{\frac{[\text{HA}^-][\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{A}]}}{\frac{[\text{HB}^-][\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{B}]}} = \frac{[\text{HA}^-][\text{H}_2\text{B}]}{[\text{H}_2\text{A}][\text{HB}^-]}$$

$$K = \frac{K_{a'1}}{K_{a1}} = \frac{10^{-6.4}}{10^{-4.1024}} = 10^{-2.2976}$$

$$K = \frac{(\text{Co} - \text{Co} + x)(x)}{(\text{Co} - x)^2}$$

si $C = \text{Co} - \text{Co} = 0.1109 \text{ M}$

$$K = \frac{(C + x)(x)}{(C - x)^2}$$

$$K(\text{Co}^2 - 2x\text{Co} + x^2) = xC + x^2$$

$$K\text{Co}^2 - 2xK\text{Co} + Kx^2 = xC + x^2$$

$$x^2 - Kx^2 + Cx + 2K\text{Co}x - K\text{Co}^2 = 0$$

$$(1 - K)x^2 + (C + 2K\text{Co})x - K\text{Co}^2 = 0$$

así

$$x = \frac{-(C + 2K\text{Co}) + \sqrt{(C + 2K\text{Co})^2 + 4(1 - K)K\text{Co}^2}}{2(1 - K)}$$

$$x = 2.8431 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{BASE}]}{[\text{ACIDO}]}$$

$$\text{pH} = 4.1024 + \log \frac{[\text{HA}^-]}{[\text{H}_2\text{A}]} \quad \text{ó} \quad \text{pH} = 6.4 + \log \frac{[\text{HB}^-]}{[\text{H}_2\text{B}]}$$

por lo tanto: $\text{pH} = 6.5473$

En la solución se forma el ascorbiato de sodio y el ácido carbónico.

8.- Los productos de solubilidad son los siguientes:

$$\text{BaC}_2\text{O}_4 \quad \text{pK}_s = 7.6$$

$$\text{CaC}_2\text{O}_4 \quad \text{pK}_s = 8.4$$

$$\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \quad \text{pK}_s = 28.5$$

$$\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4 \quad \text{pK}_s = 10.5$$

La concentración de los cationes es 0.1 M.

Generalizando, para una reacción de precipitación:



$$P = [\text{M}^{+x}]^m [\text{X}^{-m}]^x$$

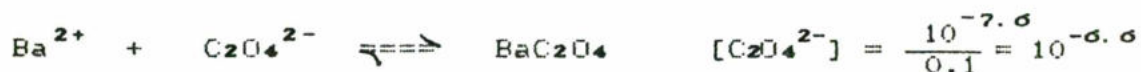
el precipitado M_mX_x se forma cuando el valor de P es superior al K_s de la reacción, con los datos que tenemos podemos calcular la cantidad de X^{-m} o sea de $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ que se necesita para que cada especie precipite:

$$[\text{X}^{-m}] = \left(\frac{P}{[\text{M}^{+x}]^m} \right)^{1/x}$$

$$\text{si } P = K_s$$

$$[\text{X}^{-m}] = \left(\frac{K_s}{[\text{M}^{+x}]^m} \right)^{1/x}$$

Para cada reacción en particular:





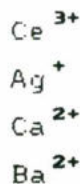
Resumiendo, las concentraciones de $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ necesarias para precipitar a las especies son:

	$[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$
$\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$	$10^{-8.83}$
$\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$	$10^{-8.5}$
CaC_2O_4	$10^{-7.4}$
BaC_2O_4	$10^{-6.6}$

o sea que el catión que menos oxalato necesita para formar el precipitado es el cerio; después la plata, y finalmente el calcio y el bario.

a) A partir de $10^{-8.83} \text{ M} \approx 1.4791 \cdot 10^{-9} \text{ M}$, en solución del oxalato se observa un compuesto precipitado.

b) El orden de precipitación partiendo del que se observa primero es:



9.- La reacción de formación del primer complejo es:



cuya constante de disociación K_1 igual a:

$$K_1 = \frac{[\text{M}][\text{L}]}{[\text{ML}]}$$

cuando existe el caso en que ML es poco soluble, la disolución se satura rápidamente de ML por adición de L a M, tras la saturación toda nueva molécula de ML precipita, la reacción puede

escribirse como:



transformándose la constante K_1 por la constante K_s :

K_s :

$$K_s = [M][L]$$

Recuerda que esta constante, K_s , no puede aplicarse más que a partir del momento de la precipitación, o sea, después, de la saturación de la disolución.

Si existe un complejo superior ML_2 , al ir adicionando L , se tiene la reacción:



En el cuál expresamos la redisolución de ML para formar ML_2 , en tanto quede precipitado tendremos para esta reacción una constante igual a:

$$K_s' = \frac{[L]}{[ML_2]}$$

Pero cuando el precipitado ha desaparecido totalmente, es decir, cuando la solución deja de estar saturada de ML , la actividad de éste ya no es constante:



en la cuál expresamos la redisolución de ML para formar ML_2 , en tanto quede precipitado, tendremos para esta reacción una constante igual a:

$$K_s' = \frac{[L]}{[ML_2]}$$

Pero cuando el precipitado ha desaparecido totalmente, es decir, cuando la solución deja de estar saturada de ML , la actividad de éste ya no es constante:



y por lo tanto:

$$K_2 = \frac{[ML][L]}{[ML_2]}$$

Conociendo K_1 y K_2 :

$$K_s'^{-1} = \frac{K_s}{K_1 K_2} = \frac{[M][L]}{\frac{[M][L]}{[ML]} \cdot \frac{[ML][L]}{[ML^2]}} = \frac{[ML^2]}{[L]}$$

$$K_s' = \frac{K_1 K_2}{K_s}$$

10.- a) Tenemos la reacción:



si $P = [\text{Ag}^+][\text{OH}^-]$, cuando el valor de P es igual al K_s , comienza el precipitado a aparecer:

$$\text{si } [\text{Ag}^+] = 10^{-2} \text{ M} \quad K_s = 10^{-8.3}$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{P}{[\text{Ag}^+]} = \frac{K_s}{[\text{Ag}^+]} = \frac{10^{-8.3}}{10^{-2}} = 10^{-6.3} \text{ M}$$

b) Cuando el precipitado acaba de desaparecer, toda la cantidad de Ag^+ se encuentra prácticamente como AgO^- : $[\text{AgO}^-] = 10^{-2} \text{ M}$, en este momento:

$$K_s' = \frac{[\text{OH}^-]}{[\text{AgO}^-]}$$

$$\text{si } [\text{OH}^-] = K_s' [\text{AgO}^-]$$

$$[\text{OH}^-] = 10^2 (10^{-2}) = 1 \text{ M.}$$

11.- La reacción cuya constante es K es:



$$K_c = \frac{[\text{Ag}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{Ag}(\text{CH}_3\text{COO})]} \quad \text{y} \quad K_s = [\text{Ag}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]$$

La solubilidad de $\text{Ag}(\text{CH}_3\text{COOH})$ será igual a:

$$\begin{aligned} [\text{Ag}(\text{CH}_3\text{COO})] &= \frac{[\text{Ag}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{K_c} = \frac{K_s}{K_c} \\ &= \frac{10^{-2.7}}{10^{-0.7}} = 10^{-2} \text{ M} \end{aligned}$$

UNIDAD VIII

PROBLEMAS CORRESPONDIENTES A LA UNIDAD II

INICIO DE LA UNIDAD VIII _____ 560

UNIDAD VIII

PROBLEMAS CORRESPONDIENTES A LA UNIDAD II

1.- Determinar la expresión para E° de:

- a) CuI / Cu
- b) $\text{Ag}_3\text{PO}_4 / \text{Ag}$
- c) $\text{CO}_3^{2-} / \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$
- d) $\text{Al}_2(\text{CO}_3)_3 / \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$
- e) $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$
- f) $\text{Al}_2(\text{CO}_3)_3 / \text{CaC}_2\text{O}_4$
- g) $\text{CaY}^{2-} / \text{Cu}(\text{Hg})$ { $\text{Cu}(\text{Hg})$ es una amalgama con estados de oxidación cero para el cobre y el mercurio.
- h) $\text{HgY}^{2-} / \text{Hg}$
- i) $\text{H}_2\text{CO}_3 / \text{HC}_2\text{O}_4^-$
- j) $\text{HCO}_3^- / \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$

a partir de:

- a) $E^\circ_{\text{Cu}^+ / \text{Cu}}$ y pK_{CuI}
- b) $E^\circ_{\text{Ag}^+ / \text{Ag}}$ y $pK_{\text{Ag}_3\text{PO}_4}$
- c) $E^\circ_{\text{H}_2\text{CO}_3 / \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}$ y H_2CO_3 (pK_1, pK_2)
 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (pK_{a1}', pK_{a2}')
- d) $E^\circ_{\text{H}_2\text{CO}_3 / \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}$, los datos en c) y $pK_{\text{Al}_2(\text{CO}_3)_3}$
- e) $E^\circ_{\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}}$ y $pK_{\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}}$
- f) Los datos en d) y $pK_{\text{CaC}_2\text{O}_4}$
- g) $E^\circ_{\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}(\text{Hg})}$ y $pK_{\text{CaY}^{2-}}$
- h) $E^\circ_{\text{Hg}^{2+} / \text{Hg}}$ y $pK_{\text{HgY}^{2-}}$
- i) $E^\circ_{\text{Al}_2(\text{CO}_3)_3 / \text{CaC}_2\text{O}_4}$ y los datos en f)
- j) $E^\circ_{\text{H}_2\text{CO}_3 / \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}$ y los datos en c).

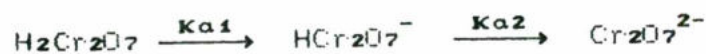
2.- Determina la expresión de E° para:

- a) $\text{Cu}(\text{OH})_2 / \text{Cu}$ en medio alcalino.
- b) $\text{Cu}(\text{OH})_2 / \text{Cu}$ en medio ácido.
- c) $\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}$

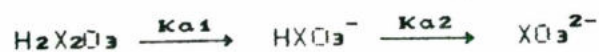
- d) $\text{Fe}(\text{OH})_3 / \text{Fe}(\text{OH})_2$ en medio ácido.
 e) $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{Cr}(\text{OH})_3$ en medio alcalino.
 f) $\text{Cr}^{3+} / \text{Cr}^{2+}$
 g) $\text{HCr}_2\text{O}_7^- / \text{Cr}(\text{OH})_3$ en medio ácido.
 h) $\text{H}_2\text{X}_2\text{O}_3 / \text{X}^+$ en medio alcalino.
 i) $\text{H}_2\text{X}_2\text{O}_3 / \text{XOH}$ en medio alcalino.
 j) $\text{HgO} / \text{Hg}_2^{2+}$ en medio ácido.
 k) $\text{MgO} / \text{Fe}(\text{OH})_2$ en medio alcalino.
 l) $\text{Fe}_2\text{O}_3 / \text{Fe}(\text{OH})_2$ en medio ácido.
 m) $\text{HgY}^{2-} / \{\text{Hg} \text{ (en presencia de } \text{CuY}^{2-})\}$

a partir del E° para:

- a) y b): $\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}$ $K_s = [\text{Cu}^{2+}][\text{OH}^-]^2$
 c) $\text{Cu}(\text{OH})_2 / \text{Cu}$ en medio ácido y el dato en a)
 d) $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$, $K_{\text{SIII}} = [\text{Fe}^{3+}][\text{OH}^-]^3$, $K_{\text{SII}} = [\text{Fe}^{2+}][\text{OH}^-]^2$
 e) $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{Cr}^{3+}$ en medio alcalino, $K_s = [\text{Cr}^{3+}][\text{OH}^-]^3$
 f) $\text{Cr}^{3+} / \text{Cr}(\text{OH})_2$ en medio ácido $K_s = [\text{Cr}^{2+}][\text{OH}^-]^2$
 g) $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{Cr}^{3+}$ en medio alcalino, $K_s = [\text{Cr}^{3+}][\text{OH}^-]^3$



- h) $\text{H}_2\text{X}_2\text{O}_3 / \text{XOH}$ en medio ácido, $K_s = [\text{X}][\text{OH}^-]$



- i) $\text{X}_2\text{O}_3^{2-} / \text{X}^+$ en medio ácido, con los datos en h).
 j) $\text{Hg}^{2+} / \text{Hg}_2^{2+}$ $K_s = [\text{Hg}^{2+}][\text{OH}^-]^2$
 k) $\text{Mg}^{2+} / \text{Mg}$ $K_s = [\text{Mg}^{2+}][\text{OH}^-]^2$
 l) $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$ con los datos en d)
 m) siendo reacción inicial: $\text{Hg}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Hg}$
 y reacción final $\text{HgY}^{2-} + \text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{CuY}^{2-} + \text{Hg}$

$$K_{\text{cHgY}^{2-}} = [\text{Hg}^{2+}][\text{Y}^{4-}]$$

$$K_{\text{cCuY}^{2-}} = [\text{Cu}^{2+}][\text{Y}^{4-}]$$

3.- Calcular los potenciales normales de los sistemas óxido-reductores siguientes:



Sabiendo los potenciales normales a pH = 0 de los sistemas:

$$\text{Br(V)/Br(O)} = 1.52 \text{ V}$$

$$\text{Br(O)/Br(-I)} = 1.09 \text{ V}$$

$$\text{I(V)/I(O)} = 1.20 \text{ V}$$

$$\text{I(V)/I(-I)} = 1.08 \text{ V}$$

4.- Conforme con los valores de los potenciales normales a pH = 0, ¿qué compuestos teóricamente deben dismutarse y cuáles serán estables.

Calcular los potenciales normales de los sistemas óxido-reductores teniendo en cuenta los compuestos estables.

a)

Especies	Cambio de estado	E° (Volts)
ClO_4^-	Cl(VII)/Cl(V)	1.19
ClO_3^-	Cl(V)/Cl(III)	1.21
HClO_2	Cl(III)/Cl(I)	1.64
HClO	Cl(I)/Cl(O)	1.60
Cl_2	Cl(O)/Cl(-I)	1.39
Cl^-		

b)

NO_3	>	0.79 V
N_2O_4	>	1.07 V
HNO_2	>	1.0 V
NO	>	0.71 V
$\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$	>	2.65 V
N_2	>	- 1.87 V
NH_3OH^+	>	1.41 V
N_2H_5^+	>	1.27 V
NH_4^+	>	

5.- Determina los estados de oxidación estables a $\text{pH} = 14$ para la especie λ , que tiene los siguientes números de oxidación con sus respectivas características ácido-base:

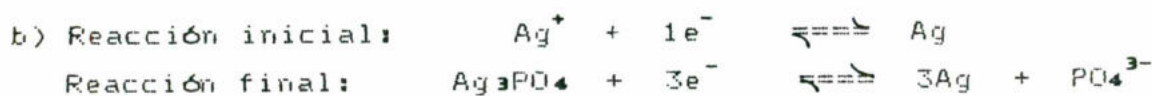
Estado de oxidación		E° (Volts.) a $\text{pH} = 0$.
V	$\text{pK}_{a1} = 2.5, \text{pK}_{a2} = 3.7, \text{pK}_{a3} = 12.9$	> 0.51
II	$\text{pK}_s = 5.9$	> 1.14
0	Es monómero	> 2.13
-II	$\text{pK}_{a1}' = 4, \text{pK}_{a2}' = 7$	

UNIDAD VIII

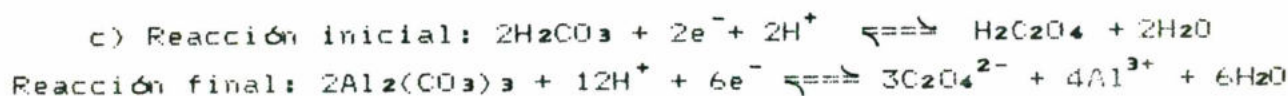
RESPUESTAS



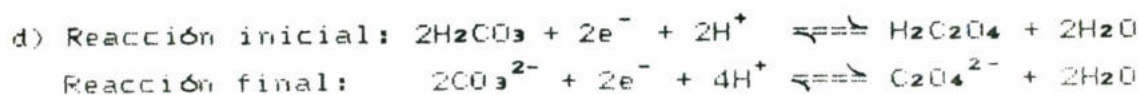
$$E^{\circ}_{\frac{\text{CuI}}{\text{Cu}}} = E^{\circ}_{\frac{\text{Cu}^+}{\text{Cu}}} - \frac{0.06(1)}{1} (\text{pKs}_{\text{CuI}})$$



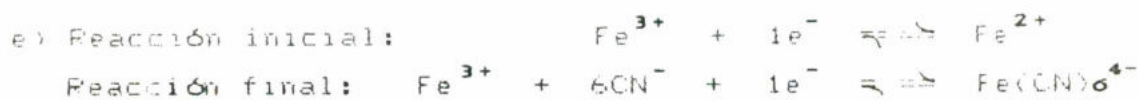
$$E^{\circ}_{\frac{\text{Ag}_3\text{PO}_4}{\text{Ag}}} = E^{\circ}_{\frac{\text{Ag}^+}{\text{Ag}}} - \frac{0.06(1)}{3} (\text{pKs}_{\text{Ag}_3\text{PO}_4})$$



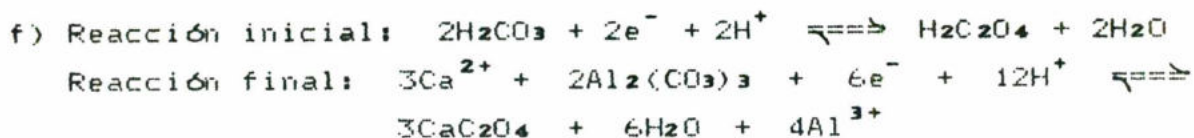
$$E^{\circ}_{\frac{\text{Al}_2(\text{CO}_3)_3}{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}}} = E^{\circ}_{\frac{\text{H}_2\text{CO}_3}{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}} + \frac{0.06(2)}{6} (\text{pKa}_1 + \text{pKa}_2) - \frac{0.06(2)}{6} \text{pKs}_{\text{Al}_2(\text{CO}_3)_3} - \frac{0.06(3)}{6} (\text{pKa}_1' + \text{pKa}_2')$$



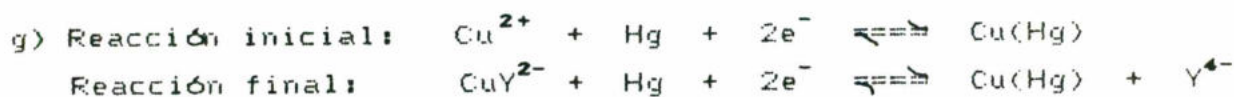
$$E^{\circ}_{\frac{\text{CO}_3^{2-}}{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}}} = E^{\circ}_{\frac{\text{H}_2\text{CO}_3}{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}} + \frac{0.06(2)}{6} (\text{pKa}_1 + \text{pKa}_2) - \frac{0.06(1)}{6} (\text{pKa}_1' + \text{pKa}_2')$$



$$E^\circ_{\frac{\text{Fe}^{3+}}{\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}}} = E^\circ_{\frac{\text{Fe}^{3+}}{\text{Fe}^{2+}}} + \frac{0.06(1)}{1} \text{pKc}_{\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}}$$

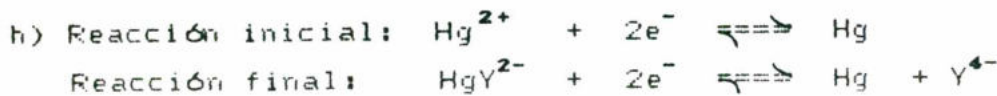


$$E^\circ_{\frac{\text{Al}_2(\text{CO}_3)_3}{\text{CaC}_2\text{O}_4}} = E^\circ_{\frac{\text{H}_2\text{CO}_3}{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}} + \frac{0.06(2)}{6} (\text{pK}_{a1} + \text{pK}_{a2}) - \frac{0.06(3)}{6} (\text{pK}_{a1}' + \text{pK}_{a2}') \\ - \frac{0.06(2)}{6} \text{pKs}_{\text{Al}_2(\text{CO}_3)_3} - \frac{0.06(3)}{6} \text{pKs}_{\text{CaC}_2\text{O}_4}$$

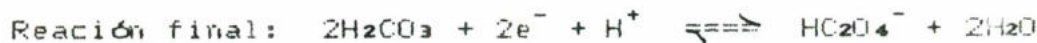


La especie $\text{Cu}(\text{Hg})$ es una amalgama donde los estados de oxidación son cero para el cobre y el mercurio.

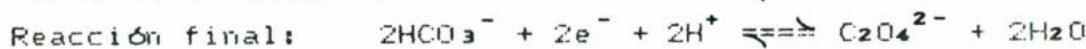
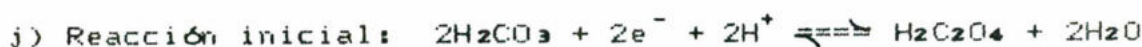
$$E^\circ_{\frac{\text{CuY}^{2-}}{\text{Cu}(\text{Hg})}} = E^\circ_{\frac{\text{Cu}^{2+}}{\text{Cu}(\text{Hg})}} - \frac{0.06(1)}{2} \text{pKs}_{\text{CuY}^{2-}}$$



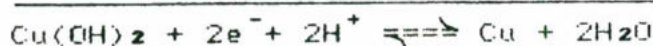
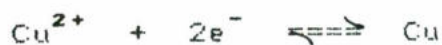
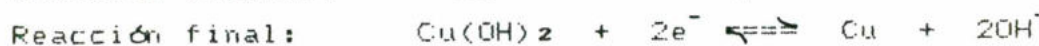
$$E^\circ_{\frac{\text{HgY}^{2-}}{\text{Hg}}} = E^\circ_{\frac{\text{Hg}^{2+}}{\text{Hg}}} - \frac{0.06(1)}{2} \text{pKc}_{\text{HgY}^{2-}}$$



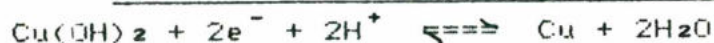
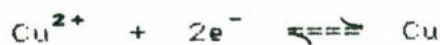
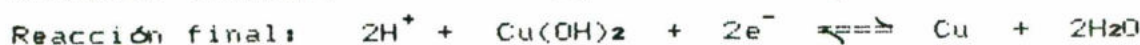
$$E^\circ \frac{\text{H}_2\text{CO}_3}{\text{HC}_2\text{O}_4^-} = E^\circ \frac{\text{Al}_2(\text{CO}_3)_3}{\text{CaC}_2\text{O}_4} - \frac{0.06(2)}{2} \text{pKs Al}_2(\text{CO}_3)_3 + \frac{0.06(2)}{2} (\text{pKa}_1 + \text{pKa}_2) + \frac{0.06(1)}{2} \text{pKs CaC}_2\text{O}_4 - \frac{0.06(1)}{2} \text{pKa}_1$$



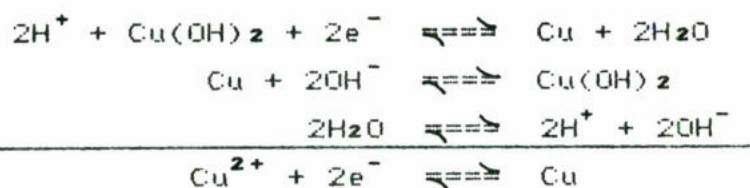
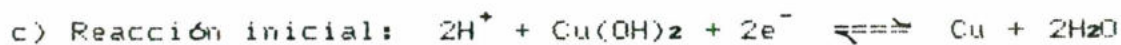
$$E^\circ \frac{\text{HCO}_3^-}{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}} = E^\circ \frac{\text{H}_2\text{CO}_3}{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} + \frac{0.06(2)}{2} \text{pKa}_1 - \frac{0.06(1)}{2} (\text{pKa}_1' + \text{pKa}_2')$$



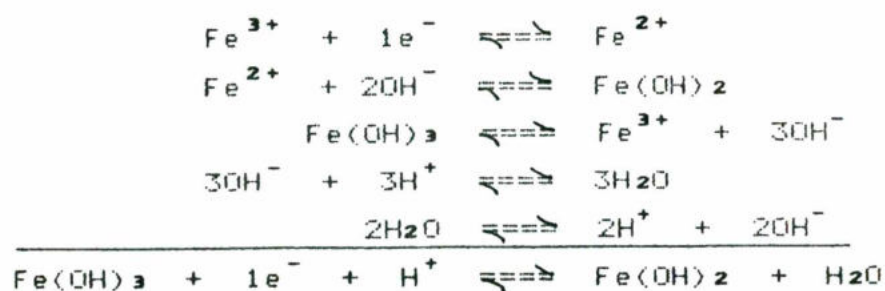
$$E^\circ \frac{\text{Cu}(\text{OH})_2}{\text{Cu}} = E^\circ \frac{\text{Cu}^{2+}}{\text{Cu}} - \frac{0.06(1)}{2} \text{pKs}$$



$$E^{\circ} \frac{\text{Cu(OH)}_2}{\text{Cu}} = E^{\circ} \frac{\text{Cu}^{2+}}{\text{Cu}} - \frac{0.06(1)}{2} \text{pKs} + \frac{0.06(2)}{2} \text{pKw}$$

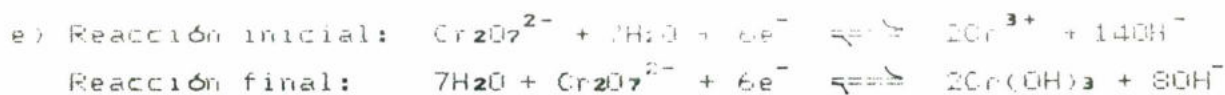


$$E^{\circ} \frac{\text{Cu}^{2+}}{\text{Cu}} = E^{\circ} \frac{\text{Cu(OH)}_2}{\text{Cu}} + \frac{0.06(1)}{2} \text{pKs} - \frac{0.06(2)}{2} \text{pKw}$$

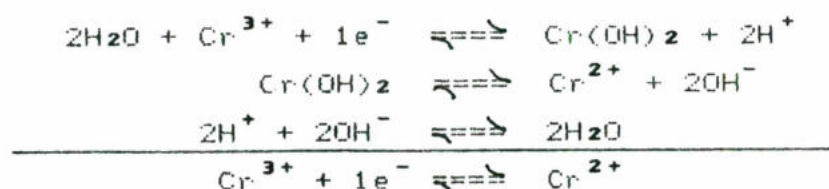
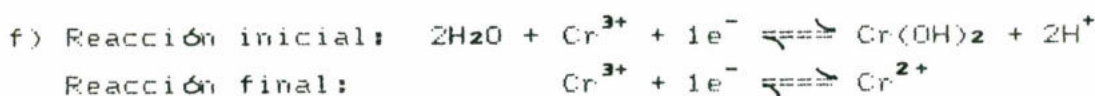


$$\begin{aligned} E^{\circ} \frac{\text{Fe(OH)}_3}{\text{Fe(OH)}_2} &= E^{\circ} \frac{\text{Fe}^{3+}}{\text{Fe}^{2+}} - \frac{0.06(1)}{1} \text{pKsIII} + \frac{0.06(1)}{1} \text{pKsII} \\ &+ \frac{0.06(3)}{1} \text{pKw} - \frac{0.06(2)}{1} \text{pKw} \end{aligned}$$

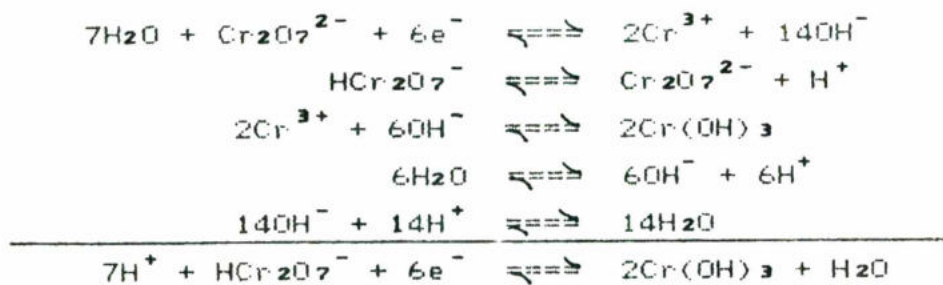
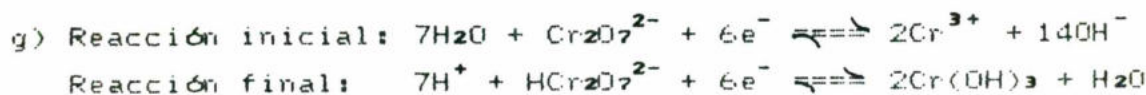
$$E^{\circ} \frac{\text{Fe(OH)}_3}{\text{Fe(OH)}_2} = E^{\circ} \frac{\text{Fe}^{3+}}{\text{Fe}^{2+}} - 0.06(\text{pKsIII} - \text{pKsII}) + 0.06(\text{pKw})$$



$$E^\circ_{\frac{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}}{\text{Cr}(\text{OH})_3}} = E^\circ_{\frac{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}}{\text{Cr}^{3+}}} + \frac{0.06(2)}{6} \text{ pKs}$$

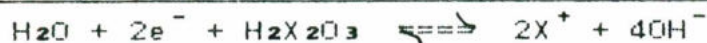
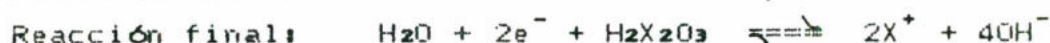


$$E^\circ_{\frac{\text{Cr}^{3+}}{\text{Cr}^{2+}}} = E^\circ_{\frac{\text{Cr}^{3+}}{\text{Cr}(\text{OH})_2}} - \frac{0.06(1)}{1} \text{ pKs} + \frac{0.06(2)}{1} \text{ pKw}$$

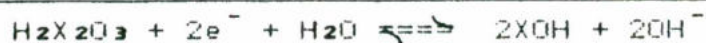
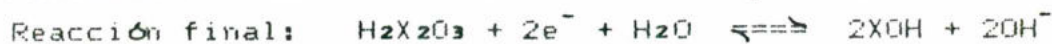
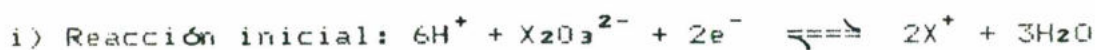


$$E^{\circ} \frac{\text{HCr}_2\text{O}_7^-}{\text{Cr}(\text{OH})_3} = E^{\circ} \frac{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}}{\text{Cr}^{3+}} - \frac{0.06(1)}{6} \text{pK}_{a2} + \frac{0.06(2)}{6} \text{pK}_s \\ - \frac{0.06(6)}{6} \text{pK}_w + \frac{0.06(14)}{6} \text{pK}_w$$

$$E^{\circ} \frac{\text{HCr}_2\text{O}_7^-}{\text{Cr}(\text{OH})_3} = E^{\circ} \frac{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}}{\text{Cr}^{3+}} - \frac{0.06(1)}{6} \text{pK}_{a2} + \frac{0.06(2)}{6} \text{pK}_s + \frac{0.06(8)}{6} \text{pK}_w$$

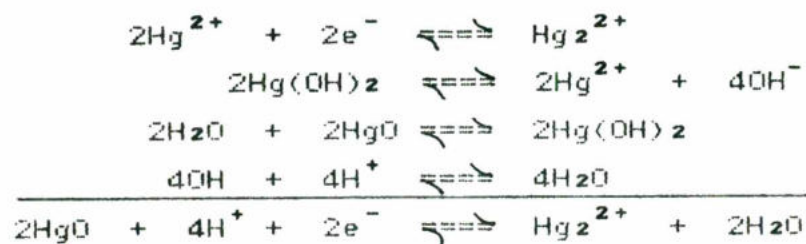
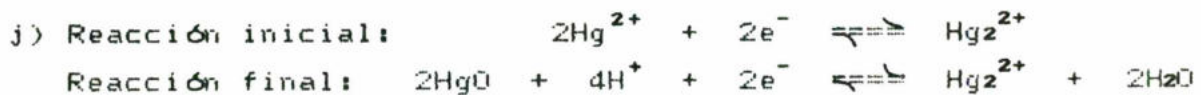


$$E^{\circ} \frac{\text{H}_2\text{X}_2\text{O}_3}{\text{X}^+} = E^{\circ} \frac{\text{H}_2\text{X}_2\text{O}_3}{\text{XOH}} - \frac{0.06(2)}{2} \text{pK}_s - \frac{0.06(2)}{2} \text{pK}_w$$

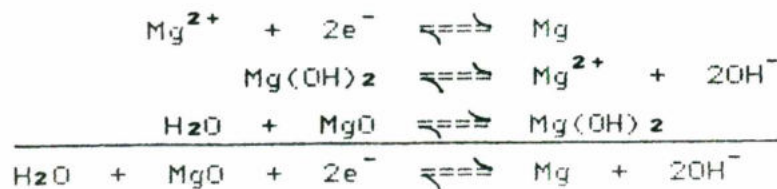
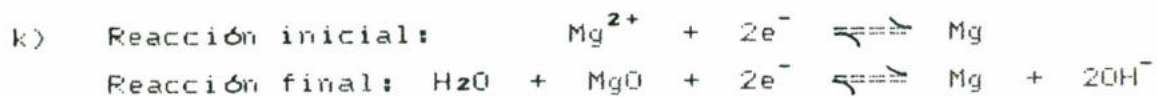


$$E^{\circ} \frac{\text{H}_2\text{X}_2\text{O}_3}{\text{XOH}} = E^{\circ} \frac{\text{X}_2\text{O}_3^{2-}}{\text{X}^+} - \frac{0.06(1)}{2} (\text{pK}_{a1} + \text{pK}_{a2}) + \frac{0.06(2)}{2} \text{pK}_s \\ + \frac{0.06(2)}{2} \text{pK}_w - \frac{0.06(6)}{2} \text{pK}_w$$

$$E^{\circ}_{\text{H}_2\text{X}_2\text{O}_3/\text{X}(\text{OH})} = E^{\circ}_{\text{X}_2\text{O}_3^{2-}/\text{X}^+} - \frac{0.06(1)}{2}(\text{pK}_{a1} + \text{pK}_{a2}) - \frac{0.06(2)}{2}\text{pH}_s - \frac{0.06(4)}{2}\text{pK}_w$$

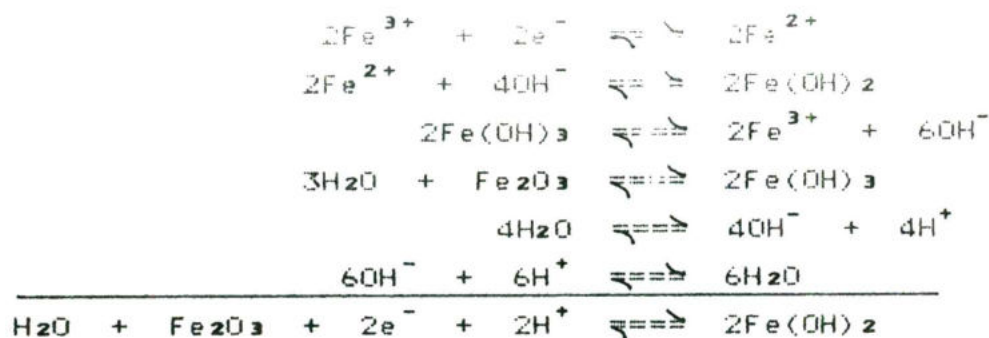


$$E^{\circ}_{\text{HgO}/\text{Hg}_2^{2+}} = E^{\circ}_{\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}_2^{2+}} - \frac{0.06(2)}{2}\text{pK}_s + \frac{0.06(4)}{2}\text{pK}_w$$

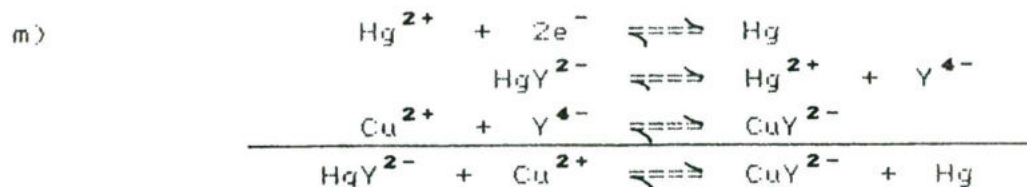


$$E^{\circ}_{\text{MgO}/\text{Mg}} = E^{\circ}_{\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}} - \frac{0.06(1)}{2}\text{pK}_s$$





$$E^{\circ}_{\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}(\text{OH})_2} = E^{\circ}_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} - \frac{0.06(2)}{2} \text{pK}_{\text{SIII}} + \frac{0.06(2)}{2} \text{pK}_{\text{SII}} + \frac{0.06(2)}{2} \text{pK}_{\text{W}}$$



$$E^{\circ}_{\text{HgY}^{2-}/\text{Hg}} = E^{\circ}_{\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}} - \frac{0.06(1)}{2} \text{pK}_{\text{CHgY}^{2-}} + \frac{0.06(1)}{2} \text{pK}_{\text{CCuY}^{2-}}$$

3.- Para el bromo:

Estado de oxidación.

V	Br(V)	>	1.52 V
0	Br(0)		
- I	Br(-I)	>	1.09 V

$$\begin{array}{l}
 \text{Br(V)} \\
 \text{Br(-I)}
 \end{array}
 > E^{\circ} = \frac{(1.52)(5) + 1.09}{6} = 1.45 \text{ V}$$

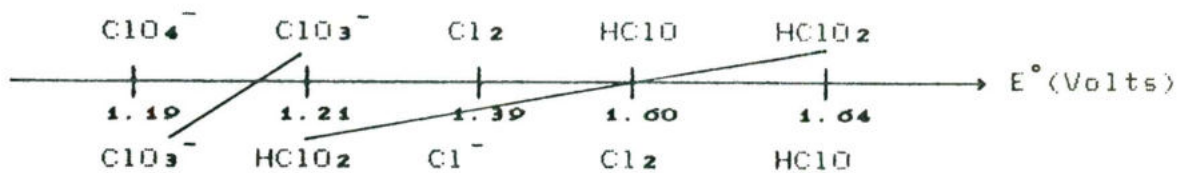
Para el voto:

Estado de oxidación

V	I(V)	>	1.20 V
0	I(0)	>	1.08 V
- I	I(-1)	>	1.08 V

$$E^\circ = \frac{1.20(5) + 1.08(1)}{6} = 1.18 \text{ V}$$

4.- a) Colocamos las especies en una tabla de predicción de reacciones:



Las especies HClO₂ y ClO₃⁻ se dismutan, siendo inestables.

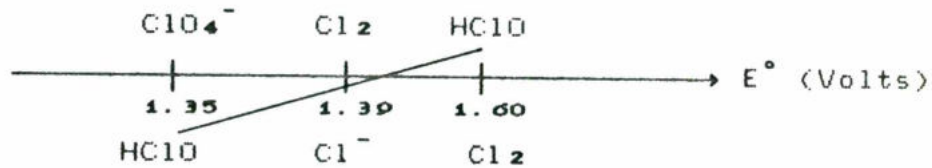
Estado de oxidación

VII	ClO ₄ ⁻	>	1.19V
V	ClO ₃ ⁻	>	1.21V
III	HClO ₂	>	1.21V
I	HClO	>	1.64V
0	Cl ₂	>	1.60V
- I	Cl ⁻	>	1.39V

$$E^\circ = \frac{(1.19)(2) + (1.21)(2) + (1.64)(2)}{6} = 1.35 \text{ V}$$

Por lo tanto:
 Estado de oxidación

VII	ClO_4^-	>	1.35 V
I	ClO_3^-	>	1.60 V
0	HClO_2	>	1.39 V
- I	HClO		

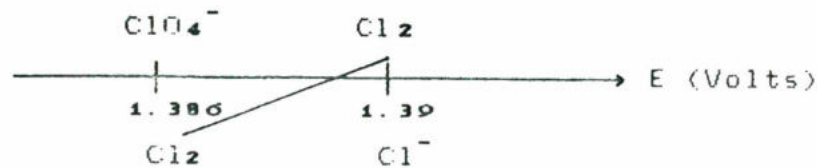


así:

$$\begin{array}{l}
 \text{(VII)} \quad 1.35\text{V} < \text{ClO}_4^- \\
 \text{(I)} \quad 1.60\text{V} < \text{HClO} \\
 \text{(0)} \quad < \text{Cl}_2
 \end{array}
 \left. \vphantom{\begin{array}{l} \text{(VII)} \\ \text{(I)} \\ \text{(0)} \end{array}} \right\} E^\circ = \frac{(1.35)(6) + (1.60)(1)}{7} = 1.386 \text{ V}$$

por lo tanto:

(VII)	ClO_4^-	>	1.386 V
(0)	Cl_2	>	1.39 V
(-I)	Cl^-		



La especie Cl_2 es inestable:

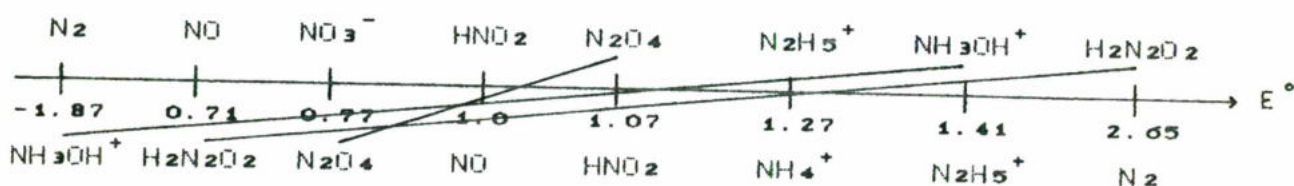
$$\begin{array}{l}
 \text{(VII)} \quad \text{ClO}_4^- \\
 \text{(-I)} \quad \text{Cl}^-
 \end{array}
 \left. \vphantom{\begin{array}{l} \text{(VII)} \\ \text{(-I)} \end{array}} \right\} E^\circ = \frac{(1.386)(7) + (1.39)(1)}{8} = 1.387 \text{ V}$$

Por lo anterior, concluimos que teóricamente sólo las especies

ClO_4^- y Cl^- a $\text{pH} = 0.0$ en solución acuosa deberían de ser estables.

b) Acomodando las especies:

Estado de oxidación		E° (Volts)	
V	NO_3^-	>	0.79
IV	N_2O_4^-	>	1.07
III	HNO_2	>	1.0
II	NO	>	0.71
I	$\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$	>	2.65
0	N_2	>	1.27
- I	NH_3OH^+	>	-1.87
- II	N_2H_5^+	>	1.41
- III	NH_4^+	>	1.27



Los estados de oxidación IV, I, -I son inestables:

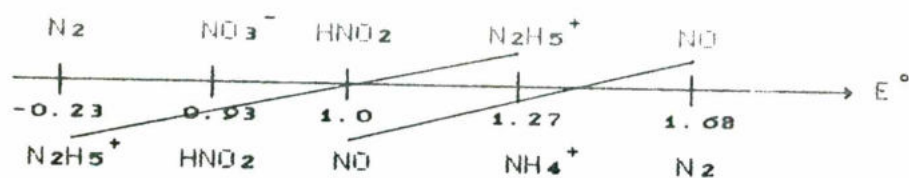
$$\begin{array}{l}
 \text{V} \quad 0.71\text{V} \\
 \text{IV} \quad 1.07\text{V} \\
 \text{III}
 \end{array}
 \begin{array}{l}
 < \text{NO}_3^- \\
 < \text{N}_2\text{O}_4 \\
 < \text{HNO}_2
 \end{array}
 \begin{array}{l}
 > \\
 > \\
 >
 \end{array}
 E^\circ = \frac{(0.79)(1) + (1.07)(1)}{2} = 0.930 \text{ V}$$

$$\begin{array}{l}
 \text{II} \\
 \text{I} \quad 0.71\text{V} \\
 \text{0} \quad 2.65\text{V}
 \end{array}
 \begin{array}{l}
 < \text{NO} \\
 < \text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2 \\
 < \text{N}_2
 \end{array}
 \begin{array}{l}
 > \\
 > \\
 >
 \end{array}
 E^\circ = \frac{(0.71) + (1.65)(1)}{2} = 1.680 \text{ V}$$

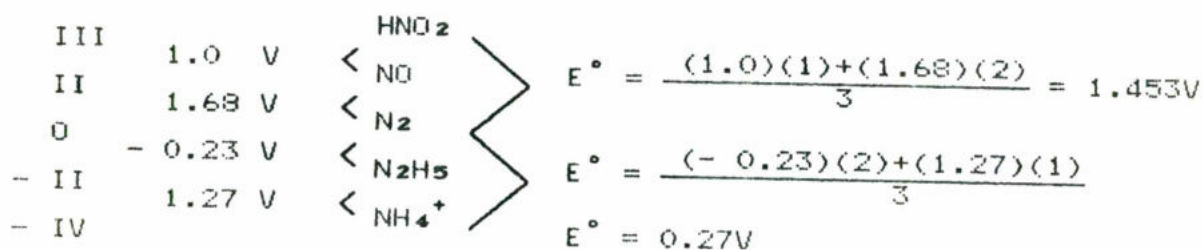
$$\begin{array}{l}
 - \text{I} \quad -1.87\text{V} \\
 - \text{II} \quad 1.41\text{V}
 \end{array}
 \begin{array}{l}
 < \text{NH}_3\text{OH}^+ \\
 < \text{N}_2\text{H}_5^+
 \end{array}
 \begin{array}{l}
 > \\
 >
 \end{array}
 E^\circ = \frac{(-1.87)(1) + (1.41)(1)}{2} = -0.23\text{V}$$

Acomodando:

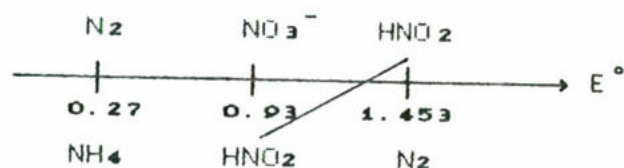
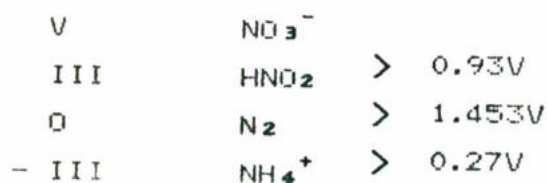
V	NO_3^-	>	0.93V
IV	HNO_2	>	1.0 V
III	NO	>	1.68V
0	N_2	>	1.68V
- II	N_2H_5^+	>	- 0.23V
- III	NH_4^+	>	1.27V



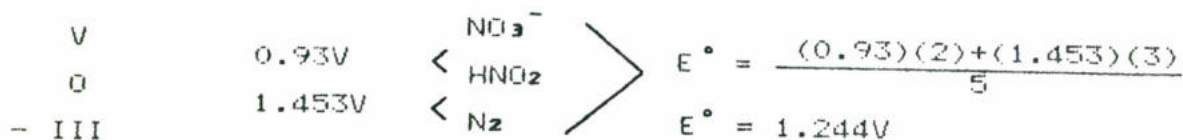
N_2H_5^+ y NO son inestables, se dismutan.



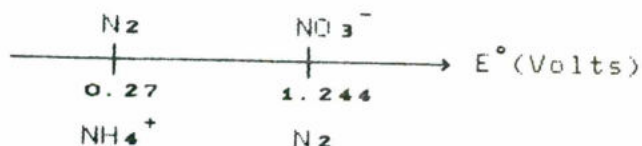
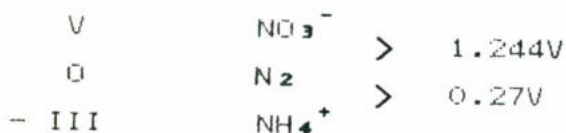
Así que:



HNO_2 se dismuta y por lo tanto:



Después de esto, las especies quedan de la siguiente manera:

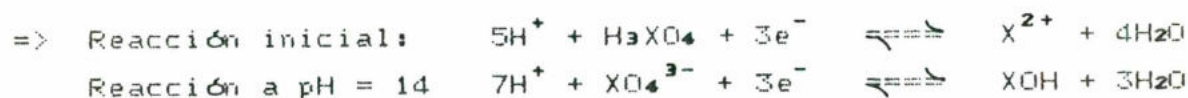


Estas tres especies, son las teóricamente estables a $\text{pH} = 0.0$ en solución acuosa.

5.1

Estado de oxidación.	Especies a pH = 0	Especies a pH = 14
V	H_3XO_4	XO_4^{3-}
II	X^{2+} > 0.51	XOH
0	X > 1.14	X
- II	H_2X > 2.13	X^{2-}

Necesitamos calcular los valores de E° para los cambios de las especies a pH = 14 y a partir de estos valores determinar su estabilidad o no.

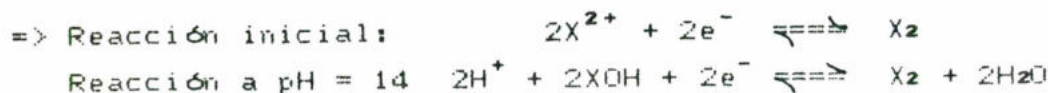


$$\begin{aligned} E^\circ_{XO_4^{3-}/XOH} &= E^\circ_{H_3XO_4/X^{2+}} + \frac{0.06(1)}{3} (pK_{a1} + pK_{a2} + pK_{a3}) + \\ &+ \frac{0.06(1)}{3} pK_s \\ &= 0.51 + \frac{0.06}{3} (2.5 + 3.7 + 12.9) + \frac{0.06}{3} (5.9) \end{aligned}$$

$$E^\circ_{XO_4^{3-}/XOH} = 1.010$$

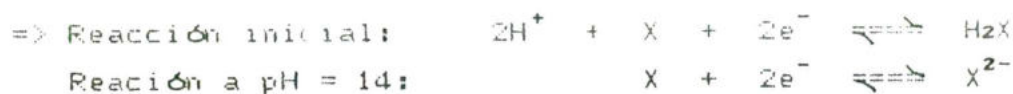
$$E^\circ = 1.010 - \frac{0.06(7)}{3} \text{ pH}$$

$$\text{si pH = 14 } E^\circ = -0.95V$$



$$\begin{aligned} E^\circ_{XOH/X_2} &= E^\circ_{X^{2+}/X_2} - \frac{(0.06)(2)}{2} pK_s = 1.14 - 0.06(5.9) \\ &= 0.786V \end{aligned}$$

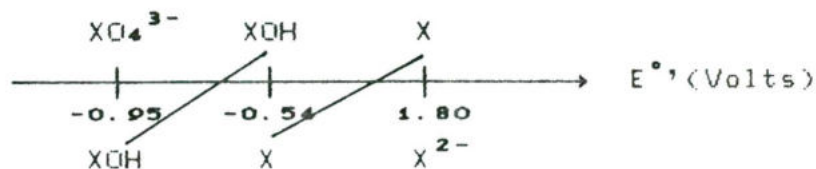
$$\begin{aligned} E^\circ &= 0.786 - \frac{(0.06)(2)}{2} \text{ pH} = 0.786 - 0.06(14) \\ &= -0.054V \end{aligned}$$



$$\begin{aligned}
 E^{\circ}_{\text{X}/\text{X}^{2-}} &= E^{\circ}_{\text{X}/\text{H}_2\text{X}} - \frac{0.06(1)}{2} (\text{pK}_{\text{a}1}' + \text{pK}_{\text{a}2}') \\
 &= 2.13 - 0.03 (4 + 7) = 1.80\text{V} \\
 E^{\circ}' &= 1.80\text{V}
 \end{aligned}$$

Por lo tanto, a pH = 14:

Estado de oxidación	Especies	E°' (Volts)
V	XO_4^{3-}	> -0.95V
II	XOH	> -0.54V
0	X	> 1.80V
- II	X^{2-}	



XOH y X son inestables, se dismutan, por lo tanto:

$$\begin{aligned}
 \text{XO}_4^{3-} &> E^{\circ}' = \frac{(-0.95)(3) + (-0.54)(2) + (1.80)(2)}{7} \\
 \text{X}^{2-} & \\
 &= -0.047\text{V}
 \end{aligned}$$

UNIDAD IX

PROBLEMAS CORRESPONDIENTES A LA UNIDAD III

INICIO DE LA UNIDAD IX _____ **578**

UNIDAD IX

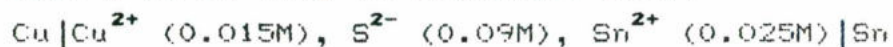
PROBLEMAS CORRESPONDIENTES A LA UNIDAD III

1.- Determina el potencial inicial de la pila, y las concentraciones y el potencial final al imponer una corriente constante de 0.025 Amperes, durante 12 minutos.



Volumen = 100 ml. en cada celda.

2.- Determina las reacciones anódica, catódica, los potenciales correspondientes y el ΔE para la siguiente pila:



Para:

CuS	pKs = 35.1	
SnS	pKs = 26.9	
H ₂ S	pKa ₁ = 7.0	pKa ₂ = 12.9

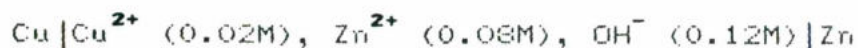
Volumen = 100 ml para la celda

Tamponada a pH = 6

$$E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0.34\text{V}, \quad E^\circ(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}) = -0.14\text{V}$$

Determina los nuevos potenciales anódico y catódico, y el ΔE que se tiene después de 10 minutos que se ha impuesto una corriente de 0.005 Amperes.

3.- Determina las reacciones anódica y catódica, los potenciales correspondientes y calcula el ΔE para la pila:



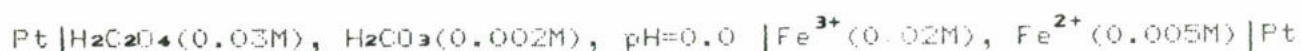
Para

$\text{Cu}(\text{OH})_2$ pKs = 20.4

$\text{Zn}(\text{OH})_2$ pKs = 15.5

$$E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0.34 \text{ V}, \quad E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0.76\text{V}$$

4.- Para la siguiente pila:



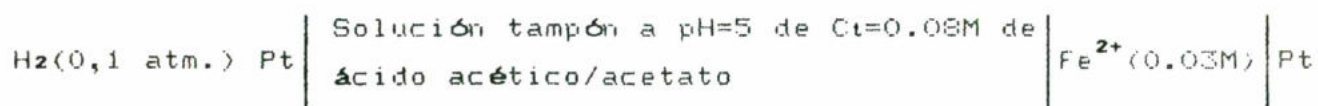
a) Determina la reacción anódica, la reacción catódica, los potenciales anódico y catódico, el ΔE .

b) Calcular el potencial anódico y el potencial catódico cuando la pila transforme sus características.

c) Si se aplica una intensidad constante de 10 mAmperes, ¿cuál es el tiempo requerido para la transformación? (Volumen de cada compartimento: 100 ml).

d) ¿Cuáles serían las concentraciones de todas las especies al equilibrio?

5.- Calcula el ΔE para la siguiente pila:



$pK_a = 4.756$ para e; ácido acético

$pK_c = 35.4$ para el complejo $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-4}$

6.- Una pila está constituida por un ánodo de plata y una solución anódica que contiene una mezcla de sales: NaCl 0.01M, KCl 0.03M, KBr 0.02M, NaBr 0.02M, KI 0.01M, NaI 0.04M, AgNO_3 0.12M. Determinar la reacción anódica y el potencial anódico. La semicelda anódica se encuentra unida por una membrana a la solución catódica que contiene SnCr_2O_7 0.01M y HCl 1.0M, indique la reacción catódica y el potencial catódico; la diferencia de potencial ΔE y la representación de la pila; el cátodo es un alambre de Pt.

	AgI	AgBr	AgCl
pKs	16.1	12.3	9.74

	Ag^+ / Ag	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{Cr}^{3+}$	$\text{Sn}^{4+} / \text{Sn}^{2+}$	$\text{Sn}^{2+} / \text{Sn}$
E° (Volts)	0.799	1.3	0.15	-0.14

7.- Se tiene una pila galvánica de unión líquida de cobre y zinc; la diferencia inicial de la pila es de 1.104 Volts; se mantiene trabajando y proporciona una corriente constante de 0.5 Amperes durante 18.1 horas hasta que se agota su carga. Las soluciones anódica y catódica son de un volumen de 219 ml y cada uno de los electrodos pesa originalmente 15 gramos. Los potenciales normales de cobre y zinc son 0.34 V y -0.76V.

Determine:

- Las reacciones anódica y catódica.
- Las concentraciones iniciales de los iones.
- La diferencia de potencial final.
- Las concentraciones finales de los iones.
- Los potenciales anódico y catódico iniciales.
- Los potenciales anódico y catódico finales.
- Los pesos finales de los electrodos.
- El tiempo necesario para que se lleve a cabo el

60% de la reacción.

8.- Elabora el diagrama de Pourbaix para el cloro cuyos estados de oxidación y propiedades termodinámicas para cada uno de ellos son los siguientes:

			E° (Volts) a pH = 0.0
VII	HClO_4	$\text{pKa} < 0$	
			> 1.19
V	HClO_3	$\text{pKa} < 0$	
			> 1.21
III	HClO_2	$\text{pKa} = 2.0$	
			> 1.65
I	HClO	$\text{pKa} = 7.5$	
			> 1.63
0	Cl_2		
			> 1.36
-I	HCl	$\text{pKa} < 0$	

9.- Realiza el diagrama de Pourbaix para el Mn:

A pH = 0.0 los valores de E° son:

			E° (Volts)
VII	MnO_4^-		
		>	0.60
VI	MnO_4^{2-}		
		>	2.26
IV	MnO_2		
		>	0.79
III	Mn_2O_3		
		>	0.64
8/3	Mn_3O_4		
II	Mn^{2+}		
		>	-1.18
0	Mn		

Además se conoce que:

MnO_2	>	1.23
Mn^{2+}		

La especie Mn^{2+} precipita como óxido. Para $Mn(OH)_2$ $pK_s=12.7$.

10.- Establece el diagrama de Pourbaix para el nitrógeno.

ESTADO DE OXIDACION	ESPECIE A pH = 0.0	PROPIEDADES TERMODINAMICAS	E° (Volts) a pH = 0.0
V	NO_3^-		
		>	0.79
IV	NO_2		
		>	1.07
III	HNO_2	$pK_a = 2.3$	
		>	1.00
II	NO		
		>	1.60
I	N_2O		
		>	1.80
0	N_2		
		>	-1.9
-I	NH_3OH^+	$pK_a = 6.0$	
		>	1.4
-II	$N_2H_5^+$	$pK_a = 8.0$	
		>	1.3
-III	NH_4^+	$pK_a = 9.24$	

11.- Realiza el diagrama de Pourbaix para el fósforo cuyos estados de oxidación, propiedades termodinámicas y potenciales normales para los cambios de estado a pH = 0.0 son los siguientes:

ESTADOS DE OXIDACION

V	$pK_{a1} = 2.12,$	$pK_{a2} = 7.21,$	$pK_{a3} = 12.32$
III	$pK_{a1} = 2.0,$	$pK_{a2} = 6.6$	
I	$pK_{a1} = 1.1$	La forma a pH = 0.0 es H_3PO_2	
0	Tetrámero		
-III	La forma es PH_3		

CAMBIOS DE ESTADO

	E° (Volts)
V/III	-0.28
III/I	-0.50
I/0	-0.51
0/-III	-0.07

12.- Elabora el diagrama de Pourbaix para el azufre, con los siguientes datos:

Estados de oxidación: 8, 6, 4, 2 1/2, 2, 0, -2.

Los siguientes valores de E° no son necesariamente a pH = 0.0.

	E° (Volts)		E° (Volts)
$S_2O_8/H_2SO_4^-$ =	2.13	$S_2O_3^{2-}/S_0$ =	0.50
$H_2SO_4^-/H_2SO_3$ =	0.11	S_0/H_2S =	0.14
$H_2SO_3/S_2O_3^{2-}$ =	0.40	$S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}$ =	0.08

Propiedades termodinámicas:

H_2SO_4	$pK_{a1} < 0,$	$pK_{a2} = 2.0$
SO_3^{2-}	$pK_{a1} = 1.8,$	$pK_{a2} = 7.2$
$H_2S_2O_3$	$pK_{a1} = 1.7,$	$pK_{a2} = 2.5$
H_2S	$pK_{a1} = 7.0,$	$pK_{a2} = 12.9$

13.- Elabora el diagrama de Pourbaix para la especie X que tiene cinco estados de oxidación con las propiedades termodinámicas siguientes: (V) $pK_a = 10.46$, (III) ión metálico, (II) hidróxido precipitado, (0) monómero y (-II) $pK_{a1} = 6.4$, $pK_{a2} = 11.34$. Los valores de potencial normal para $pH = 0.0$ para las formas presentes y los cambios consecutivos son: $V/III = 1.722V$, $III/II = 0.672V$, $II/0 = 0.882V$ y $0/-II = 0.932V$.

14.- Complete el diagrama de Pourbaix, colocando las especies adecuadas en la zona correspondiente e informando de las propiedades termodinámicas de las especies que modifican su forma con el pH. Escriba las ecuaciones correspondientes.

Especies a $pH = 0.0$: HXO_3 , X^{3+} , X_2 , HX .

Puntos del diagrama:

P_1	(0, 0.96)	P_5	(7, 0.18)
P_2	(0, 0.18)	P_6	(10, -0.24)
P_3	(4, 0.36)	P_7	(13.333, -0.39)
P_4	(4, 0.12)	P_8	(14, -0.43)

15.- Realiza el diagrama de Pourbaix para las especies de R con las siguientes características:

ESTADO DE OXIDACION	CARACTERISTICAS TERMODINAMICAS
VII	$pK_{a1} = 4.2$, $pK_{a2} = 10.5$
V	$pK_{a1} = 7.2$
III	Sin características ácido-básicas
I	Sin características ácido-básicas
0	Dímero
-II	$pK_{a1} = 1.45$, $pK_{a2} = 8.1$

CAMBIO DE ESTADO	E° (Volts) a pH = 0.0
RO_4^{2-}/R^{3+}	0.42
RO_3^-/R_2	0.60
R_2/HR^-	-0.54
R^+/H_2R	0.75
HRO_4^-/R^+	0.12

16.- Elabora el diagrama de Pourbaix de una especie con 5 estados de oxidación. El estado de oxidación III con un $pK_a < 0$, el estado de oxidación I con $pK_s = 3.13$, el estado de oxidación 0 es un dímero sin características ácido-básicas, y el estado de oxidación -III con $pK_a = 4.52$.

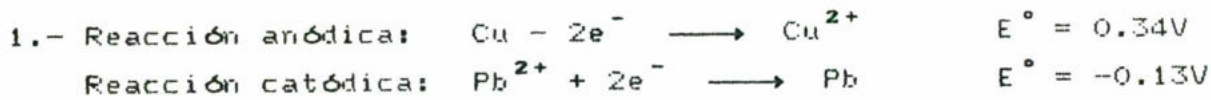
Los valores de E° para los cambios consecutivos de las formas presentes a pH = 0.0 son: (III/II) = 0.36V, (II/I) = -0.18, (I/0) = 0.144V, y (0/-III) = -0.36V.

17.- De los diagramas de los problemas 14, 15 y 16, determine las especies estables en agua, asimismo indique las reacciones espontáneas con las especies del cromo a pH = 7.5 así como sus constantes de equilibrio termodinámico K' .

18.- Indica las especies estables en agua para el Mn y explica la existencia en forma práctica, de soluciones acuosas de $KMnO_4$.

UNIDAD IX

RESPUESTAS



$$[\text{Cu}^{2+}] = [\text{Pb}^{2+}] = 0.01\text{M}$$

$$E_a = 0.34 + (0.06/2)\log[\text{Cu}^{2+}] = -0.19\text{V}$$

$$E_c = -0.13 + (0.06/2)\log[\text{Pb}^{2+}] = -0.47\text{V}$$

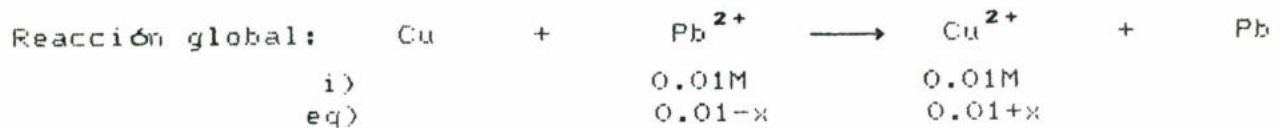
$$\Delta E = -0.470\text{V}$$

Pila electrolítica

$$t = 720 \text{ segs.}$$

$$i = 0.025\text{A}$$

$$V = 0.1 \text{ lt}$$

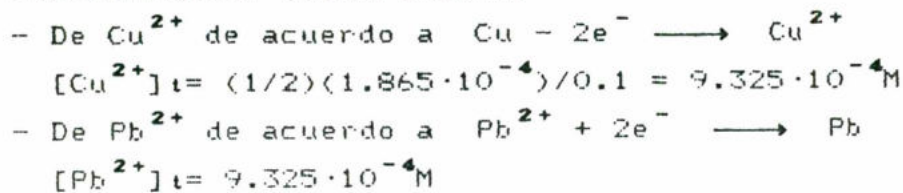


La cantidad de equivalentes transformados es:

$$n_{\text{eq}} = (720\text{seg})(0.025\text{A}) / (96500 \text{ C/eq-g})$$

$$n_{\text{eq}} = 1.865 \cdot 10^{-4} \text{ eq-g para } \text{Cu}^{2+} \text{ ó } \text{Pb}^{2+}$$

La concentración transformada:



Las concentraciones finales son:

$$[\text{Cu}^{2+}] = 0.01 - x = 0.01 - 9.325 \cdot 10^{-4} = 9.068 \cdot 10^{-3}\text{M}$$

$$[\text{Pb}^{2+}] = 0.01 + x = 1.093 \cdot 10^{-2}\text{M}$$

Por lo tanto:

$$E_a = 0.281\text{V} \quad \text{siendo} \quad \Delta E = -0.472\text{V}$$

$$E_c = -0.191\text{V}$$

2.- Dado que el ión S^{2-} puede formar los precipitados CuS y SnS y debido a que la formación del ácido H_2S compite, debemos entonces calcular los valores de K_s' para los precipitados:

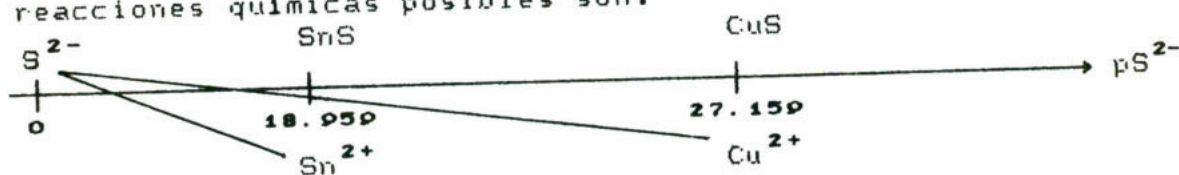
$$\beta_x^H = 8.738 \cdot 10^7$$

$$K_s' = \beta_x^H (K_s)$$

$$K_s'_{CuS} = 6.941 \cdot 10^{-28} = 10^{-27.159}$$

$$K_s'_{SnS} = 1.100 \cdot 10^{-19} = 10^{-18.959}$$

Las reacciones químicas posibles son:



	Cu^{2+}	+	S^{2-}	\rightleftharpoons	CuS
i)	0.015M		0.09M		
fr)	---		0.075M		*
	Sn^{2+}	+	S^{2-}	\rightleftharpoons	SnS
i)	0.025M		0.075M		
fr)	---		0.05M		*

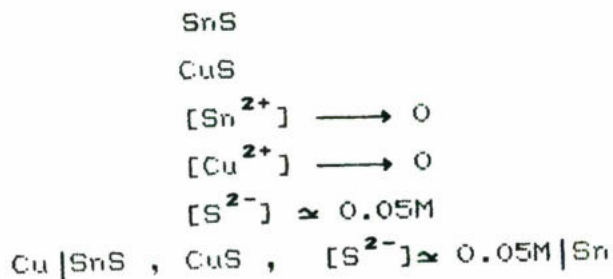
El equilibrio se establece con la solubilidad del SnS :

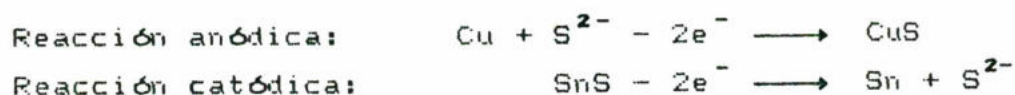
	SnS	\rightleftharpoons	Sn^{2+}	+	S^{2-}
i)	*				0.05M
eq)	*		s		0.05M + s

$$S_{PE} = 10^{-9.48}$$

como $0.05 \gg 10S_{PE}$ por lo tanto: $s \rightarrow 0$

En solución tenemos:





$$E^\circ(\text{CuS}/\text{Cu}) = -0.475\text{V}$$

$$E^\circ(\text{SnS}/\text{Sn}) = -0.709\text{V}$$

$$E_a = -0.436\text{V}$$

$$E_c = -0.670\text{V}$$

$$\Delta E = -0.234\text{V}$$

Pila electrolítica

$$t = 600 \text{ segs}$$

$$i = 0.005 \text{ A}$$

La reacción global es:



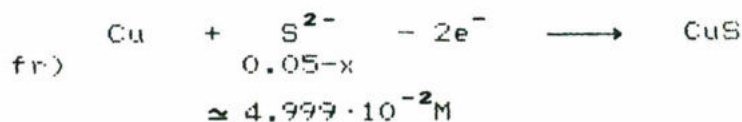
Como podemos observar, el S^{2-} no interviene, lo cual nos indica que una vez las dos especies precipitadas, el ΔE no varía, para comprobar:

$$n_{\text{eq}} = 3.109 \cdot 10^{-5} \text{ eq-g}$$

la concentración de S^{2-} transformada es:

$$[\text{S}^{2-}]_t = 6.218 \cdot 10^{-6} \text{ M}$$

En el ánodo:



En el cátodo:

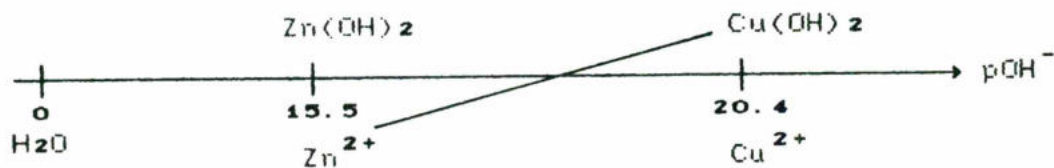
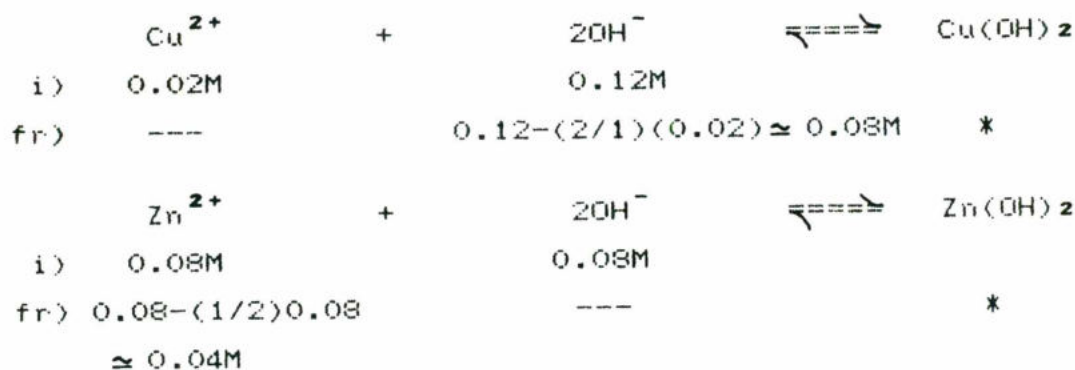
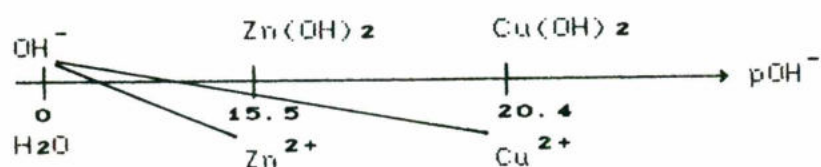


$$E_a = -0.436\text{V}$$

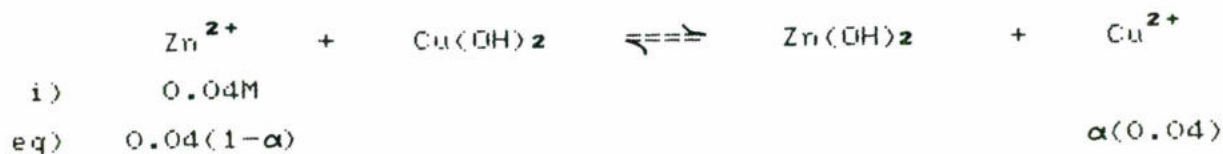
$$E_c = -0.670\text{V}$$

$$\Delta E = -0.234\text{V}$$

3.- Las reacciones químicas posibles son:



El equilibrio lo establecemos con la reacción no espontánea entre Zn^{2+} y Cu(OH)_2 .



$$K = \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Zn}^{2+}]} = 10^{-4.9}$$

$$K = \frac{[\alpha(0.04)]}{[0.04(1-\alpha)]}$$

$$\alpha = K/(1+K)$$

$$\alpha = 1.259 \cdot 10^{-5}$$

Las concentraciones quedan:

$$[\text{Zn}^{2+}] \approx 0.04\text{M}$$

$$[\text{Cu}^{2+}] \approx 5.036 \cdot 10^{-7}\text{M}$$

Calculamos la cantidad de $[\text{OH}^-]$, partiendo de $K_s\text{Cu}(\text{OH})_2$ ó de $K_s\text{Zn}(\text{OH})_2$:

$$[\text{OH}^-] = (K_s/[\text{Cu}^{2+}])^{(1/2)} = 8.891 \cdot 10^{-8} \text{M}$$

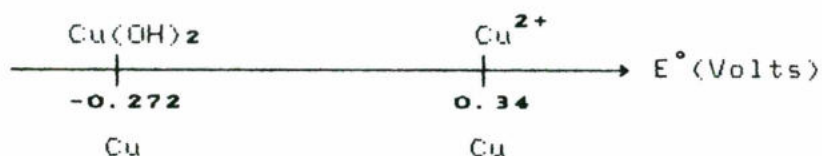
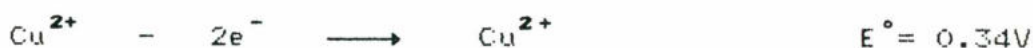
$$[\text{OH}^-] = (K_s/[\text{Zn}^{2+}])^{(1/2)} = 8.891 \cdot 10^{-8} \text{M}$$

podemos observar que el resultado es el mismo, como era de esperarse, así, el diagrama de la pila queda:



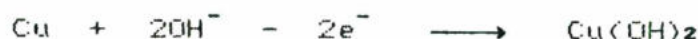
Reacciones en el ánodo:

En este caso tendremos más de una posible:



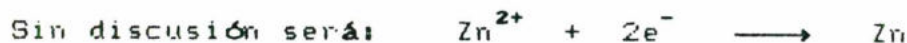
no es posible eliminar alguna de ellas aduciendo que alguna especie involucrada tiende a cero, debido a que tanto Cu^{2+} , como OH^- tienen concentraciones mínimas.

Determinamos que la reacción con E° menor sea la reacción anódica:



$$E_a = 0.151 \text{V}$$

Reacción en el cátodo:



$$E_c = -0.802 \text{V}$$

Por lo tanto:

$$\Delta E = -0.953 \text{V}$$

Pila electrolítica

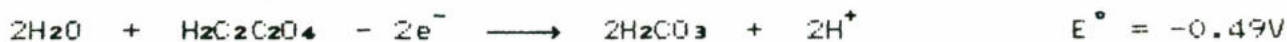


4.-

a.-

ANODO:

No se efectúan reacciones químicas, la única reacción electroquímica posible es:



$$[\text{H}_2\text{CO}_3] = 0.002\text{M}, \quad [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] = 0.03\text{M}, \quad [\text{H}^+] = 1 \quad (\text{pH} = 0.0)$$

$$E_a = 0.6063\text{V}$$

CATODO:

No hay reacción química, la reacción electroquímica es:



$$[\text{Fe}^{3+}] = 0.02\text{M}, \quad [\text{Fe}^{2+}] = 0.005\text{M}$$

$$E_c = 0.8061\text{V}$$

$$\Delta E = 0.1998$$

Pila galvánica

La reacción global es:



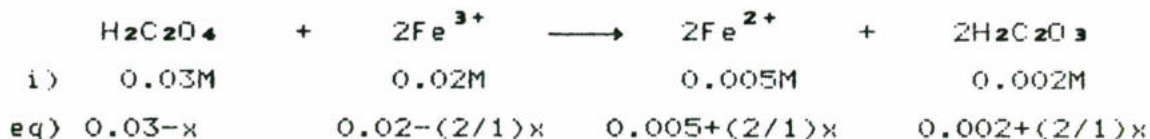
b.- Cuando invierte sus características:

$$\Delta E = 0$$

o sea

$$E_c = E_a$$

De la reacción global, conocemos como varían las concentraciones:



De las reacciones anódica y catódica:

$$E_a = -0.49 + (0.06/2)\log[(0.002+2x)^2(1)^2/(0.03-x)]$$

$$E_c = 0.77 + (0.06/1)\log[(0.02-2x)/(0.005+2x)]$$

Sabemos que $E_c=E_a$, por lo cual igualamos y calculamos el

valor de x:

$$\begin{aligned} -0.49 + (0.06/2)\log[(0.002+2x)^2(1)^2/(0.03-x)] &= \\ &= 0.77 + (0.06/1)\log[(0.02-2x)/(0.005+2x)] \end{aligned}$$

$$-1.26 = (0.03) \log \frac{(0.02-2x)^2}{(0.005+2x)^2} - (0.03)\log \frac{(0.002+2x)^2}{(0.03-x)}$$

$$10^{-42} = \frac{(0.02-2x)^2 (0.03-x)}{(0.005+2x)^2 (0.002+2x)^2}$$

Para obtener un valor positivo de x ya que no trabajamos con concentraciones negativas, necesitamos que $0.03-x$ sea mayor a cero, por lo tanto podemos decir que x es menor a 0.03:

$$0.03 - x > 0 \quad \therefore \quad x < 0.03$$

más aun, para que la concentración de Fe^{3+} no sea 0 debe ser x menor al valor que se deduce del factor $0.02 - 2x$:

$$0.02 - 2x > 0$$

$$x < (0.02/2) = 0.0100$$

por lo tanto, sustituimos este valor como x, y también $[Fe^{3+}] = 0.02-2x$:

$$10^{-42} = \frac{[Fe^{3+}]^2 (0.03-x)}{[0.005+2(0.01)]^2 [0.002+2(0.01)]^2}$$

$$[Fe^{3+}] = (1.5125 \cdot 10^{-47})^{(1/2)}$$

$$[Fe^{3+}] = 10^{-23.4102} M$$

$$x \approx 0.01$$

$$[Fe^{3+}] = 10^{-23.4102} M$$

$$[Fe^{2+}] \approx 0.005 + 2x = 0.025M$$

$$[H_2C_2O_4] \approx 0.03 - x = 0.02M$$

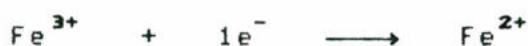
$$[H_2CO_3] \approx 0.002 + 2x = 0.022M$$

$$E_a = -0.5385V$$

$$E_c = -0.5385V$$

Como era de esperarse, E_a y E_c son iguales.

c.- Tomando el Fe^{3+} como referencia, calculamos los n_{eq} transformados aunque el n_{eq} se puede calcular con cualquiera de las especies:



$$n_{eq} = (n_1/a)n_{Fe^{3+}}$$

si $n_{Fe^{3+}} = [Fe^{3+}]t \cdot V$

$$n_{eq} = (n_1/a)[Fe^{3+}]t \cdot V$$

$[Fe^{3+}]t$ es la concentración de Fe^{3+} transformada o sea: $2x$.

$$n_{eq} = (1/1)(2 \cdot 0.01)(0.1) = 0.002$$

$$q = it$$

$$n_{eq} = q/F = (it)/F$$

$$\therefore t = 19300 \text{ segs} = 5.3611 \text{ hrs.}$$

d.- Son los que se obtuvieron en b.-

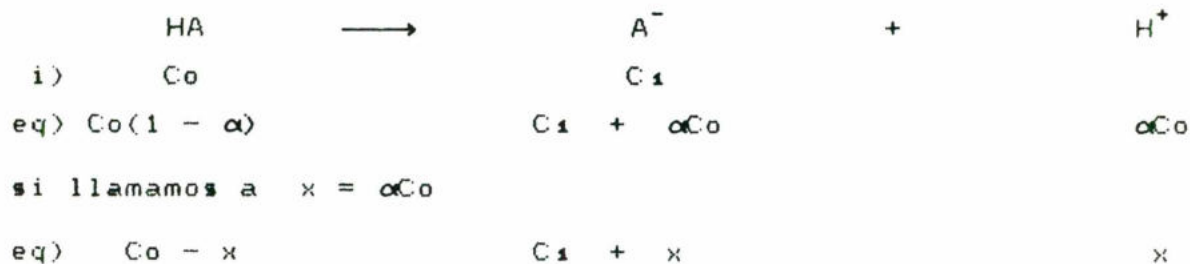
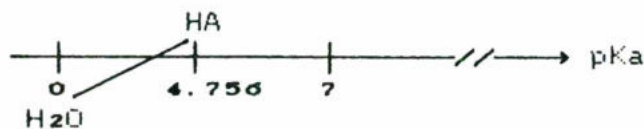
5.-

ANODO:

HA = Acido acético, concentración C_0 .

A^{-} = Acetato, concentración C_1

El pH es menor a 7 por lo que el equilibrio lo da la disociación del ácido:



$$[HA] + [A^{-}] = C_t$$

Dado que pH = 5: $[H^{+}] = 10^{-5}$

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \left(\frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \right)$$

$$5 = 4.756 + \log \left\{ \frac{[\text{A}^-]}{(\text{Ct} - [\text{A}^-])} \right\}$$

así: $[\text{A}^-] = 0.0291\text{M}$
 $[\text{HA}] = \text{Ct} - [\text{A}^-] = 0.0291\text{M}$

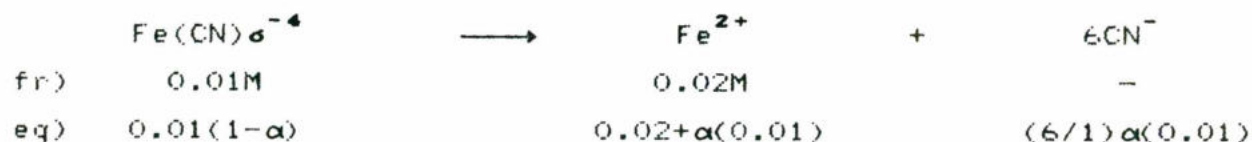
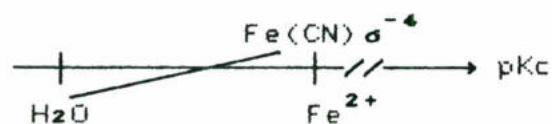
en el equilibrio: $[\text{HA}] = 0.0291\text{M}$
 $[\text{A}^-] = 0.0509\text{M}$
 $[\text{H}^+] = 10^{-5}\text{M}$

CATODO

Se tiene la reacción química:



Para el equilibrio:



si $(n\text{Co})^n / K_c \geq 10^{(n+4)}$ entonces $\alpha \longrightarrow 0$
 como $[6(0.01)]^6 / 10^{-35.4} \geq 10^7$ $\therefore \alpha \longrightarrow 0$

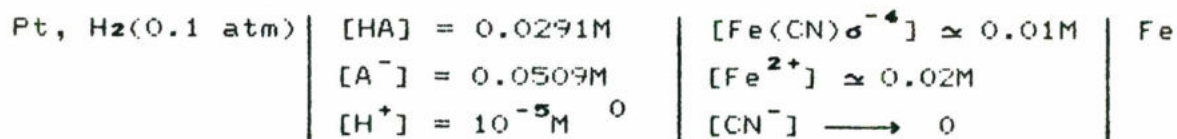
Las concentraciones en el equilibrio:

$$[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}] \simeq 0.01\text{M}$$

$$[\text{Fe}^{2+}] \simeq 0.02\text{M}$$

$$[\text{CN}^-] \longrightarrow 0$$

La pila queda:



La concentración de H^+ es muy pequeña, por lo cual la

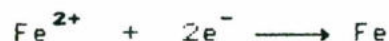
descartamos, así, la reacción en el ánodo será:



$$E^\circ(\text{HA}/\text{H}_2) = E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) - 0.06(2)\text{pKa}/2 = 0 - 0.06(4.756) \\ = -0.2854\text{V}$$

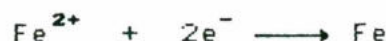
$$E_a = -0.2854 + (0.06/2)\log\{[\text{HA}]^2/(\text{PH}_2 \cdot [\text{A}^-]^2)\} = -0.2699\text{V}$$

En el cátodo tenemos que la reacción será:



debido a que la reacción $\text{Fe}^{3+} + 6\text{CN}^- + 1\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ no es posible ya que no existe el ión CN^- .

Así:



$$E_c = -0.44 + (0.06/2)\log[\text{Fe}^{2+}] = -0.4910\text{V}$$

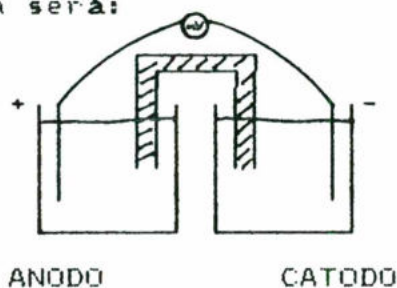
$$\Delta E = -0.2211\text{V}$$

Pila electrolítica

Reacción global:

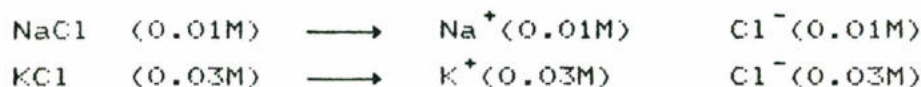


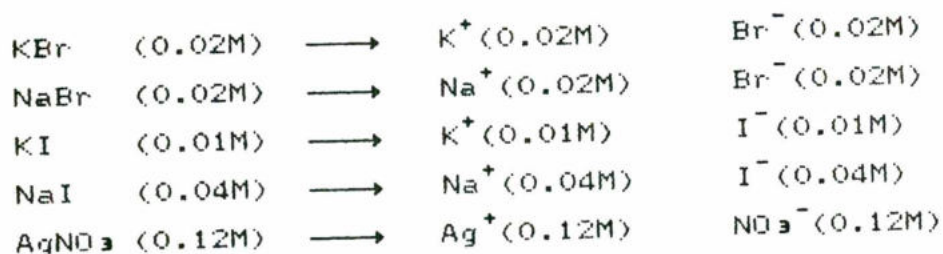
6.- El esquema de la pila será:



Las sales en el ánodo y en el cátodo son solubles en el agua, por lo cual:

ANODO:





En resumen:

[Na ⁺] = 0.07M	[Cl ⁻] = 0.04M
[K ⁺] = 0.06M	[Br ⁻] = 0.04M
[Ag ⁺] = 0.12M	[I ⁻] = 0.05M
[NO ₃ ⁻] = 0.12M	

CATODO:

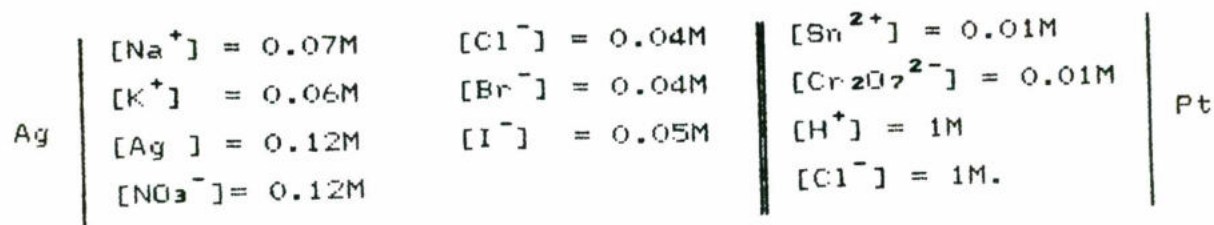
El dicromato estannoso (SnCr₂O₇) 0.01M se solubiliza en:

$$[Sn^{2+}] = 0.01M$$

$$[Cr_2O_7^{2-}] = 0.01M$$

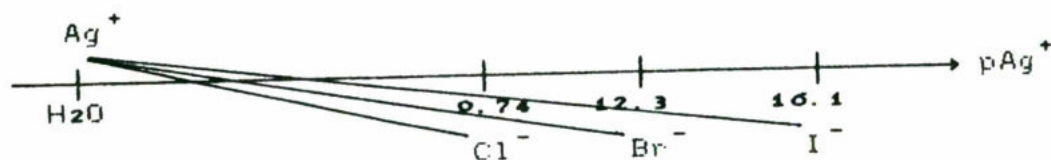
y el HCl 1M se disocia: [H⁺] = 1M, [Cl⁻] = 1M.

El diagrama de la pila quedaría:

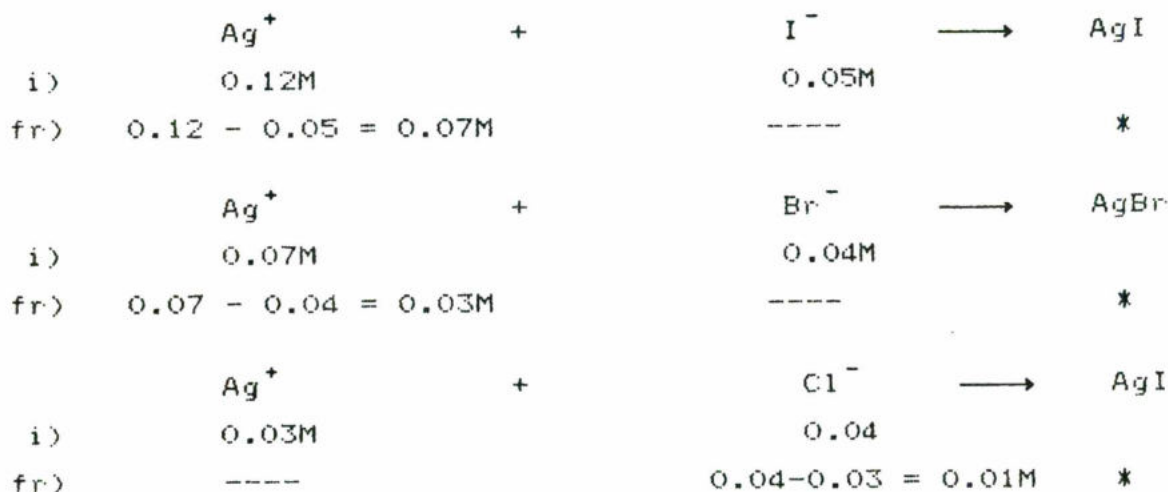


ANODO:

Reaccionan químicamente los iones Ag⁺ con Cl⁻, Br⁻, e I⁻; los demás iones son espectadores únicamente:



La reacción más espontánea es Ag⁺ con I⁻ después Ag⁺ + Br⁻ y Ag⁺ + Cl⁻.



La reacción entre Cl^- y AgBr establece el equilibrio.



$$K = [\text{Br}^-]/[\text{Cl}^-] = K_{\text{sAgBr}}/K_{\text{sAgCl}} = 10^{-2.56}$$

$$K = 0.01\alpha / [0.01(1-\alpha)]$$

$$\alpha = K/(1+K)$$

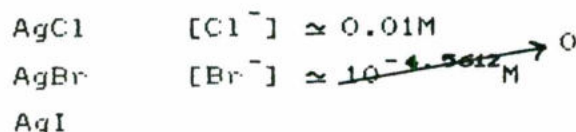
calculando:

$$\alpha = 10^{-2.5612}$$

$$[\text{Cl}^-] \approx 0.01\text{M}$$

$$[\text{Br}^-] \approx 10^{-4.5612}\text{M}$$

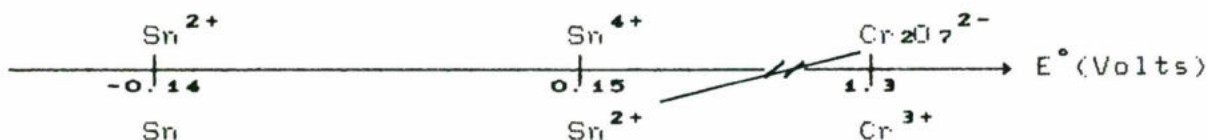
En conclusión, al equilibrio en el ánodo tenemos las especies:



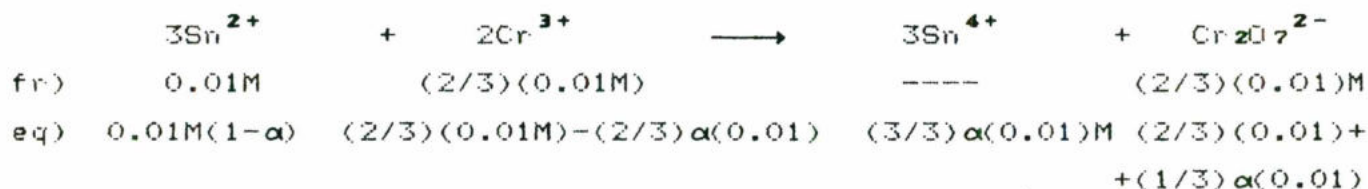
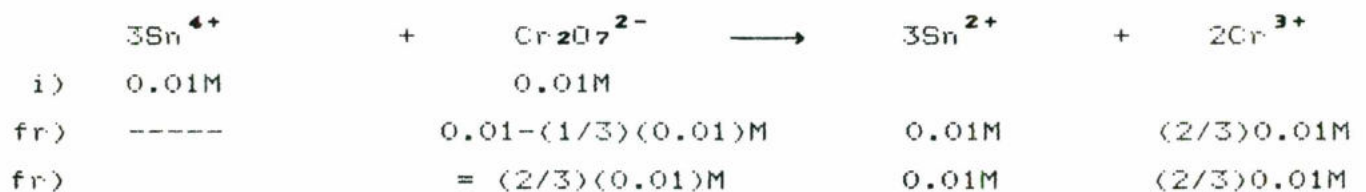
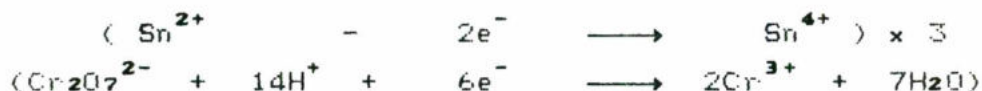
Este valor de $[\text{Br}^-]$ es muy pequeño, así que lo vamos a considerar que tiende a cero.

CATODO:

De acuerdo a la siguiente tabla:



se lleva a cabo la reacción química entre Sn^{2+} y $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$:

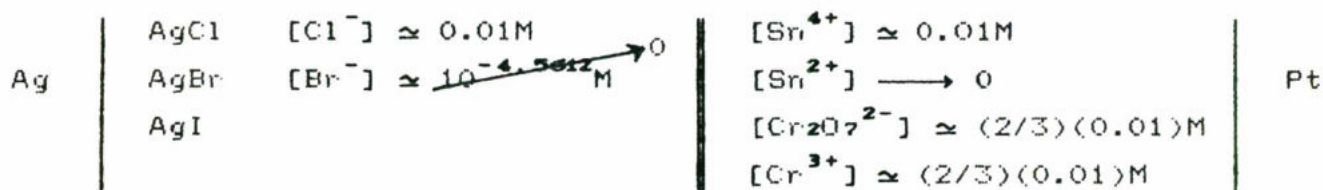


$$\begin{aligned} \text{Si } |E^\circ(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) - E^\circ(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+})| &\geq 0.3 \quad \alpha \longrightarrow 0 \\ \text{entonces como } |1.3 - 0.15| &= 1.15 \quad \therefore \alpha \longrightarrow 0 \end{aligned}$$

Las concentraciones al equilibrio serán:

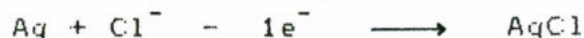
$$\begin{aligned} [\text{Sn}^{4+}] &\approx 0.01\text{M} \\ [\text{Sn}^{2+}] &\longrightarrow 0 \\ [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] &\approx (2/3)(0.01)\text{M} \\ [\text{Cr}^{3+}] &\approx (2/3)(0.01)\text{M} \end{aligned}$$

El diagrama de la pila con concentraciones al equilibrio queda:



ANODO:

La única reacción anódica posible es:

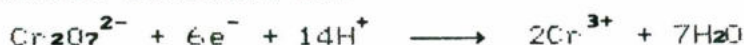


$$E^\circ(\text{AgCl}/\text{Ag}) = 0.799 - (0.06)(9.74) = 0.2146\text{V}$$

$$E_a = 0.2146 + (0.06/1)\log(1/[\text{Cl}^-]) = 0.3346\text{V}$$

CATODO:

La reacción catódica es:



$$E_c = 1.3 + (0.06/6)\log\{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}][\text{H}^+]^{14}/[\text{Cr}^{3+}]^2\} = 1.3218\text{V}$$

Reacción global:



$$\Delta E = 1.1072\text{V}$$

La pila es galvánica.

7.-

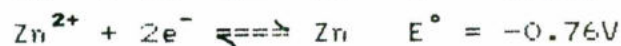
$$\Delta E = 1.104 \text{ Volts}$$

$$i = 0.5\text{A}$$

$$t = 18.1 \text{ hrs} = 65160 \text{ segs}$$

$$V = 219 \text{ ml} = 0.219 \text{ lts}$$

$$w = 15 \text{ grs}$$



a.- Necesitamos que ΔE sea mayor a 0, por lo tanto $E_c - E_a > 0$ o sea:
 $E_c > E_a$.

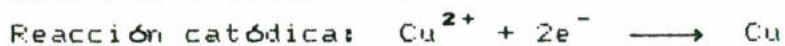
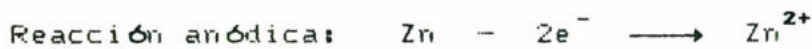
$$\text{Para la reacción del cobre} \quad E = 0.34 + (0.06/2)\log [\text{Cu}^{2+}]$$

$$\text{y para la reacción del zinc} \quad E = -0.76 + (0.06/2)\log [\text{Zn}^{2+}]$$

por lo que determinamos que el ánodo es de zinc, y el cátodo de cobre, ya que los valores de E a concentraciones usuales, serán mayor para la ecuación del cobre, que el valor de E para la reacción del zinc.

Así:

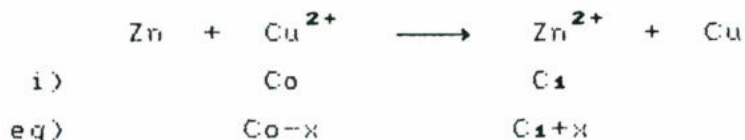




la reacción global será:



b) Si determinamos que $[\text{Cu}^{2+}] = C_0$ y $[\text{Zn}^{2+}] = C_1$ al inicio, y que la cantidad transformada es x ; entonces a partir de la reacción global, podemos expresar que:



La cantidad x (concentración) transformada, la determinamos por medio del número de equivalentes-gr transformados:

$$n_{eq} = (n_1/a)n_x$$

si $n_x = [X]V$

$$n_{eq}X = (n_1/a)[X]V$$

si $n_{eq} = it/F$

$$it/F = (n_1/a)[X]V$$

para $[\text{Cu}^{2+}]_t$: $[\text{Cu}^{2+}]_t = \{0.5(65160)(1)\} / \{(96500)(2)(.219)\}$

así:

$$[\text{Cu}^{2+}]_t = 0.7708\text{M}$$

$$[\text{Zn}^{2+}]_t = 0.7708\text{M}$$

Esta concentración nos representa la cantidad de Cu^{2+} y Zn^{2+} transformada; para el Cu^{2+} la cantidad transformada es x e igual para Zn^{2+} ; por lo que:

$$x = 0.7708\text{M}$$

A cualquier tiempo:

$$E_c = 0.34 + (0.06/2)\log [\text{Cu}^{2+}]$$

$$E_a = -0.76 + (0.06/2)\log [\text{Zn}^{2+}]$$

Al inicio:

$$E_c = 0.34 + (0.06/2)\log(C_0)$$

$$E_a = -0.76 + (0.06/2)\log(C_1)$$

y como $\Delta E = 1.104V$

$$0.34 + (0.06/2)\log(Co) - [-0.76 + (0.06/2)\log(C_1)] = 1.104$$

$$Co/C_1 = 10^{0.1333}$$

cuando $\Delta E = 0.0 V$

$$E_a = -0.76 + (0.06/2)\log(C_1+x)$$

$$E_c = 0.34 + (0.06/2)\log(Co-x)$$

$$0.34 + (0.06/2)\log(Co-x) - [-0.76 + (0.06/2)\log(C_1+x)] = 0$$

$$(Co-x)/(C_1+x) = 10^{-36.6667}$$

sustituyendo $Co = 10^{0.1333} C_1$ en esta última expresión:

$$C_1 = \frac{10^{-36.6667} x + x}{10^{0.1333} - 10^{-36.6667}}$$

si $x = 0.7708$

$$C_1 = 0.5671M$$

$$Co = 0.7708M$$

c) Al final:

$$[Cu^{2+}] = Co - x \simeq 0$$

$$[Zn^{2+}] = C_1 + x \simeq 1.3379M$$

$$\Delta E = 0$$

d) Aunque tenemos que al final $[Cu^{2+}] \longrightarrow 0$, si es posible conocer E_c :

si $E_a = -0.76 + 0.03\log(C_1+x) \simeq -0.7562V$ y como $E_a = E_c$
por lo tanto: $E_c = 0.7562$

de este potencial podemos deducir $[Cu^{2+}]$:

$$-0.7562 = 0.34 + 0.03\log[Cu^{2+}]$$

$$[Cu^{2+}] \simeq 10^{-36.54}M$$

e) Al inicio:

$$E_a = -0.76 + (0.06/2)\log(C_1) = -0.7674V$$

$$E_c = 0.34 + (0.06/2)\log(Co) = 0.3366V$$

f) Ya calculados: $E_c = E_a = -0.7562V$

g) Para el Cu^{2+} :
 $W_{Cu^{2+}} = n_{Cu^{2+}} P M_{Cu^{2+}}$
 $= [Cu^{2+}] t \cdot V \cdot P M_{Cu^{2+}}$
 $= (0.7708)(0.219)(63.546)$
 $= 10.7269 \text{ grs}$

Para el Zn^{2+} :
 $W_{Zn^{2+}} = n_{Zn^{2+}} P M_{Zn^{2+}}$
 $= [Zn^{2+}] t \cdot V \cdot P M_{Zn^{2+}}$
 $= 11.0365 \text{ grs}$

De acuerdo con la reacción global:



el electrodo de Zn pierde peso y el Cu gana:

Peso del electrodo de Zn = 15grs - 11.0365grs = 3.9635 grs

Peso del electrodo de Cu = 15grs + 10.7260grs = 25.7269 grs

h) Los neq transformados son: $neq = (it)/F = 0.3376 \text{ eq-g}$
cuando se transforma el 60%: $neq = 0.2026 \text{ eq-g}$.
o sea: $t = 39096.01 \text{ segs} = 10.86 \text{ hrs.}$

Directamente se pudo obtener: $18.1 \text{ hrs.} \cdot 0.6 = 10.86 \text{ hrs.}$

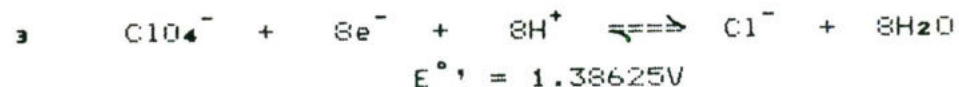
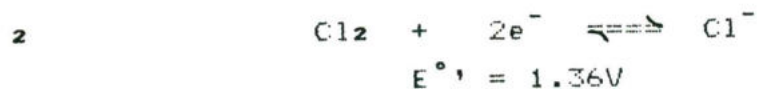
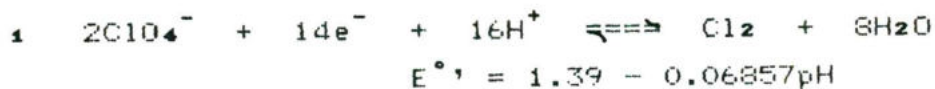
8.-

Especies estables:

A pH = 0.0	Estado de oxidación	A pH = 14.0
ClO_4^-	VII	ClO_4^-
Cl_2	0	
Cl^-	-I	Cl^-

Intervalos:

0 - 0.4375	0.4375 - 14
ClO_4^-	ClO_4^-
$Cl_2 > 1$	> 3
$Cl^- > 2$	Cl^-



ECUACION	VALIDEZ DE pH	PUNTOS
1	0 - 0.4375	(0, 1.39) - (0.4375, 1.36)
2	0 - 0.4375	(0, 1.36) - (0.4375, 1.36)
3	0.4375 - 14	(0.4375, 1.36) - (14, 0.54625)

VER LA GRAFICA # 83

9.-

Necesitamos determinar el E° para el cambio de 8/3 a 2:

ESTADO DE
OXIDACION

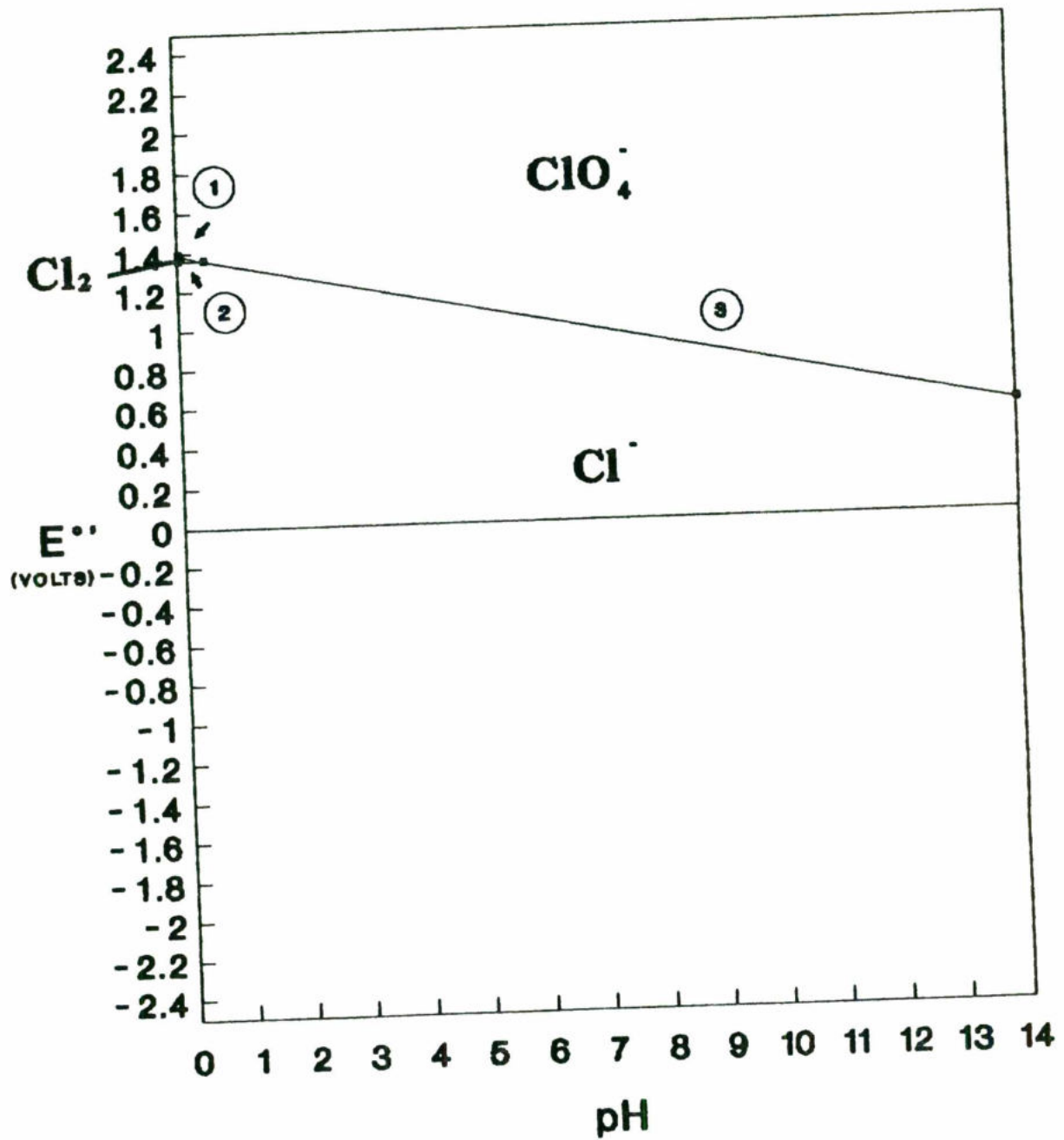
4		MnO_2	
	0.79V <		
3		Mn_2O_3	
	0.64V <		1.23V
8/3		Mn_3O_4	
	$E^\circ = ?$ <		
2		Mn^{2+}	

Por lo tanto:

$$1.23 = [(0.79)(1) + (0.64)(1/3) + E^\circ(2/3)]/2$$

$$E^\circ = 2.1851\text{V}$$

DIAGRAMA DE POURBAIX CLORO



GRAFICA # 83

Así, siguiendo los pasos descritos en la unidad III:

PASOS 1) 2) 3)

	E° (Volts)
MnO_4^-	
MnO_4^{2-} >	0.60
MnO_2 >	2.26
Mn_2O_3 >	0.79
Mn_3O_4 >	0.64
Mn^{2+} >	2.1851
Mn >	-1.18

A partir de este punto se analiza la estabilidad a $pH=0.00$, quedando finalmente estables las especies siguientes:

	E° (Volts)
MnO_4^{2-} >	1.7067
MnO_2 >	1.23
Mn^{2+} >	-1.18
Mn	

PASO 4) Únicamente el estado de oxidación II cambia su forma, ya que precipita como MnO a un valor de pH :

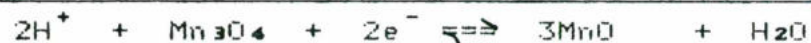
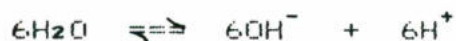
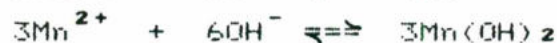
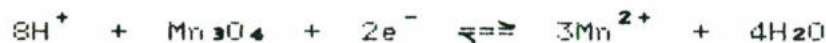
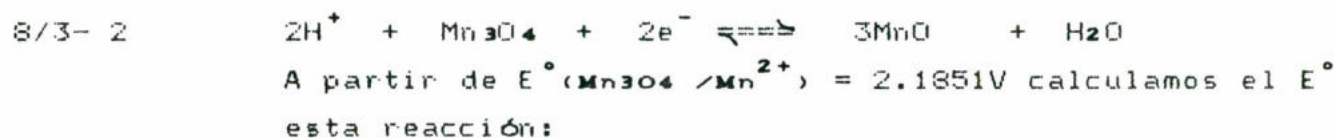
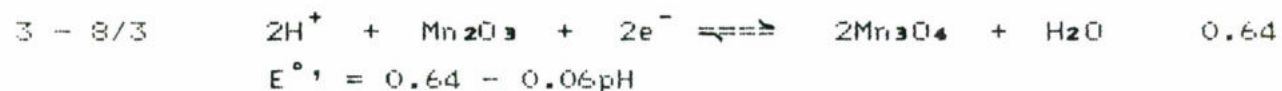
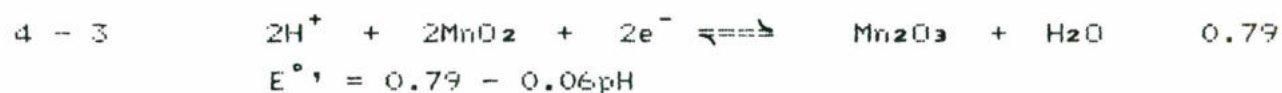
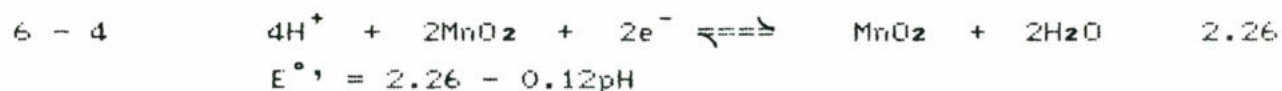
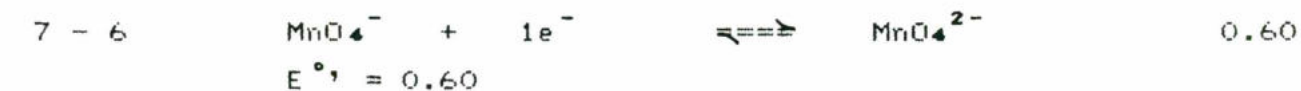
$$pH_i = 14 - (pK_s/n) = 14 - (12.7/2) = 7.65$$

Así, a $pH = 14.00$

- MnO_4^-
- MnO_4^{2-}
- MnO_2
- Mn_2O_3
- Mn_3O_4
- MnO
- Mn

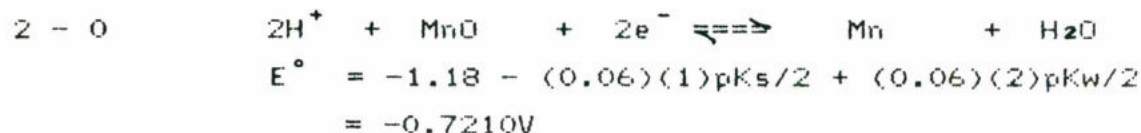
Las reacciones electroquímicas para estos cambios, así como las ecuaciones para calcular E° , son:

CAMBIO DE ESTADO DE OXIDACION	REACCION	E° (Volts)
-------------------------------	----------	---------------------



$$E^{\circ} = 2.1851 - (0.06)(3)pK_s/2 - (0.06)(6)pK_w/2 = 0.8081V$$

$$E^{\circ} = 0.8081 - 0.06pH$$



$$E^{\circ} = -0.7210 - 0.06pH$$

A pH = 14:

	E° (Volts)
MnO_4^-	
MnO_4^{2-} >	0.60
MnO_2 >	0.58
Mn_2O_3 >	-0.05
Mn_3O_4 >	-0.20
MnO >	-0.0319
Mn >	-1.5610

PASO 5) Finalmente las especies estables a pH=14 son:

	E° (Volts)
MnO_4^-	
MnO_4^{2-} >	0.60
MnO_2 >	0.58
Mn_2O_3 >	-0.05
MnO > =	$[(-0.2)(1/3) + (-0.0319)(2/3)] / [(1/3) + (2/3)] = -0.0879V$
Mn >	-1.5610

PASO 6)

ESTABLES A pH = 0.0	ESTADO DE OXIDACION	ESTABLES A pH = 14.0
MnO_4^-	7	MnO_4^-
	6	MnO_4^{2-}
MnO_2	4	MnO_2
	3	Mn_2O_3
Mn^{2+}	2	MnO
Mn	0	Mn

El estado de oxidación 6 se vuelve estable a un pH mayor a cero, pHx.

El estado de oxidación 3 también se vuelve estable a un pH mayor a cero, pHy.

El Mn^{2+} cambia de forma a MnO .

El total de cambios en el sistema es 3.

PASO 7) CE = 2

CF = 1

NMI = 2 + 1 = 4

PASO 8) Los intervalos que sólo se generan por cambio de forma son:

UNIDADES DE pH →	0 - 7.65	7.65 - 14
	MnO_4^-	MnO_4^-
	$MnO_2 > 1$	$MnO_4^{2-} > 4$
	$Mn^{2+} > 2$	$MnO_2 > 5$
	$Mn > 3$	$Mn_2O_3 > 6$
		$MnO > 7$
		$Mn > 8$

Las reacciones electroquímicas y sus ecuaciones electroquímicas son:

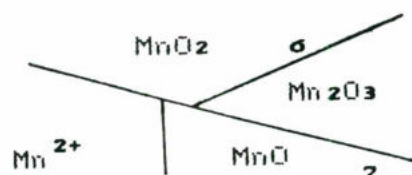
- 1 $MnO_4^- + 4H^+ + 3e^- \rightleftharpoons MnO_2 + 2H_2O$ $E^{\circ'} = 1.7067 - 0.08pH$
- 2 $MnO_2 + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 2H_2O$ $E^{\circ'} = 1.23 - 0.12pH$
- 3 $Mn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Mn$ $E^{\circ'} = -1.18$
- 4 $MnO_4^- + 1e^- \rightleftharpoons MnO_4^{2-}$ $E^{\circ'} = 0.60$
- 5 $MnO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons MnO_2 + 2H_2O$ $E^{\circ'} = 2.26 - 0.12pH$
- 6 $2MnO_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons Mn_2O_3 + H_2O$ $E^{\circ'} = 0.79 - 0.06pH$
- 7 $Mn_2O_3 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2MnO + H_2O$
 $E^{\circ} = E^{\circ}(Mn_2O_3/Mn^{2+}) + (0.06)(2)pK_s/2 - (0.06)(4)pK_w/2 = 0.7521V$
 $E^{\circ'} = 0.7521 - 0.06pH$
- 8 $MnO + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons Mn + H_2O$ $E^{\circ'} = -0.7210 - 0.06pH$

PASO 9) En este caso, buscamos la intersección de 4 y 5 para conocer cuando se vuelve estable MnO_4^{2-} :

$$pH_x = 13.833$$

Para la estabilidad del Mn_2O_3 tenemos dos casos:

CASO I) que se vuelva estable después de que el Mn^{2+} precipita, o sea a un pH mayor a 7.65; la gráfica en esa sección nos quedaría similar a:

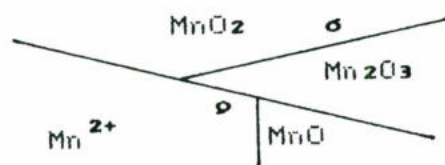


en este caso bastaría conocer la intersección de las rectas σ y γ para obtener el pH a que Mn_2O_3 se vuelve estable:

$$\sigma \quad 0.79 - 0.06pH = 0.7521 - 0.06pH \quad \gamma$$

como observamos, las rectas no se intersecan, por lo cual este caso no es válido.

CASO II) El Mn_2O_3 se vuelve estable antes de que Mn^{2+} precipite, o sea pH será menor a 7.65



La intersección de σ con ρ nos da el valor de pH:



Intersectando:

$$\sigma \quad 0.79 - 0.06pH = 1.6701 - 0.18pH \quad \rho$$

$$pH = 7.3342$$

PASO 10) Finalmente:

Intervalos de pH

0 - 7.3342	7.3342 - 7.65	7.65 - 13.833	13.833 - 14
MnO ₄ ⁻	MnO ₄ ⁻	MnO ₄ ⁻	MnO ₄ ⁻
MnO ₂ > 1	MnO ₂ > 1	MnO ₂ > 1	MnO ₄ ²⁻ > 4
Mn ²⁺ > 2	Mn ₂ O ₃ > 6	Mn ₂ O ₃ > 6	MnO ₂ > 5
Mn > 3	Mn ²⁺ > 9	MnO > 7	Mn ₂ O ₃ > 6
	Mn > 3	Mn > 8	MnO > 7
			Mn > 8

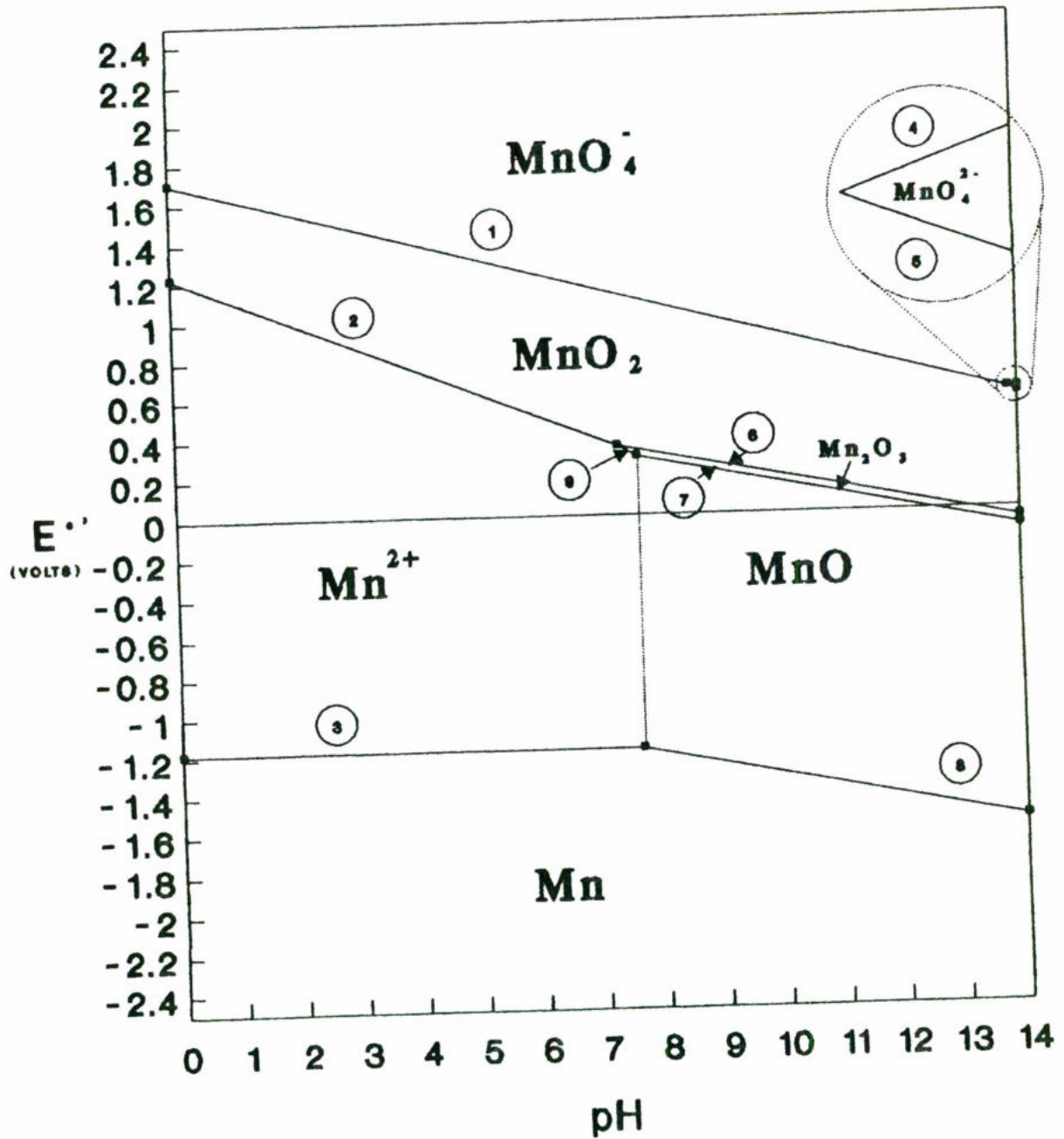
	ECUACION	VALIDEZ DE pH
1	$E^{\circ} = 1.7067 - 0.08\text{pH}$	0 - 13.833
2	$E^{\circ} = 1.23 - 0.12\text{pH}$	0 - 7.3342
3	$E^{\circ} = -1.18$	0 - 7.65
4	$E^{\circ} = 0.60$	13.833 - 14
5	$E^{\circ} = 2.26 - 0.12\text{pH}$	13.833 - 14
6	$E^{\circ} = 0.79 - 0.06\text{pH}$	7.3342 - 14
7	$E^{\circ} = 0.7521 - 0.06\text{pH}$	7.65 - 14
8	$E^{\circ} = -0.7210 - 0.06\text{pH}$	7.65 - 14
9	$E^{\circ} = 1.6710 - 0.18\text{pH}$	7.3342 - 7.65

PASO 11) Determinando los segmentos de recta:

De la ecuación:	PUNTOS
1	(0, 1.7067) - (13.833, 0.6001)
2	(0, 1.23) - (7.3342, 0.3499)
3	(0, -1.18) - (7.65, -1.18)
4	(13.833, 0.60) - (14, 0.60)
5	(13.833, 0.60) - (14, 0.58)
6	(7.3342, 0.3499) - (14, -0.05)
7	(7.65, 0.2931) - (14, -0.0879)
8	(7.65, -1.18) - (14, -1.5610)
9	(7.3342, 0.3499) - (7.65, 0.2931)

VER LA GRAFICA # 84

DIAGRAMA DE POURBAIX MANGANESO



GRAFICA # 84

10.-

ESTABLES A pH = 0.0	ESTADO DE OXIDACION	ESTABLES A pH = 14.0
NO_3^-	V	NO_3^-
N_2	0	N_2
NH_4^+	-III	NH_3

Intervalos:

	0 - 9.24	9.24 - 14
	NO_3^-	NO_3^-
	$\text{N}_2 > 1$	$\text{N}_2 > 1$
	$\text{NH}_4^+ > 2$	$\text{NH}_3 > 3$
1	$2\text{NO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10\text{e}^- \rightleftharpoons \text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ $E^{\circ'} = 1.2520 - 0.072\text{pH}$	
2	$\text{N}_2 + 8\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{NH}_4^+$ $E^{\circ'} = 0.2667 - 0.08\text{pH}$	
3	$\text{N}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$	

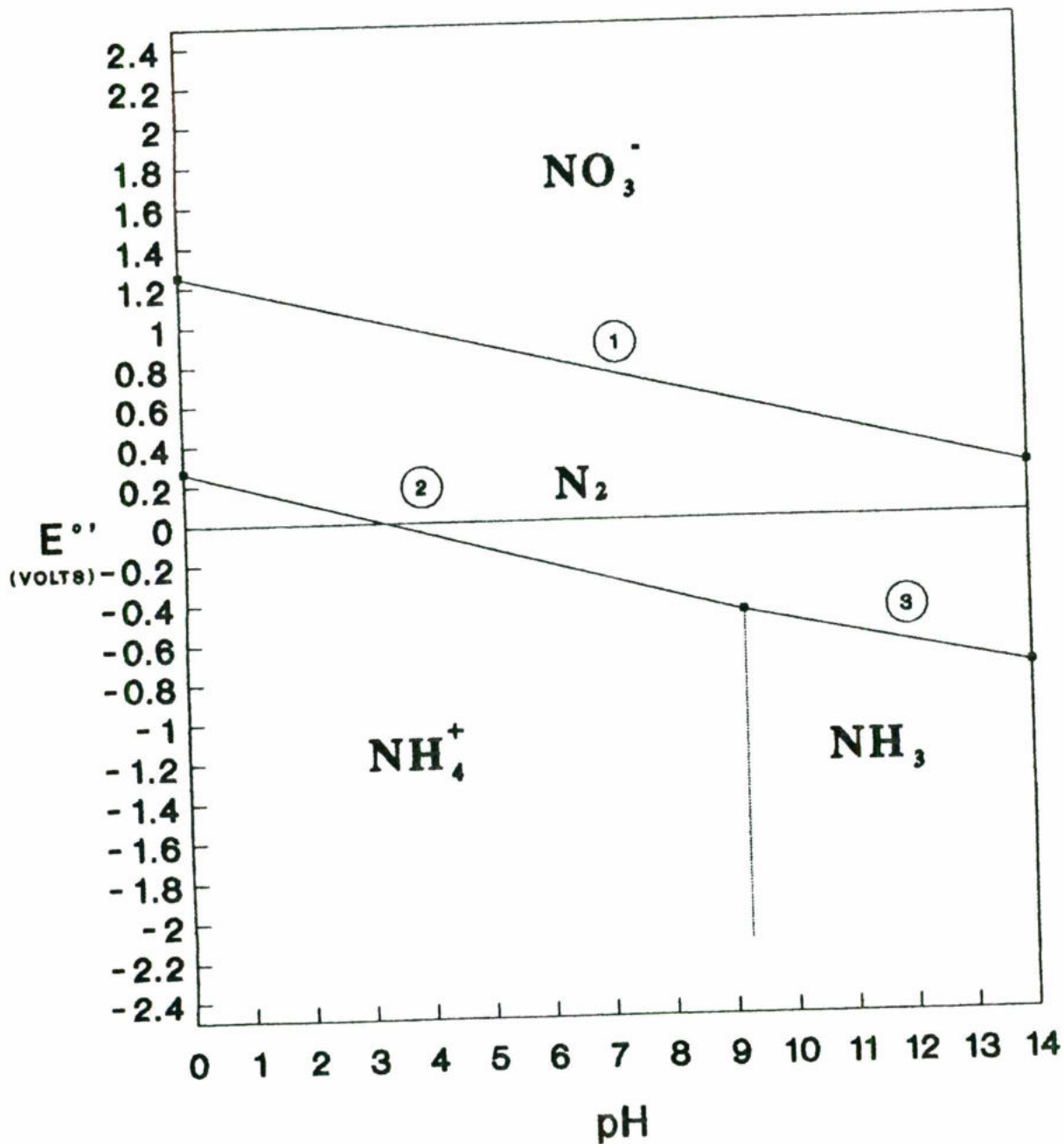
ECUACION	VALIDEZ DE pH	PUNTOS
1	0 - 14	(0, 1.2520) - (14, 0.2440)
2	0 - 9.24	(0, 0.2667) - (9.24, -0.4725)
3	9.24 - 14	(9.24, -0.4725) - (14, -0.7581)

VER GRAFICA # 85

11.-

ESPECIES	ESTADO DE OXIDACION	E° (Volts)
H_3PO_4	V >	-0.28
H_3PO_3	III >	-0.50
H_3PO_2	I >	-0.51
P_4	0 >	-0.07
PH_3	-III >	-0.07

DIAGRAMA DE POURBAIX NITROGENO



GRAFICA # 85

ESTABLES A
pH = 0.0

H₃PO₄
H₃PO₃
PH₃

ESTADO DE OXIDACION

V
III
-III

ESTABLES A
pH = 14.0

PO₄³⁻
HPO₃²⁻
PH₃

INTERVALOS DE pH:

0 - 2	2 - 2.12	2.12 - 6.6	6.6 - 7.21
H ₃ PO ₄ > 1	H ₃ PO ₄ > 3	H ₂ PO ₄ ⁻ > 5	H ₂ PO ₄ ⁻ > 6
H ₃ PO ₃ > 2	H ₂ PO ₃ ⁻ > 4	H ₂ PO ₃ ⁻ > 4	HPO ₃ ²⁻ > 7
PH ₃ > 2	PH ₃ > 4	PH ₃ > 4	PH ₃ > 7
	7.21 - 12.32	12.32 - 14.0	
	HPO ₄ ²⁻ > 8	PO ₄ ³⁻ > 9	
	HPO ₃ ²⁻ > 7	HPO ₃ ²⁻ > 7	
	PH ₃ > 7	PH ₃ > 7	

REACCIONES Y ECUACIONES DE E°':

1	H ₃ PO ₄ + 2H ⁺ + 2e ⁻ ⇌ H ₃ PO ₃ + H ₂ O	E°' = -0.28 - 0.06pH
2	H ₃ PO ₃ + 6H ⁺ + 6e ⁻ ⇌ PH ₃ + H ₂ O	E°' = -0.2867 - 0.06pH
3	H ₃ PO ₄ + H ⁺ + 2e ⁻ ⇌ H ₂ PO ₃ ⁻ + H ₂ O	E°' = -0.34 - 0.03pH
4	H ₂ PO ₃ ⁻ + 7H ⁺ + 6e ⁻ ⇌ PH ₃ + 3H ₂ O	E°' = -0.2667 - 0.07pH
5	H ₂ PO ₄ ⁻ + 2H ⁺ + 2e ⁻ ⇌ H ₂ PO ₃ ⁻ + H ₂ O	E°' = -0.2764 - 0.06pH
6	H ₂ PO ₄ ⁻ + H ⁺ + 2e ⁻ ⇌ HPO ₃ ²⁻ + H ₂ O	E°' = -0.4744 - 0.03pH
7	HPO ₃ ²⁻ + 8H ⁺ + 6e ⁻ ⇌ PH ₃ + 3H ₂ O	E°' = -0.2007 - 0.08pH
8	HPO ₄ ²⁻ + 2H ⁺ + 2e ⁻ ⇌ HPO ₃ ²⁻ + H ₂ O	E°' = -0.2581 - 0.06pH
9	PO ₄ ³⁻ + 3H ⁺ + 2e ⁻ ⇌ HPO ₃ ²⁻ + H ₂ O	E°' = 0.1115 - 0.09pH

ECUACION	VALIDEZ DE pH	PUNTOS EN LA GRAFICA
1	0 - 2	(0, -0.28) - (2, -0.4)
2	0 - 2	(0, -0.2867) - (2, -0.4067)
3	2 - 2.12	(0, -0.4) - (2.12, -0.4036)
4	2 - 6.6	(2, -0.4067) - (6.6, -0.7287)
5	2.12 - 6.6	(2.12, -0.4036) - (6.6, -0.7287)
6	6.6 - 7.21	(6.6, -0.6724) - (7.21, -0.6907)
7	6.6 - 14.0	(6.6, -0.7287) - (14, -1.3207)

ECUACION	VALIDEZ DE pH	PUNTOS EN LA GRAFICA
a	7.21 - 12.32	(7.21, -0.6907) - (12.32, -0.9473)
b	12.32 - 14.0	(12.32, -0.9973) - (14, -1.1485)

VER GRAFICA # 86

12.- Identificamos las especies a pH = 0.0, y sus estados de oxidación correspondientes:

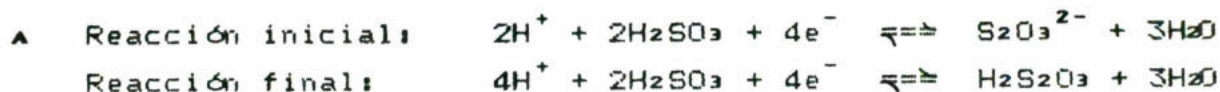
ESTADO DE OXIDACION		E°
VII	$S_2O_8^{2-}$	> 2.13V
VI	HSO_4^-	
IV	H_2SO_3	> 0.11V
2 1/2	$H_2S_4O_6$	
II	$H_2S_2O_3$	
0	S_8	> 0.14V
-II	H_2S	

A partir de los E° para:

A	$H_2SO_3/S_2O_3^{2-}$	= 0.40V
B	$S_2O_3^{2-}/S_8$	= 0.50V
C	$S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}$	= 0.08V

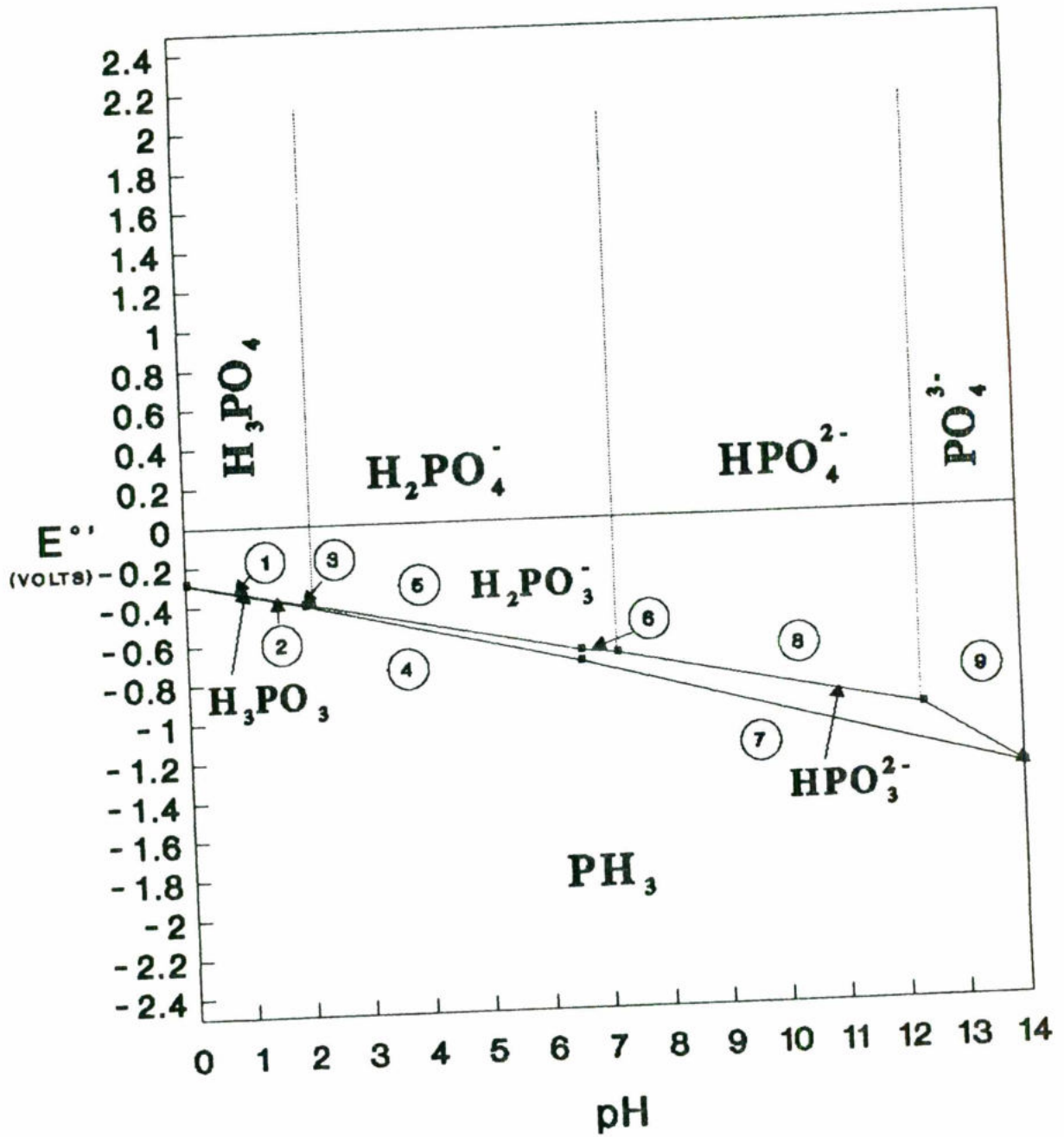
calculamos los valores correspondientes para:

A	$H_2SO_3/H_2S_2O_3$	para el $H_2S_2O_3$	$pK_{a1} = 1.7$	$pK_{a2} = 2.5$
B	$H_2S_2O_3/S_8$	para el $H_2S_2O_3$	$pK_{a1} = 1.7$	$pK_{a2} = 2.5$
C	$S_4O_6^{2-}/H_2S_2O_3$	para el $H_2S_2O_3$	$pK_{a1} = 1.7$	$pK_{a2} = 2.5$



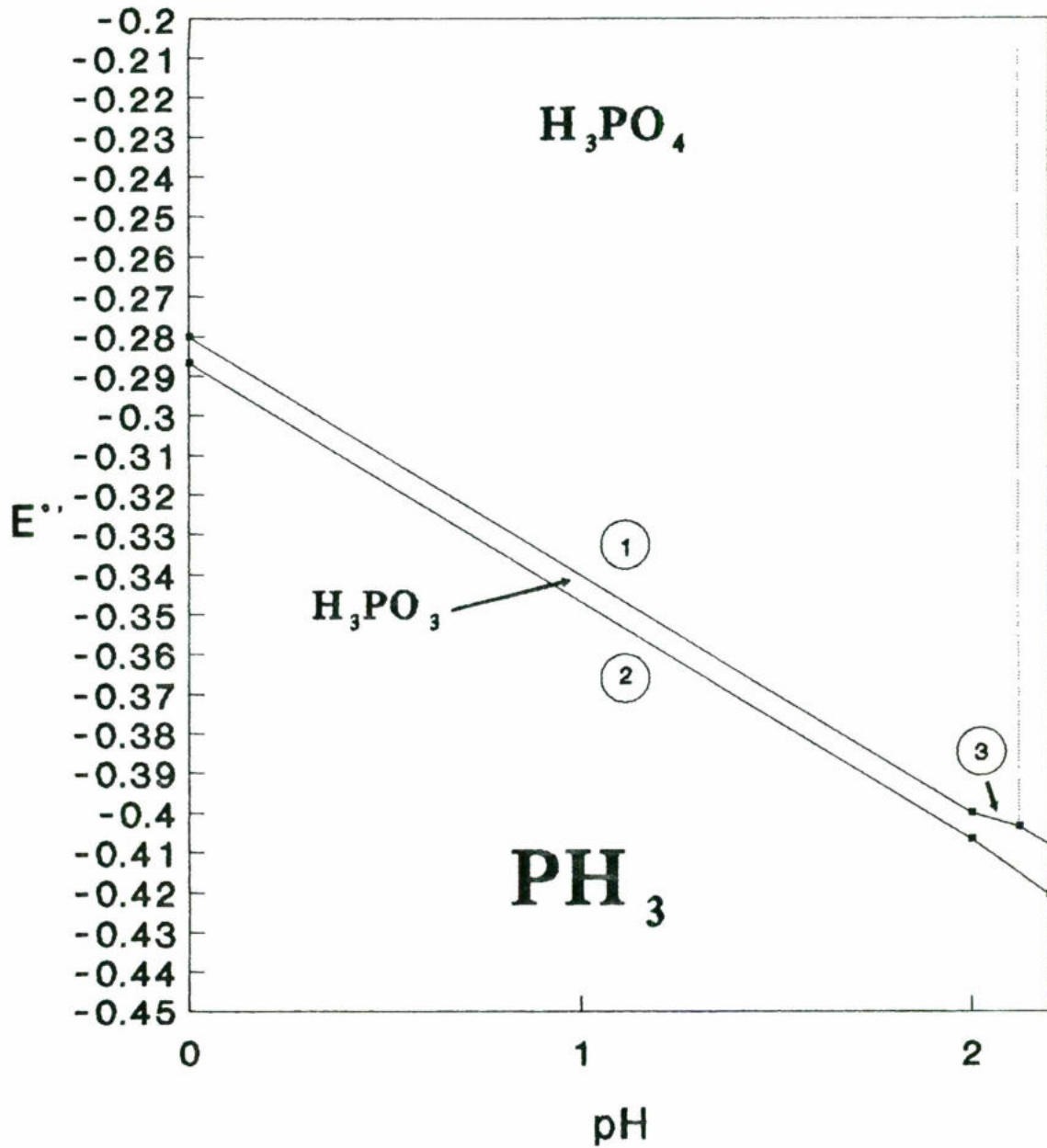
$$E^\circ (H_2SO_3/H_2S_2O_3) = 0.40 - (0.06)(1.7+2.5)/4 = 0.4630V$$

DIAGRAMA DE POURBAIX FOSFORO

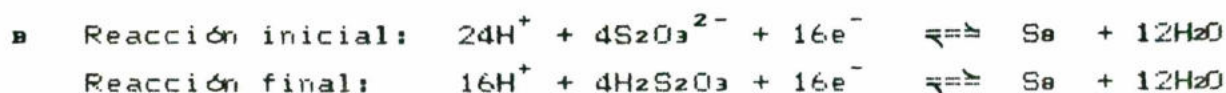


GRAFICA # 86

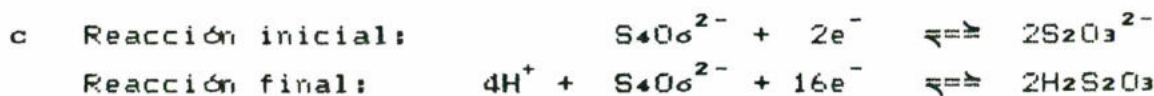
DIAGRAMA DE POURBAIX FOSFORO (DETALLE)



GRAFICA # 86D



$$E^\circ(\text{H}_2\text{SO}_3/\text{S}_8) = 0.50 - (0.06)(4)(1.7+2.5)/16 = 0.4370\text{V}$$



$$E^\circ(\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0.08 - (0.06)(2)(1.7+2.5)/2 = 0.3320\text{V}$$

Así:

ESTADO DE OXIDACION

IV	H_2SO_3	$E^\circ = ?$	
II 1/2	$\text{H}_2\text{S}_4\text{O}_6$	0.3320V	$E^\circ = 0.4630\text{V}$
II	$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$	0.4370V	
0	S_8		

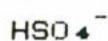
Calculamos el E° para $\text{H}_2\text{SO}_3/\text{H}_2\text{S}_4\text{O}_6$:

$$E^\circ = [(0.4630)(2) - (0.3320)(0.5)] / (1.5 + 0.5) = 0.5067\text{V}$$

Así, los valores de E° a pH = 0.0 son:

ESTADO DE OXIDACION		E°
VII	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$	2.13V
VI	HSO_4^-	0.11V
IV	H_2SO_3	0.5067V
2 1/2	$\text{H}_2\text{S}_4\text{O}_6$	0.3320V
II	$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$	0.4370V
0	S_8	
-II	H_2S	0.14V

ESTABLES A pH = 0.0



ESTADO DE OXIDACION

VII

VI

0

-II

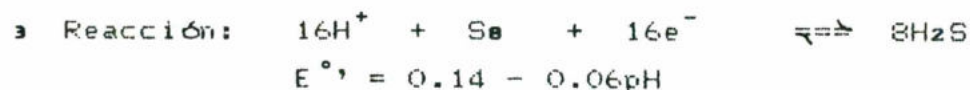
ESTABLES A pH = 14.0



Intervalos iniciales:

0 - 2	2 - 7	7 - 12.9	12.9 - pHx	pHx - 14
$S_2O_8^{2-}$	$S_2O_8^{2-}$	$S_2O_8^{2-}$	$S_2O_8^{2-}$	$S_2O_8^{2-}$
$HSO_4^- > 1$	$SO_4^{2-} > 4$	$SO_4^{2-} > 4$	$SO_4^{2-} > 4$	$SO_4^{2-} > 4$
$S_8 > 2$	$S_8 > 5$	$S_8 > 5$	$S_8 > ?$	$S_8 > ?$
$H_2S > 3$	$H_2S > 3$	$HS^- > 6$	$S^{2-} > ?$	S^{2-}

La especie S_8 se vuelve inestable a un pHx el cual puede estar entre pH=0 y pH=2 si las ecuaciones 2 y 3 se intersectan entre estos valores:



Intersección de 2 con 3:

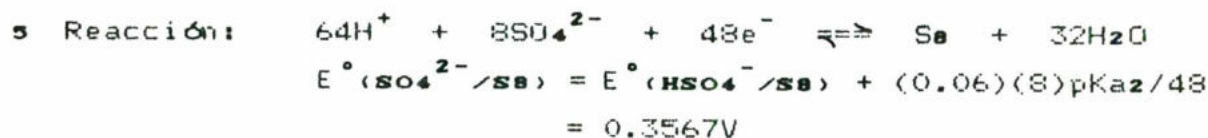
$$0.3367 - 0.07pH = 0.14 - 0.06pH$$

$$pH = 19.6700$$

Este valor no queda entre 0 y 2, por lo cual no se considera, así que entre este intervalo de pH, la especie S_8 es estable.

Analizamos el intervalo entre pH = 2 y pH = 7.

S_8 se vuelve inestable en este intervalo si la intersección de las ecuaciones 5 y 3, cae entre los límites del intervalo:



$$E^{\circ'} = 0.3567 - 0.08pH$$

Intersección de 5 con 3:

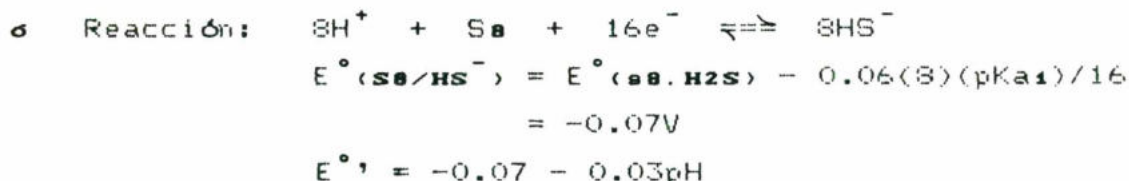
$$0.3567 - 0.08pH = 0.14 - 0.06pH$$

$$pH = 10.83$$

El valor encontrado de pH queda fuera del intervalo.

Analizamos el intervalo entre pH = 7 y pH = 12.9:

Intersectamos δ con σ :



Intersección de δ con σ :

$$0.3567 - 0.08pH = -0.07 - 0.03pH$$

$$pH = 8.5340$$

A este valor de pH, $pH_x = 8.5340$, la especie S_8 se hace inestable, los intervalos quedan finalmente:

0 - 2	2 - 7	7 - 8.534	8.534 - 12.9	12.9 - 14
$S_2O_8^{2-}$	$S_2O_8^{2-}$	$S_2O_8^{2-}$	$S_2O_8^{2-}$	$S_2O_8^{2-}$
$HSO_4^- > 1$	$SO_4^{2-} > 4$	$SO_4^{2-} > 4$	$SO_4^{2-} > 4$	$SO_4^{2-} > 4$
$S_8 > 2$	$S_8 > 5$	$S_8 > 5$	> 7	> 8
$H_2S > 3$	$H_2S > 6$	$HS^- > 6$	HS^-	S^{2-}

1	$2H^+ + S_2O_8^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons 2HSO_4^{2-}$	$E^\circ' = 2.13 - 0.06pH$
2	$56H^+ + 8HSO_4^- + 48e^- \rightleftharpoons S_8 + 32H_2O$	$E^\circ' = 0.3367 - 0.07pH$
3	$16H^+ + S_8 + 16e^- \rightleftharpoons 8H_2S$	$E^\circ' = 0.14 - 0.06pH$
4	$S_2O_8^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons 2SO_4^{2-}$	$E^\circ' = 2.01$
5	$64H^+ + 8SO_4^{2-} + 48e^- \rightleftharpoons S_8 + 32H_2O$	$E^\circ' = 0.3567 - 0.08pH$
6	$8H^+ + S_8 + 16e^- \rightleftharpoons 8HS^-$	$E^\circ' = -0.07 - 0.03pH$
7	$9H^+ + SO_4^{2-} + 8e^- \rightleftharpoons HS^- + 4H_2O$	$E^\circ' = 0.25 - 0.0675pH$
8	$8H^+ + SO_4^{2-} + 8e^- \rightleftharpoons S^{2-} + 4H_2O$	$E^\circ' = 0.1533 - 0.06pH$

ECUACION	VALIDEZ (pH)	PUNTOS
1	0 - 2	(0,2.13) - (2,2.01)
2	0 - 2	(0,0.3367) - (2,0.1967)
3	0 - 7	(0,0.14) - (7,-0.28)
4	2 - 14	(2,2.01) - (14,2.01)
5	2 - 8.5340	(2,0.1967) - (8.5340,-0.3260)
6	7 - 8.5340	(7,-0.28) - (8.5340,-0.3260)
7	8.5340 - 12.9	(8.5340,-0.3260) - (12.9,-0.6208)
8	12.9 - 14	(12.9,-0.6208) - (14, -0.6808)

VER LA GRAFICA # 87

13.- Especies a pH = 0.0:

		ESTADO DE OXIDACION	
	HXO ₃		V
	X ³⁺		III
	X(OH) ₂		II
	X		0
	H ₂ X		-II

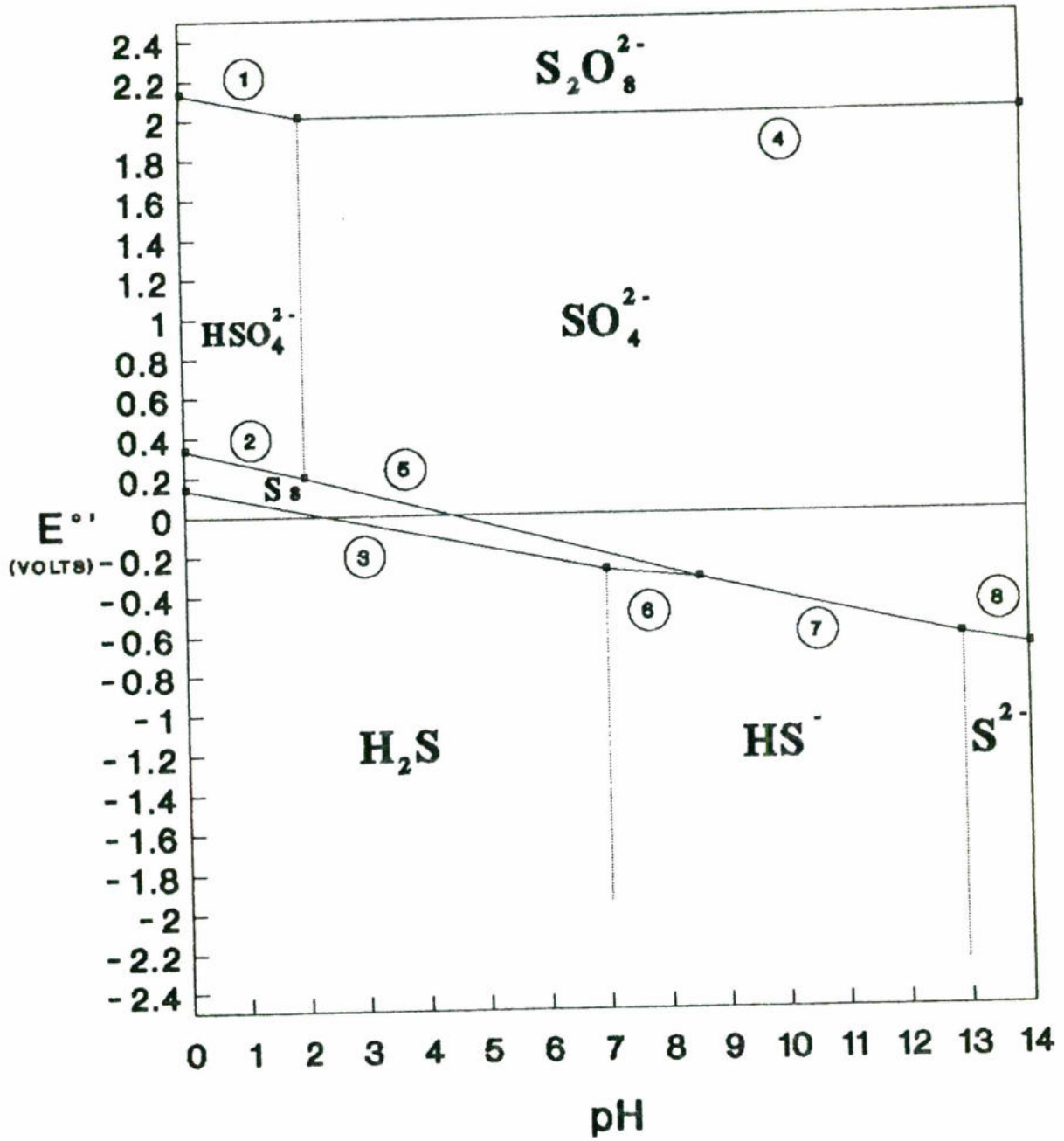
ESTABLES A pH = 0.0	ESTADO DE OXIDACION	ESTABLES A pH = 14.0
HXO ₃	V	XO ₃ ⁻
X ³⁺	III	
	II	X(OH) ₂
H ₂ X	-II	X ²⁻

Observemos que la especie X³⁺ se vuelve inestable a un pH_x, y la especie X(OH)₂ se vuelve estable a partir de un pH_y.

Los intervalos iniciales a partir de los cambios de forma son:

0 - 6.4	6.4 - 10.46	10.46 - 11.34	11.34 - 14
HXO ₃	HXO ₃	XO ₃ ⁻	XO ₃ ⁻
X ³⁺	X ³⁺	X ³⁺ → pH _x	
pH _y ←	X(OH) ₂	X(OH) ₂	X(OH) ₂
H ₂ X	HX ⁻	HX ⁻	X ²⁻

DIAGRAMA DE POURBAIX AZUFRE



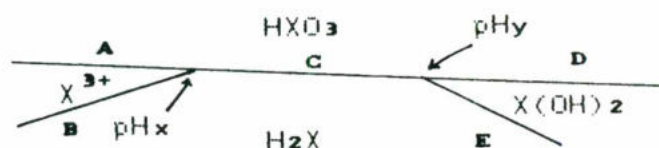
GRAFICA # 87

Entre alguno de estos intervalos debemos de encontrar el valor de pHx y de pHy.

Iniciamos con el intervalo de pH entre 0 y 6.4:

En este intervalo tenemos dos casos:

CASO I:



o sea, que tendríamos: $pH_x < pH_y$

0	-	pHx		pHx	-	pHy		pHy	-	6.4
		HXO ₃		HXO ₃		HXO ₃		HXO ₃		
		X ³⁺	>	A			>	C		D
			>	B						X(OH) ₂
		H ₂ X				H ₂ X		H ₂ X		>
										E

Este caso es válido, si las intersecciones entre las ecuaciones A con B (pHx) y D con E (pHy) se encuentran entre este intervalo y el valor de $pH_x < pH_y$.

A	$5H^+ + HXO_3 + 2e^- \rightleftharpoons X^{3+} + 3H_2O$	$E^{\circ'} = 1.722 - 0.15pH$
B	$2H^+ + X^{3+} + 5e^- \rightleftharpoons H_2X$	$E^{\circ'} = 0.86 - 0.024pH$
C	$3H^+ + HXO_3 + 3e^- \rightleftharpoons X(OH)_2 + H_2O$	$E^{\circ'} = 1.3720 - 0.06pH$
D	$4H^+ + X(OH)_2 + 4e^- \rightleftharpoons H_2X + 2H_2O$	$E^{\circ'} = 0.9070 - 0.06pH$

Intersección de A con B:

$$1.722 - 0.15pH = 0.86 - 0.024pH$$

$$pH = pH_x = 6.84$$

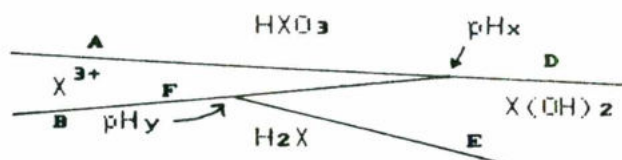
Este valor es mayor a 6.4.

Intersección de D con E:

$$1.3720 - 0.06pH = 0.9070 - 0.06pH$$

Por lo tanto, este caso no es correcto.

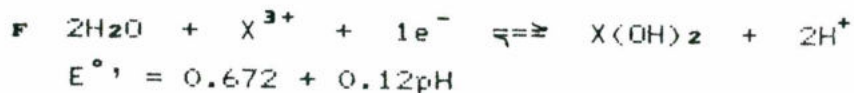
CASO II:



0 - pHy	pHy - pHx	pHx - 6.4
HXO ₃	HXO ₃	HXO ₃
X ³⁺ > A	X ³⁺ > A	> D
> B	X(OH) ₂ > F	X(OH) ₂
H ₂ X	H ₂ X > E	H ₂ X > E

En este caso, la especie X³⁺ se vuelve inestable después de que X(OH)₂ se haga estable, o sea pH_x > pHy.

Si lo anterior es cierto, entonces las intersecciones de B con F (pHy) y de A con D (pHx) deben de quedar entre pH = 0 y pH = 6.4.



Intersección de B con F:

$$0.86 - 0.024pH = 0.672 + 0.12pH$$

$$pH = pHy = 1.3056$$

Intersección de A con D:

$$1.722 - 0.15pH = 1.3720 - 0.06pH$$

$$pH = pHx = 3.8889$$

Los valores calculados de pH_x y pHy quedan dentro del intervalo de pH 0 a 6.4, y además pH_x > pHy, por lo cual este caso es correcto.

Los intervalos finales quedan:

0 - 1.3056	1.3056 - 3.8889	3.8889 - 6.4	6.4 - 10.46
HXO ₃	HXO ₃	HXO ₃	HXO ₃
X ³⁺ > 1	X ³⁺ > 1	> 5	> 5
> 2	X(OH) ₂ > 3	X(OH) ₂	X(OH) ₂
H ₂ X	H ₂ X > 4	H ₂ X > 4	HX ⁻ > 6

10.46 - 11.34 11.34 - 14.0

XO ₃ ⁻	XO ₃ ⁻
> 7	> 7
X(OH) ₂	X(OH) ₂
HX ⁻ > 6	X ²⁻ > 8

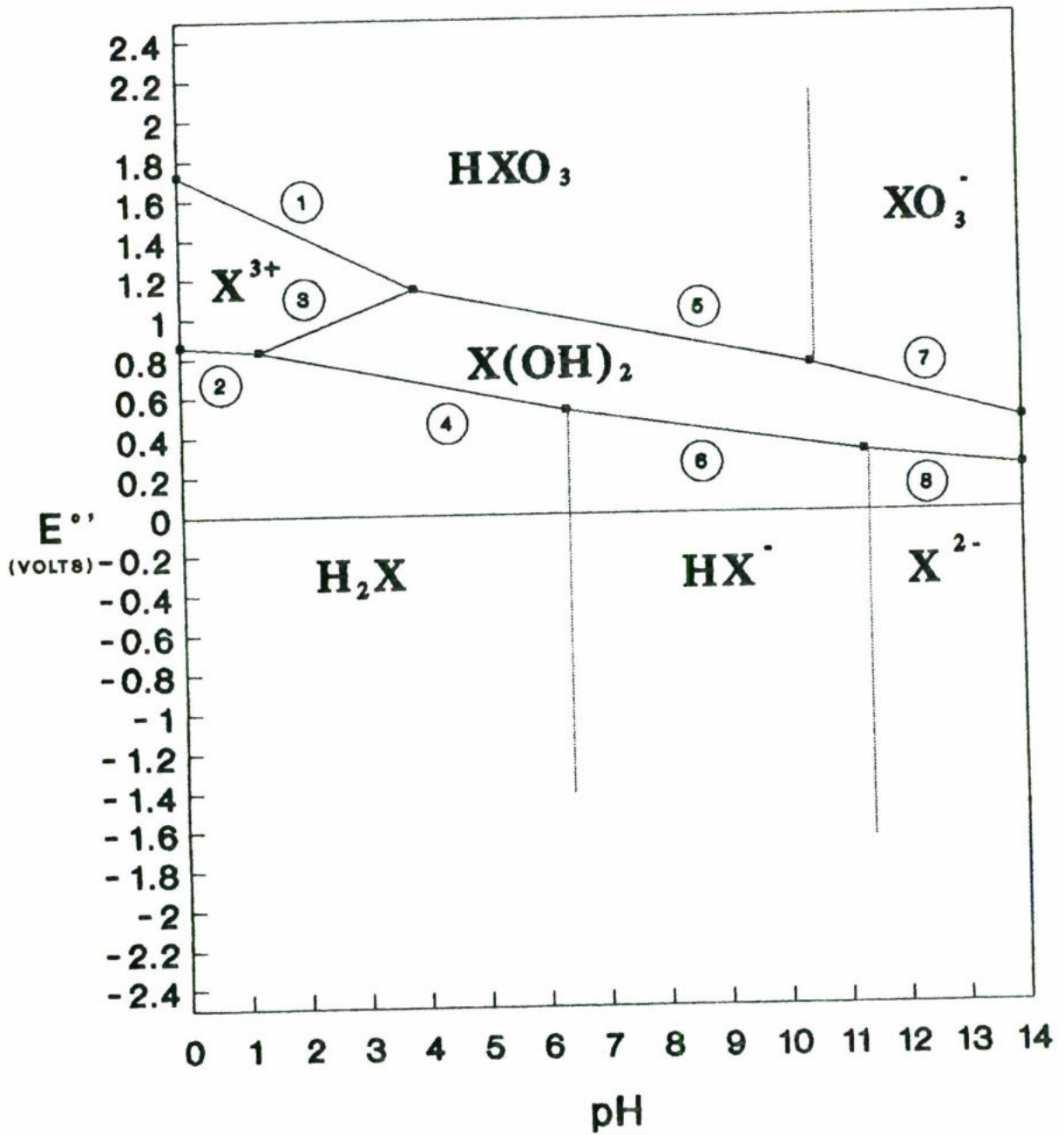
1	5H ⁺ + HXO ₃ + 2e ⁻ ⇌ X ³⁺ + 3H ₂ O	E ^o ' = 1.722 - 0.15pH
2	2H ⁺ + X ³⁺ + 5e ⁻ ⇌ H ₂ X	E ^o ' = 0.86 - 0.024pH
3	2H ₂ O + X ³⁺ + 1e ⁻ ⇌ X(OH) ₂ + 2H ⁺	E ^o ' = 0.672 + 0.12pH
4	4H ⁺ + X(OH) ₂ + 4e ⁻ ⇌ H ₂ X + 2H ₂ O	E ^o ' = 0.9070 - 0.06pH
5	3H ⁺ + HXO ₃ + 3e ⁻ ⇌ X(OH) ₂ + H ₂ O	E ^o ' = 1.3720 - 0.06pH
6	3H ⁺ + X(OH) ₂ + 4e ⁻ ⇌ HX ⁻ + 2H ₂ O	E ^o ' = 0.8110 - 0.45pH
7	4H ⁺ + XO ₃ ⁻ + 3e ⁻ ⇌ X(OH) ₂ + H ₂ O	E ^o ' = 1.5812 - 0.080pH
8	2H ⁺ + X(OH) ₂ + 4e ⁻ ⇌ X ²⁻ + 2H ₂ O	E ^o ' = 0.6409 - 0.03pH

ECUACION	VALIDEZ DE pH	PUNTOS
1	0 - 3.8889	(0, 1.722) - (3.8889, 1.1387)
2	0 - 1.3056	(0, 0.86) - (1.3056, 0.8287)
3	1.3056 - 3.8889	(1.3056, 0.8287) - (3.8889, 1.1387)
4	1.3056 - 6.4	(1.3056, 0.8287) - (6.4, 0.5230)
5	3.8889 - 10.46	(3.8889, 1.1387) - (10.46, 0.7444)
6	6.4 - 11.34	(6.4, 0.5230) - (11.34, 0.3007)
7	10.46 - 14	(10.46, 0.7444) - (14, 0.4612)
8	1.34 - 14	(11.34, 0.3007) - (14, 0.2209)

VER GRAFICA # 88

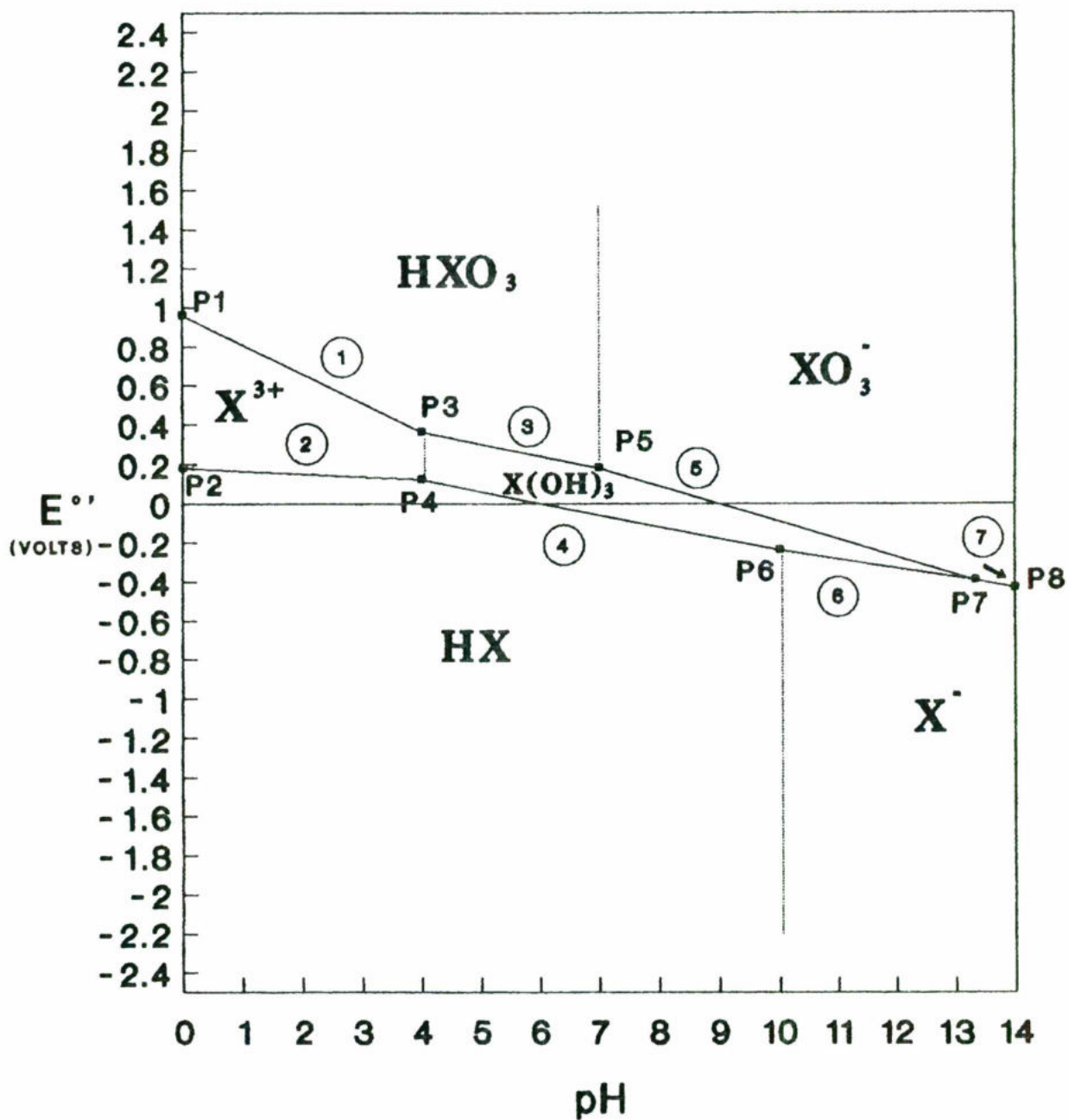
14.- Primeramente dibujamos el diagrama. (VER LA GRAFICA # 89)

DIAGRAMA DE POURBAIX ESPECIE X (Problema 13)



GRAFICA # 88

DIAGRAMA DE POURBAIX ESPECIE X (Problema 14)



GRAFICA # 89

El P₃ y el P₄ muestran que un cambio debe marcarse entre ellos; tomando en cuenta las especies que nos dan a pH = 0.0 y a los puntos P₃, P₄, P₅ y P₆, se acomodaron las especies.

0 - 4	4 - 7	7 - 10	10 - 14
HXO ₃	HXO ₃	XO ₃ ⁻	XO ₃ ⁻
X ³⁺ > 1	X(OH) ₃ > 3	X(OH) ₃ > 5	> 6
HX > 2	HX > 4	HX > 4	X ⁻

Los estados de oxidación estables a pH = 0.0 son:

		E° (Volts) obtenido de la gráfica
V	HXO ₃	> 0.96
III	X ³⁺	> 0.18
-I	HX	

Las propiedades termodinámicas, obtenidas de la gráfica son:

ESTADO DE OXIDACION

V	pKa = 7
III	pHi = 4 y como pHi = 14 - (pKs/n) si n=3 y pKs = 30
-I	pKa = 10

A partir de los datos que tenemos, podemos establecer las reacciones electroquímicas y sus correspondientes expresiones para E°':

1	5H ⁺ + HXO ₃ + 2e ⁻ ⇌ X ³⁺ + 3H ₂ O	E°' = 0.96 - 0.15pH
2	H ⁺ + X ³⁺ + 4e ⁻ ⇌ HX	E°' = 0.18 - 0.015pH
3	2H ⁺ + HXO ₃ + 2e ⁻ ⇌ X(OH) ₃	E°' = 1.86 - 0.06pH
4	4H ⁺ + X(OH) ₃ + 4e ⁻ ⇌ HX + 3H ₂ O	E°' = -0.27 - 0.06pH
5	3H ⁺ + XO ₃ ⁻ + 2e ⁻ ⇌ X(OH) ₃	E°' = 2.07 - 0.09pH
6	3H ⁺ + X(OH) ₃ + 4e ⁻ ⇌ X ⁻ + 3H ₂ O	E°' = -0.42 - 0.045pH
7	6H ⁺ + XO ₃ ⁻ + 6e ⁻ ⇌ X ⁻ + 3H ₂ O	E°' = 0.41 - 0.06pH

15.-

ESTABLES A pH = 0.0	ESTADO DE OXIDACION	ESTABLES A pH = 14.0
H ₂ RO ₄	VI	RO ₄ ²⁻
HRO ₃	V	RO ₃ ⁻
R ₂	0	R ₂
H ₂ R	-II	R ²⁻

Intervalos de pH:

0 - 1.45	1.45 - 4.2	4.2 - 7.2	7.2 - 8.1
H ₂ RO ₄	H ₂ RO ₄	HRO ₄ ⁻	HRO ₄ ⁻
HRO ₃ > 1	HRO ₃ > 1	HRO ₃ > 5	RO ₃ ⁻ > 6
R ₂ > 2	R ₂ > 2	R ₂ > 2	R ₂ > 7
H ₂ R > 3	HR ⁻ > 4	HR ⁻ > 4	HR ⁻ > 4
	8.1 - 10.5	10.5 - 14	
	HRO ₄ ⁻	HRO ₄ ⁻	
	RO ₃ ⁻ > 6	RO ₃ ⁻ > 6	
	R ₂ > 7	R ₂ > 7	
	R ²⁻ > 8	R ²⁻ > 8	

1	H ₂ RO ₄ + H ⁺ + 1e ⁻ ⇌ HRO ₃ + H ₂ O	E ^o ' = 1.023 - 0.06pH
2	2HRO ₃ + 10H ⁺ + 10e ⁻ ⇌ R ₂ + 6H ₂ O	E ^o ' = 0.5136 - 0.06pH
3	R ₂ + 4H ⁺ + 4e ⁻ ⇌ 2H ₂ R	E ^o ' = -0.4965 - 0.06pH
4	R ₂ + 2H ⁺ + 4e ⁻ ⇌ 2HR ⁻	E ^o ' = -0.54 - 0.03pH
5	HRO ₄ ⁻ + 2H ⁺ + 1e ⁻ ⇌ HRO ₃ + H ₂ O	E ^o ' = 1.275 - 0.12pH
6	HRO ₄ ⁻ + H ⁺ + 1e ⁻ ⇌ RO ₃ ⁻ + H ₂ O	E ^o ' = 0.843 - 0.06pH
7	2RO ₃ ⁻ + 12H ⁺ + 10e ⁻ ⇌ R ₂ + 6H ₂ O	E ^o ' = 0.6 - 0.072pH
8	R ₂ + 4e ⁻ ⇌ 2R ²⁻	E ^o ' = -0.783
9	RO ₄ ²⁻ + 2H ⁺ + 1e ⁻ ⇌ RO ₃ ⁻ + H ₂ O	E ^o ' = 1.473 - 0.12pH

ECUACION	VALIDEZ DE pH	PUNTOS
1	0 - 4.2	(0, 1.023) - (4.2, 0.7710)
2	0 - 7.2	(0, 0.5136) - (7.2, 0.0816)
3	0 - 1.45	(0, -0.4965) - (1.45, -0.5835)
4	1.45 - 8.1	(1.45, -0.5835) - (8.1, -0.7830)

ECUACION	VALIDEZ DE pH	PUNTOS
5	4.2 - 7.2	(4.2, 0.7710) - (7.2, 0.4110)
6	7.2 - 10.5	(7.2, 0.4110) - (10.5, 0.2130)
7	7.2 - 14	(7.2, 0.0816) - (14, -0.4080)
8	8.1 - 14	(8.1, -0.783) - (14, -0.783)
9	10.5 - 14	(10.5, 0.2130) - (14, -0.2070)

VER LA GRAFICA # 90

16.- ESTABLES A pH = 0.0	ESTADO DE OXIDACION	ESTABLES A pH = 14.0
XO_2^-	III	XO_2^-
H_2XO_2	II	XO_2^{2-}
X_2	0	X_2
H_3X	-III	H_2X^-

0 - 1.08 1.08 - 4.52 4.52 - 7.05 7.05 - 8.453

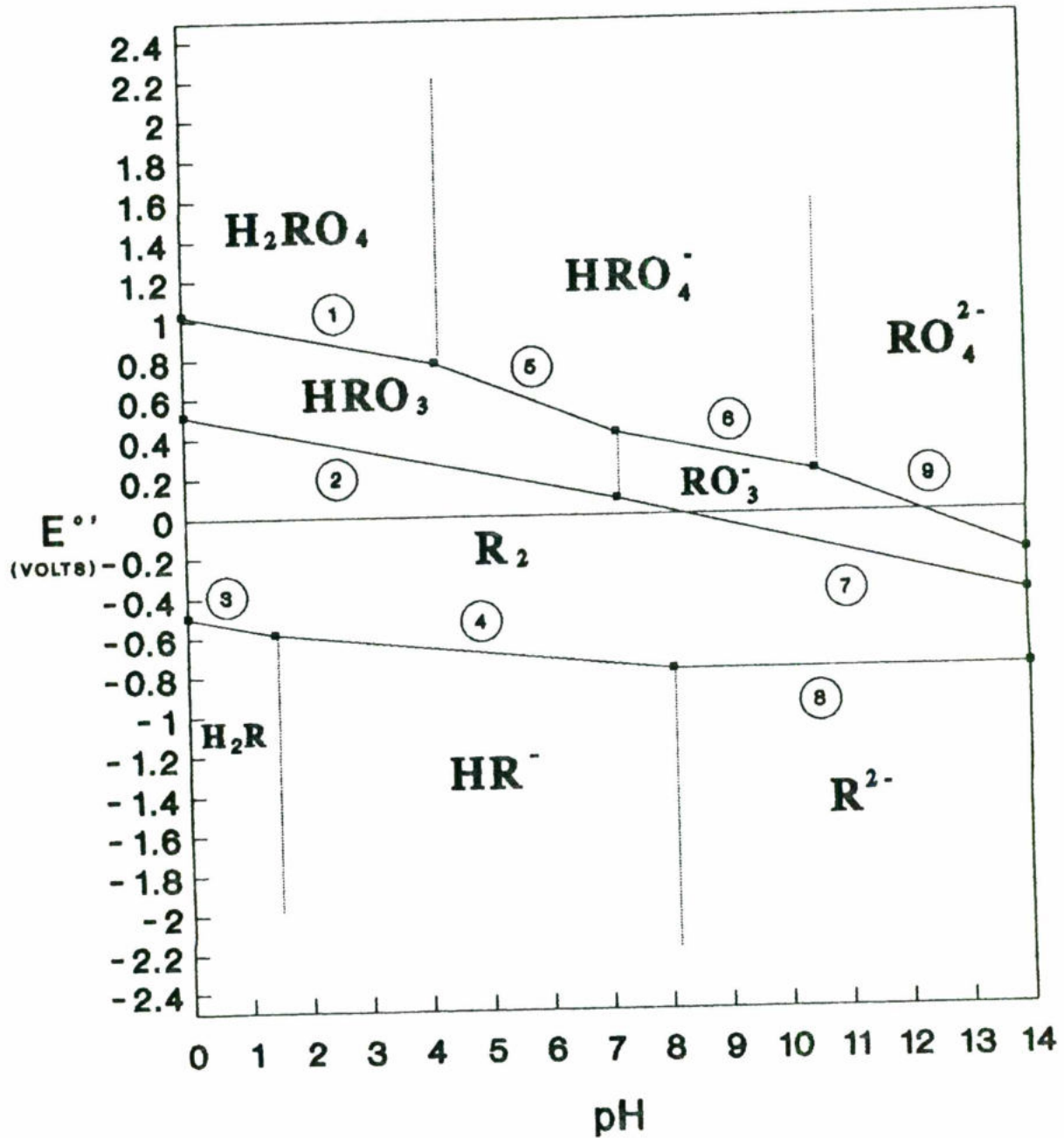
$XO_2^- > 1$	$XO_2^- > 4$	$XO_2^- > 4$	$XO_2^- > 7$
$H_2XO_2 > 2$	$HXO_2^- > 5$	$HXO_2^- > 5$	$XO_2^{2-} > 8$
$X_2 > 3$	$X_2 > 3$	$X_2 > 6$	$X_2 > 6$
H_3X	H_3X	H_2X^-	H_2X^-

8.453 - 14.0

XO_2^-
$XO_2^{2-} > 7$
> 9
H_2X^-

1	$XO_2^- + 2H^+ + 1e^- \rightleftharpoons H_2XO_2$	$E^{\circ'} = 0.36 - 0.12pH$
2	$2H_2XO_2 + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons X_2 + 4H_2O$	$E^{\circ'} = -0.018 - 0.06pH$
3	$X_2 + 6H^+ + 6e^- \rightleftharpoons 2H_3X$	$E^{\circ'} = -0.36 - 0.06pH$
4	$XO_2^- + H^+ + 1e^- \rightleftharpoons HXO_2^-$	$E^{\circ'} = 0.2952 - 0.06pH$
5	$2HXO_2^- + 6H^+ + 4e^- \rightleftharpoons X_2 + 4H_2O$	$E^{\circ'} = 0.0144 - 0.09pH$
6	$X_2 + 4H^+ + 6e^- \rightleftharpoons 2H_2X^-$	$E^{\circ'} = -0.4504 - 0.04pH$
7	$XO_2^- + 1e^- \rightleftharpoons XO_2^{2-}$	$E^{\circ'} = -0.1278$
8	$2XO_2^{2-} + 8H^+ + 4e^- \rightleftharpoons X_2 + 4H_2O$	$E^{\circ'} = 0.2259 - 0.12pH$
9	$XO_2^{2-} + 6H^+ + 5e^- \rightleftharpoons H_2X^- + 2H_2O$	$E^{\circ'} = -0.1799 - 0.072pH$

DIAGRAMA DE POURBAIX ESPECIE R (Problema 15)



GRAFICA # 90

ECUACION	VALIDEZ DE pH	PUNTOS
1	0 - 1.08	(0,0.36) - (1.08,0.2304)
2	0 - 1.08	(0,-0.018) - (1.08,-0.0828)
3	0 - 4.52	(0,-0.36) - (4.52,-0.6312)
4	1.08 - 7.05	(1.08,0.2304) - (7.05,-0.1278)
5	1.08 - 7.05	(1.08,-0.0828) - (7.05,-0.6201)
6	4.52 - 8.453	(4.52,-0.6312) - (8.453,-0.7885)
7	7.05 - 14.0	(7.05,-0.1278) - (14,-0.1278)
8	7.05 - 8.453	(7.05,-0.6201) - (8.453,-0.7885)
9	8.453 - 14.0	(8.453,-0.7885) - (14,-1.1879)

VER GRAFICA # 91

17.- Primero establecemos las especies del cromo estables en agua y presentes a pH = 7.5, asimismo, determinamos el E° a este pH de las diferentes reacciones electroquímicas que sean posibles bajo las condiciones dadas:

Especies estables a pH=7.5: CrO_4^{2-} , $\text{Cr}(\text{OH})_3$

Reacción: $\text{CrO}_4^{2-} + 5\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cr}(\text{OH})_3 + \text{H}_2\text{O}$

$$E^{\circ} = 1.22 - 0.1\text{pH}$$

a pH=7.5: $E^{\circ} = 0.47\text{V}$

Trabajamos con cada una de las gráficas obtenidas en los problemas 14, 15 y 16:

CON EL PROBLEMA 14:

Especies estables en agua: HXO_3 , XO_3^- , X^{3+} , $\text{X}(\text{OH})_3$,
 HX , X^- .

Especies estables a pH=7.5: XO_3^- , $\text{X}(\text{OH})_3$, HX .

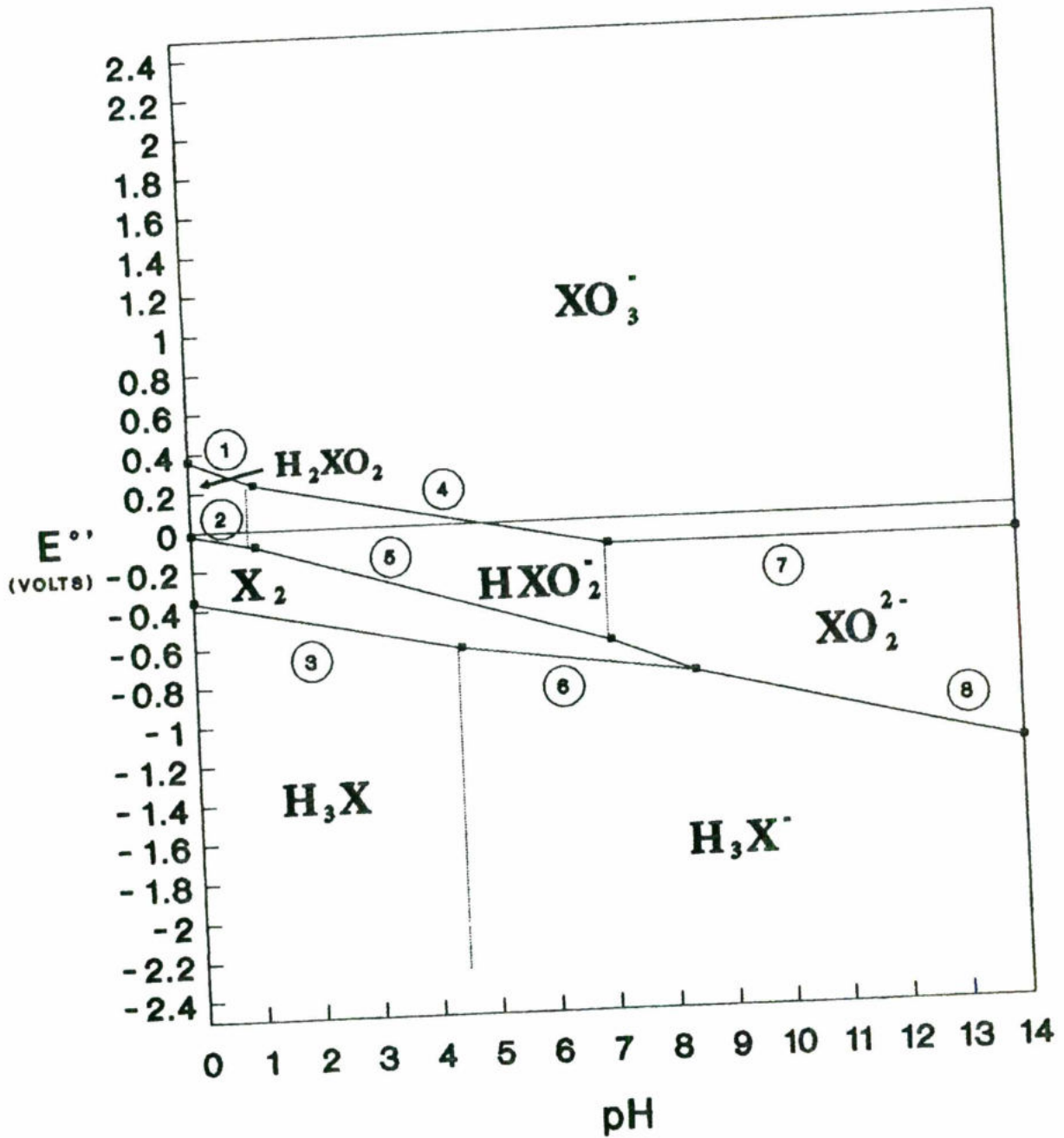
Reacciones:



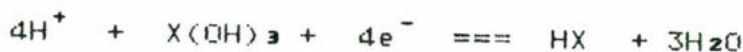
$$E^{\circ} = 2.07 - 0.09\text{pH}$$

a pH = 7.5: $E^{\circ} = 1.395\text{V}$

DIAGRAMA DE POURBAIX ESPECIE X (Problema 16)



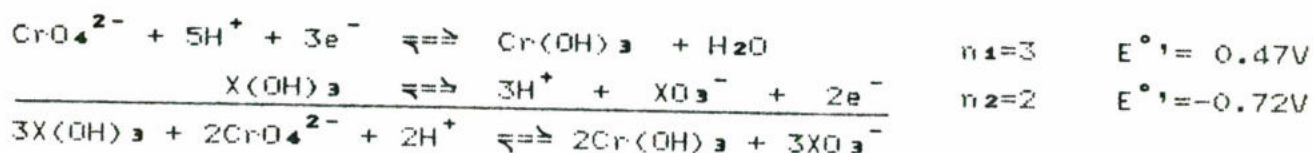
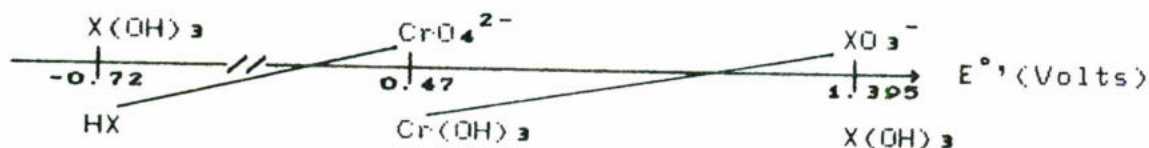
GRAFICA # 91



$$E^{\circ'} = -0.27 - 0.06\text{pH}$$

$$\text{a pH} = 7.5: E^{\circ'} = -0.72\text{V}$$

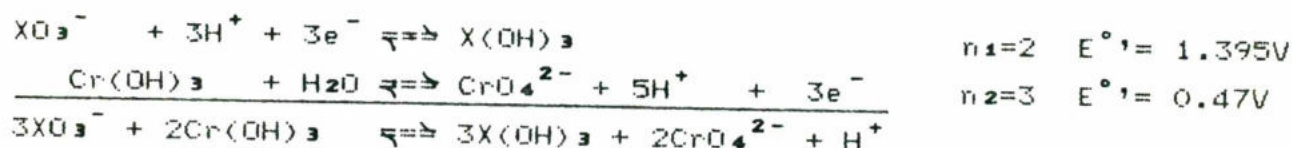
Reacciones con especies del cromo:



$$K' = 10^{\left[\frac{0.47 - (-0.72)}{0.06} \right] (2)(3)}$$

$$= 10^{118.9998}$$

La otra reacción sería:



$$K' = 10^{\left(\frac{1.395 - 0.47}{0.06} \right) (2)(3)}$$

$$= 10^{92.5002}$$

CON EL PROBLEMA 15:

Especies estables en agua: H_2RO_4 , HRO_4^- , RO_4^{2-}
 HRO_3 , RO_3^- , R_2

La especie R^{2-} se vuelve estable a partir de:

$$-0.06\text{pH} = -0.783$$

$$\text{pH} = 13.05$$

Este valor se obtiene de intersectar la recta número 8 del diagrama del problema # 15 con la recta del diagrama del agua cuya ecuación es $E^{\circ'} = -0.06\text{pH}$.

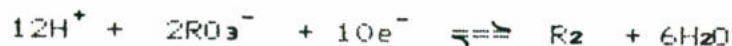
Especies estables a pH=7.5: HRO_4^- , RO_3^- , R_2 .

Reacciones:



$$E^{\circ'} = 0.843 - 0.06\text{pH}$$

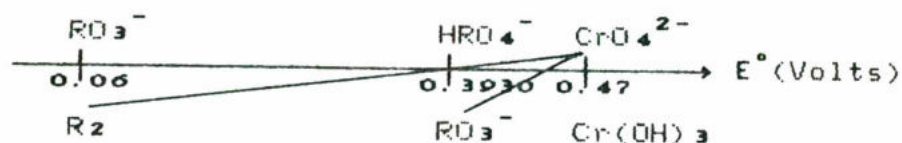
$$\text{a pH} = 7.5: E^{\circ'} = 0.3930\text{V}$$



$$E^{\circ'} = 0.6 - 0.72\text{pH}$$

$$\text{a pH} = 7.5: E^{\circ'} = 0.06\text{V}$$

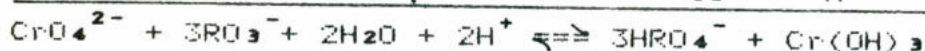
Reacciones con especies del cromo:



$$n_1=3 \quad E^{\circ'} = 0.47\text{V}$$



$$n_2=1 \quad E^{\circ'} = 0.3930\text{V}$$

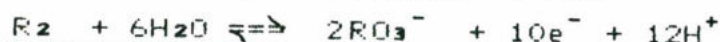


$$K' = 10^{\left(\frac{0.47 - 0.3930}{0.06}\right)(3)(1)}$$

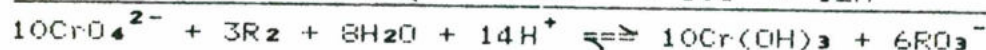
$$= 10^{3.8499}$$



$$n_1=3 \quad E^{\circ'} = 0.47\text{V}$$



$$n_2=10 \quad E^{\circ'} = 0.06\text{V}$$



$$K' = 10^{\left(\frac{0.47 - 0.06}{0.06}\right)(3)(10)}$$

$$= 10^{204.9999}$$

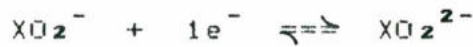
CON EL PROBLEMA 16:

Especies estables en agua: XO_2^- ,

H_2XO_2 , HXO_2^- , XO_2^{2-}

Especies estables a pH=7.5: XO_2^- , XO_2^{2-}

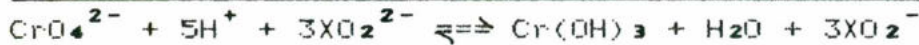
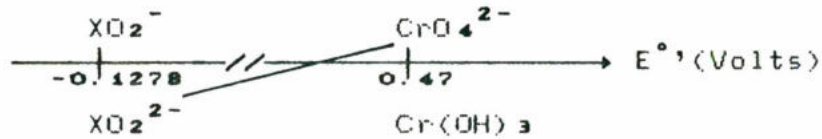
Reacción:



$$E^{\circ'} = -0.1278$$

$$\text{a pH} = 7.5: E^{\circ'} = -0.1278\text{V}$$

Reacciones con el cromo:



$$K' = 10^{\left[\frac{0.47 - (-0.1278)}{0.06} \right] (3)(1)}$$

$$= 10^{29.8899}$$

18.- De acuerdo al diagrama correspondiente al problema # 9, las especies estables en agua son:

MnO_2 a partir de $\text{pH} = 0.1667$

Mn_2O_3

Mn^{2+}

MnO

estas últimas especies a cualquier valor de pH en que existan.

Como observamos, no existe MnO_4^- , aunque en la práctica sí existen soluciones de KMnO_4 , esto es debido a que al comparar el diagrama del manganeso con el diagrama del agua, podemos saber qué especie es estable o no en agua, como en este caso en que el MnO_4^- es inestable, pero esta comparación no nos proporciona información acerca de la cinética de la reacción entre MnO_4^- y el H_2O ; en el laboratorio una solución valorada de KMnO_4 puede permanecer, en un frasco oscuro, estable por varios meses antes de que se forme MnO_2 a partir del MnO_4^- de forma que se afecte dicha concentración.

UNIDAD X

PROBLEMAS CORRESPONDIENTES A LA UNIDAD IV

INICIO DE LA UNIDAD X _____ 626

UNIDAD X

PROBLEMAS CORRESPONDIENTES A LA UNIDAD IV

1.- Al determinar la titulación conductimétrica del cloruro de un ión metálico con sulfato de sodio a fin de formar un sulfato insoluble se obtuvieron los resultados siguientes de conductividad contra el avance de la titulación:

% titulado	10000
0.00	5.437176
20.00	5.405444
40.00	5.373717
60.00	5.341999
80.00	5.310321
100.00	5.286614
120.00	6.363508
140.00	7.448373
160.00	8.533278
180.00	9.618192

Sabiendo que las conductividades equivalentes del sodio, cloruro y sulfato son de 50.1, 76.3 y 79.8 respectivamente y que el cloruro tiene una concentración inicial de 0.02088M, determine la carga del ión, la conductividad equivalente y la constante de solubilidad del sulfato insoluble.

2.- Determina la titulación conductimétrica de 25 ml de ácido fórmico ($pK_a = 3.751$) con hidracina ($pK_b = 6.0$); para el ácido fórmico $C_0 = 0.05M$, para la hidracina, $C_1 = 0.08M$.

Para el ión formiato, $\lambda_0 = 54.6$; para el ión hidracinio $\lambda_0 = 59.0$. Traza las curvas sin corregir y corregidas por dilución. $V_0 = 25$ ml.

3.- Realiza la curva de titulación para la valoración conductimétrica de sosa 0.02M con ácido clorhídrico 0.04M.

$$\begin{array}{lll} \lambda_{Na^+} = 50.1 & \lambda_{H^+} = 349.8 & V_0 = 15 \text{ ml.} \\ \lambda_{OH^-} = 197.6 & \lambda_{Cl^-} = 76.3 & \end{array}$$

4.- Traza las curvas conductimétricas con y sin corrección por dilución, para la titulación de NaCl (0.001M) con AgNO₃ (0.002M), siendo de 20 ml el volumen de la muestra titulada.

$$\begin{aligned} \lambda_{\text{Na}^+} &= 50.1 & \lambda_{\text{Cl}^-} &= 76.3 \\ \lambda_{\text{Ag}^+} &= 61.9 & \lambda_{\text{NO}_3^-} &= 71.4 \end{aligned}$$

5.- Dibuja las curvas de titulación conductimétricas para la valoración de nitrato de mercurio (II) [Hg(NO₃)₂] 0.01M con cianuro potásico (KCN), 0.015M.

$$\begin{aligned} \lambda_{\text{Hg}^{2+}} &= 50.1 & \lambda_{\text{NO}_3^-} &= 71.4 & \text{Volumen de la muestra: } & 30 \text{ ml} \\ \lambda_{\text{K}^+} &= 73.5 & \lambda_{\text{CN}^-} &= 82 & pK_c[\text{Hg}(\text{CN})_2] &= 31.5 \end{aligned}$$

6.- Calcula los valores de 10000 para la titulación conductimétrica de I₂ (0.004M) con Na₂S₂O₃ (0.005M), y traza la curva. Corrige los valores obtenidos, por el efecto de dilución, sabiendo que se tomaron 20 ml de muestra.

$$\begin{aligned} \lambda_{\text{Na}^+} &= 50.1 & \lambda_{\text{S}_4\text{O}_6^{2-}} &= 72 \\ \lambda_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} &= 87.4 & \lambda_{\text{I}^-} &= 77 \end{aligned}$$

7.- Determina las curvas de titulación conductimétrica para la valoración de CuSO₄ (0.002M) con KI (0.002M); V₀ = 15 ml.

$$\begin{aligned} E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) &= 0.34\text{V} & E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) &= 0.15\text{V} & E^\circ(\text{I}_2/\text{I}^-) &= 0.54\text{V} \\ \text{CuI } \{ pK_s &= 12 \\ \lambda_{\text{Cu}^{2+}} &= 56.6 & \lambda_{\text{SO}_4^{2-}} &= 80 \\ \lambda_{\text{K}^+} &= 73.5 & \lambda_{\text{I}^-} &= 77 \end{aligned}$$

8.- Determine la titulación conductimétrica de 30 ml de una mezcla de NaI, NaBr y NaNO₃, siendo la concentración de todas las especies de 0.005M; la valoración es con AgNO₃, 0.075M.

$$\begin{aligned} \lambda_{\text{Na}^+} &= 50.1 & \lambda_{\text{Br}^-} &= 78.1 & pK_s & \left\{ \begin{array}{l} \text{AgBr} = 12.3 \\ \text{AgI} = 16.1 \\ \text{AgCl} = 9.74 \end{array} \right. \\ \lambda_{\text{I}^-} &= 77.0 & \lambda_{\text{NO}_3^-} &= 71.4 \\ \lambda_{\text{Cl}^-} &= 76.3 & \lambda_{\text{Ag}^+} &= 61.9 \end{aligned}$$

9.- a.- Experimentalmente, ¿Sería posible determinar las titulaciones de los problemas 2 y 3?

b.- En el problema 4, dado que para el AgOH el $pK_s = 7.7$, ¿qué valor de pH debe tener el medio para evitar la aparición de este precipitado?

c.- La titulación del problema 8, ¿es buena para determinar yoduros y bromuros?

UNIDAD X

RESPUESTAS

1.- Planteamos la titulación de un ión M^{+n} con el sulfato de sodio; sabemos que el ion se encuentra como cloruro:



Los datos para el modelo de titulación, partir de la reacción anterior son:

$$2MCl_n + nNa_2SO_4 \rightleftharpoons M_2(SO_4)_n + 2n NaCl$$

$a = 2$ $b = n$ $d = 2n$

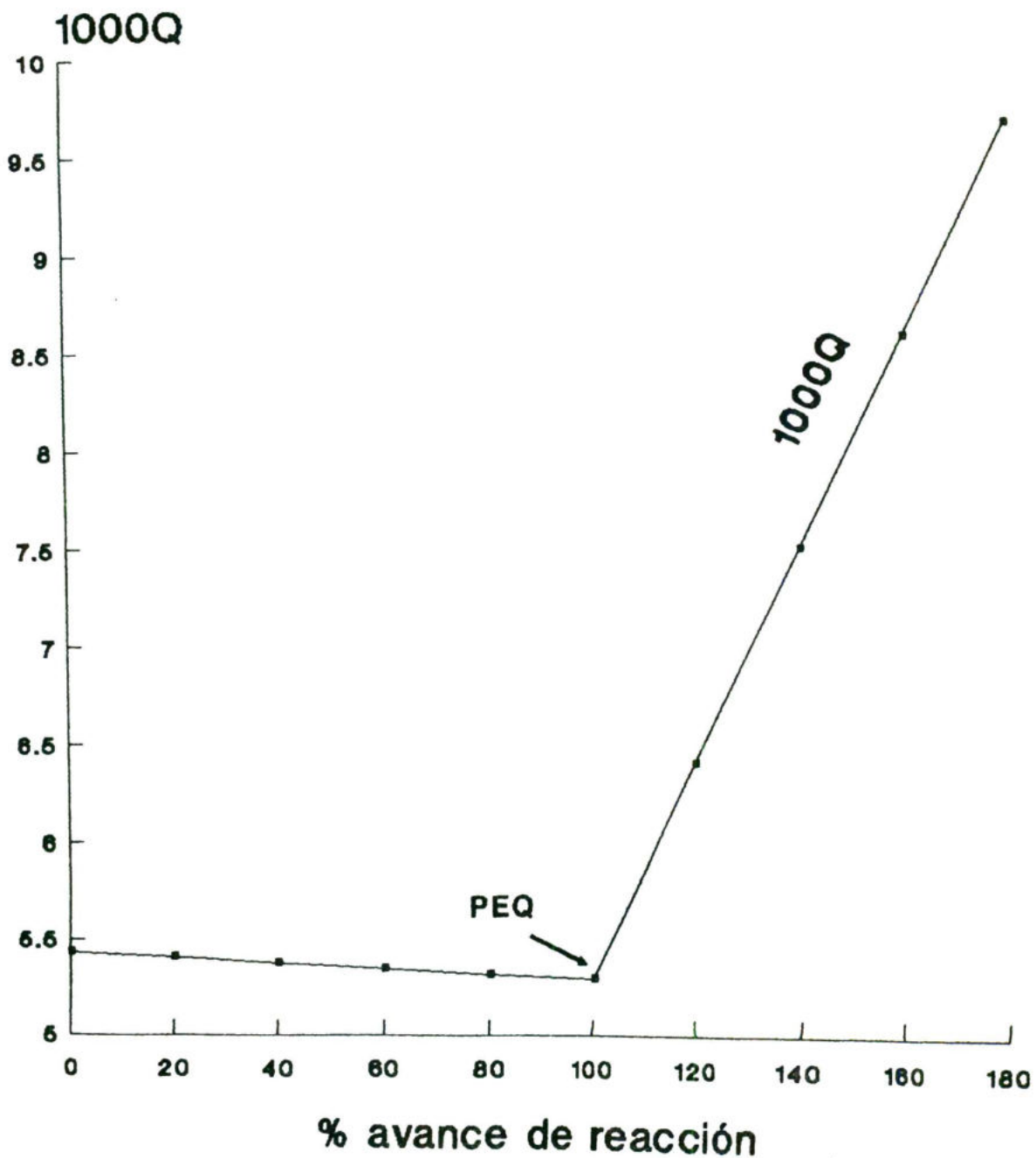
	$2MCl_n$	+	nNa_2SO_4	\longrightarrow	$M_2(SO_4)_n$	+	$2n NaCl$
I)	Co						
APEQ)	$(2/n)Co(n/2-x)$			*			$(2nx/n)Co$
PEQ)	---		---	*			$(2n/2)Co$
DPEQ)	---		$Co(x-n/2)$	*			$(2n/2)Co$

Separando en iones (por razones de espacio la ecuación química la dividimos en dos secciones):

	$2M^{+n}$	+	$2nCl^{-}$	+	$2nNa^{+}$	+	nSO_4^{2-}	\longrightarrow
I)	Co		nCo					
APEQ)	$(2/n)Co(n/2-x)$		$n[(2/n)Co(n/2-x)]$					
PEQ)	---		---					
DPEQ)	---		---		$2Co(x-n/2)$		$Co(x-n/2)$	
	\longrightarrow	$M_2(SO_4)_n$	+	$2nNa^{+}$	+	$2nCl^{-}$		
I)								
APEQ)	*			$2xCo$				
PEQ)	*			nCo		$2xCo$		
DPEQ)	*			nCo		nCo		nCo

TITULACION CONDUCTIMETRICA

Cloruro de un ion metálico con sulfato de sodio



GRAFICA # 92

$$\begin{array}{l}
 \text{si } x = 0.2 \quad 10000 = 5.405444 \\
 \text{y } Co = 0.02088M \quad \lambda_{Cl^-} = 76.3 \quad \lambda_{Na^+} = 50.1 \\
 \lambda_{M^{2+}} = 53.90086 \approx 53.9
 \end{array}$$

Consideramos que en el PEQ la reacción de equilibrio es:



por lo cual:

$$K_s = s^2$$

Teniendo en cuenta esto, en el PEQ tendríamos:

$$\begin{array}{llll}
 [M^{2+}] = s & [SO_4^{2-}] = s & [Na^+] = 2Co & [Cl^-] = 2Co \\
 \lambda_{SO_4^{2-}} = 79.8 & & 10000 = 5.286614 &
 \end{array}$$

$$10000 = (2)\lambda_{M^{2+}}(s) + (2)\lambda_{SO_4^{2-}}(s) + (1)\lambda_{Na^+}(2Co) + (1)\lambda_{Cl^-}(2Co)$$

ya:

$$s = \frac{10000 - 2Co\lambda_{Na^+} - 2Co\lambda_{Cl^-}}{2\lambda_{M^{2+}} + 2\lambda_{SO_4^{2-}}}$$

$$s = 3.04562 \cdot 10^{-5}$$

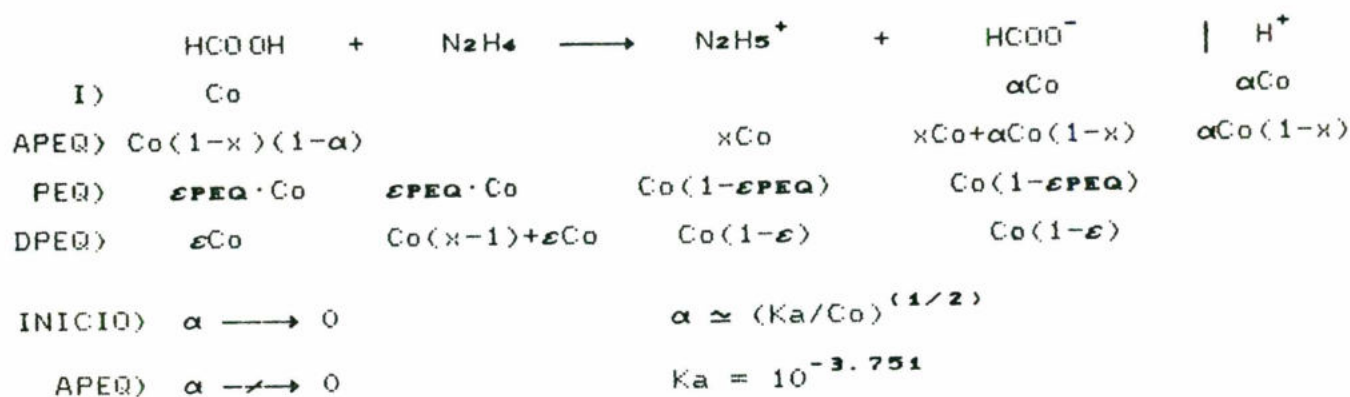
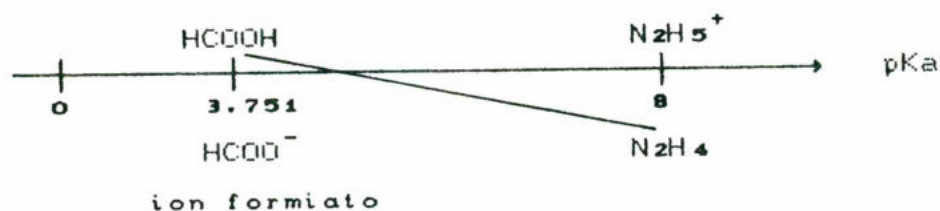
$$K_s = s^2 = 9.2758 \cdot 10^{-10} = 10^{-9.03265}$$

$$pK_s \approx 9.03265$$

2.- HCOOH = Acido fórmico (ácido débil) $Co = 0.05M$ $Vo = 25$ ml
 N_2H_4 = Hidracina (base débil) $C_1 = 0.08M$
 pK_a { HCOOH = 3.751, N_2H_4 = 8.00

$$V_{PEQ} = 15.625 \text{ ml}$$

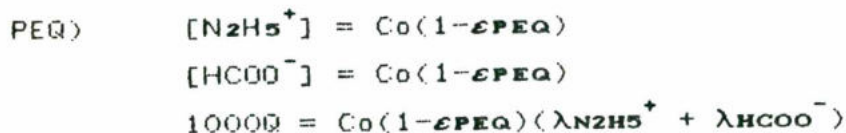
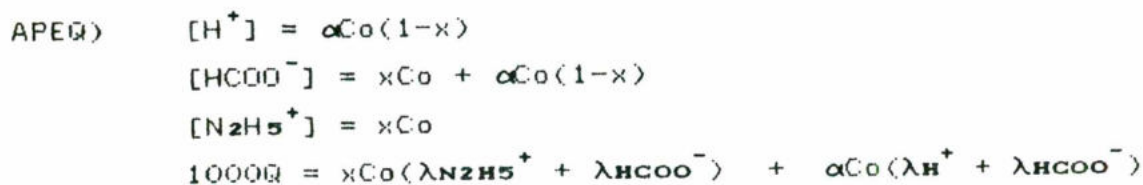
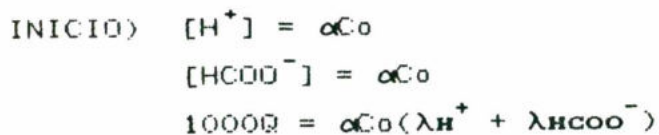
$$V = x \cdot V_{PEQ} \quad \lambda_{H^+} = 349.8 \quad \lambda_{HCOO^-} = 54.6 \quad \lambda_{N_2H_5^+} = 59$$



$$\alpha = \frac{-\left(\frac{x\text{Co} + \text{Ka}}{\text{Co}}\right) + \sqrt{\left(\frac{x\text{Co} + \text{Ka}}{\text{Co}}\right)^2 + 4(x-1)(\text{Ka}/\text{Co})}}{2(1-x)}$$



$$\varepsilon\text{PEQ} \text{ ó } \varepsilon = \frac{-(x-1+2K) + \sqrt{(x-1+2K)^2 + 4(1-K)(K)}}{2(1-K)}$$

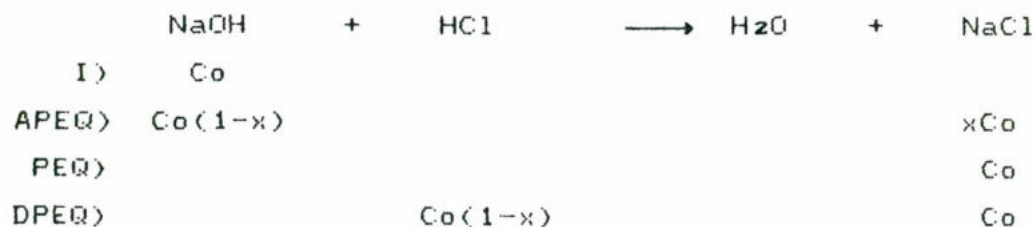


$$\begin{aligned} \text{DPEQ)} \quad & [\text{N}_2\text{H}_5^+] = C_0(1-\epsilon) \\ & [\text{HCOO}^-] = C_0(1-\epsilon) \\ 1000Q &= C_0(1-\epsilon)(\lambda_{\text{N}_2\text{H}_5^+} + \lambda_{\text{HCOO}^-}) \end{aligned}$$

x	α	δ	ϵ	1000Q	V	$V_0/(V_0+V)$	1000Q'
0.0	0.05957			1.20451	0	1.00000	1.20451
0.2	1.63783E-02			1.40094	3.125	0.88889	1.24453
0.4	6.68090E-03			2.37732	6.25	0.80000	1.90186
0.6	5.85646E-03			3.45537	9.375	0.72727	2.5130
0.8	4.41104E-03			4.56184	12.5	0.66667	3.04123
0.9	3.92545E-03			5.11994	14.0625	0.64000	3.27676
0.95	3.72051E-03			5.39976	14.84375	0.62745	3.38808
x	α	δ	ϵ	1000Q	V	$V_0/(V_0+V)$	1000Q'
0.99	3.57129E-03			5.62392	15.46875	0.61776	3.47424
1.00	7.45164E-03			5.63767	15.625	0.61538	3.46934
1.01	3.99524E-03			5.65731	15.78125	0.61303	3.46808
1.05	1.10057E-03			5.67375	16.40625	0.60377	3.42566
1.10	5.59872E-04			5.67682	17.18750	0.59259	3.36404
1.20	2.81265E-04			5.67840	18.75	0.57143	3.24480
1.40	1.40820E-04			5.67920	21.875	0.53333	3.02891
1.60	9.39073E-05			5.67947	25.00	0.50000	2.83974

VER LA GRAFICA # 93

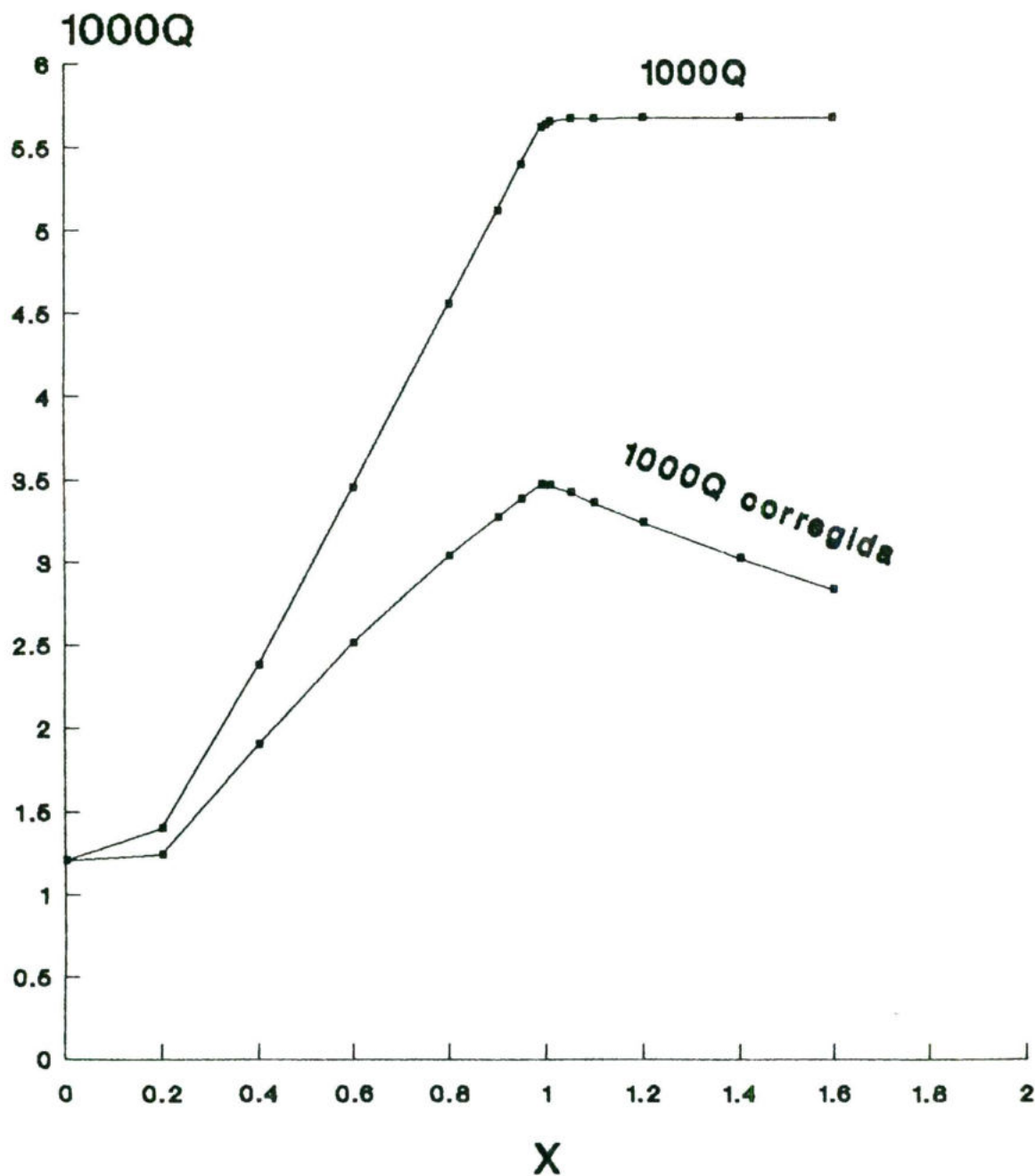
$$\begin{aligned} 3.- \quad & [\text{NaOH}] = 0.02\text{M} \quad V_0 = 15 \text{ ml} \\ & [\text{HCl}] = 0.04\text{M} \end{aligned}$$



$$\begin{aligned} \text{INICIO)} \quad & [\text{Na}^+] = C_0 \\ & [\text{OH}^-] = C_0 \\ \text{APEQ)} \quad & 1000Q = C_0(\lambda_{\text{Na}^+} + \lambda_{\text{OH}^-}) \\ & [\text{Na}^+] = C_0 \end{aligned}$$

TITULACION CONDUCTIMETRICA

Acido fórmico (0.05M) con
Hidracina (0.08M)



GRAFICA # 93

$$\begin{aligned}
 [\text{OH}^-] &= C_0(1-x) \\
 [\text{Cl}^-] &= xC_0 \\
 1000Q &= C_0(\lambda_{\text{Na}^+} + \lambda_{\text{OH}^-}) + xC_0(\lambda_{\text{Cl}^-} - \lambda_{\text{OH}^-})
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \text{PEQ)} \quad [\text{Na}^+] &= C_0 \\
 [\text{Cl}^-] &= C_0 \\
 1000Q &= C_0(\lambda_{\text{Na}^+} + \lambda_{\text{Cl}^-})
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \text{DPEQ)} \quad [\text{H}^+] &= C_0(x-1) \\
 [\text{Cl}^-] &= xC_0 \\
 [\text{Na}^+] &= C_0 \\
 1000Q &= xC_0(\lambda_{\text{H}^+} + \lambda_{\text{Cl}^-}) + C_0(\lambda_{\text{Na}^+} - \lambda_{\text{H}^+})
 \end{aligned}$$

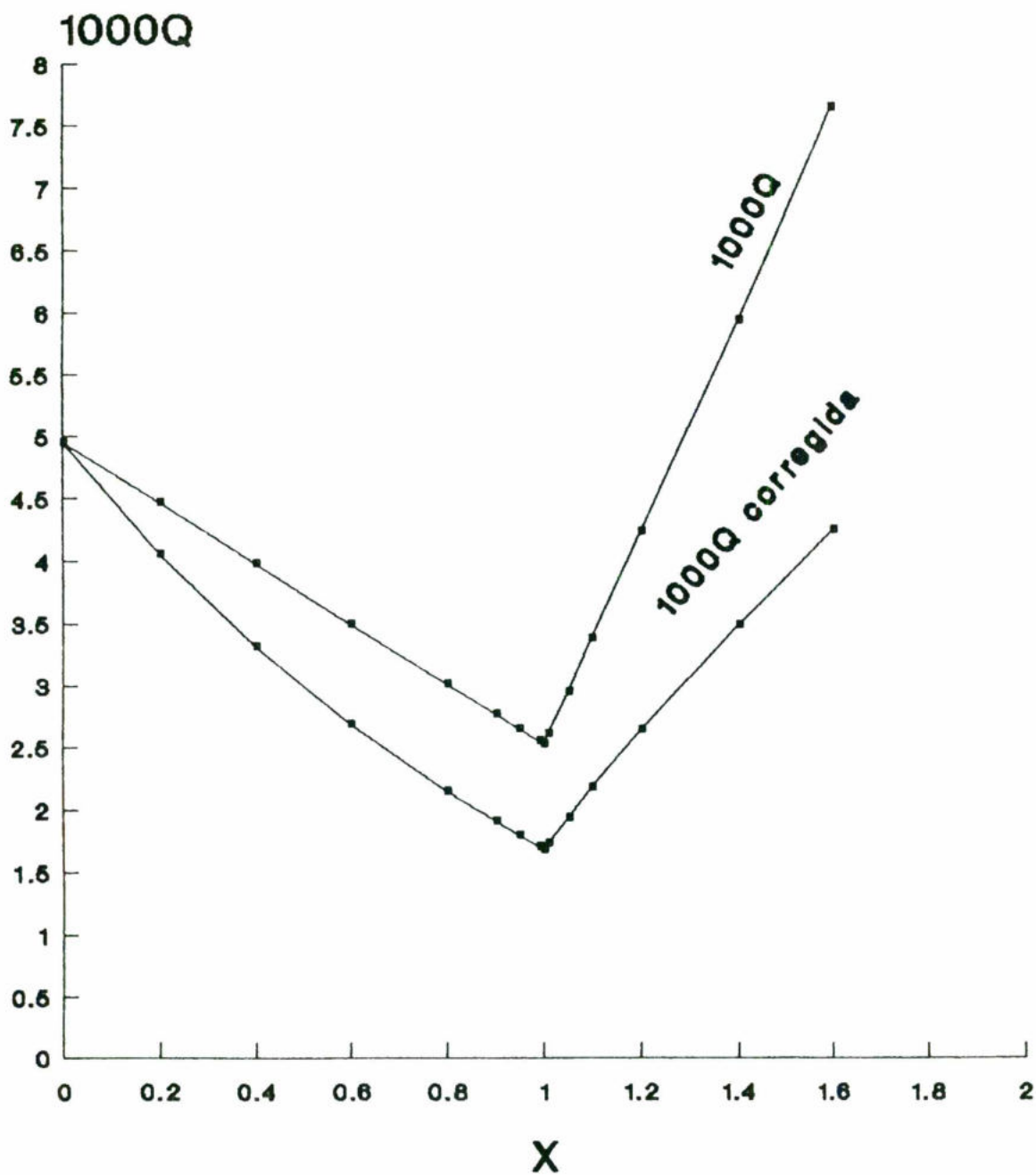
$$V_{\text{PEQ}} = 7.5 \text{ ml}$$

x	1000Q	V	$V_0/(V_0+V)$	1000Q'
0.0	4.95400	0	1.00000	4.95400
0.2	4.46880	1.5	0.90909	4.06255
0.4	3.98360	3.0	0.83333	3.31967
0.6	3.49840	4.5	0.76923	2.69108
0.8	3.01320	6.0	0.71429	2.15229
0.9	2.77060	6.75	0.68966	1.91076
0.95	2.64930	7.125	0.67797	1.79614
0.99	2.55226	7.425	0.66890	1.70720
1.00	2.52800	7.5	0.66667	1.68533
1.01	2.61322	7.575	0.66445	1.73636
1.05	2.95410	7.875	0.65574	1.93711
1.1	3.38020	8.25	0.64516	2.18077
1.2	4.23240	9.0	0.62500	2.64525
1.4	5.93680	10.5	0.58824	3.49224
1.6	7.64120	12.0	0.55556	4.24511

VER GRAFICA # 94

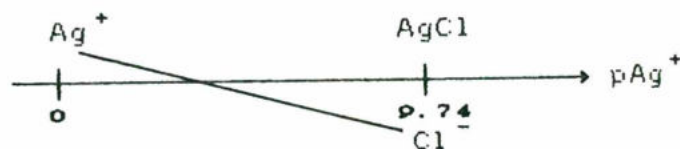
TITULACION CONDUCTIMETRICA

Hidróxido de sodio (0.02M) con
Acido clorhídrico (0.04M)



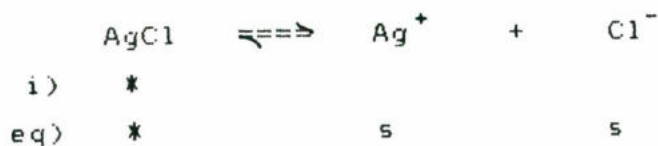
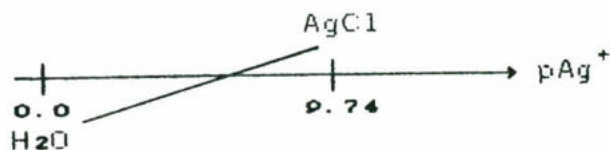
GRAFICA # 94

4.- $[NaCl] = 0.001M$ $V_0 = 20 \text{ ml}$ $V_{PEQ} = 10 \text{ ml}$ $\chi_{PEQ} = 1$
 $[AgNO_3] = 0.002M$



	$NaCl$	+	$AgNO_3$	\longrightarrow	$AgCl$	+	$NaNO_3$
I)	Co						
APEQ)	$Co(1-x)$				*		xCo
PEQ)					*		Co
DPEQ)			$Co(x-1)$		*		Co

En forma iónica y estableciendo el equilibrio por la reacción:



$$SPE = 10^{-4.87}$$

	Na^+	+	Cl^-	+	$(Ag^+ + NO_3^-)$	\longrightarrow	
I)	Co		Co				
APEQ)	$Co(1-x)$		$Co(1-x)+s$		s		
PEQ)			SPEQ		SPEQ		
DPEQ)			s		$Co(x-1)+s$	$Co(x-1)$	
		\longrightarrow	$AgCl$	+	Na^+	+	NO_3^-
I)							
APEQ)			*		xCo		xCo
PEQ)			*		Co		Co
DPEQ)			*		Co		Co

Como: $C_0 \geq 100 \times S_{PEQ}$ entonces $s \rightarrow 0$
 $0.001 \geq 10^{-2.87}$

INICIO) $[Na^+] = C_0$
 $[Cl^-] = C_0$
 $1000Q = C_0(\lambda_{Na^+} + \lambda_{Cl^-})$

APEQ) $[Na^+] = C_0$
 $[Cl^-] = C_0(1-x)$
 $[NO_3^-] = xC_0$
 $1000Q = C_0(\lambda_{Na^+} + \lambda_{Cl^-}) + xC_0(\lambda_{NO_3^-} - \lambda_{Cl^-})$

PEQ) $[Na^+] = C_0$
 $[NO_3^-] = C_0$
 $1000Q = xC_0(\lambda_{NO_3^-} - \lambda_{Cl^-}) + C_0(\lambda_{Na^+} + \lambda_{Ag^+})$

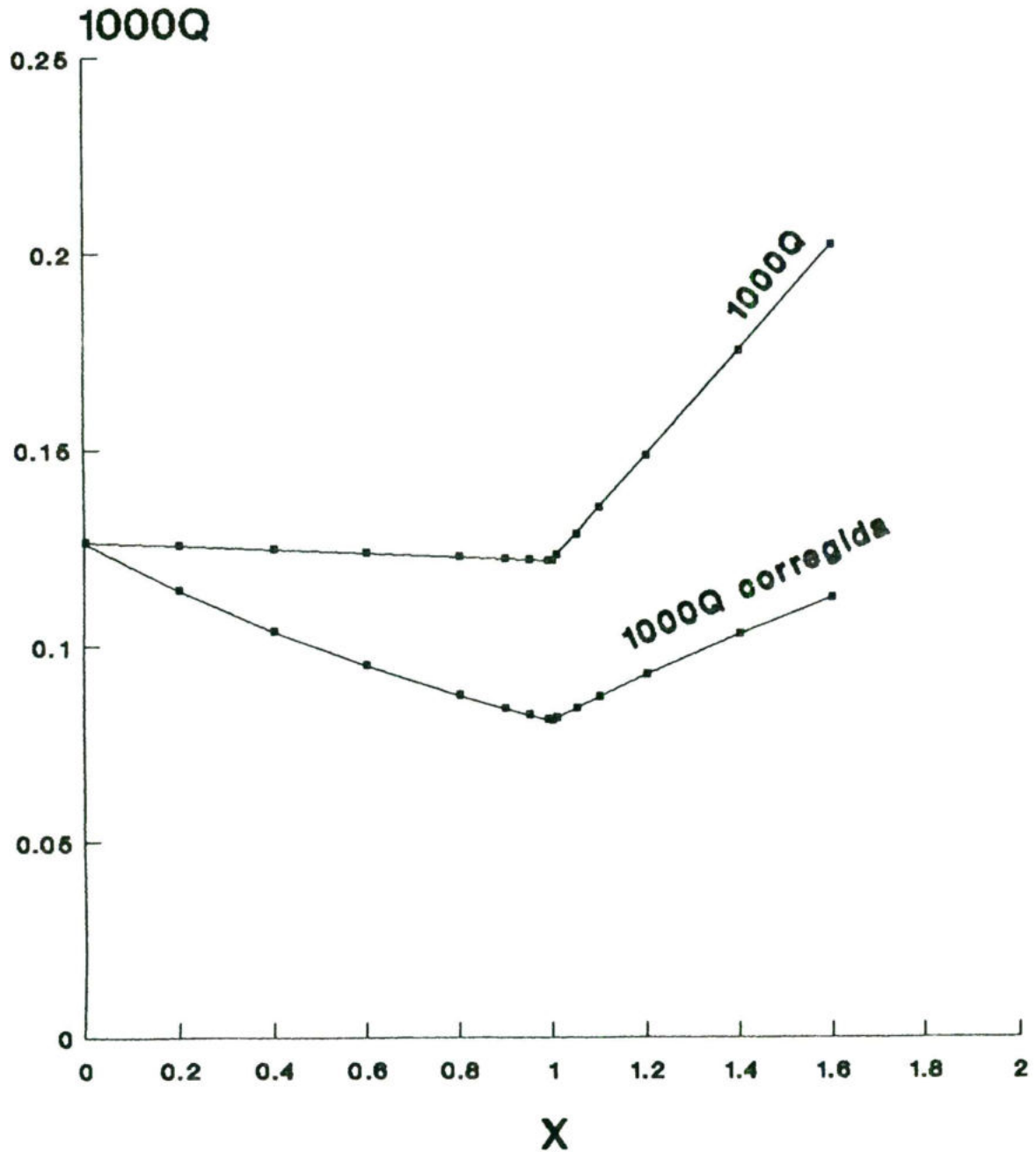
DPEQ) $[Ag^+] = C_0(x-1)$
 $[NO_3^-] = xC_0$
 $[Na^+] = C_0$
 $1000Q = xC_0(\lambda_{Ag^+} + \lambda_{NO_3^-}) + C_0(\lambda_{Na^+} - \lambda_{Ag^+})$

x	1000Q	V	$V_0/(V_0+V)$	1000Q'
0.0	0.12640	0	1.00000	0.12640
0.2	0.12542	2	0.90909	0.11402
0.4	0.12444	4	0.83333	0.10370
0.6	0.12346	6	0.76923	0.09497
0.8	0.12248	8	0.71429	0.08749
0.9	0.12199	9	0.68966	0.08413
0.95	0.12175	9.5	0.67797	0.08254
0.99	0.12155	9.9	0.66890	0.08130
1.00	0.12150	10.0	0.66667	0.08100
1.01	0.12283	10.10	0.66445	0.08162
1.05	0.12817	10.50	0.65574	0.08404
1.1	0.13483	11.00	0.64516	0.08699
1.2	0.14816	12.00	0.62500	0.09260
1.4	0.17482	14.00	0.58824	0.10284
1.6	0.20148	16.00	0.55556	0.11193

VER GRAFICA # 95

TITULACION CONDUCTIMETRICA

Cloruro de sodio (0.001M) con
Nitrato de plata (0.002M)



GRAFICA # 95

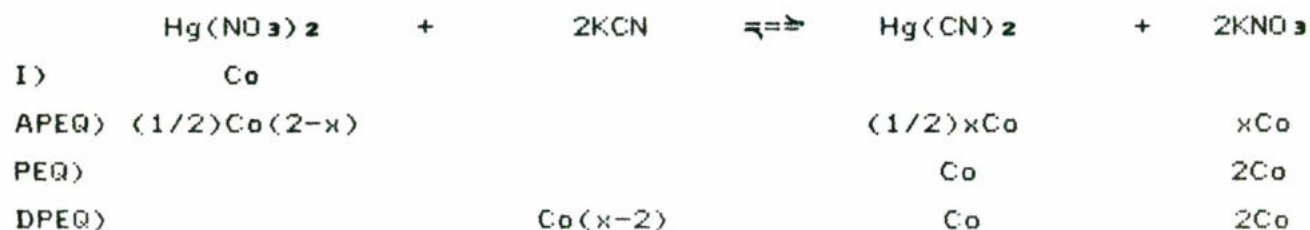
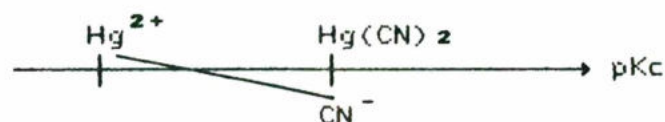
5.- $[Hg(NO_3)_2] = 0.01M$
 $[KCN] = 0.015M$

$V_0 = 30 \text{ ml}$

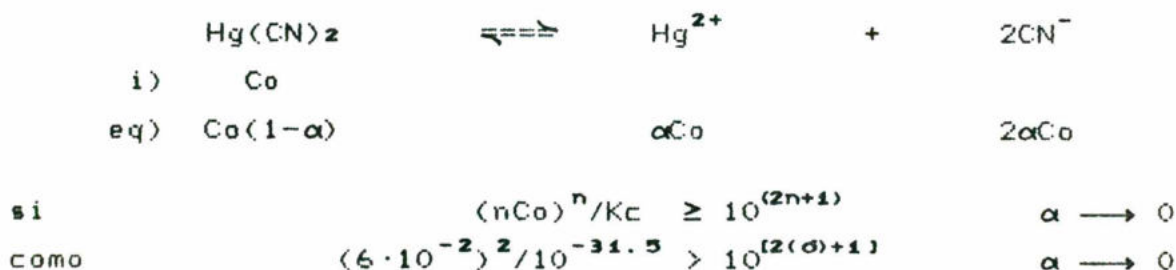
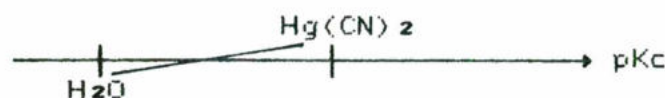
$X_{PEQ} = 2$

$V_{PEQ} = 20 \text{ ml}$

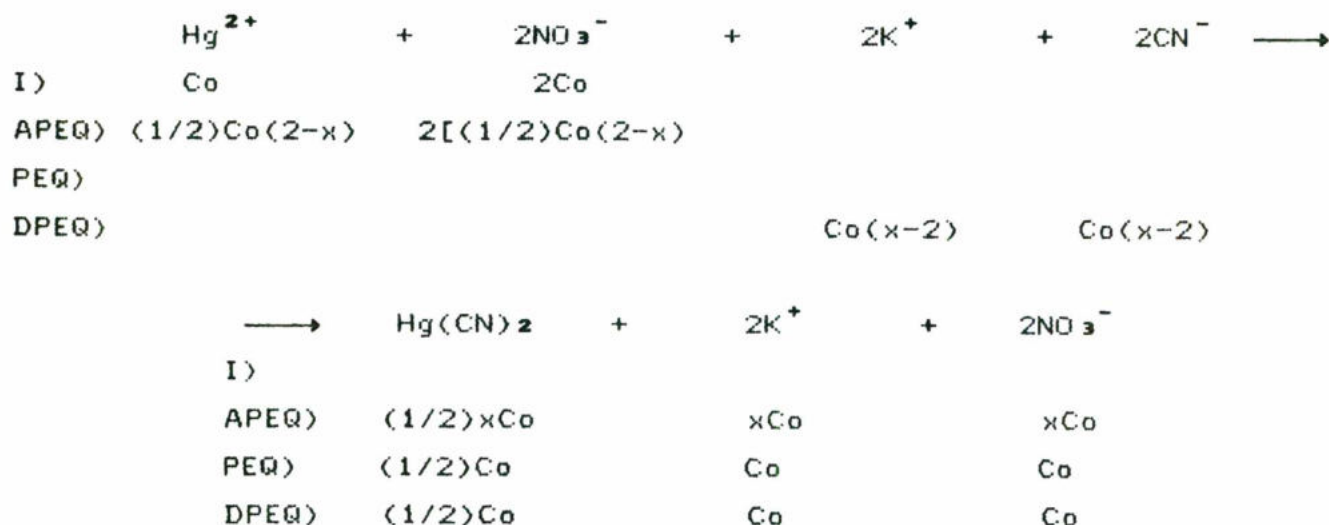
$V = (x/2)V_{PEQ}$



Para el equilibrio, una vez formado el complejo, tenemos la reacción:



Por lo tanto:



$$\begin{aligned} \text{INICIO)} \quad [\text{Hg}^{2+}] &= C_0 \\ [\text{NO}_3^-] &= 2C_0 \\ 1000Q &= 2C_0(\lambda_{\text{Hg}^{2+}} + \lambda_{\text{NO}_3^-}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{APEQ)} \quad [\text{Hg}^{2+}] &= C_0(1-x/2) \\ [\text{NO}_3^-] &= 2C_0 \\ [\text{K}^+] &= xC_0 \\ 1000Q &= 2C_0(\lambda_{\text{NO}_3^-} + \lambda_{\text{Hg}^{2+}}) + xC_0(\lambda_{\text{K}^+} + \lambda_{\text{Hg}^{2+}}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{PEQ)} \quad [\text{K}^+] &= 2C_0 \\ [\text{NO}_3^-] &= 2C_0 \\ 1000Q &= 2C_0(\lambda_{\text{NO}_3^-} + \lambda_{\text{K}^+}) \end{aligned}$$

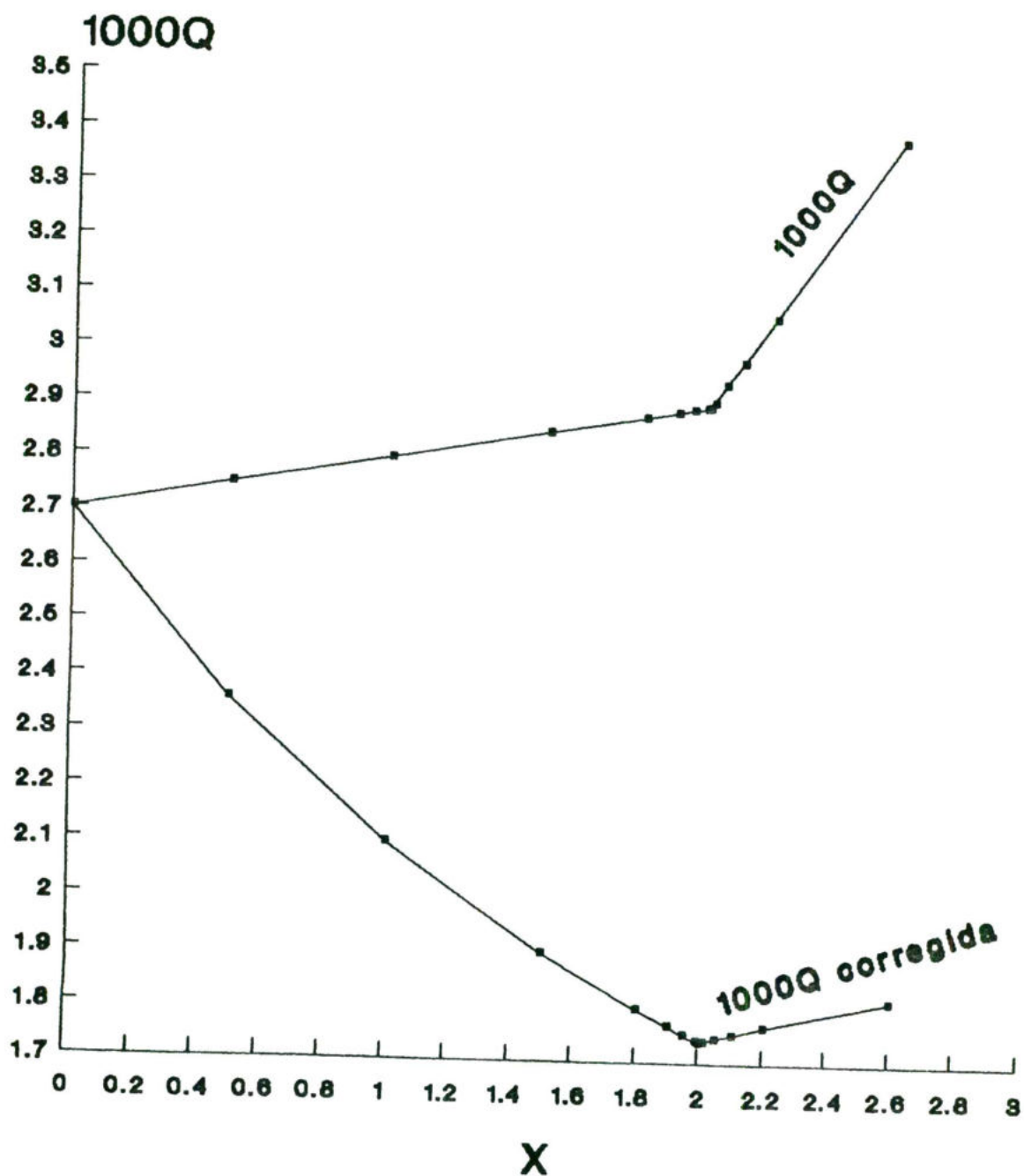
$$\begin{aligned} \text{DPEQ)} \quad [\text{K}^+] &= 2C_0 \\ [\text{CN}^-] &= C_0(x-2) \\ [\text{NO}_3^-] &= 2C_0 \\ 1000Q &= 2C_0(\lambda_{\text{NO}_3^-} + \lambda_{\text{K}^+} + \lambda_{\text{CN}^-}) + xC_0\lambda_{\text{CN}^-} \end{aligned}$$

x	1000Q	V	$V_0/(V_0+V)$	1000Q'
0.0	2.70000	0	1.00000	2.70000
0.5	2.74950	5	0.85714	2.35671
1.0	2.79900	10	0.75000	2.09925
1.5	2.84850	15	0.66667	1.89900
1.8	2.87820	18	0.62500	1.79888
1.9	2.88810	19	0.61224	1.76822
1.95	2.89305	19.5	0.60606	1.75336
1.99	2.89701	19.9	0.60120	1.74169
2.00	2.89800	20.0	0.60000	1.73880
2.01	2.90620	20.1	0.59880	1.74024
2.05	2.93900	20.5	0.59406	1.74594
2.1	2.98000	21.0	0.58824	1.75294
2.2	3.06200	22.0	0.57692	1.76654
2.6	3.39000	26.0	0.53571	1.81607

VER GRAFICA # 96

TITULACION CONDUCTIMETRICA

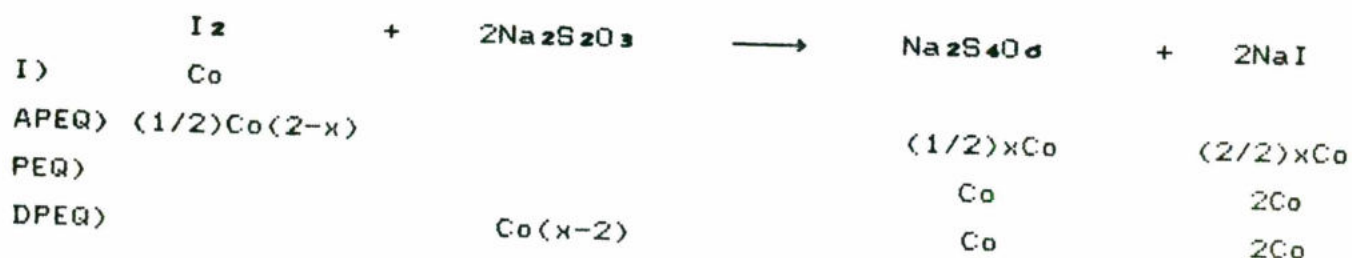
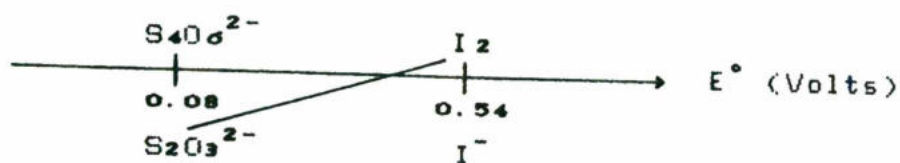
Nitrato de mercurio (II) (0.001M)
con Cianuro potásico (0.015M)



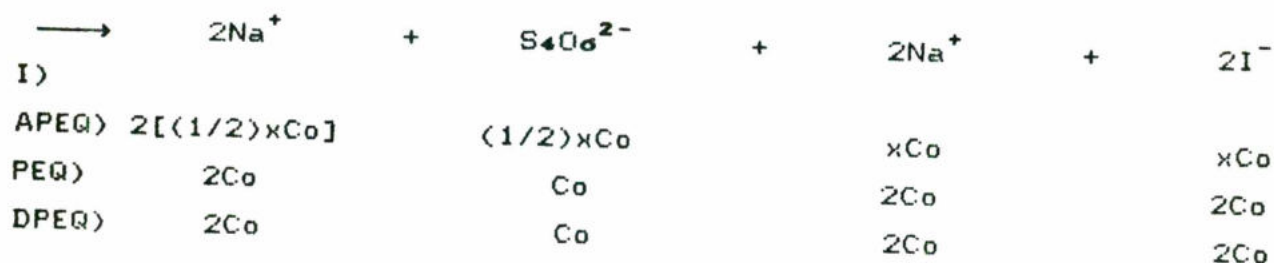
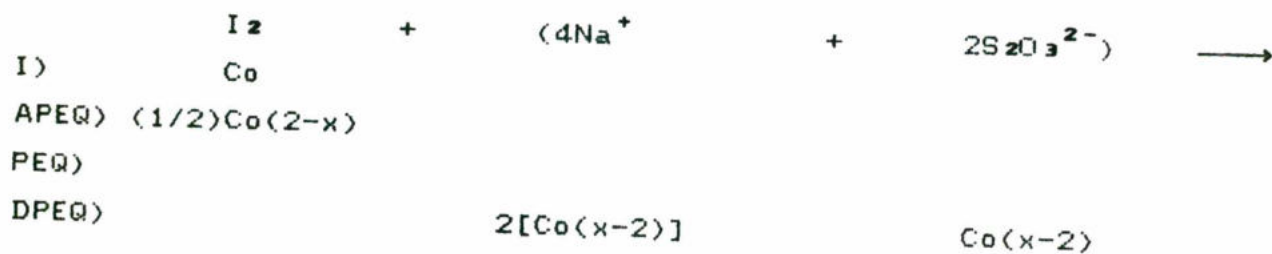
GRAFICA # 96

6.- $[I_2] = 0.004M$
 $[Na_2S_2O_3] = 0.005M$

$V_0 = 20 \text{ ml}$
 $X_{PEQ} = 2$



Despreciamos la reacción de retroceso para el establecimiento del equilibrio, dado que la diferencia en valor absoluto de los potenciales normales de los pares redox es mayor a 0.3 V.



INICIO) $[I_2] = Co$

Al no existir iones en solución $1000Q = 0$

APEQ) $[Na^+] = 2xCo$
 $[S_4O_6^{2-}] = (1/2)xCo$
 $[I^-] = xCo$
 $1000Q = xCo(2\lambda Na^+ + \lambda S_4O_6^{2-} + \lambda I^-)$

$$\begin{aligned}
 \text{PEQ)} \quad [\text{Na}^+] &= 4C_0 \\
 [\text{S}_4\text{O}_6^{2-}] &= C_0 \\
 [\text{I}^-] &= 2C_0 \\
 1000Q &= 2C_0(2\lambda_{\text{Na}^+} + \lambda_{\text{S}_4\text{O}_6^{2-}} + \lambda_{\text{I}^-})
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \text{DPEQ)} \quad [\text{Na}^+] &= 2xC_0 \\
 [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] &= C_0(x-1) \\
 [\text{S}_4\text{O}_6^{2-}] &= C_0 \\
 [\text{I}^-] &= 2C_0 \\
 1000Q &= 2C_0(\lambda_{\text{Na}^+} + \lambda_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}) + 2C_0(\lambda_{\text{S}_4\text{O}_6^{2-}} + \lambda_{\text{I}^-} - 2\lambda_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}})
 \end{aligned}$$

$$V_{\text{PEQ}} = 16 \text{ ml}$$

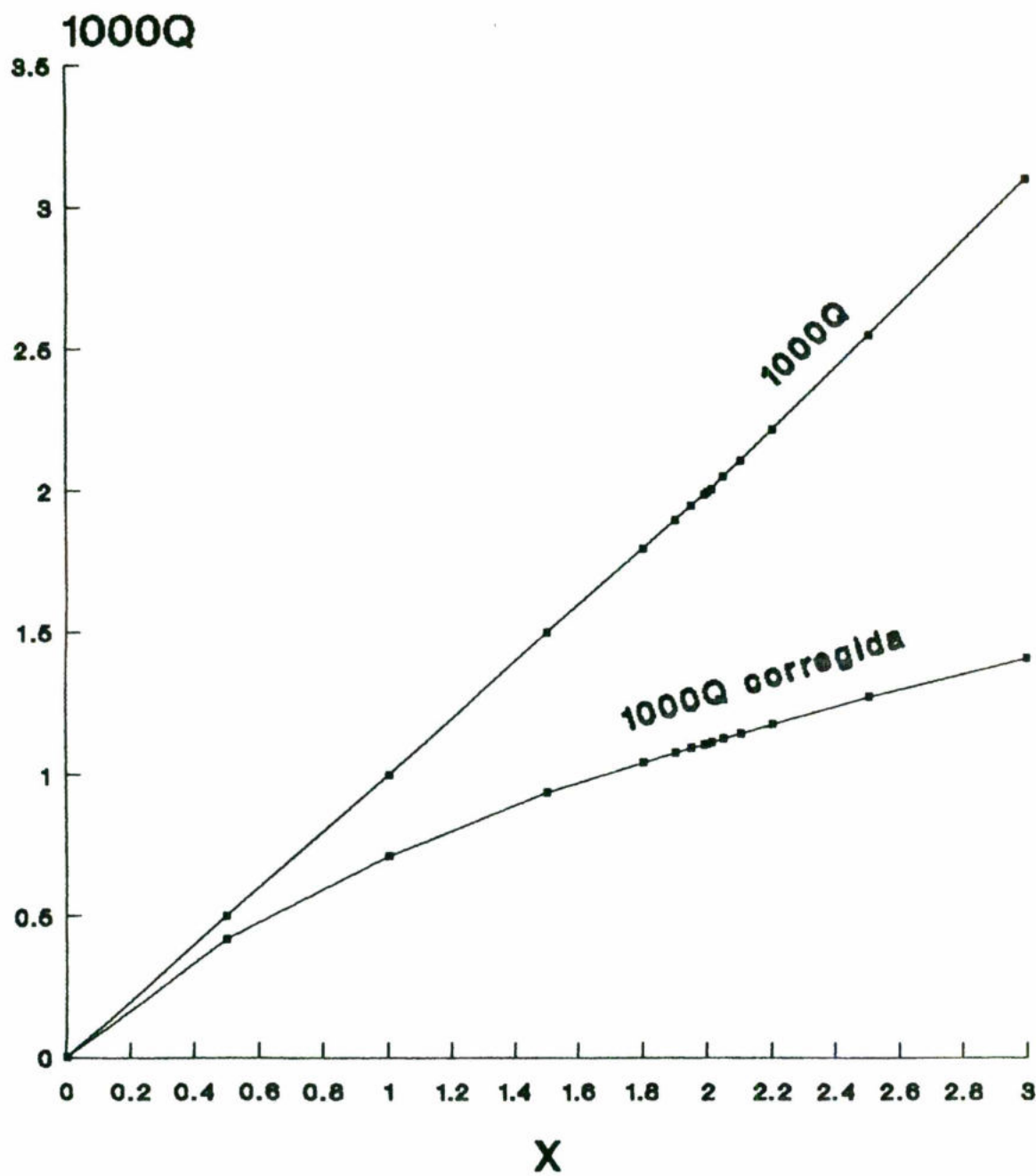
$$V = (x/2)V_{\text{PEQ}}$$

x	1000Q	V	$V_0/(V_0+V)$	1000Q'
0.0	0.00000	0	1	0.00000
0.5	0.49840	4.0	0.83333	0.41533
1.0	0.99680	8.0	0.71429	0.71200
1.5	1.49520	12.0	0.62500	0.93450
1.8	1.79424	14.4	0.58140	1.04316
1.9	1.89392	15.2	0.56818	1.07609
1.95	1.94376	15.6	0.56180	1.09200
1.99	1.98363	15.92	0.55679	1.10447
2.00	1.99360	16.00	0.55556	1.10756
2.01	2.00460	16.08	0.55432	1.11120
2.05	2.04860	16.40	0.54945	1.12560
2.10	2.10360	16.80	0.54348	1.14326
2.20	2.21360	17.60	0.53191	1.17745
2.50	2.54360	20.00	0.50000	1.27180
3.00	3.09360	24.00	0.45455	1.40618

VER GRAFICA # 97

TITULACION CONDUCTIMETRICA

Yodo (0.002M) con Tiosulfato de sodio (0.005M)



GRAFICA # 97

7.- [CuSO₄] = 0.002M
 [KI] = 0.002M

V₀ = 15 ml

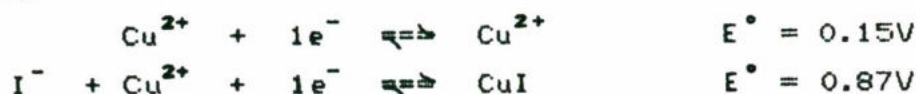
V_{PEQ} = 15 ml

E°(Cu²⁺/Cu) = 0.24V

E°(Cu²⁺/Cu) = 0.15V

E°(I₂/I⁻) = 0.54V

CuI (pK_s = 12)

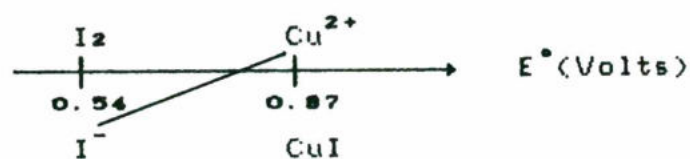


λ_{Cu²⁺} = 56.6

λ_{SO₄²⁻} = 80

λ_{K⁺} = 73.5

λ_{I⁻} = 77



x_{PEQ} = 2

V = (x/2)V_{PEQ}



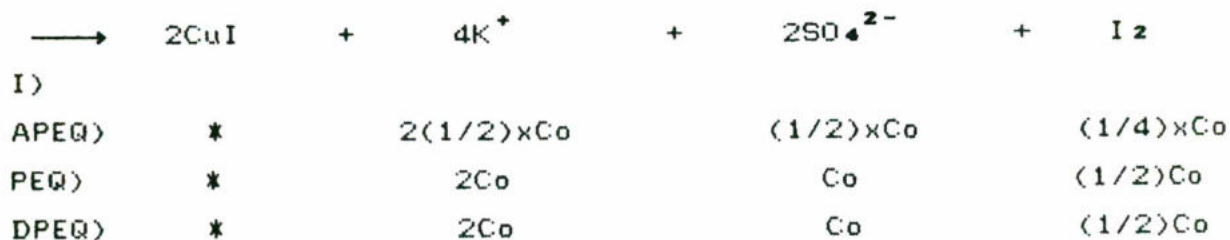
I)	Co			
APEQ)	(1/2)Co(2-x)	*	(1/2)xCo	(1/4)xCo
PEQ)		*	Co	(1/2)Co
DPEQ)	Co(x-2)	*	Co	(1/2)Co

Despreciamos la influencia de la reacción de retroceso por lo tanto: $\epsilon \rightarrow 0$.

Escribimos la ecuación en forma iónica:



I)	Co	Co		
APEQ)	(1/2)Co(2-x)	(1/2)Co(2-x)		
PEQ)				
DPEQ)			Co(x-2)	Co(x-2)



INICIO) $[\text{Cu}^{2+}] = \text{Co}$
 $[\text{SO}_4^{2-}] = \text{Co}$
 $1000\Omega = 2\text{Co}(\lambda_{\text{Cu}^{2+}} + \lambda_{\text{SO}_4^{2-}})$

APEQ) $[\text{Cu}^{2+}] = (1/2)\text{Co}(2-x)$
 $[\text{SO}_4^{2-}] = \text{Co}$
 $[\text{K}^+] = x\text{Co}$
 $1000\Omega = 2\text{Co}(\lambda_{\text{Cu}^{2+}} + \lambda_{\text{SO}_4^{2-}}) + x\text{Co}(\lambda_{\text{K}^+} - \lambda_{\text{Cu}^{2+}})$

PEQ) $[\text{K}^+] = 2\text{Co}$
 $[\text{SO}_4^{2-}] = \text{Co}$
 $1000\Omega = 2\text{Co}(\lambda_{\text{K}^+} + \lambda_{\text{SO}_4^{2-}})$

DPEQ) $[\text{K}^+] = x\text{Co}$
 $[\text{I}^-] = \text{Co}(x-2)$
 $[\text{SO}_4^{2-}] = \text{Co}$
 $1000\Omega = x\text{Co}(\lambda_{\text{K}^+} + \lambda_{\text{I}^-}) + 2\text{Co}(\lambda_{\text{SO}_4^{2-}} - \lambda_{\text{I}^-})$

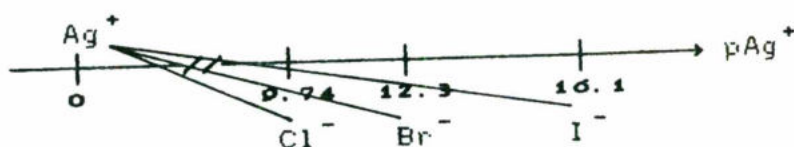
x	1000Ω	V	$V_0/(V_0+V)$	1000Ω'
0.0	0.54640	0	1	0.54640
0.4	0.55992	3.0	0.83333	0.46660
0.8	0.57344	6.0	0.71429	0.40960
1.2	0.58696	9.0	0.62500	0.36685
1.6	0.60048	12.0	0.55556	0.33360
1.8	0.60742	13.5	0.52632	0.31960
1.9	0.61062	14.25	0.51282	0.31314
1.95	0.612131	14.625	0.50633	0.31003

x	1000Q	V	Vo/(Vo+V)	1000Q'
1.99	0.61366	14.925	0.50125	0.30760
2.00	0.61400	15.00	0.50000	0.30700
2.01	0.61701	15.075	0.49875	0.30774
2.05	0.62905	15.375	0.49383	0.31064
2.10	0.64410	15.75	0.48780	0.31420
2.30	0.70430	17.25	0.46512	0.32758
2.40	0.73440	18.00	0.45455	0.33382
2.60	0.79460	19.50	0.43478	0.34548
2.80	0.85480	21.00	0.41667	0.35617

VER GRAFICA # 98

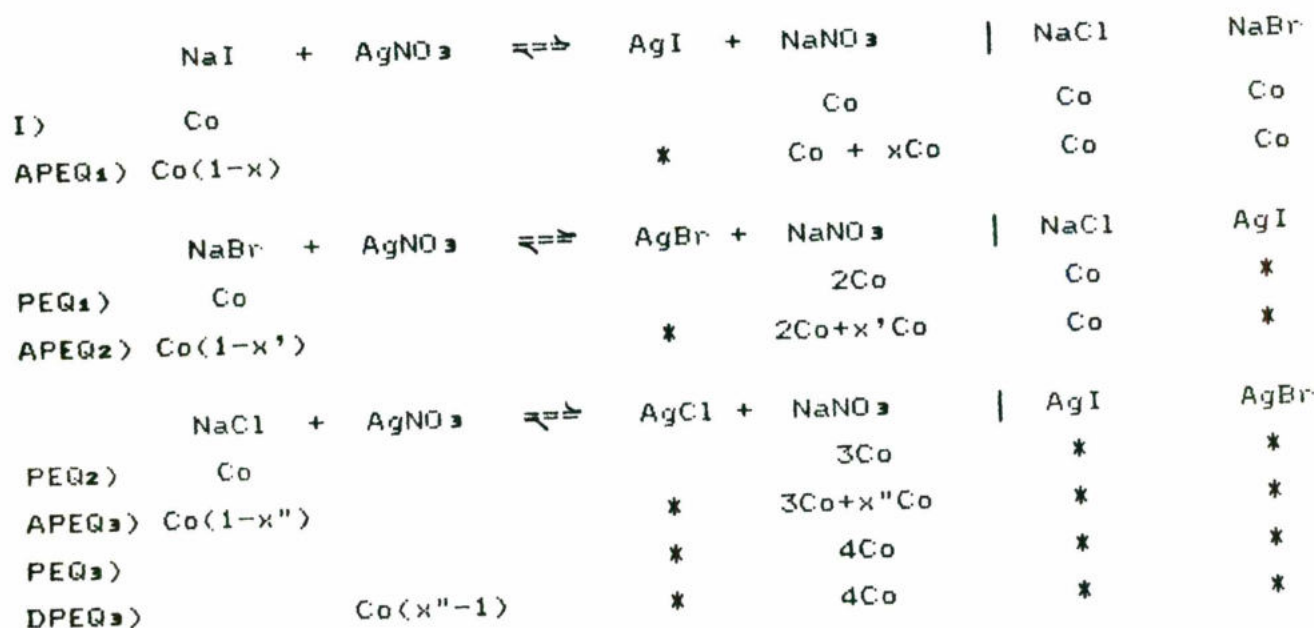
8.- [NaI] = 0.005M
 [NaCl] = 0.005M
 [NaBr] = 0.005M
 [NaNO₃] = 0.005M
 [AgNO₃] = 0.075M

Vo = 30 ml
 Co = 0.005M



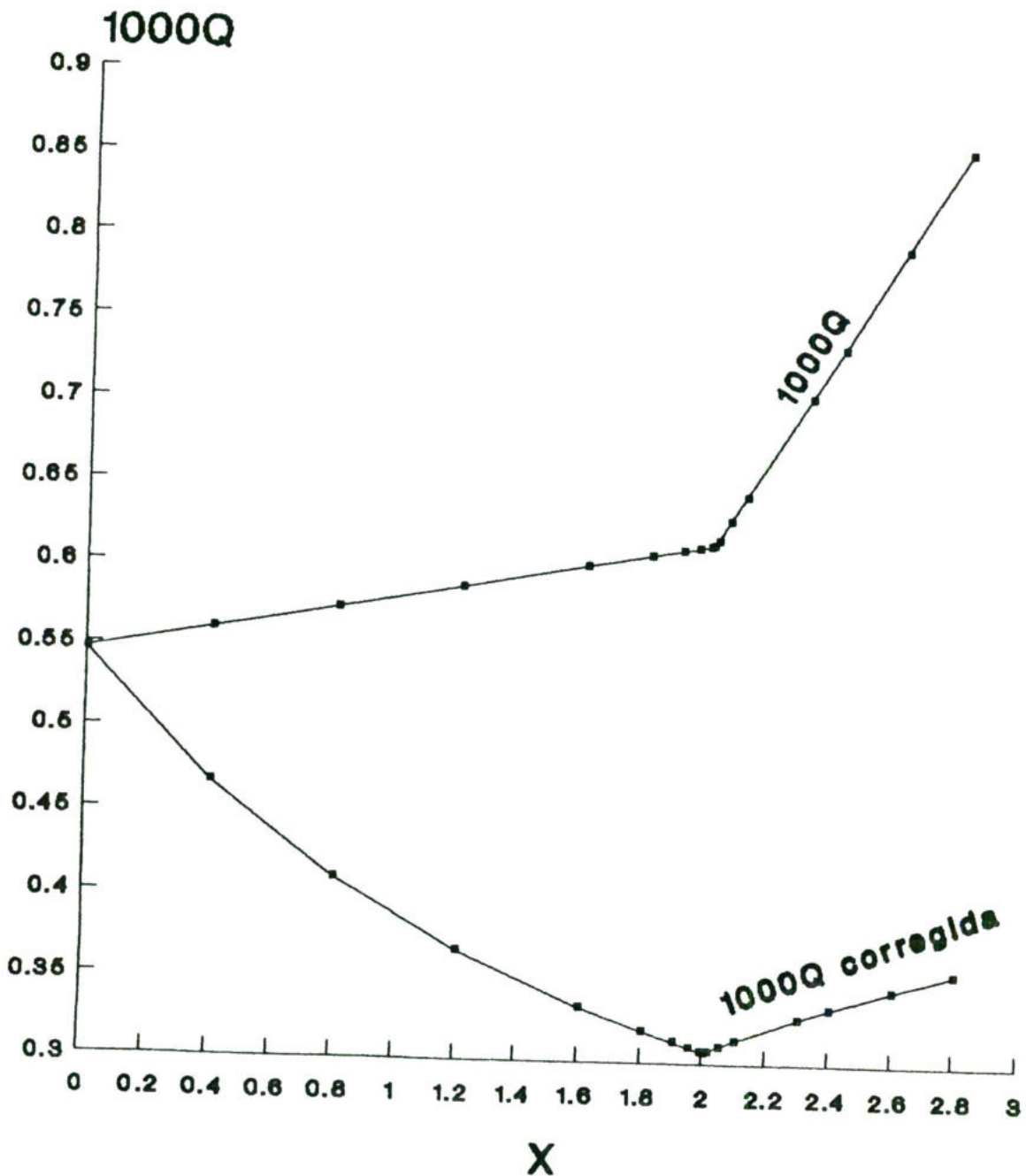
Debemos recordar que todos los iones en solución contribuyen a la conductividad.

ADEMAS EN SOLUCION



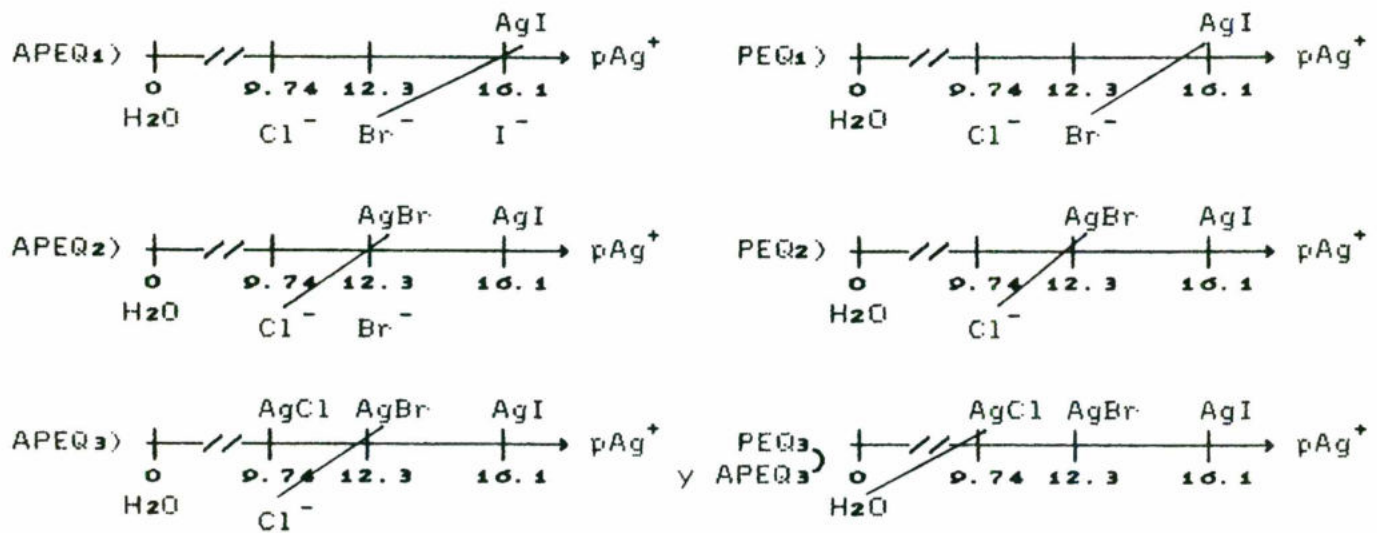
TITULACION CONDUCTIMETRICA

Sulfato de cobre (0.002M) con
Yoduro de potasio (0.002M)



GRAFICA # 98

Los equilibrios los obtenemos por las reacciones:



Vamos a simplificar considerando que estas reacciones no contribuyen de forma apreciable al equilibrio, es decir, s de cada caso tiende a cero, por lo cual, la tabla de variación de concentraciones anterior, se considerará que se encuentra con expresiones al equilibrio.

INICIO) $[Na^+] = 4Co$
 $[I^-] = Co$
 $[NO_3^-] = Co$
 $[Cl^-] = Co$
 $[Br^-] = Co$
 $1000Q = Co(4\lambda Na^+ + \lambda I^- + \lambda NO_3^- + \lambda Cl^- + \lambda Br^-)$

APEQ1) $[Na^+] = 4Co$
 $[I^-] = Co(1-x)$
 $[NO_3^-] = Co(1+x)$
 $[Cl^-] = Co$
 $[Br^-] = Co$
 $1000Q = Co(4\lambda Na^+ + \lambda I^- + \lambda NO_3^- + \lambda Cl^- + \lambda Br^-) + xCo(\lambda NO_3^- - \lambda I^-)$

PEQ1) $[Na^+] = 4Co$
 $[NO_3^-] = 2Co$
 $[Cl^-] = Co$
 $[Br^-] = Co$
 $1000Q = Co(4\lambda Na^+ + 2\lambda NO_3^- + \lambda Cl^- + \lambda Br^-)$

$$\begin{aligned}
 \text{APEQ}_2) \quad & [\text{Na}^+] = 4C_0 \\
 & [\text{Br}^-] = C_0(1-x') \\
 & [\text{NO}_3^-] = C_0(2+x') \\
 & [\text{Cl}^-] = C_0 \\
 & 1000Q = C_0(4\lambda\text{Na}^+ + 2\lambda\text{NO}_3^- + \lambda\text{Cl}^- + \lambda\text{Br}^-) + x'C_0(\text{NO}_3^- - \lambda\text{Br}^-)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \text{PEQ}_2) \quad & [\text{Na}^+] = 4C_0 \\
 & [\text{Cl}^-] = C_0 \\
 & [\text{NO}_3^-] = 3C_0 \\
 & 1000Q = C_0(4\lambda\text{Na}^+ + 3\lambda\text{NO}_3^- + \lambda\text{Cl}^-)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \text{APEQ}_3) \quad & [\text{Na}^+] = 4C_0 \\
 & [\text{Cl}^-] = C_0(1-x'') \\
 & [\text{NO}_3^-] = C_0(3+x'') \\
 & 1000Q = C_0(4\lambda\text{Na}^+ + 3\lambda\text{NO}_3^- + \lambda\text{Cl}^-) + x''C_0(\lambda\text{NO}_3^- - \lambda\text{Cl}^-)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \text{PEQ}_3) \quad & [\text{Na}^+] = 4C_0 \\
 & [\text{NO}_3^-] = 4C_0 \\
 & 1000Q = 4C_0(\lambda\text{Na}^+ + \lambda\text{NO}_3^-)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \text{APEQ}_3) \quad & [\text{Ag}^+] = C_0(x''-1) \\
 & [\text{NO}_3^-] = C_0(3+x'') \\
 & [\text{Na}^+] = 4C_0 \\
 & 1000Q = x''C_0(\lambda\text{Ag}^+ + \lambda\text{NO}_3^-) + C_0(3\lambda\text{NO}_3^- + 4\lambda\text{Na}^+ - \lambda\text{Ag}^+)
 \end{aligned}$$

Los valores de x , x' y x'' quedan entre 0 y 1 unidades.

x	1000Q	x'	1000Q
0.0	2.51600	0.2	2.48130
0.2	2.51040	0.4	2.47460
0.4	2.50480	0.6	2.46790
0.6	2.49920	0.8	2.46120
0.8	2.49360	0.9	2.45785
0.9	2.49080	0.95	2.45618
0.95	2.48940	0.99	2.45484
0.99	2.48828	PEQ ₂ → 1.00	2.45450
PEQ ₁ → 1.00	2.48800		

	x"	1000Q
	0.2	2.44960
	0.4	2.44470
	0.6	2.43980
	0.8	2.43490
	0.9	2.43245
	0.95	2.43123
	0.99	2.43025
PEQs →	1.00	2.43000
	1.01	2.43667
	1.05	2.46333
	1.10	2.49665
	1.20	2.56330
	1.40	2.69660
	1.60	2.82990

VER GRAFICA # 99

9.-

a) Los límites para una determinación conductimétrica son de 10^{-2} a 10^{-4} M, por lo que aunque teóricamente la curva se puede obtener, en la práctica no.

b) Si la concentración es 0.002M, entonces el pH a que precipita es igual a:

$$\text{pH} = 14 - (\text{pKs} - 7.7/1) - \log 0.002$$

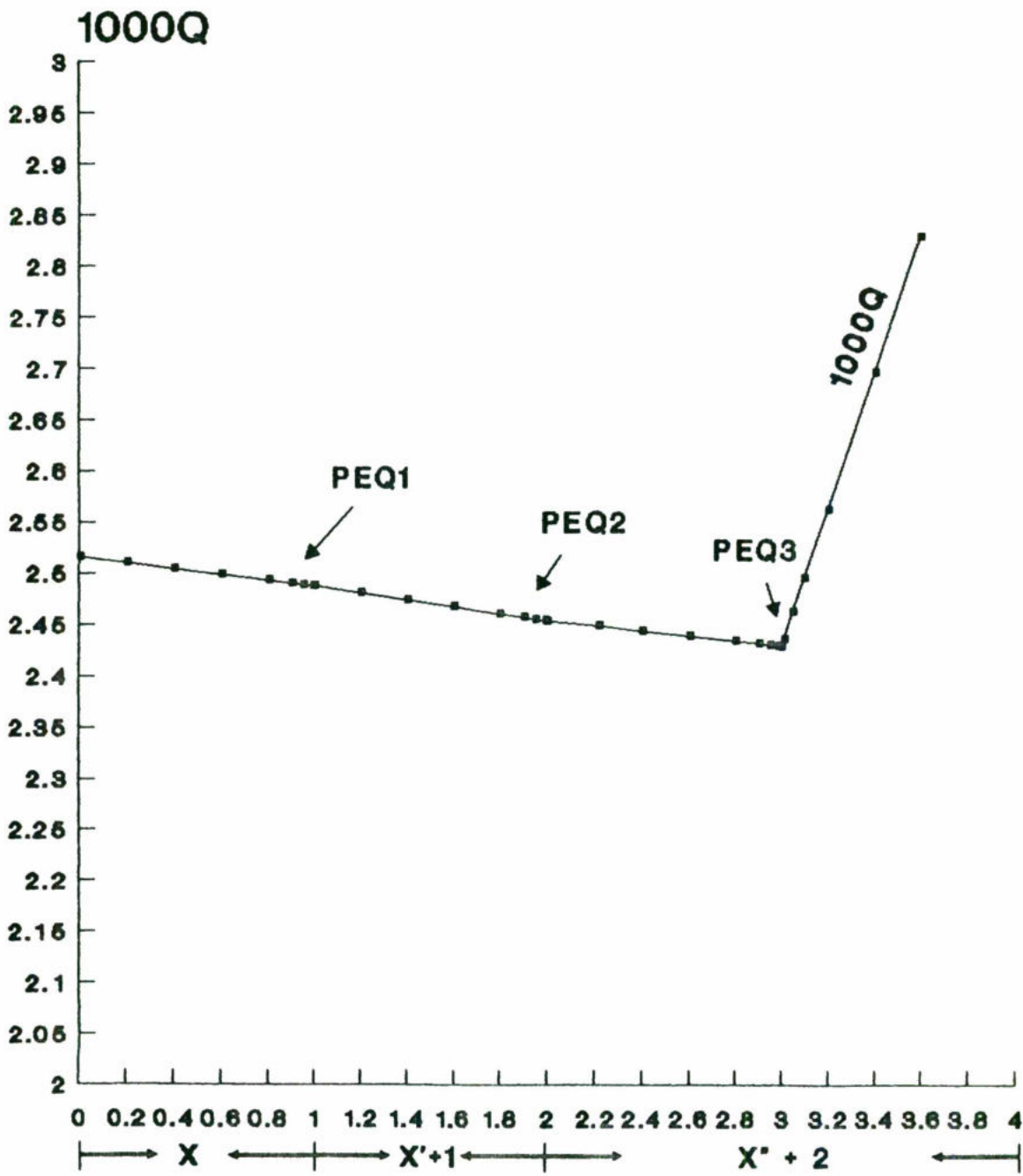
$$\text{pH} = 8.3$$

entonces el pH debe ser inferior a este valor en el medio.

c) No, ya que prácticamente no se observa cambio de pendiente.

TITULACION CONDUCTIMETRICA

NaI, NaBr, NaCl y NaNO₃
con AgNO₃



GRAFICA # 99

UNIDAD XI

PROBLEMAS CORRESPONDIENTES A LA UNIDAD V

INICIO DE LA UNIDAD XI _____ 647

UNIDAD XI

PROBLEMAS CORRESPONDIENTES A LA UNIDAD V

- 1.- Trace la curva $i-E$ para el U(VI) a $pH = 0$, $pH = 7.0$ y $pH = 14$. Se utilizan dos microelectrodos de Pt. $[U(VI)] = 10^{-3}M$
- 2.- Determina la titulación voltamperométrica de Hg(II) con EDTA, la concentración es de $10^{-3}M$ para el Hg(II). Para el HgY^{2-} , $pK_c = 22.1$. Determina también los métodos indicadores, potenciométricos y amperométricos. Se utilizan microelectrodos de mercurio.
- 3.- Elabora las curvas $i-E$ para las etapas de la titulación de Pb^{2+} , $10^{-3}M$ con Cl^- a $pH=7$ utilizando microelectrodos de platino, considera que el precipitado no se adhiere al electrodo. Para el $PbCl_2$, $pK_s=4.8$. Realiza la predicción de los métodos indicadores para esta titulación.
- 4.- Realiza la misma titulación que en el problema anterior, pero considera que se utilizan microelectrodos de Pb.
- 5.- Determine la titulación voltamperométrica de iones Zn^{2+} con EDTA, con microelectrodos de mercurio y considerando que la especie Zn^{2+} no es electroactiva. Antes de valorar se añade HgY^{2-} , $0.2 \cdot 10^{-3}M$ a la solución de Zn^{2+} . HgY^{2-} { $pK_c = 22.1$. ZnY^{2-} { $pK_c = 16.5$; $pH = 0.0$. Prediga los métodos indicadores.
- 6.- Se valora una solución que contiene cromato sódico y carbonato de sodio, ambos a una concentración de $10^{-3}M$. Se utilizan microelectrodos de plata. Trace las curvas $i-E$ para esta titulación, igualmente, prediga los métodos indicadores.
 $Ag_2Cr_2O_4$, $pK_s = 12$; Ag_2CO_3 , $pK_s = 11.1$. Considera que el medio está a $pH = 7$.

7.- Determina la titulación voltamperométrica de una mezcla de 30 ml de NaI, NaCl, y NaBr, todos a una concentración de $10^{-3}M$, que se valora con $AgNO_3$. Se trabaja a $pH = 7$. Prediga los métodos indicadores.

$AgCl\{ pK_s = 9.74; AgBr\{ pK_s = 12.3; AgI\{ pK_s = 16.1$

8.- Prediga los métodos indicadores y las curvas $i-E$ para la titulación de una solución que contiene I^- , $10^{-3}M$ e I_2 , $10^{-3}M$, con permanganato de potasio; se realiza la determinación a $pH = 8.5$.

9.- Determina las curvas $i-E$ y los métodos indicadores para la titulación de U^{4+} y U^{3+} ambos a $10^{-3}M$, y en presencia de Fe^{2+} , $10^{-3}M$, con MnO_4^- .

10.- Determina la titulación diferencial potenciométrica y doble diferencial potenciométrica de ácido fórmico ($0.05M$) con hidracina ($0.08M$). Ácido fórmico, $pK_a = 3.751$; hidracina, $pK_a = 8.00$.

11.- Elabora las gráficas de una titulación diferencial potenciométrica y otra doble diferencial potenciométrica, de NaI y NaBr ambos $0.005M$, con nitrato de plata. $AgI\{ pK_s = 16.1$, $AgBr\{ pK_s = 12.3$.

12.- Traza las gráficas para las titulaciones diferencial potenciométrica y doble diferencial potenciométrica de Hg^{2+} , $0.02M$ con NH_3 . $Ag(NH_3)_2^+\{ pK_c = 19.3$

UNIDAD XI

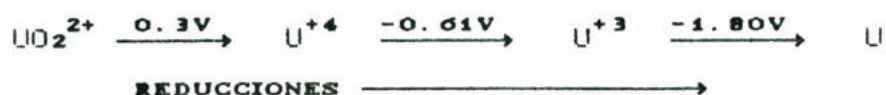
RESPUESTAS

1.

ESTADO DE OXIDACION		E° , (a pH = 0.0) (Volts)
VI	UO_2^{2+}	
V	UO_2^+	> 0.05
IV	U^{+4}	> 0.55
III	U^{+3}	> -0.61
0	U	> -1.80

Especies estables a pH = 0.0.

(VI)	UO_2^{2+}	
(IV)	U^{+4}	> E° , = 0.3 - 0.12pH = 0.3V
(III)	U^{+3}	> E° , = -0.61V
(0)	U	> E° , = -1.80V



MURO DE AGUA:	OXIDACION:	$E_{ox} = 1.7 - 0.06pH = 1.7V$
MURO DE H^+ :	REDUCCION:	$E_{RED} = -0.06pH = 0.0V$
Z.A.	:	0 a 1.7 V.

Unica reacción electroquímica observable a pH = 0.0



i) $10^{-3}M$

$$i_{UO_2^{2+}} = -(2/1)Kd \cdot 10^{-3}$$

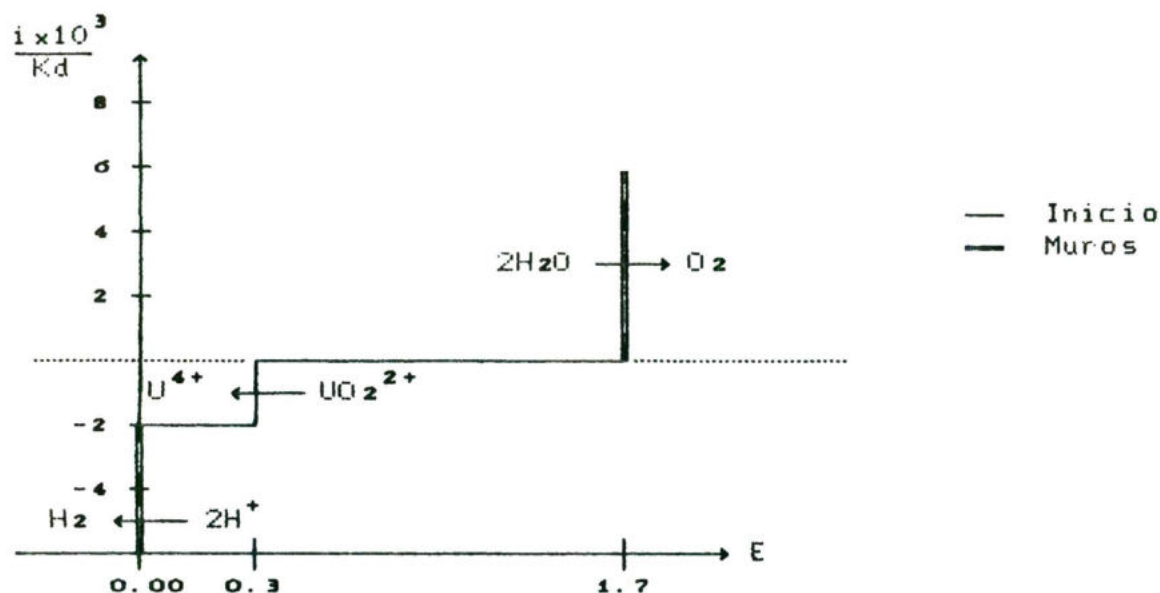
OXIDACIONES

REDUCCIONES

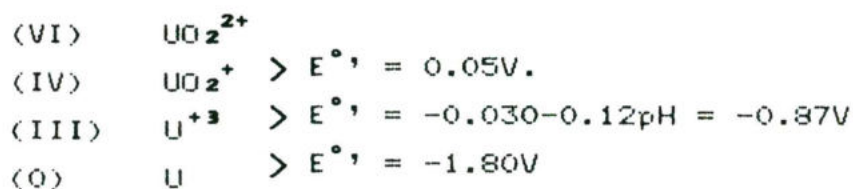
Muro de H_2O $E_{ox} = 1.7V$

$$i_{UO_2^{2+}} = -(2/1)Kd \cdot 10^{-3} \quad E^{\circ} = 0.3V$$

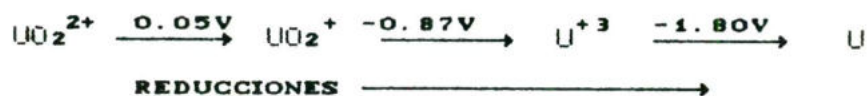
Muro de H^+ $E_{RED} = 0.0V$



Especies estables a pH = 7.0



MURO DE OXIDACION: $E_{ox} = 1.7 - 0.06pH = 1.28V$.
 MURO DE REDUCCION: $E_{RED} = -0.06pH = -0.42V$.
 Z.A. : -0.42 a $1.28V$.



Sólo se observa la reacción:



$$i_{UO_2^{2+}} = -(2/1)Kd \cdot 10^{-3}$$

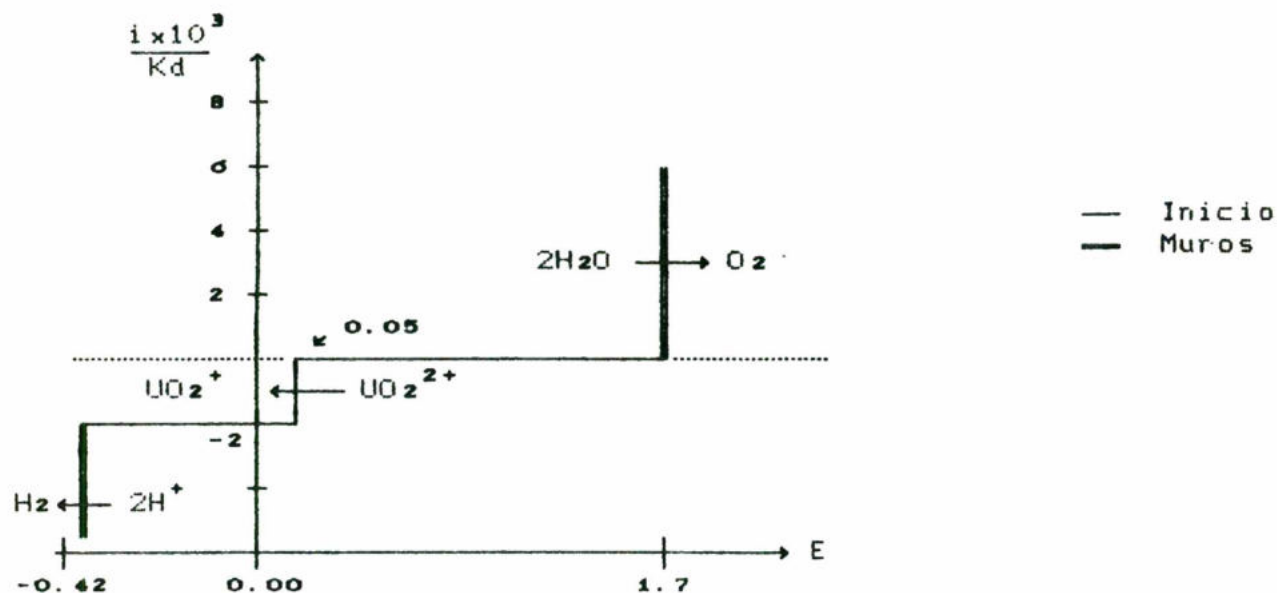
OXIDACIONES

REDUCCIONES

Muro de H₂O E_{ox} = 1.28V

$$i_{UO_2^{2+}} = -(2/1)Kd \cdot 10^{-3} \quad E^{\circ'} = 0.05V$$

Muro de H⁺ E_{RED} = -0.42V



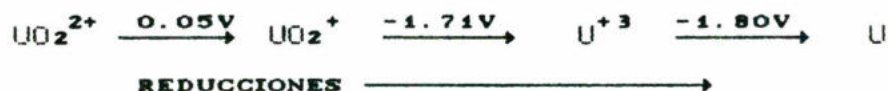
Especies estables a pH = 14.0

- (VI) UO₂²⁺
- (IV) UO₂⁺ > E^{o'} = 0.05V.
- (III) U⁺³ > E^{o'} = -0.030 - 0.12pH = -1.71V
- (O) U > E^{o'} = -1.80V

MURO DE OXIDACION: E_{ox} = 1.7 - 0.06pH = 0.86VV.

MURO DE REDUCCION: E_{RED} = -0.06pH = -0.84V.

Z.A. : -0.84 a 0.86V.



Sólo se observa la reacción:



i) 10⁻³M

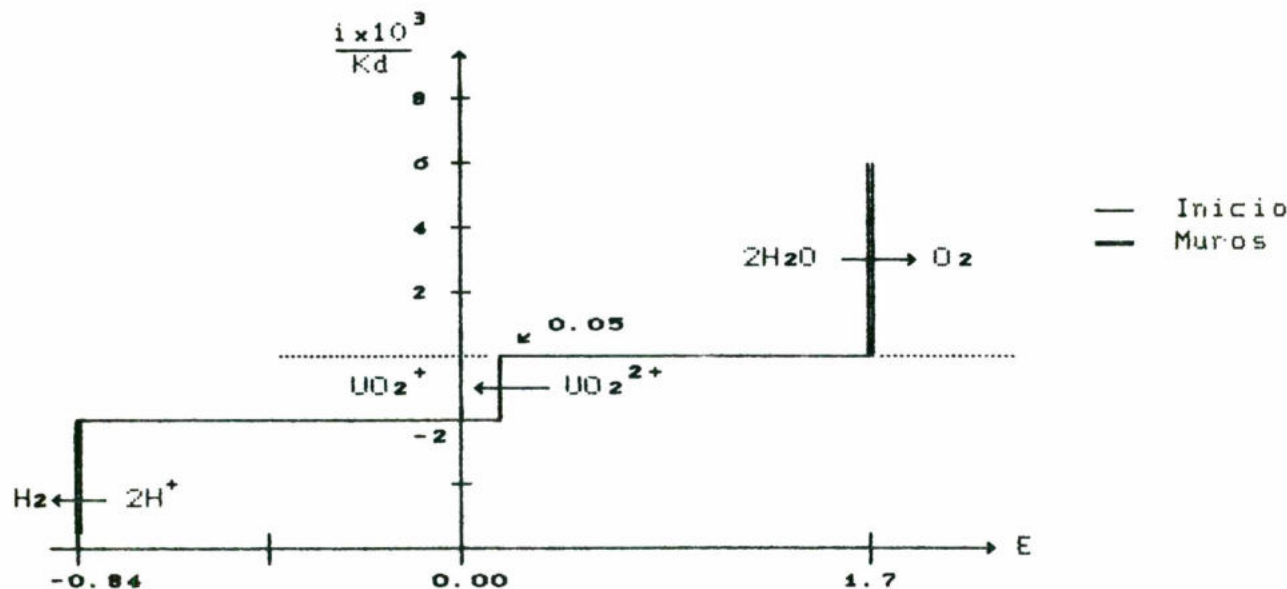
$$i_{UO_2^{2+}} = -(2/1)Kd \cdot 10^{-3}$$

OXIDACIONES

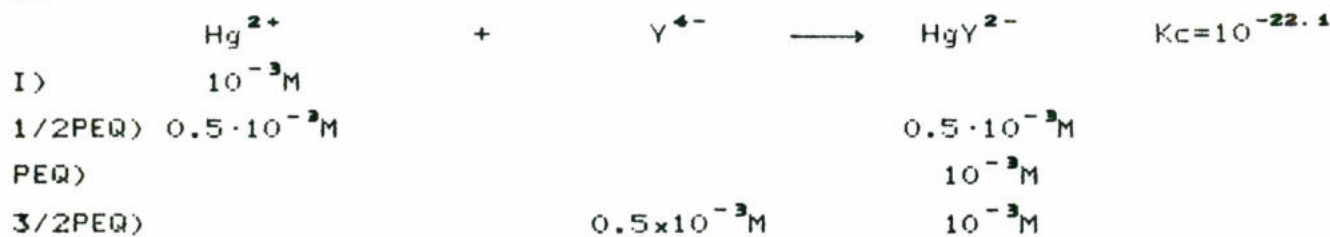
Muro de H₂O E_{ox} = 0.86V

REDUCCIONES

$i_{UO_2^{2+}} = -(2/1)K_d \cdot 10^{-3}$ E°' = 0.05V
 Muro de H⁺ E_{RED} = -0.84V



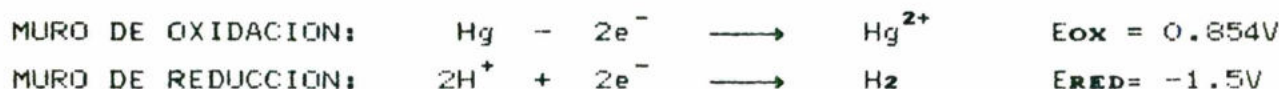
2.-

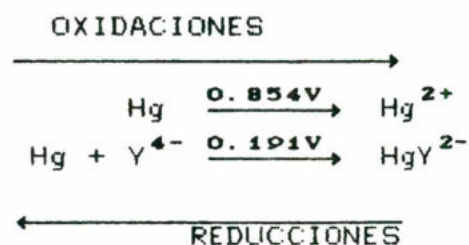


Reacciones electroquímicas posibles a pH = 0.0:



Muros a lo largo de la titulación:





OXIDACIONES

REDUCCIONES

I)

Muro de Hg $E_{\text{ox}} = 0.854\text{V}$

$i_{\text{Hg}^{2+}} = -2Kd(10^{-3})$ $E^{\circ'} = 0.854\text{V}$

Muro de H^+ $E_{\text{RED}} = -1.5\text{V}$

1/2PEQ)

Muro de Hg $E_{\text{ox}} = 0.854\text{V}$

$i_{\text{Hg}^{2+}} = -2Kd(0.5 \cdot 10^{-3})$ $E^{\circ'} = 0.854\text{V}$

$i_{\text{HgY}^{2-}} = -2Kd(0.5 \cdot 10^{-3})$ $E^{\circ'} = 0.191\text{V}$

Muro de H^+ $E_{\text{RED}} = -1.5\text{V}$

PEQ)

Muro de Hg $E_{\text{ox}} = 0.854\text{V}$

$i_{\text{HgY}^{2-}} = -2Kd(10^{-3})$ $E^{\circ'} = 0.191\text{V}$

Muro de H^+ $E_{\text{RED}} = -1.5\text{V}$

3/2PEQ)

$i_{\text{Hg}/\text{Y}^{4-}} = +2Kd(0.5 \cdot 10^{-3})$ $E^{\circ'} = 0.191\text{V}$

$i_{\text{HgY}^{2-}} = -2Kd(10^{-3})$ $E^{\circ'} = 0.191\text{V}$

Muro de Hg $E_{\text{ox}} = 0.854\text{V}$

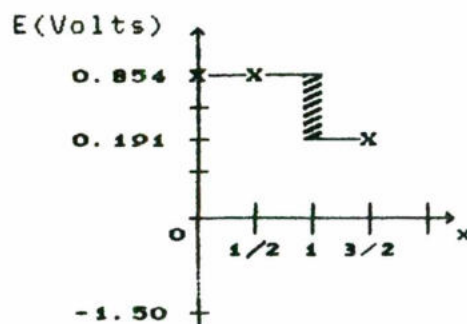
Muro de H^+ $E_{\text{RED}} = -1.5\text{V}$

VER GRAFICA # 100

METODOS INDICADORES

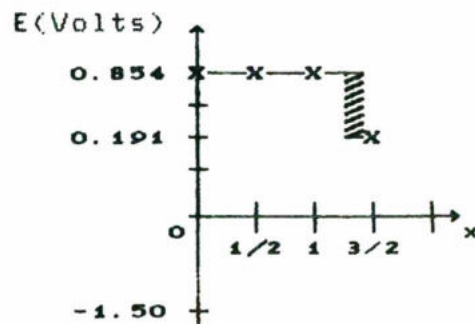
POTENCIOMETRIAS

$i=0$



Buen método

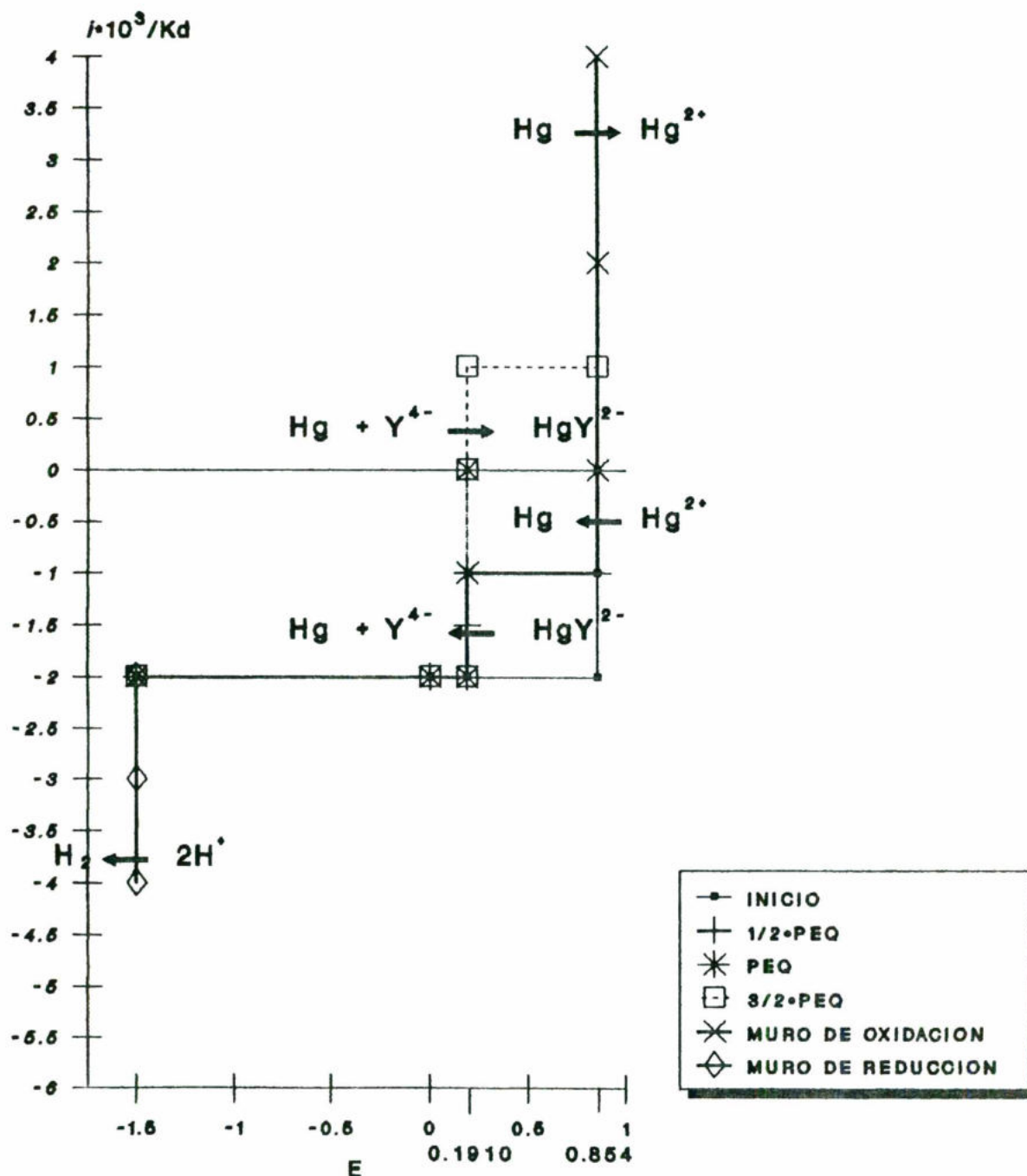
$i_{\text{an}} = \text{cte.} \neq 0$



Error por exceso

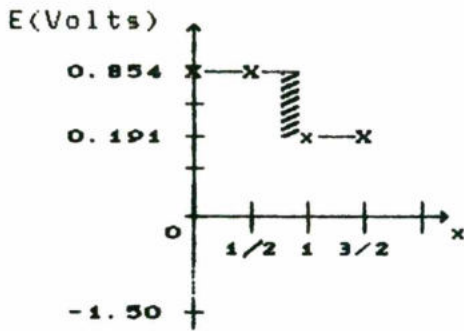
TITULACIONES VOLTAMPEROMETRICAS

Hg²⁺ con EDTA (electrodos de Hg)



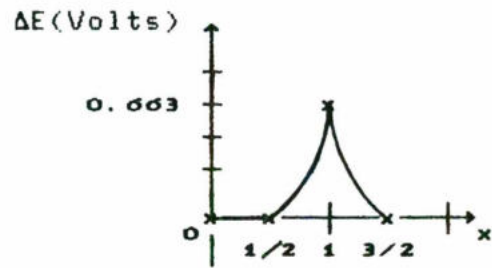
GRAFICA # 100

$$i_{cat} = cte. \neq 0$$



Error por defecto

$$i_{an} = i_{cat} = cte. \neq 0$$

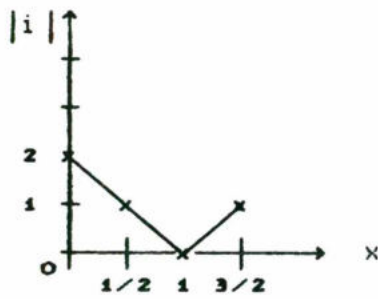


Buen método

AMPEROMETRIAS

$$E = \text{constante}$$

$$0.191V < E < 0.854V$$



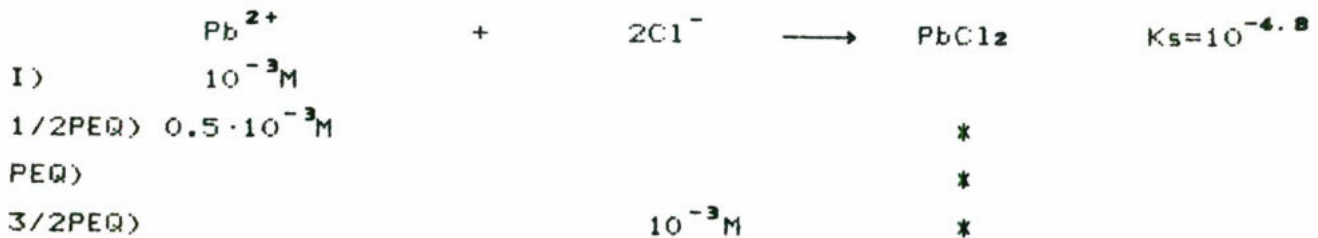
Buen método

$$\Delta E = \text{constante}$$



Buen método

3.-



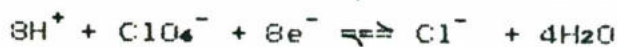
Reacciones electroquímicas posibles a pH = 7.0:



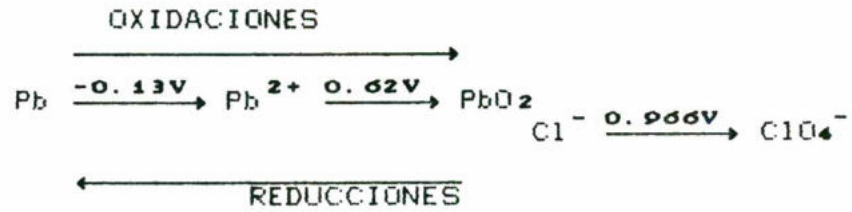
$$E^{\circ} = -0.13V$$



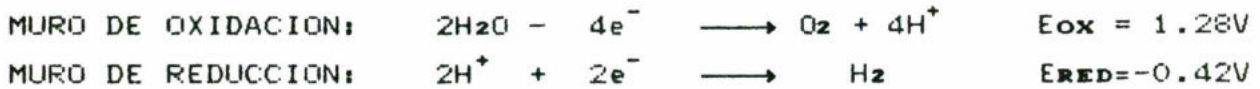
$$E^{\circ} = 1.46 - 0.12pH = 0.62V$$



$$E^{\circ} = 1.386 - 0.06pH = 0.966V$$



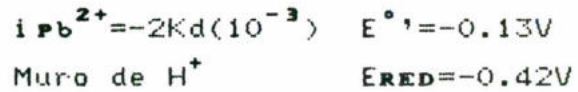
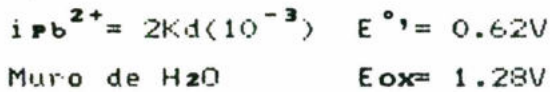
Muros a lo largo de la titulación:



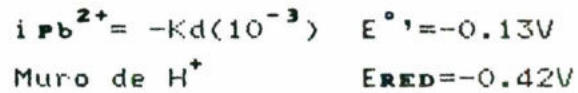
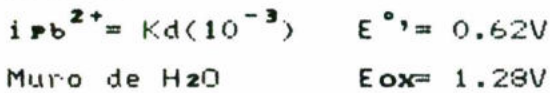
OXIDACIONES

REDUCCIONES

I)



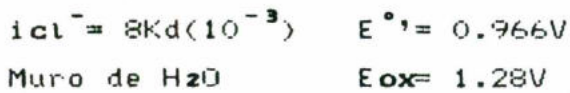
1/2PEQ)



PEQ)



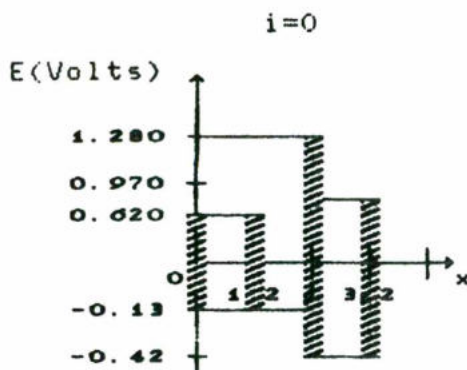
3/2PEQ)



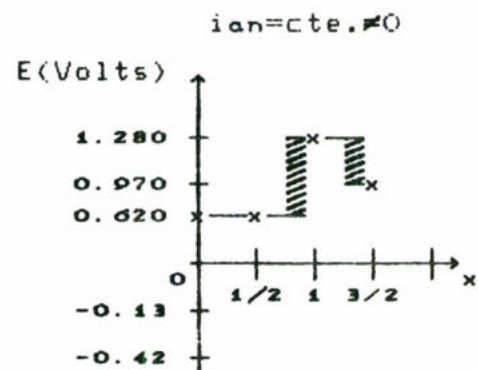
VER GRAFICA # 101

METODOS INDICADORES

POTENCIOMETRIAS



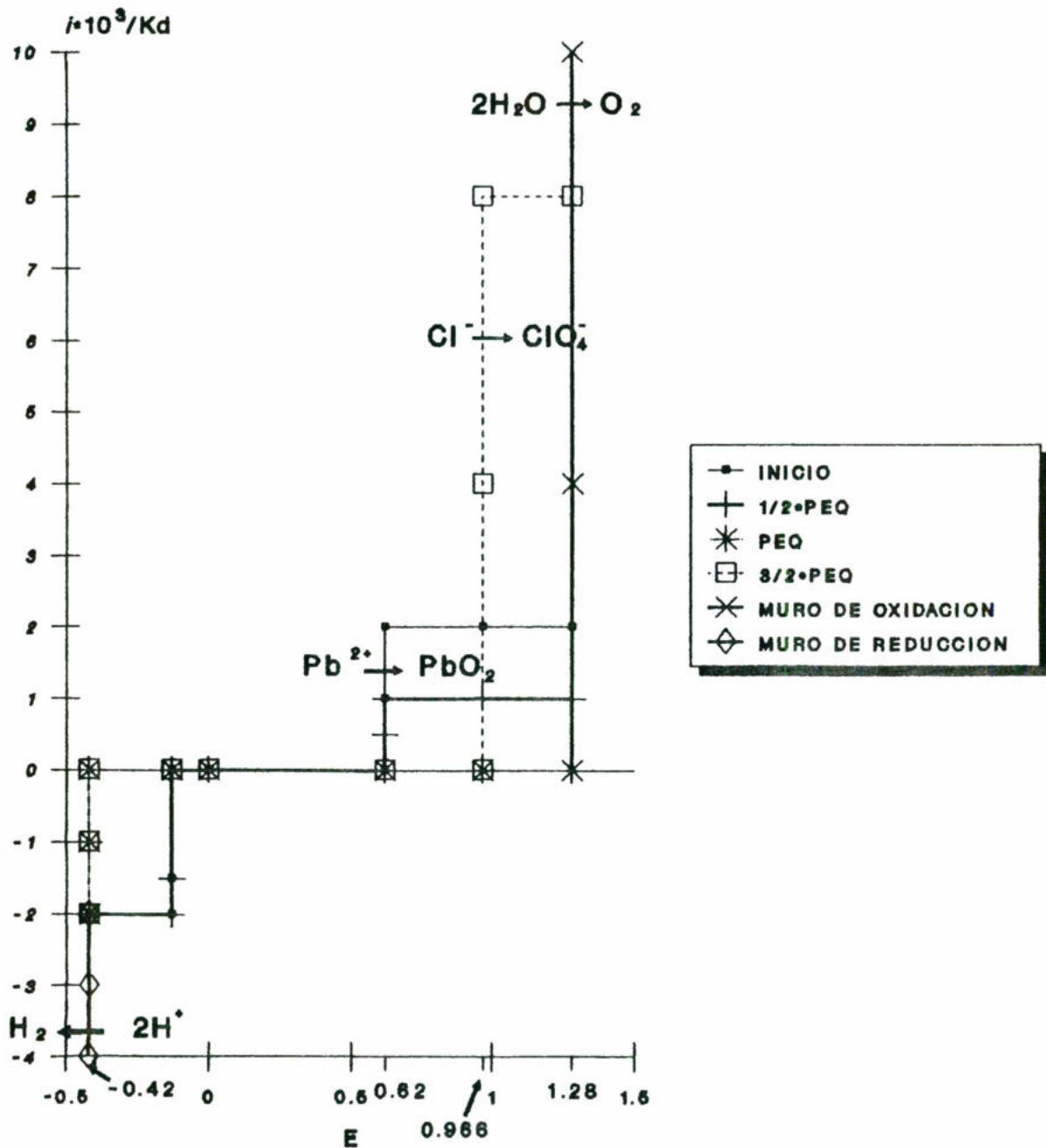
Método no aplicable



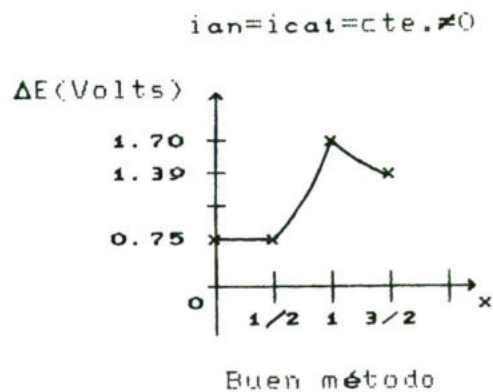
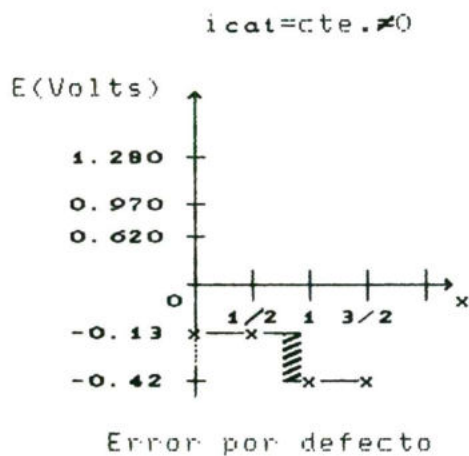
Error por defecto y por exceso

TITULACIONES VOLTAMPEROMETRICAS

Pb^{2+} con Cl^{-}
Electrodos de Platino



GRAFICA # 101

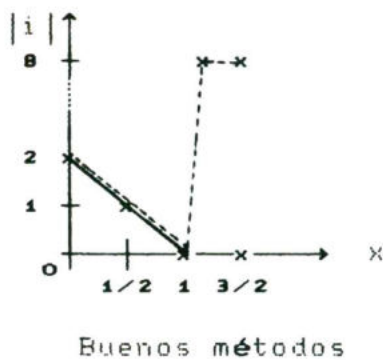


AMPEROMETRIAS

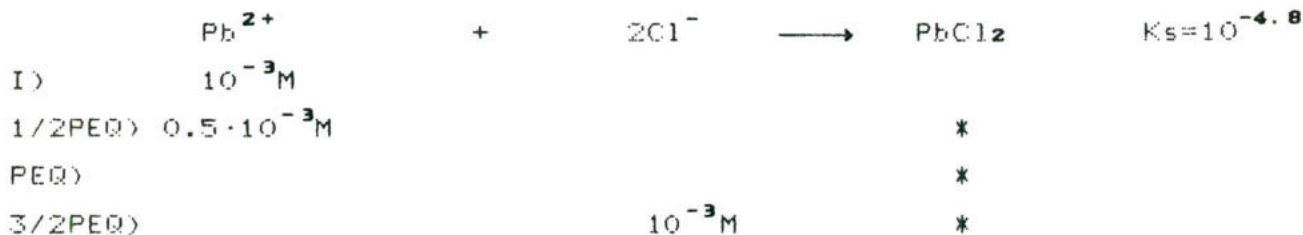
$E = \text{constante}$

— $0.620V < E_1 < 0.966V$
 $0.966V < E_2 < 1.280V$

$\Delta E = \text{constante}$



4.-



Reacciones electroquímicas posibles a pH = 7.0:



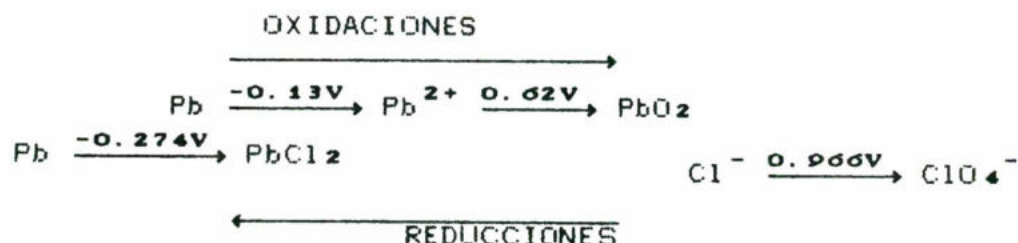


$$E^\circ = -0.13 - (0.06/2)(4.8) = -0.274\text{V}$$

$$E^{\circ'} = -0.274\text{V}$$



$$E^{\circ'} = 1.386 - 0.06\text{pH} = 0.966\text{V}$$



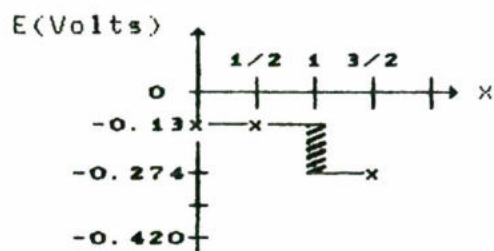
Muros a lo largo de la titulación:

	MURO DE OXIDACION	MURO DE REDUCCION	Z.A.
INICIO)	$\text{Pb} - 2e^- \longrightarrow \text{Pb}^{2+}$ $E_{\text{ox}} = -0.13\text{V}$	$2\text{H}^+ + 2e^- \longrightarrow \text{H}_2$ $E_{\text{red}} = -0.42\text{V}$	De -0.13V a -0.42V
1/2PEQ) PEQ) 3/2PEQ)	$\text{Pb} - 2e^- \longrightarrow \text{Pb}^{2+}$ $E_{\text{ox}} = -0.13\text{V}$	$\text{PbCl}_2 + 2e^- \longrightarrow \text{Pb} + 2\text{Cl}^-$ $E_{\text{red}} = -0.274\text{V}$	De -0.13V a -0.274V

	OXIDACIONES	REDUCCIONES
I)		
Muro de Pb	$E_{\text{ox}} = -0.13\text{V}$	$i_{\text{Pb}^{2+}} = -2K_d(10^{-3})$ $E^{\circ'} = -0.13\text{V}$ Muro de H^+ $E_{\text{red}} = -0.42\text{V}$
1/2PEQ)		
Muro de Pb	$E_{\text{ox}} = -0.13\text{V}$	$i_{\text{Pb}^{2+}} = -K_d(10^{-3})$ $E^{\circ'} = -0.13\text{V}$ Muro de PbCl_2 $E_{\text{red}} = -0.274\text{V}$
PEQ)		
Muro de Pb	$E_{\text{ox}} = -0.13\text{V}$	Muro de PbCl_2 $E_{\text{red}} = -0.274\text{V}$
3/2PEQ)		
$i_{\text{Pb}/\text{Cl}^-} = 2K_d(10^{-3})$ $E^{\circ'} = -0.274\text{V}$		
Muro de Pb	$E_{\text{ox}} = -0.13\text{V}$	Muro de PbCl_2 $E_{\text{red}} = -0.274\text{V}$

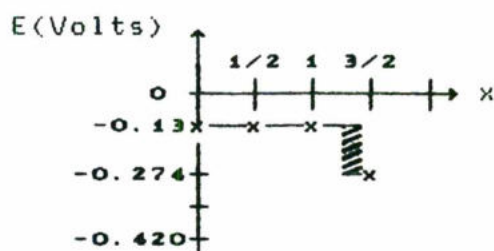
VER GRAFICA # 102

$i=0$



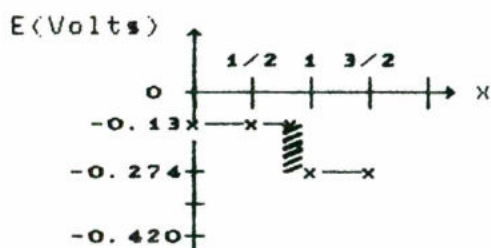
Buen método

$i_{an}=cte. \neq 0$



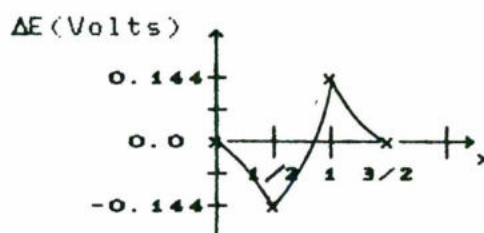
Error por exceso

$i_{cat}=cte. \neq 0$



Error por defecto

$i_{an}=i_{cat}=cte. \neq 0$

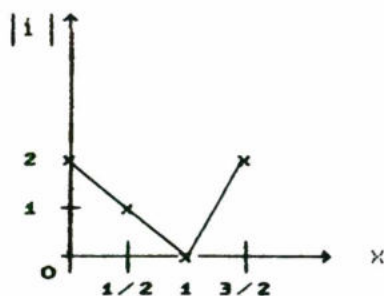


Buen método

AMPEROMETRIAS

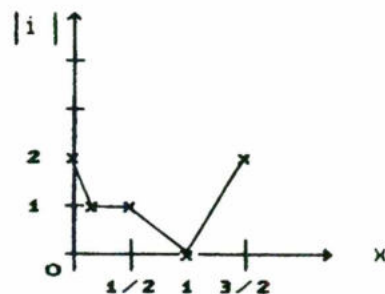
$E = \text{constante}$

$-0.274V < E < -0.13V$



Buen método

$\Delta E = \text{constante}$



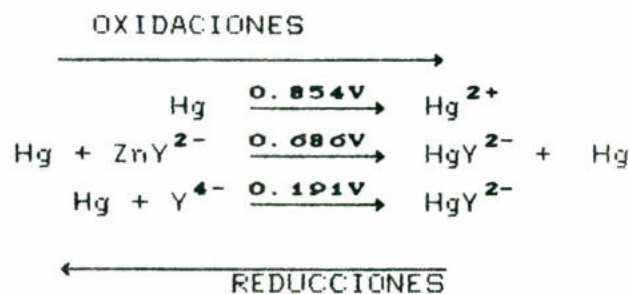
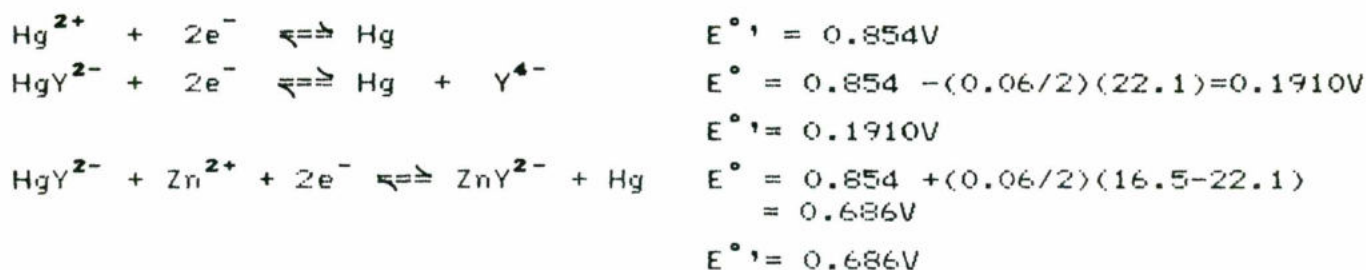
Buen método

5.-

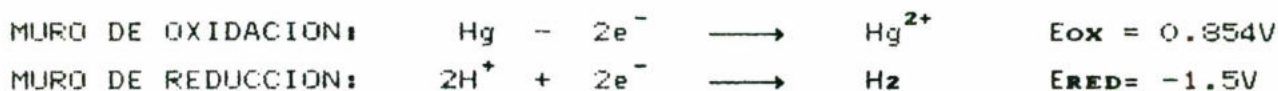
	Zn^{2+}	+	Y^{4-}	\longrightarrow	ZnY^{2-}		HgY^{2-}
I)	$10^{-3}M$						$0.2 \cdot 10^{-3}M$
1/2PEQ)	$0.5 \cdot 10^{-3}M$				$0.5 \cdot 10^{-3}M$		$0.2 \cdot 10^{-3}M$
PEQ)					$10^{-3}M$		$0.2 \cdot 10^{-3}M$
3/2PEQ)			$0.5 \times 10^{-3}M$		$10^{-3}M$		$0.2 \cdot 10^{-3}M$



Reacciones electroquímicas posibles:



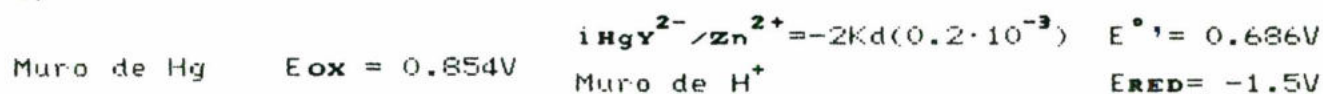
Muros a lo largo de la titulación:



OXIDACIONES

REDUCCIONES

I)



OXIDACIONES

REDUCCIONES

1/2PEQ)

$$i_{ZnY^{2-}} = 2Kd(0.5 \cdot 10^{-3}) \quad E^{\circ'} = 0.686V$$

Muro de Hg

$$E_{ox} = 0.854V$$

$$i_{HgY^{2-}/Zn^{2+}} = -2Kd(0.2 \cdot 10^{-3}) \quad E^{\circ'} = 0.686V$$

Muro de H⁺

$$E_{RED} = -1.5V$$

PEQ)

$$i_{ZnY^{2-}} = 2Kd(10^{-3}) \quad E^{\circ'} = 0.686V$$

Muro de Hg

$$E_{ox} = 0.854V$$

$$i_{HgY^{2-}} = -2Kd(0.2 \cdot 10^{-3}) \quad E^{\circ'} = 0.686V$$

Muro de H⁺

$$E_{RED} = -1.5V$$

3/2PEQ)

$$i_{Hg/Y^{4-}} = 2Kd(0.5 \cdot 10^{-3}) \quad E^{\circ'} = 0.191V$$

$$i_{ZnY^{2-}} = 2Kd(10^{-3}) \quad E^{\circ'} = 0.686V$$

Muro de Hg

$$E_{ox} = 0.854V$$

$$i_{HgY^{2-}} = -2Kd(0.2 \cdot 10^{-3}) \quad E^{\circ'} = 0.686V$$

Muro de H⁺

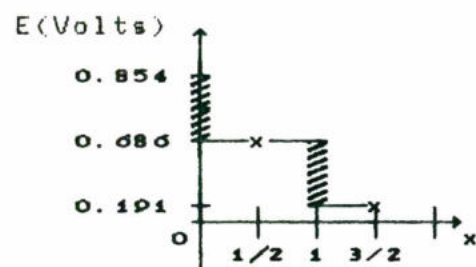
$$E_{RED} = -1.5V$$

VER GRAFICA # 103

METODOS INDICADORES

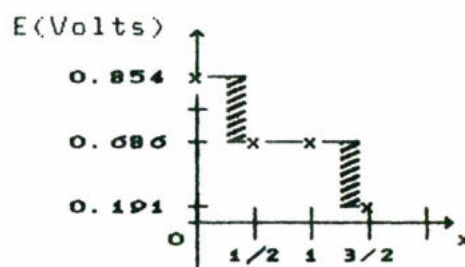
POTENCIOMETRIAS

$i=0$



Buen método

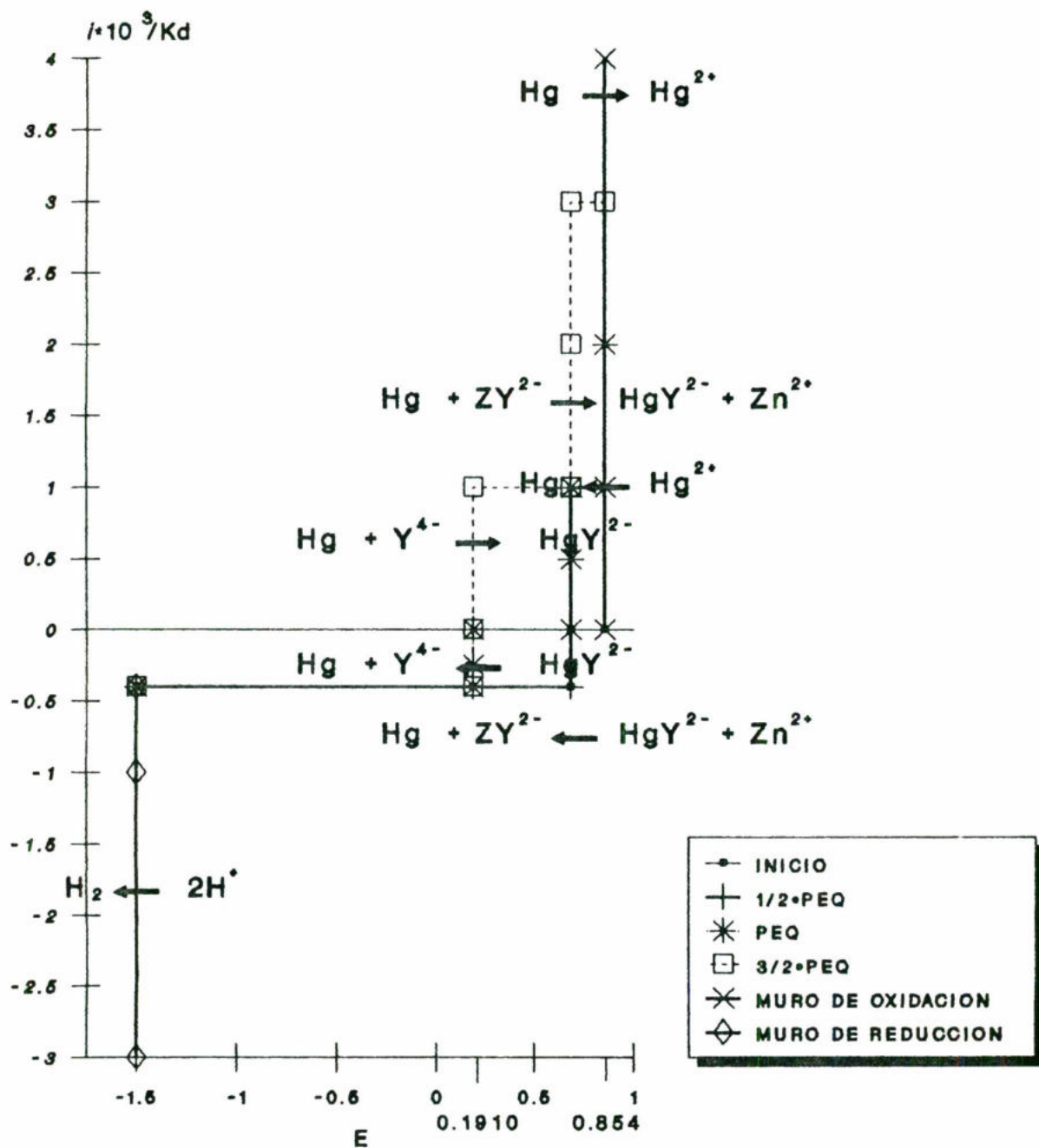
$i_{an}=cte. \neq 0$



Error por exceso

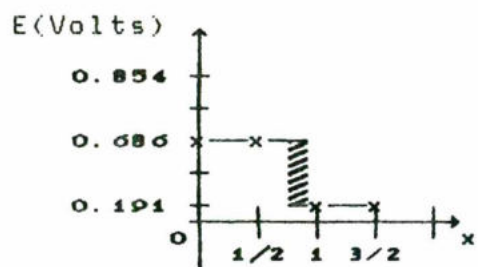
TITULACIONES VOLTAMPEROMETRICAS

Zn²⁺ con EDTA (electrodos de Hg)
 en presencia de HgY²⁻



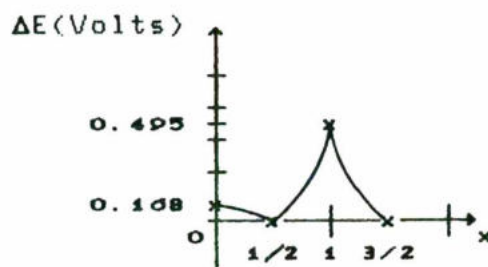
GRAFICA # 103

$$i_{cat} = cte. \neq 0$$



Error por defecto

$$i_{an} = i_{cat} = cte. \neq 0$$

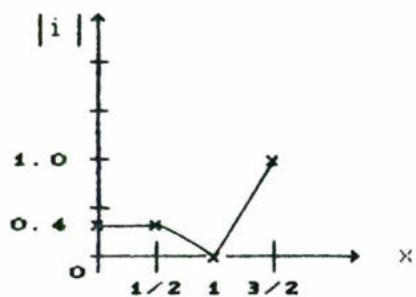


Buen método

AMPEROMETRIAS

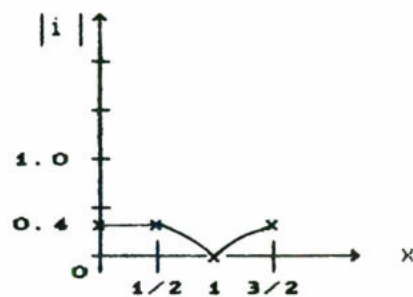
$$E = \text{constante}$$

$$0.191V < E < 0.686V$$



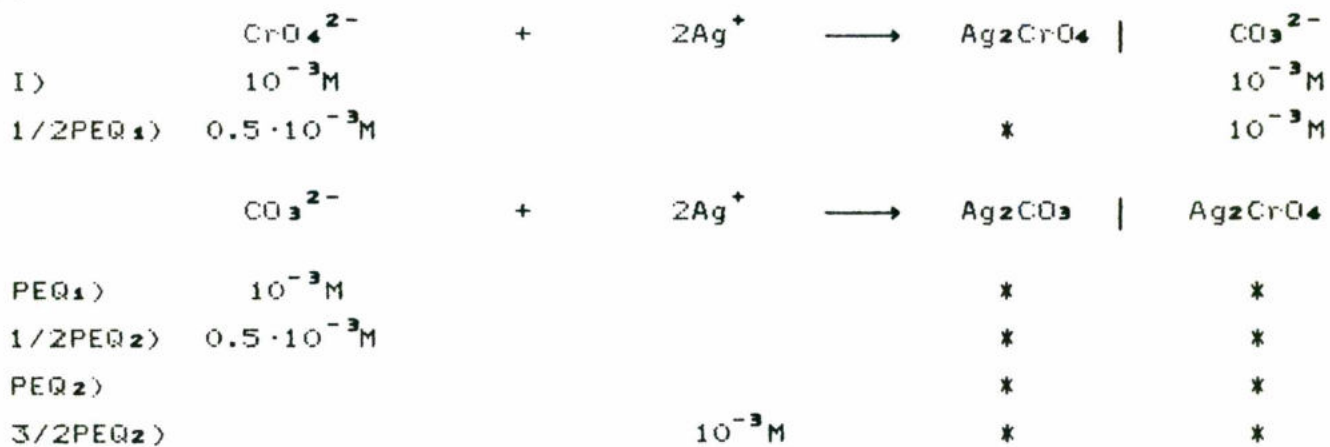
Buen método

$$\Delta E = \text{constante}$$



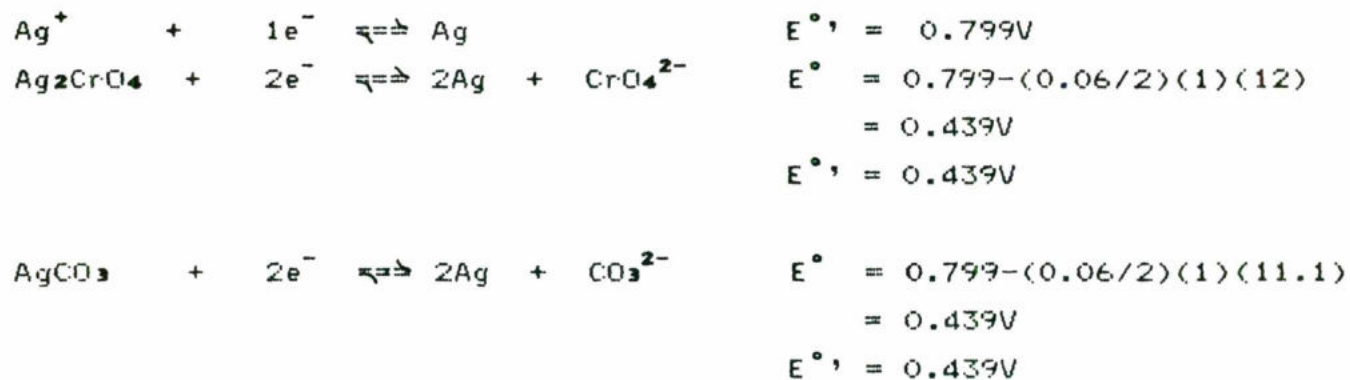
Buen método

6.-



	pKs
Ag ₂ CrO ₄	12
Ag ₂ CO ₃	11

Reacciones electroquímicas posibles a pH = 7.0:



Muros a lo largo de la titulación:

	MURO DE OXIDACION	MURO DE REDUCCION	Z.A.
INICIO)	Ag - 1e ⁻ → Ag ⁺ E _{ox} = 0.799V	2H ⁺ + 2e ⁻ → H ₂ E _{RED} = -0.42V	De -0.42V a 0.799V
1/2PEQ ₁) PEQ ₁)	Ag - 1e ⁻ → Ag ⁺ E _{ox} = 0.799V	Ag ₂ CrO ₄ + 2e ⁻ → 2Ag + CrO ₄ ²⁻ E _{RED} = 0.439V	De 0.439V a 0.799V
1/2PEQ ₂) PEQ ₂) 3/2PEQ ₂)	Ag - 1e ⁻ → Ag ⁺ E _{ox} = 0.799V	Ag ₂ CO ₃ + 2e ⁻ → 2Ag + CO ₃ ²⁻ E _{RED} = 0.466V	De 0.466V a 0.799V

OXIDACIONES

REDUCCIONES

I)

$i_{Ag/CrO_4^{2-}} = 2Kd(10^{-3}) \quad E^{\circ'} = 0.439V$

$i_{Ag/CO_3^{2-}} = 2Kd(10^{-3}) \quad E^{\circ'} = 0.466V$

Muro de Ag $E_{ox} = 0.799V$

Muro de H^+ $E_{RED} = -0.42V$

1/2PEQ1)

$i_{Ag/CrO_4^{2-}} = Kd(10^{-3}) \quad E^{\circ'} = 0.439V$

$i_{Ag/CO_3^{2-}} = 2Kd(10^{-3}) \quad E^{\circ'} = 0.466V$

Muro de Ag $E_{ox} = 0.799V$

Muro de $Ag_2CrO_4 \quad E_{RED} = 0.439V$

PEQ1)

$i_{Ag/CO_3^{2-}} = 2Kd(10^{-3}) \quad E^{\circ'} = 0.466V$

Muro de Ag $E_{ox} = 0.799V$

Muro de $Ag_2CrO_4 \quad E_{RED} = 0.439V$

1/2PEQ2)

$i_{Ag/CO_3^{2-}} = Kd(10^{-3}) \quad E^{\circ'} = 0.466V$

Muro de Ag $E_{ox} = 0.799V$

Muro de $Ag_2CO_3 \quad E_{RED} = 0.466V$

PEQ2)

Muro de Ag $E_{ox} = 0.799V$

3/2PEQ2)

Muro de $Ag_2CO_3 \quad E_{RED} = 0.466V$

Muro de Ag $E_{ox} = 0.799V$

$i_{Ag^+} = -Kd(10^{-3}) \quad E^{\circ'} = 0.799V$

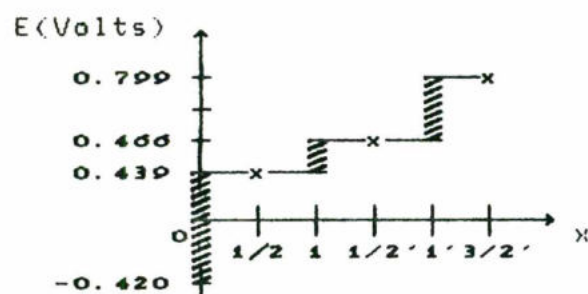
Muro de $Ag_2CO_3 \quad E_{RED} = 0.466V$

VER GRAFICA # 104

METODOS INDICADORES

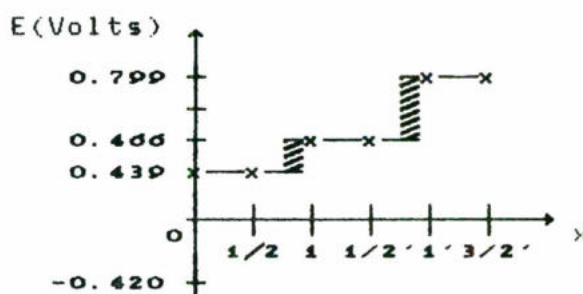
POTENCIOMETRIAS

$i=0$



Buen método

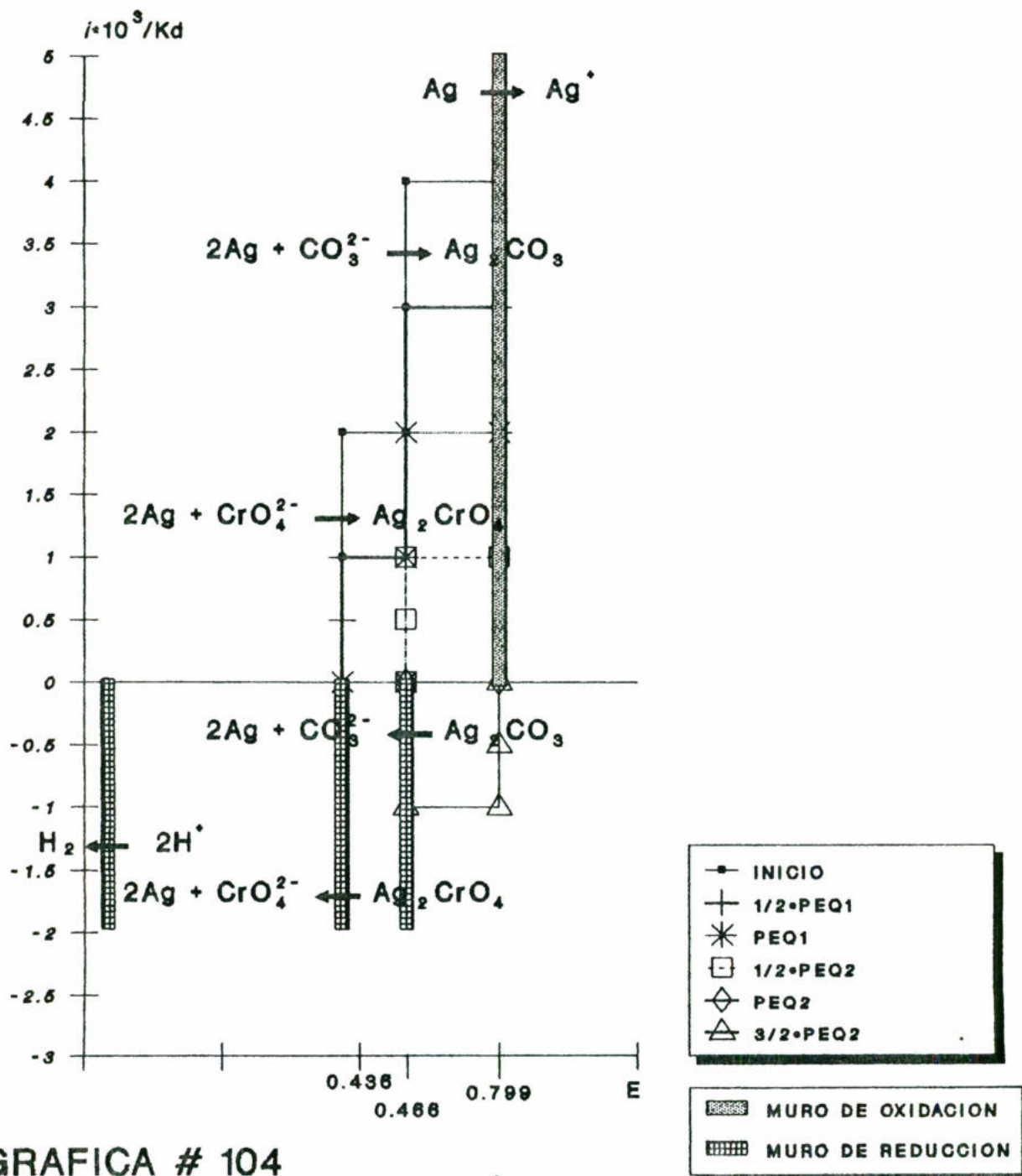
$i_{an}=cte. \neq 0$



Error por defecto

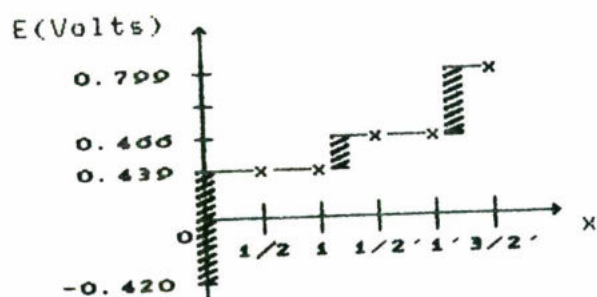
TITULACIONES VOLTAMPEROMETRICAS

CrO_4^{2-} y CO_3^{2-} con Ag^+
(Electrodos de plata)



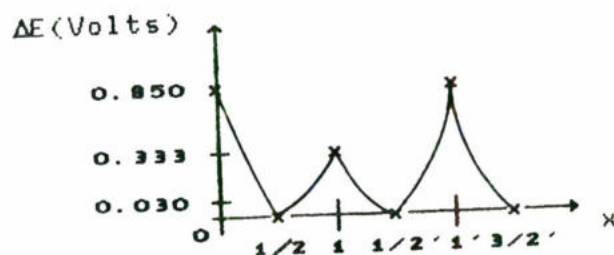
GRAFICA # 104

$$i_{cat} = cte. \neq 0$$



Error por exceso

$$i_{an} = i_{cat} = cte. \neq 0$$



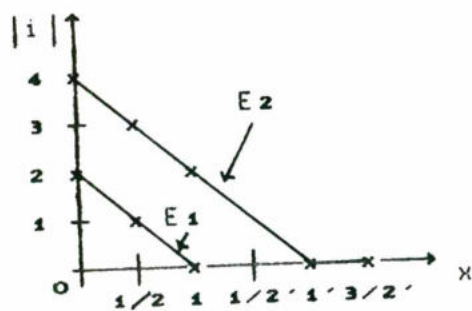
Buen método

AMPEROMETRIAS

$$E = \text{constante}$$

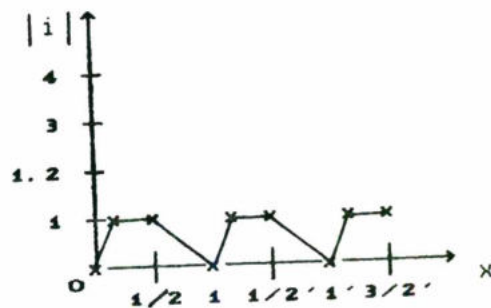
$$0.439V < E_1 < 0.466V$$

$$0.466V < E_2 < 0.799V$$



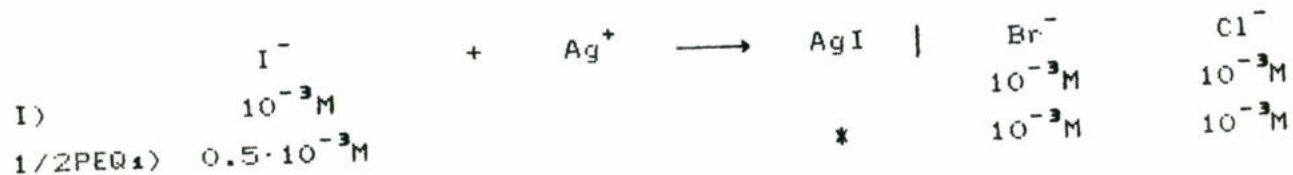
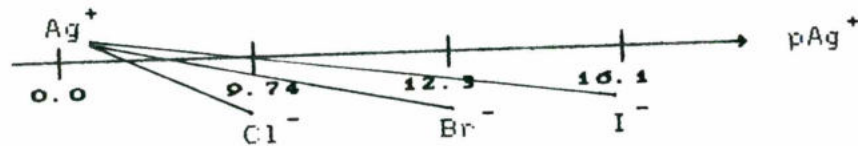
A $E_2 = \text{constante}$, buen método para detectar el PEQ2

$$\Delta E = \text{constante}$$



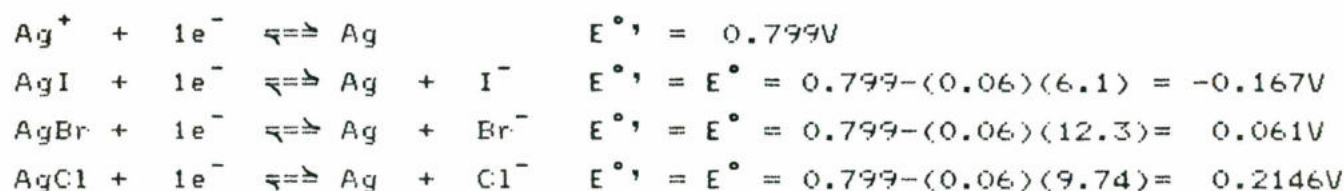
Buen método

7.-



	Br^-	+	Ag^+	\longrightarrow	AgBr		Cl^-	AgI
PEQ ₁)	10^{-3}M						10^{-3}M	*
1/2PEQ ₂)	$0.5 \cdot 10^{-3}\text{M}$				*		10^{-3}M	*
	Cl^-	+	Ag^+	\longrightarrow	AgCl		AgI	AgBr
PEQ ₂)	10^{-3}M						*	*
1/2PEQ ₃)	$0.5 \cdot 10^{-3}\text{M}$				*		*	*
PEQ ₃)					*		*	*
3/2PEQ ₃)			$0.5 \cdot 10^{-3}\text{M}$		*		*	*

Reacciones electroquímicas posibles a pH = 7.0:



← OXIDACIONES

REDUCCIONES →

Muros a lo largo de la titulación:

	MURO DE OXIDACION	MURO DE REDUCCION
INICIO)	Muro de Ag $E_{\text{ox}} = 0.799\text{V}$	Muro de H^+ $E_{\text{RED}} = -0.42\text{V}$
1/2PEQ ₁) PEQ ₁)	} Muro de Ag $E_{\text{ox}} = 0.799\text{V}$	Muro de AgI $E_{\text{RED}} = -0.167\text{V}$
1/2PEQ ₂) PEQ ₂)	} Muro de Ag $E_{\text{ox}} = 0.799\text{V}$	Muro de AgBr $E_{\text{RED}} = 0.061\text{V}$
1/2PEQ ₃) PEQ ₃) 3/2PEQ ₃)	} Muro de Ag $E_{\text{ox}} = 0.799\text{V}$	Muro de AgCl $E_{\text{RED}} = 0.2146\text{V}$

	OXIDACIONES	REDUCCIONES
I)		
$i_{\text{Ag/I}^-}$	$= K_d(10^{-3})$ $E^{\circ'} = -0.167\text{V}$	
$i_{\text{Ag/Br}^-}$	$= K_d(10^{-3})$ $E^{\circ'} = 0.061\text{V}$	
$i_{\text{Ag/Cl}^-}$	$= K_d(10^{-3})$ $E^{\circ'} = 0.2146\text{V}$	
Muro de Ag	$E_{\text{ox}} = 0.799\text{V}$	Muro de H^+ $E_{\text{RED}} = -0.42\text{V}$

OXIDACIONES

REDUCCIONES

1/2PEQ1)

$$i_{Ag/I^-} = K_d(0.5 \cdot 10^{-3}) \quad E^{\circ'} = -0.167V$$

$$i_{Ag/Br^-} = K_d(10^{-3}) \quad E^{\circ'} = 0.061V$$

$$i_{Ag/Cl^-} = K_d(10^{-3}) \quad E^{\circ'} = 0.2146V$$

Muro de Ag

$$E_{ox} = 0.799V$$

Muro de AgI

$$E_{RED} = -0.167V$$

PEQ1)

$$i_{Ag/Br^-} = K_d(10^{-3}) \quad E^{\circ'} = 0.061V$$

$$i_{Ag/Cl^-} = K_d(10^{-3}) \quad E^{\circ'} = 0.2146V$$

Muro de Ag

$$E_{ox} = 0.799V$$

Muro de AgI

$$E_{RED} = -0.167V$$

1/2PEQ2)

$$i_{Ag/Br^-} = K_d(0.5 \cdot 10^{-3}) \quad E^{\circ'} = 0.061V$$

$$i_{Ag/Cl^-} = K_d(10^{-3}) \quad E^{\circ'} = 0.2146V$$

Muro de Ag

$$E_{ox} = 0.799V$$

Muro de AgBr

$$E_{RED} = 0.061V$$

PEQ2)

$$i_{Ag/Cl^-} = K_d(10^{-3}) \quad E^{\circ'} = 0.2146V$$

Muro de Ag

$$E_{ox} = 0.799V$$

Muro de AgBr

$$E_{RED} = 0.061V$$

1/2PEQ3)

$$i_{Ag/Cl^-} = K_d(0.5 \cdot 10^{-3}) \quad E^{\circ'} = 0.2146V$$

Muro de Ag

$$E_{ox} = 0.799V$$

Muro de AgCl

$$E_{RED} = 0.2146V$$

PEQ3)

Muro de Ag

$$E_{ox} = 0.799V$$

Muro de AgCl

$$E_{RED} = 0.2146V$$

3/2PEQ3)

Muro de Ag

$$E_{ox} = 0.799V$$

$$i_{Ag^+} = K_d(0.5 \cdot 10^{-3}) \quad E^{\circ'} = 0.799V$$

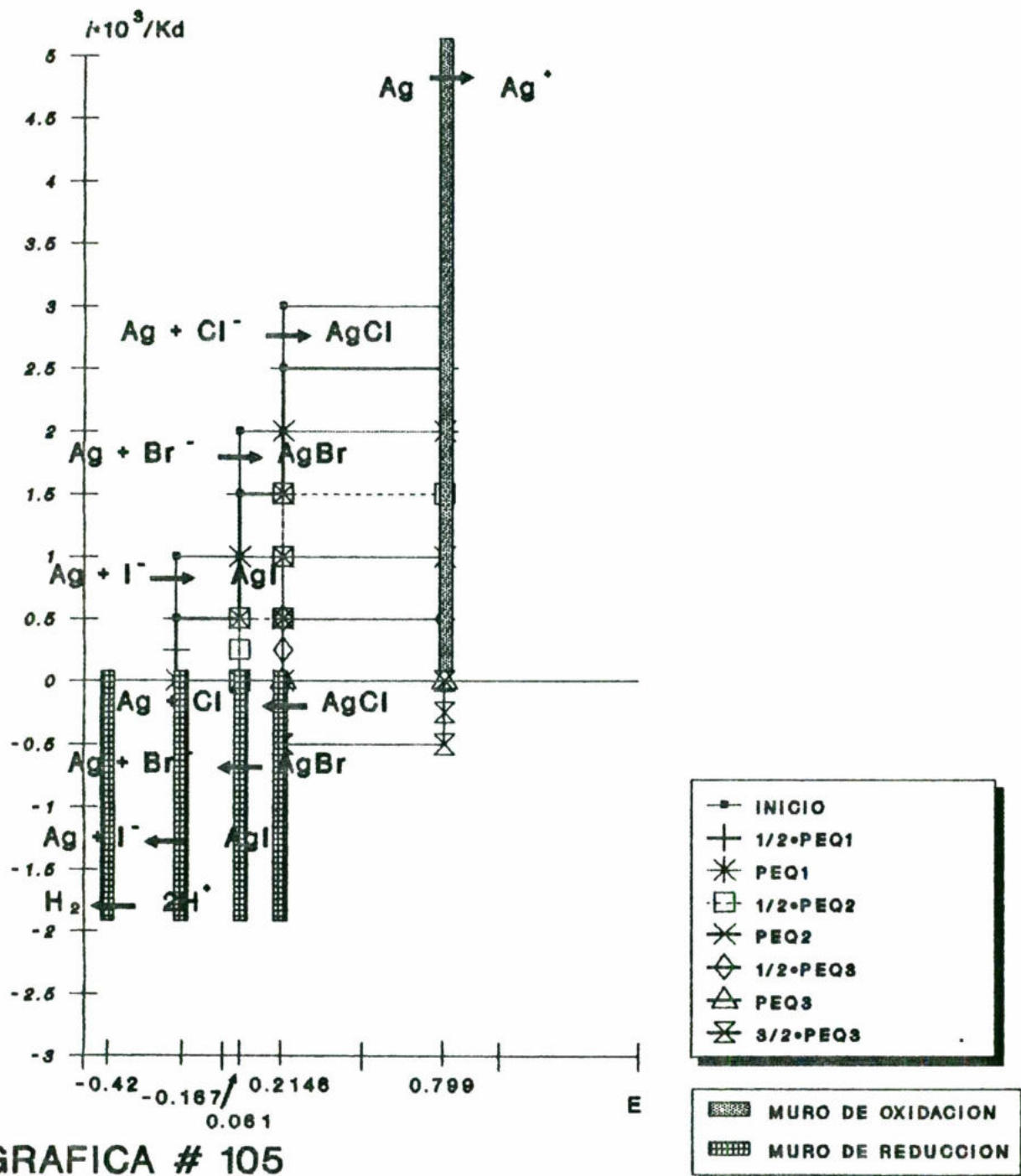
Muro de AgCl

$$E_{RED} = 0.2146V$$

VER GRAFICA # 105

TITULACIONES VOLTAMPEROMETRICAS

I^- , Br^- y Cl^- con Ag^+
(Electrodos de plata)

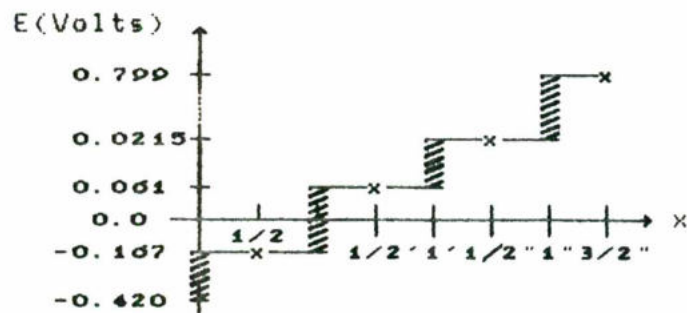


GRAFICA # 105

METODOS INDICADORES

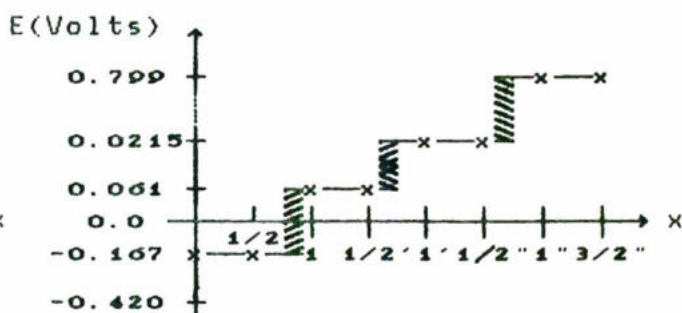
POTENCIOMETRIAS

$i=0$



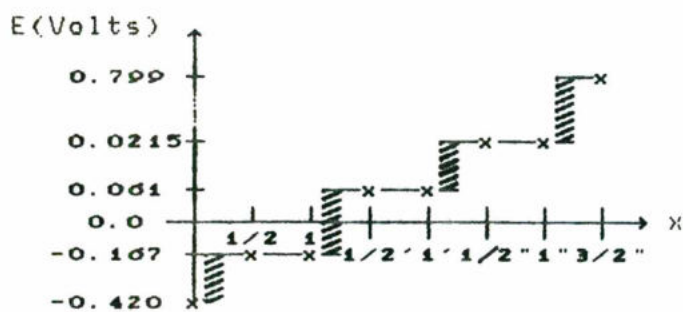
Buen método

$i_{an}=cte. \neq 0$



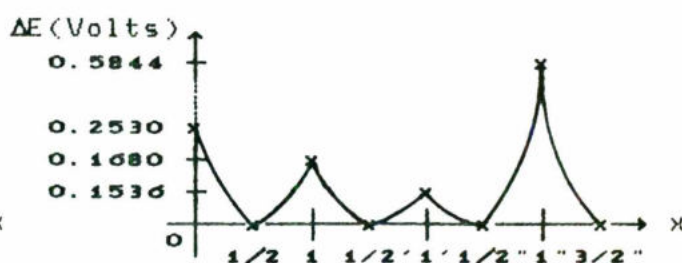
Errores por defecto

$i_{cat}=cte. \neq 0$



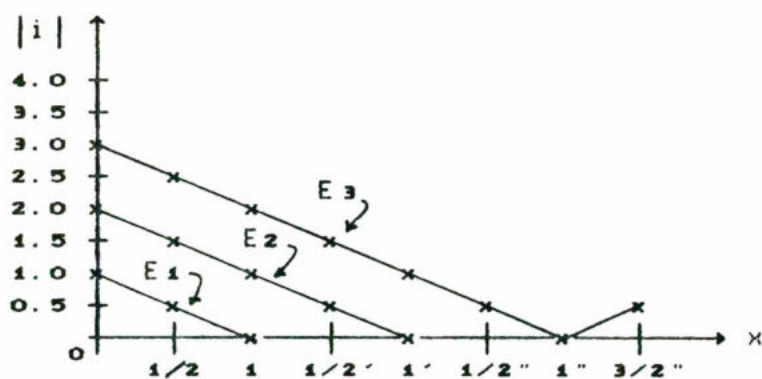
Errores por exceso

$i_{an}=i_{cat}=cte. \neq 0$



Buen método

AMPEROMETRIAS



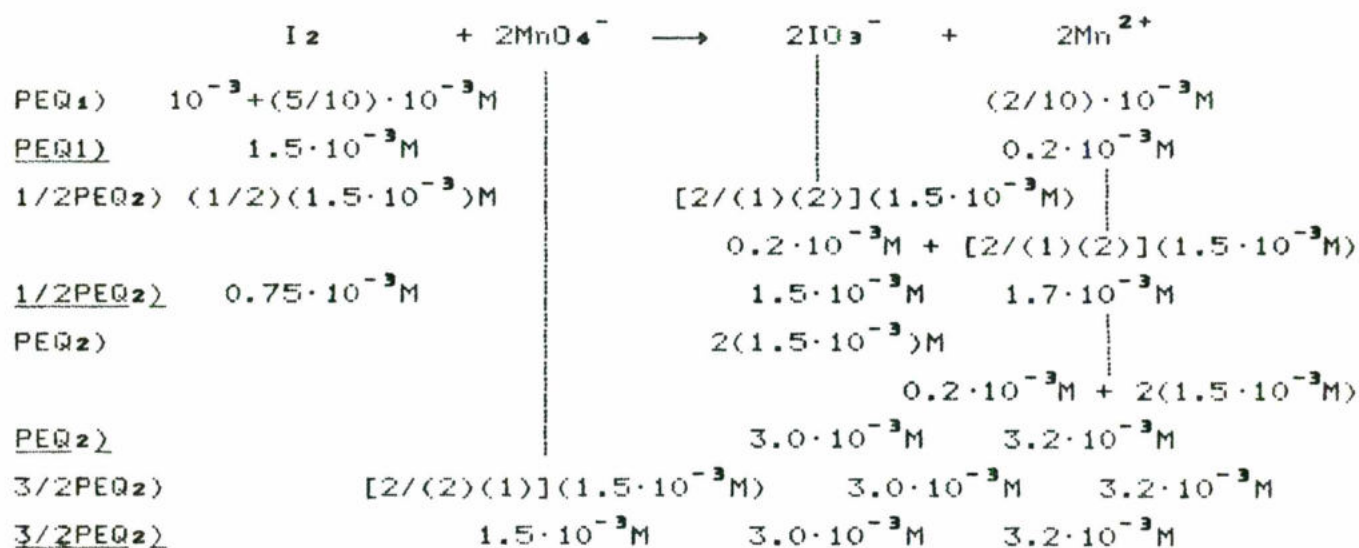
$E = \text{constante}$

$-0.1670V < E_1 < 0.061V$

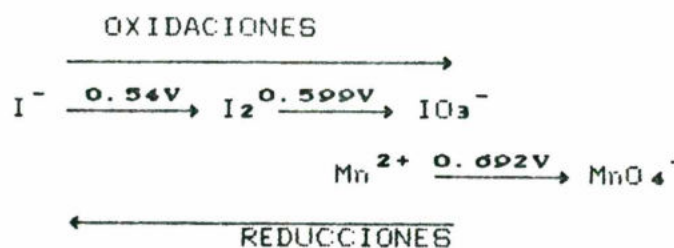
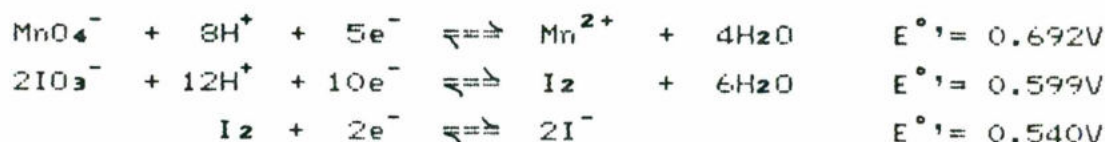
$0.061V < E_2 < 0.2146V$

$0.2146V < E_3 < 0.799V$

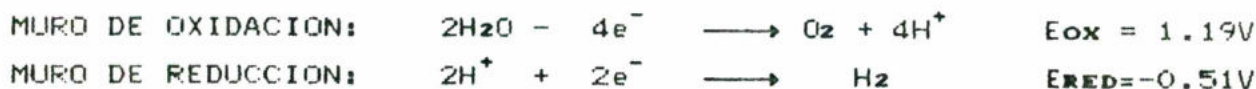
Sólo a E_3 se obtiene un punto de equivalencia claro.



Reacciones electroquímicas posibles a pH = 8.5:

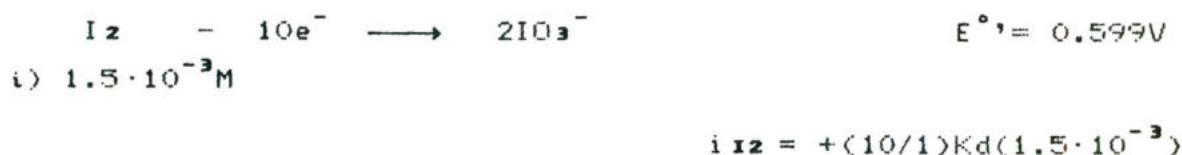
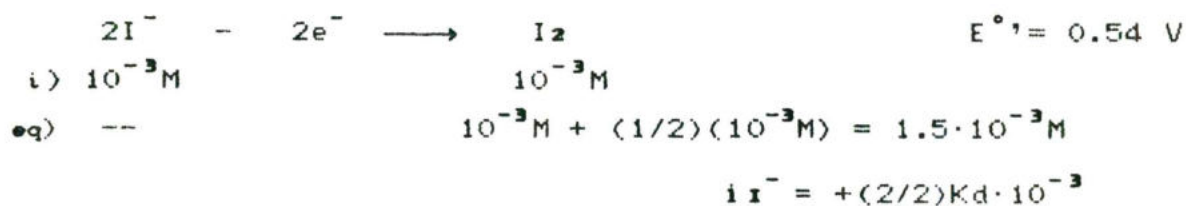


Muros a lo largo de la titulación:



INICIO)

OXIDACIONES

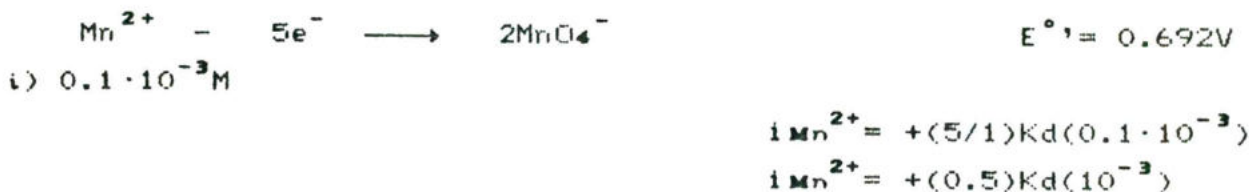
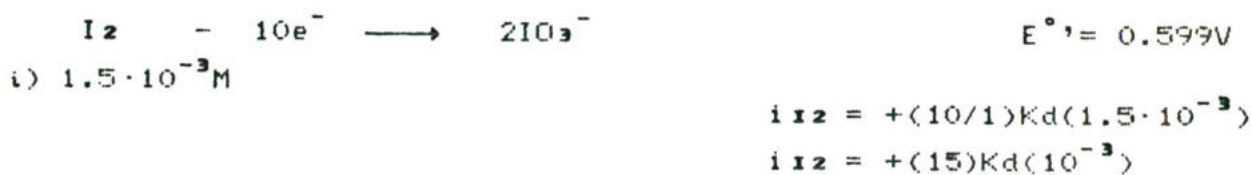
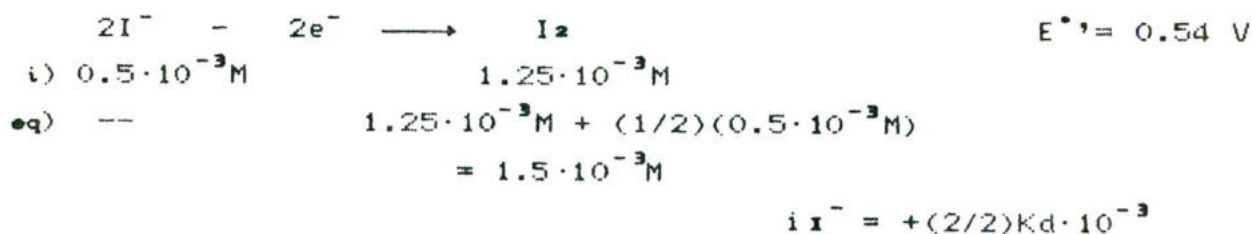


REDUCCIONES



1/2PEQ₁)

OXIDACIONES



REDUCCIONES



$$i_{\text{I}_2} = -(2/1)K_d(1.25 \cdot 10^{-3})$$

$$i_{\text{I}_2} = -(2.5)K_d(10^{-3})$$

PEQ₁)

OXIDACIONES



$$i_{\text{I}_2} = +15K_d(10^{-3})$$



$$i_{\text{Mn}^{2+}} = +(5/1)K_d(0.2 \cdot 10^{-3})$$

$$i_{\text{Mn}^{2+}} = +K_d(10^{-3})$$

REDUCCIONES



$$i_{\text{I}_2} = -(2/1)K_d(1.5 \cdot 10^{-3})$$

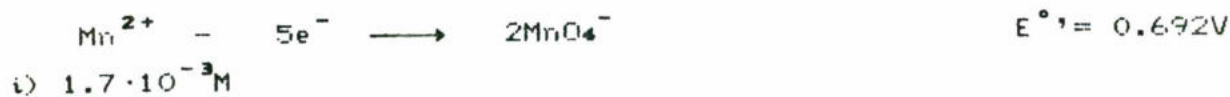
$$i_{\text{I}_2} = -3K_d(10^{-3})$$

1/2PEQ₂)

OXIDACIONES

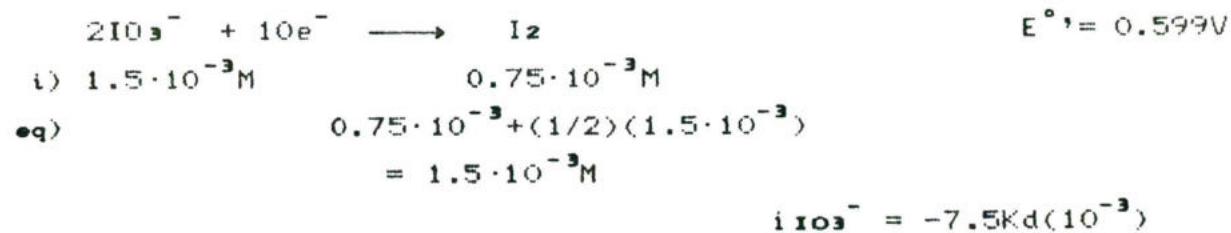


$$i_{\text{I}_2} = +7.5K_d(10^{-3})$$



$$i_{\text{Mn}^{2+}} = +8.5K_d(10^{-3})$$

REDUCCIONES

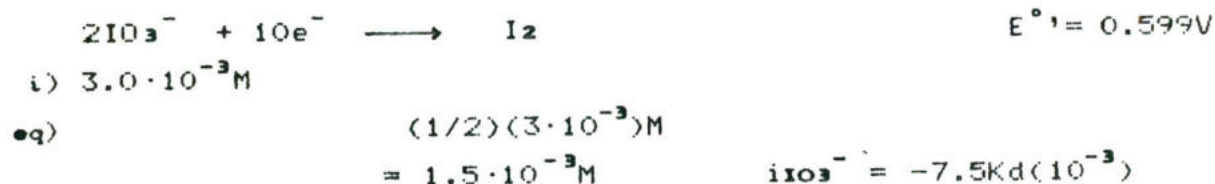


PEQ2)

OXIDACIONES

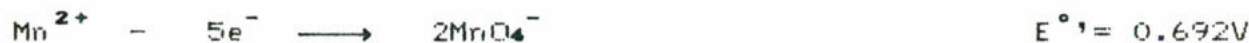


REDUCCIONES



3/2PEQ2)

OXIDACIONES



i) $3.2 \cdot 10^{-3}\text{M}$

$$i_{\text{Mn}^{2+}} = +16\text{Kd}(10^{-3})$$

REDUCCIONES



i) $1.5 \cdot 10^{-3}\text{M}$

eq)

$$i_{\text{MnO}_4^-} = -7.5\text{Kd}(10^{-3})$$



i) $3.0 \cdot 10^{-3}\text{M}$

eq)

$$\begin{aligned} & (1/2)(3 \cdot 10^{-3})\text{M} \\ & = 1.5 \cdot 10^{-3}\text{M} \end{aligned}$$

$$i_{\text{IO}_3^-} = -7.5\text{Kd}(10^{-3})$$



i) $1.5 \cdot 10^{-3}\text{M}$

$$i_{\text{I}_2} = -3\text{Kd}(10^{-3})$$

OXIDACIONES

REDUCCIONES

I)

$$i_{\text{I}^-} = \text{Kd}(10^{-3})$$

$$E^{\circ'} = 0.540\text{V}$$

$$i_{\text{I}_2} = -2\text{Kd}(10^{-3})$$

$$E^{\circ'} = 0.540\text{V}$$

$$i_{\text{I}_2} = 15\text{Kd}(10^{-3})$$

$$E^{\circ'} = 0.599\text{V}$$

Muro de H^+

$$E_{\text{RED}} = -0.42\text{V}$$

Muro de H_2O

$$E_{\text{OX}} = 1.190\text{V}$$

1/2PEQ1)

$$i_{\text{I}^-} = 0.5 \cdot \text{Kd}(10^{-3})$$

$$E^{\circ'} = 0.540\text{V}$$

$$i_{\text{I}_2} = -2.5\text{Kd}(10^{-3})$$

$$E^{\circ'} = 0.540\text{V}$$

$$i_{\text{I}_2} = 15\text{Kd}(10^{-3})$$

$$E^{\circ'} = 0.599\text{V}$$

Muro de H^+

$$E_{\text{RED}} = -0.42\text{V}$$

$$i_{\text{Mn}^{2+}} = 0.5\text{Kd}(10^{-3}\text{M})$$

$$E^{\circ'} = 0.692\text{V}$$

Muro de H_2O

$$E_{\text{OX}} = 1.190\text{V}$$

PE Q1)

$i_{I2} = 15Kd(10^{-3})$	$E^{\circ'} = 0.599V$	$i_{I2} = -3Kd(10^{-3})$	$E^{\circ'} = 0.540V$
$i_{Mn^{2+}} = 1.0Kd(10^{-3}M)$	$E^{\circ'} = 0.692V$	Muro de H^+	$E_{RED} = -0.42V$
Muro de H_2O	$E_{OX} = 1.190V$		

1/2PEQ2)

$i_{I2} = 7.5Kd(10^{-3})$	$E^{\circ'} = 0.599V$	$i_{IO3^-} = -7.5Kd(10^{-3})$	$E^{\circ'} = 0.599V$
$i_{Mn^{2+}} = 8.5Kd(10^{-3}M)$	$E^{\circ'} = 0.692V$	$i_{I2} = -3Kd(10^{-3})$	$E^{\circ'} = 0.540V$
Muro de H_2O	$E_{OX} = 1.190V$	Muro de H^+	$E_{RED} = -0.42V$

PE Q2)

$i_{Mn^{2+}} = 16Kd(10^{-3}M)$	$E^{\circ'} = 0.692V$	$i_{IO3^-} = -7.5Kd(10^{-3})$	$E^{\circ'} = 0.599V$
Muro de H_2O	$E_{OX} = 1.190V$	$i_{I2} = -3Kd(10^{-3})$	$E^{\circ'} = 0.540V$
		Muro de H^+	$E_{RED} = -0.42V$

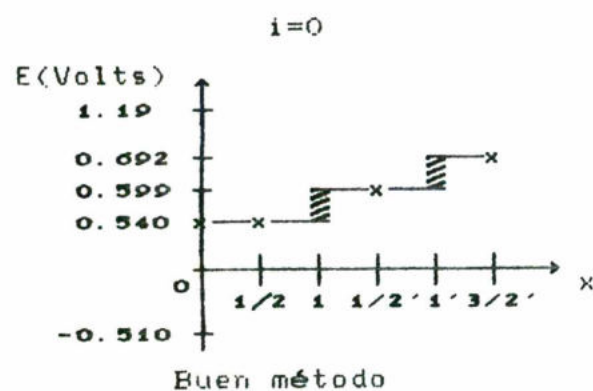
3/2PEQ2)

$i_{Mn^{2+}} = 16Kd(10^{-3}M)$	$E^{\circ'} = 0.692V$	$i_{MnO4^-} = -7.5Kd(10^{-3})$	$E^{\circ'} = 0.692V$
Muro de H_2O	$E_{OX} = 1.190V$	$i_{IO3^-} = -7.5Kd(10^{-3})$	$E^{\circ'} = 0.599V$
		$i_{I2} = -3Kd(10^{-3})$	$E^{\circ'} = 0.540V$
		Muro de H^+	$E_{RED} = -0.42V$

VER GRAFICA # 106

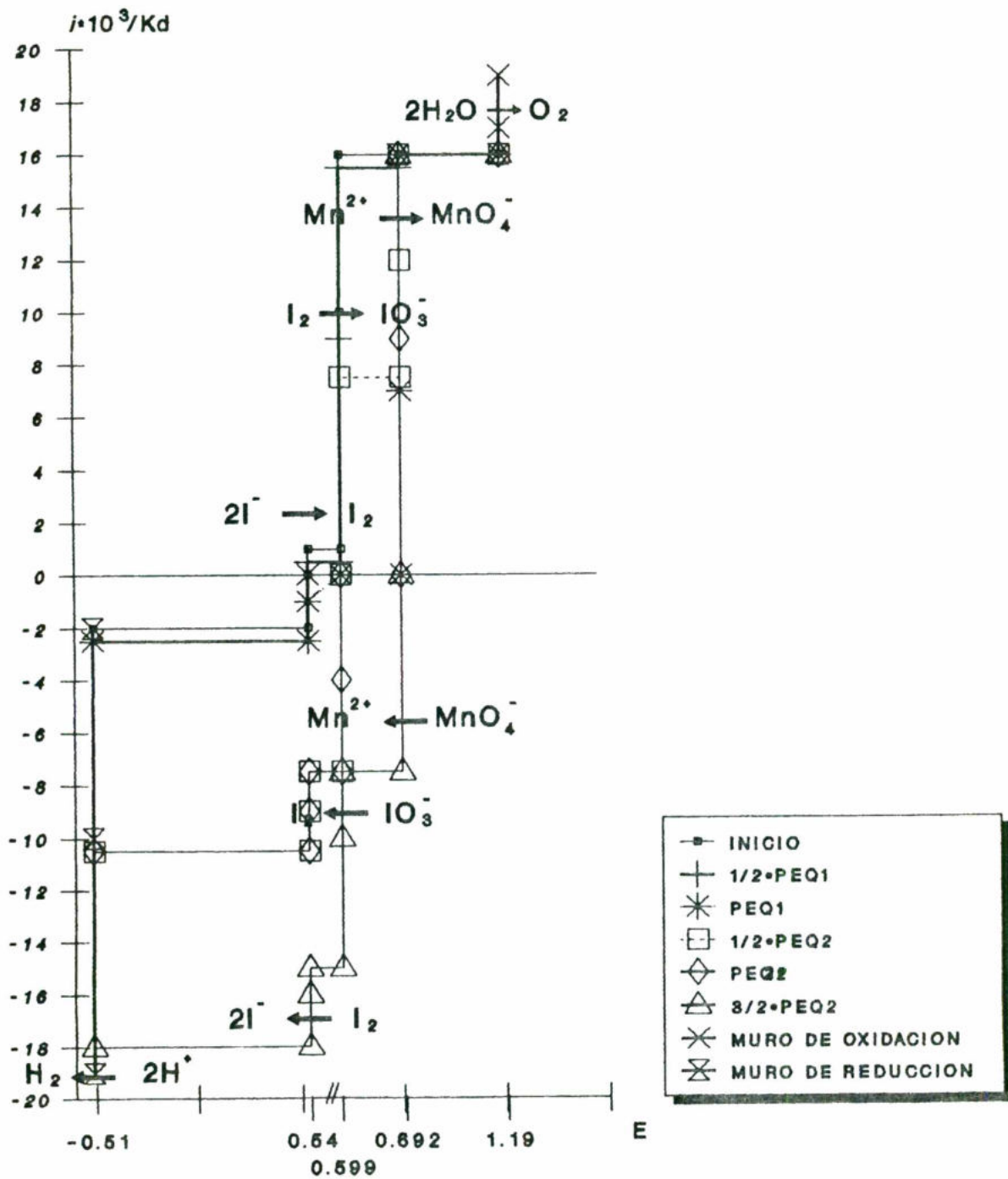
METODOS INDICADORES

POTENCIOMETRIAS



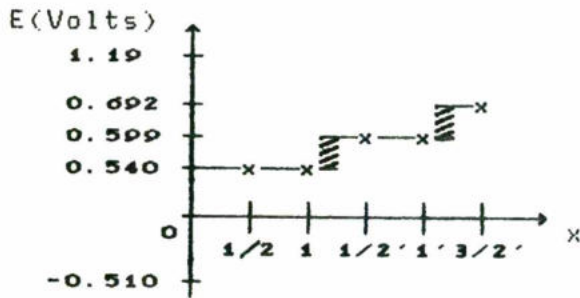
TITULACIONES VOLTAMPEROMETRICAS

I^- e I_2 con MnO_4^-



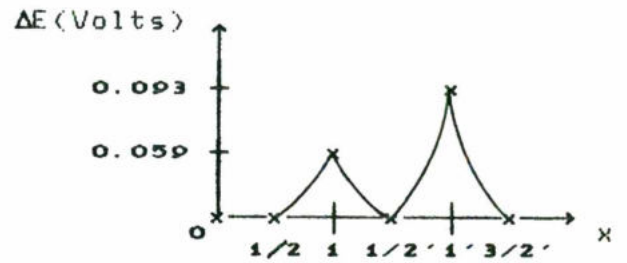
GRAFICA # 106

$i_{cat} = cte. \neq 0$



Errores por exceso

$i_{an} = i_{cat} = cte. \neq 0$

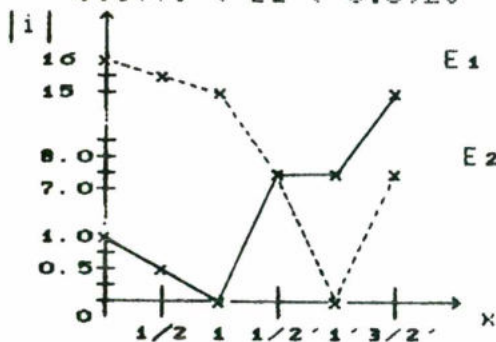


Buen método

AMPEROMETRIAS

$E = \text{constante}$

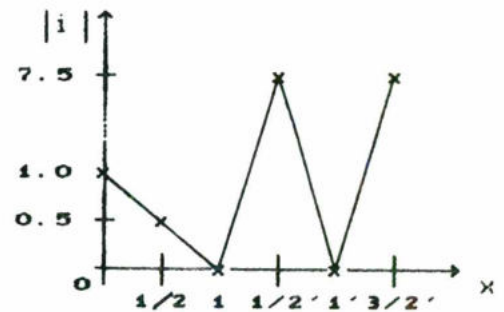
$0.54 \text{ V} < E_1 < 0.599 \text{ V}$
 $0.599 \text{ V} < E_2 < 0.692 \text{ V}$



A $E_1 = \text{constante}$, buen método para detectar el PEQ1

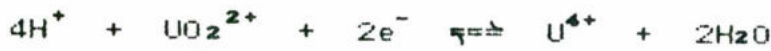
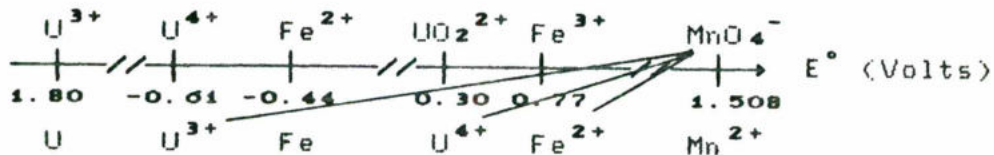
A $E_2 = \text{constante}$, buen método para detectar el PEQ2

$\Delta E = \text{constante}$



Buen método

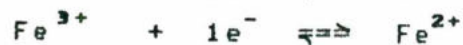
9.-



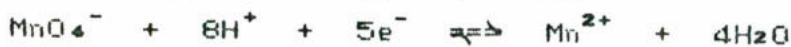
$E^{\circ'} = 0.3 - 0.12pH$



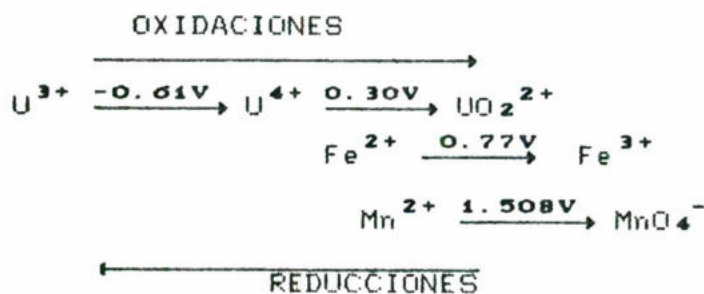
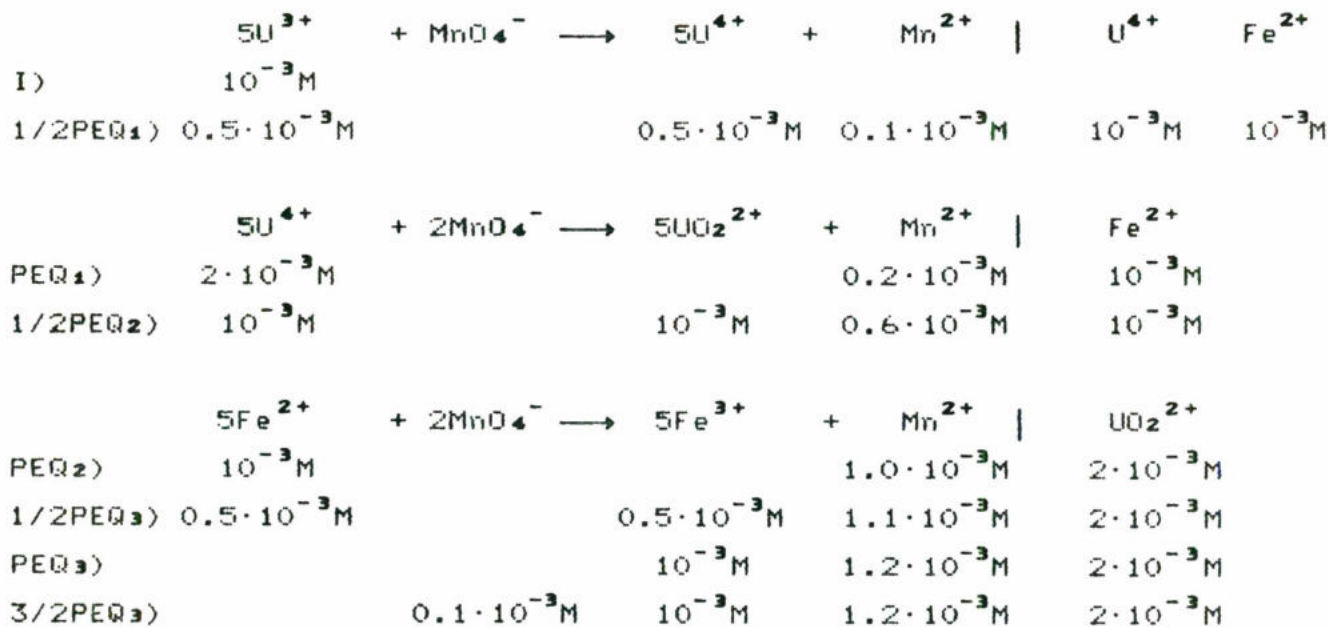
$E^{\circ'} = -0.61V$



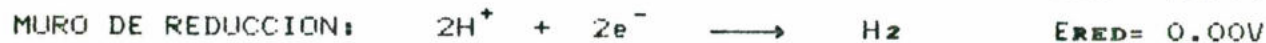
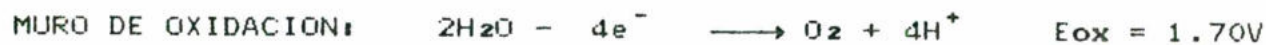
$E^{\circ'} = 0.77V$



$E^{\circ'} = 1.508 - 0.096pH$



Muros a lo largo de la titulación:



ZONA DE ELECTROACTIVIDAD: De 0.0V a 1.7V

I)

$i_{U^{4+}} = 2Kd(10^{-3})$ $E^{\circ'} = 0.30V$ Muro de H^+ $E_{RED} = 0.00V$

$i_{Fe^{2+}} = Kd(10^{-3})$ $E^{\circ'} = 0.77V$

Muro de H_2O $E_{OX} = 1.70V$

1/2PEQ1)

$i_{U^{4+}} = 2Kd(1.5 \cdot 10^{-3})$	$E^{\circ'} = 0.30V$	Muro de H^+	$E_{RED} = 0.00V$
$i_{Fe^{2+}} = Kd(0.1 \cdot 10^{-3})$	$E^{\circ'} = 0.77V$		
$i_{Mn^{2+}} = 5Kd(0.1 \cdot 10^{-3})$	$E^{\circ'} = 1.508V$		
Muro de H_2O	$E_{ox} = 1.70V$		

PE Q1)

$i_{U^{4+}} = 2Kd(2.0 \cdot 10^{-3})$	$E^{\circ'} = 0.30V$	Muro de H^+	$E_{RED} = 0.00V$
$i_{Fe^{2+}} = Kd(10^{-3})$	$E^{\circ'} = 0.77V$		
$i_{Mn^{2+}} = 5Kd(0.2 \cdot 10^{-3})$	$E^{\circ'} = 1.508V$		
Muro de H_2O	$E_{ox} = 1.70V$		

1/2PEQ2)

$i_{U^{4+}} = 2Kd(10^{-3})$	$E^{\circ'} = 0.30V$	$i_{UO_2^{2+}} = -2Kd(10^{-3})$	$E^{\circ'} = 0.30V$
$i_{Fe^{2+}} = Kd(10^{-3})$	$E^{\circ'} = 0.77V$	Muro de H^+	$E_{RED} = 0.00V$
$i_{Mn^{2+}} = 5Kd(0.6 \cdot 10^{-3})$	$E^{\circ'} = 1.508V$		
Muro de H_2O	$E_{ox} = 1.70V$		

PE Q2)

$i_{Fe^{2+}} = Kd(10^{-3})$	$E^{\circ'} = 0.77V$	$i_{UO_2^{2+}} = -2Kd(2 \cdot 10^{-3})$	$E^{\circ'} = 0.30V$
$i_{Mn^{2+}} = 5Kd(10^{-3})$	$E^{\circ'} = 1.508V$	Muro de H^+	$E_{RED} = 0.00V$
Muro de H_2O	$E_{ox} = 1.70V$		

1/2PEQ3)

$i_{Fe^{2+}} = Kd(0.5 \cdot 10^{-3})$	$E^{\circ'} = 0.77V$	$i_{Fe^{3+}} = -Kd(0.5 \cdot 10^{-3})$	$E^{\circ'} = 0.77V$
$i_{Mn^{2+}} = 5Kd(1.1 \cdot 10^{-3})$	$E^{\circ'} = 1.508V$	$i_{UO_2^{2+}} = -2Kd(2.0 \cdot 10^{-3})$	$E^{\circ'} = 0.30V$
Muro de H_2O	$E_{ox} = 1.70V$	Muro de H^+	$E_{RED} = 0.00V$

PE Q3)

$i_{Mn^{2+}} = 5Kd(1.2 \cdot 10^{-3})$	$E^{\circ'} = 1.508V$	$i_{Fe^{3+}} = -Kd(10^{-3})$	$E^{\circ'} = 0.77V$
Muro de H_2O	$E_{ox} = 1.70V$	$i_{UO_2^{2+}} = -2Kd(2.0 \cdot 10^{-3})$	$E^{\circ'} = 0.30V$
		Muro de H^+	$E_{RED} = 0.00V$

3/2PEQ3)

$$i_{Mn^{2+}} = 5Kd(1.2 \cdot 10^{-3}) \quad E^{\circ'} = 1.508V$$

Muro de H₂O $E_{ox} = 1.70V$

$$i_{MnO_4^-} = -Kd(10^{-3}) \quad E^{\circ'} = 1.508V$$

$$i_{Fe^{3+}} = -Kd(10^{-3}) \quad E^{\circ'} = 0.77V$$

$$i_{UO_2^{2+}} = -2Kd(2.0 \cdot 10^{-3}) \quad E^{\circ'} = 0.30V$$

Muro de H⁺ $E_{RED} = 0.00V$

VER GRAFICA # 107

METODOS INDICADORES

POTENCIOMETRIAS

$i = 0$



No se puede detectar el PEQ₁,
bueno para PEQ₂ y PEQ₃.

$i_{an} = cte. \neq 0$



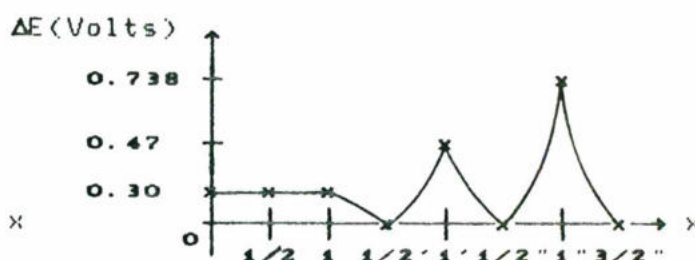
No se detecta el PEQ₁, hay
errores por defecto en los
otros puntos de equivalencia

$i_{cat} = cte. \neq 0$



Existen errores por exceso en
los tres puntos de equivalencia

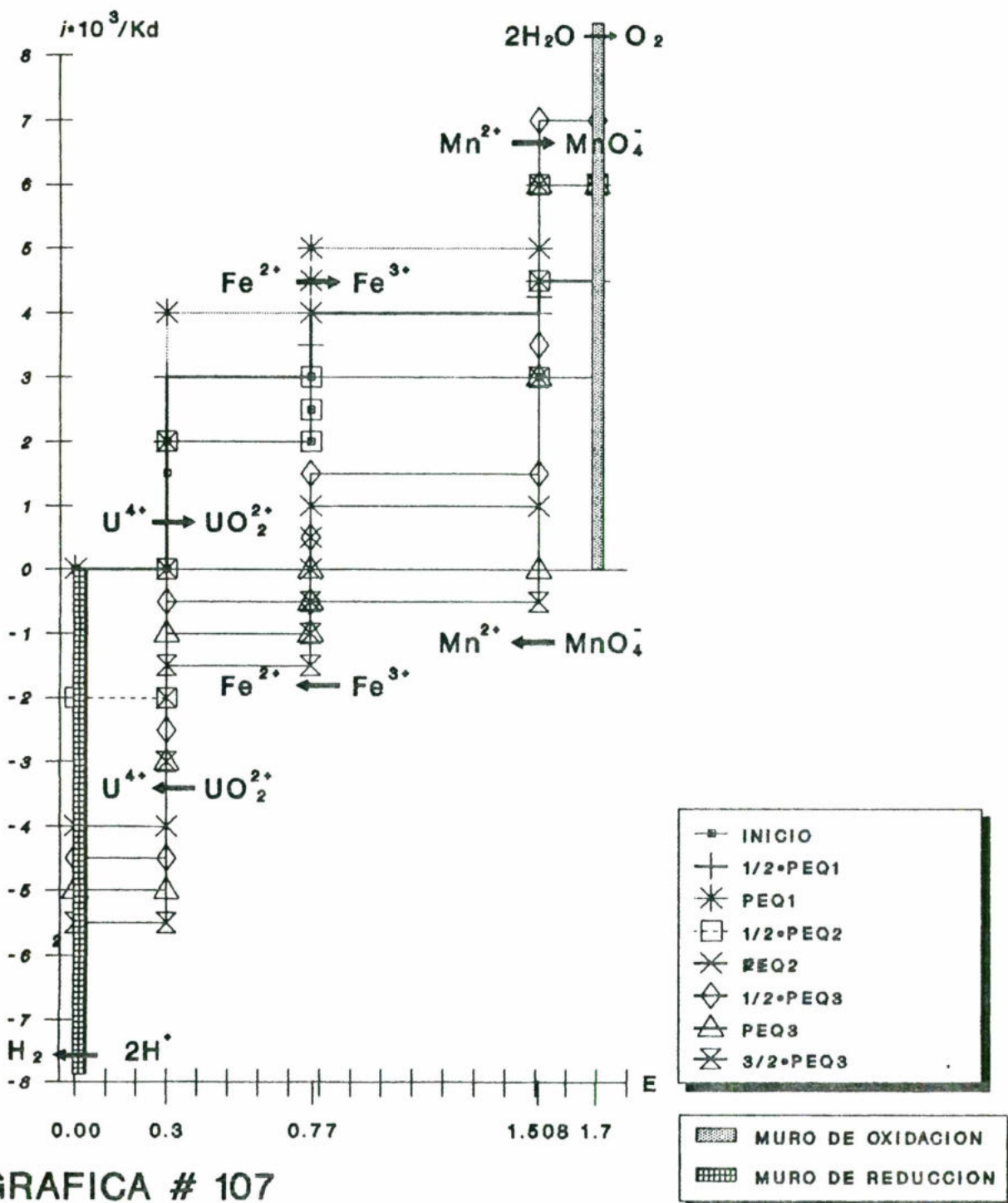
$i_{an} = i_{cat} = cte. \neq 0$



Buen método para detectar
el PEQ₂ y el PEQ₃, el PEQ₁
no se detecta.

TITULACIONES VOLTAMPEROMETRICAS

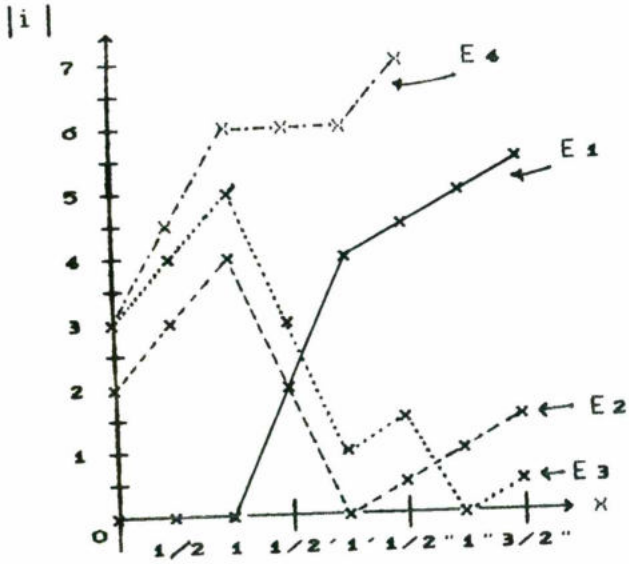
U^{3+} , U^{4+} y Fe^{2+} con MnO_4^-



GRAFICA # 107

AMPEROMETRIAS

E = constante



- E₁ = constante entre 0 y 0.3V
- E₂ = constante entre 0.3 y 0.77V
- E₃ = constante entre 0.77 y 1.508V
- E₄ = constante entre 1.508 y 1.7V

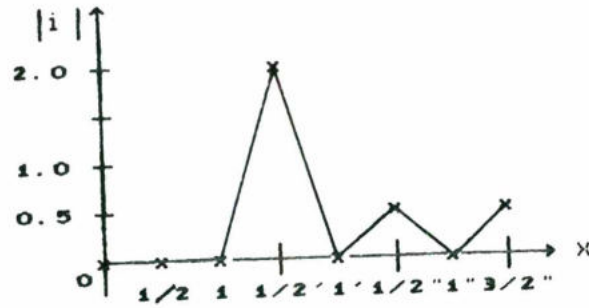
A E₁ se podrían detectar los PEQ₁ y PEQ₂ pero no PEQ₃.

A E₂ se podrían detectar los PEQ₁ y PEQ₂ pero no PEQ₃.

A E₃ se detectan los 3 PEQ.

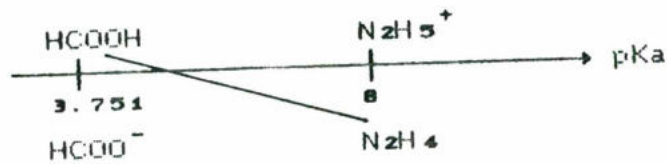
A E₄ sólo se detectan los PEQ₁ y PEQ₂.

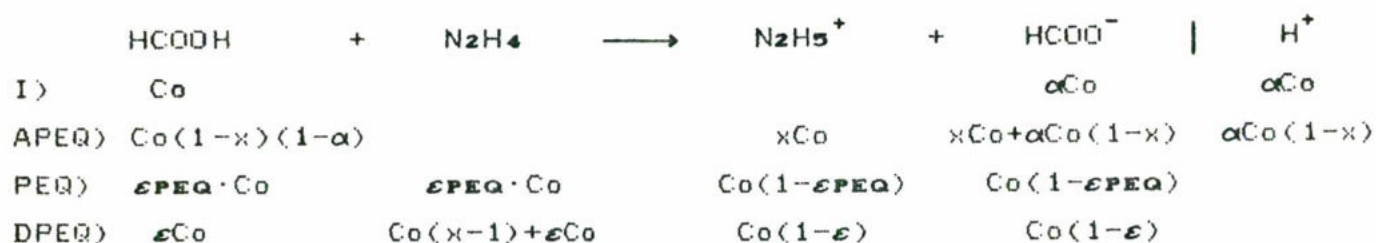
ΔE = constante



Buen método

10.-





I) $\alpha \longrightarrow 0$ $\alpha \cong (\text{Ka}/\text{Co})^{(1/2)}$

APEQ) $\alpha \not\rightarrow 0$ $\text{Ka} = 10^{-3.751}$

$$\alpha = \frac{-\left(\frac{x\text{Co} + \text{Ka}}{\text{Co}}\right) \pm \sqrt{\left(\frac{x\text{Co} + \text{Ka}}{\text{Co}}\right)^2 + 4(1-x)(\text{Ka}/\text{Co})}}{2(1-x)}$$

PEQ y $\varepsilon\text{PEQ} \not\rightarrow 0$ $\text{K} = 10^{-4.249}$

DPEQ) $\varepsilon \not\rightarrow 0$

$$\varepsilon \text{ ó } \varepsilon\text{PEQ} = \frac{-(x-1+2\text{K}) \pm \sqrt{(x-1+2\text{K})^2 + 4(1-\text{K})\text{K}}}{2(1-\text{K})}$$

I) $\text{pH} = -\log [\text{H}^+] = -\log (\alpha\text{Co})$

APEQ) $\text{pH} = -\log [\text{H}^+] = -\log [\alpha\text{Co}(1-x)]$

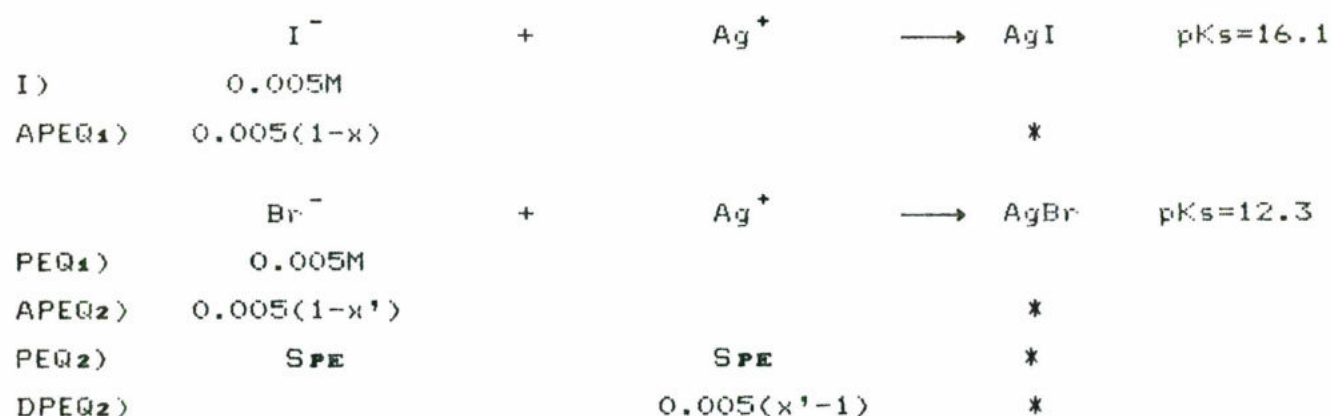
PEQ) $\text{pH} = 8 + \log \{[\text{N}_2\text{H}_4]/[\text{N}_2\text{H}_5^+]\} = 8 + \log \frac{(x-1) + \varepsilon}{(1-\varepsilon)}$

x	$\alpha \text{ ó } \varepsilon$	pH	\bar{x}	$\Delta\text{pH}/\Delta x$	\bar{x}	$\Delta^2\text{pH}/\Delta x^2$
0	0.05957	2.52600				
0.2	1.63783E-02	3.18367	> 0.1	3.28835	> 0.2	-6.42575
0.4	8.68090E-03	3.58431	> 0.3	2.00320	> 0.4	-1.34050
0.6	5.85646E-03	3.93133	> 0.5	1.73510	> 0.6	1.92775
0.8	4.41104E-03	4.35546	> 0.7	2.12065	> 0.775	9.30767
0.9	3.92545E-03	4.70714	> 0.85	3.51680	> 0.8875	39.59467
0.95	3.72051E-03	5.03146	> 0.925	6.48640	> 0.94750	254.04667
0.99	3.57129E-03	5.74820	> 0.97	17.91850	> 0.98250	-228.54000
1.00	7.45164E-03	5.87025	> 0.995	12.20500	> 1.00000	1554.20000
1.01	3.99524E-03	6.14772	> 1.005	27.74700	> 1.01750	-548.7000
1.05	1.10057E-03	6.70890	> 1.03	14.02950	> 1.05250	-181.2022
1.10	5.59872E-04	7.00267	> 1.075	5.87540		

x	$\alpha \delta \epsilon$	pH	\bar{x}	$\Delta \text{pH} / \Delta x$	\bar{x}	$\Delta^2 \text{pH} / \Delta x^2$
1.10	5.59872E-04	7.00267	1.075	5.87540	1.11250	0.709330
1.20	2.81265E-04	7.30176	1.15	5.92860	1.22500	-9.745000
1.40	1.40820E-04	7.60227	1.3	4.46685	1.40000	-17.93450
1.6	9.39073E-05	7.77826	1.5	0.87995		

VER GRAFICA # 108

11.-



I y APEQ₁) $E = E^\circ(\text{AgI}/\text{Ag}) + 0.06 \log (1/[\text{I}^-])$ $E^\circ(\text{AgI}/\text{Ag}) = -0.167\text{V}$

PEQ₁ y
APEQ₂) $E = E^\circ(\text{AgBr}/\text{Ag}) + 0.06 \log (1/[\text{Br}^-])$ $E^\circ(\text{AgBr}/\text{Ag}) = 0.061\text{V}$

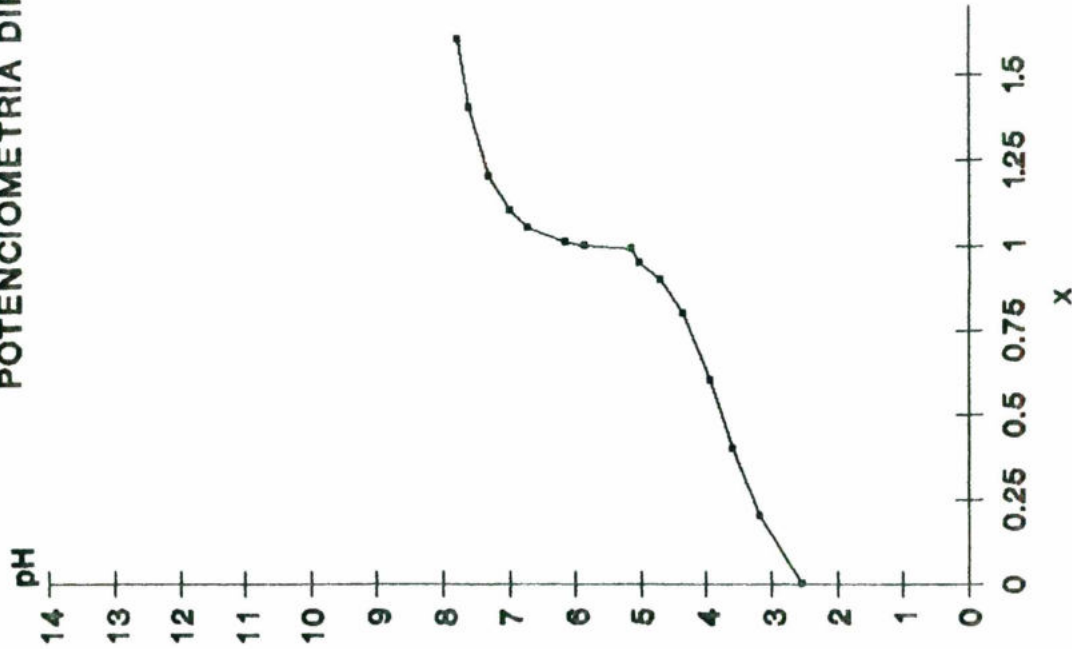
PEQ₂ y
DPEQ₂) $E = E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + 0.06 \log [\text{Ag}^+]$ $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0.799\text{V}$

SPE = $10^{-0.5\text{M}}$

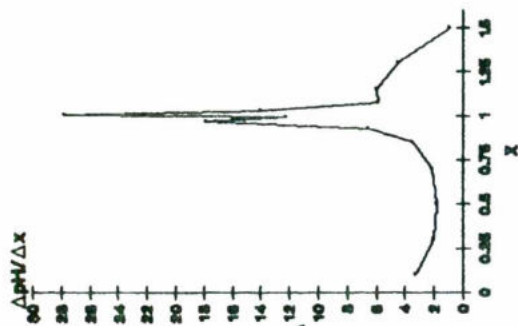
x	E(Volts)	\bar{x}	$\Delta E / \Delta x$	\bar{x}	$\Delta^2 E / \Delta x^2$
0	-0.028940	0.1	0.02910	0.2	0.04175
0.2	-0.02312	0.3	0.03745	0.4	0.07700
0.4	-0.01563	0.5	0.05285	0.6	0.18725
0.6	-0.00506	0.7	0.09030	0.775	0.60200
0.8	0.01300	0.85	0.18060	0.8875	2.40800
0.9	0.03106	0.925	0.36120	0.94750	15.27333
0.95	0.04912	0.970	1.04850		

TITULACION DE AC. FORMICO (0.05M) CON HIDRACINA (0.08M)

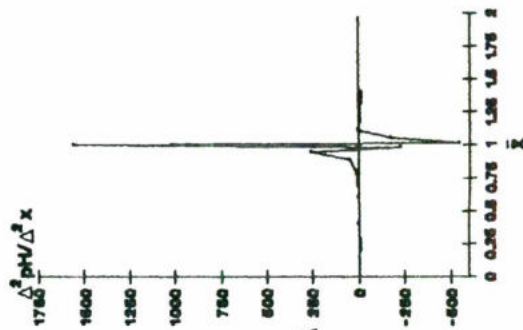
POTENCIOMETRIA DIRECTA



DIFERENCIAL
POTENCIOMETRICA



DOBLE
DIFERENCIAL
POTENCIOMETRICA

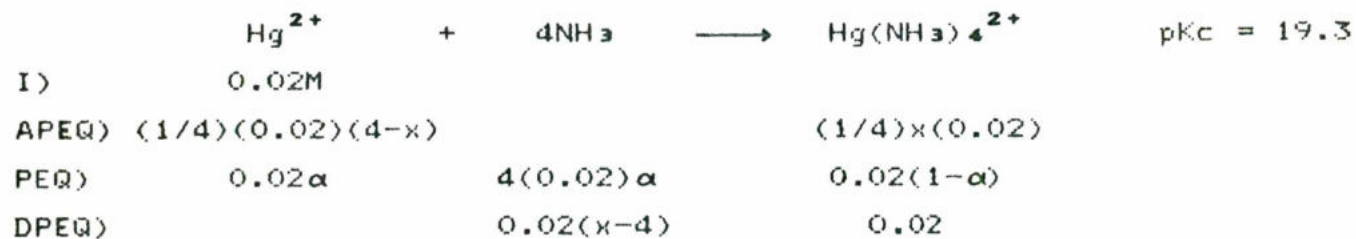


GRAFICA # 108

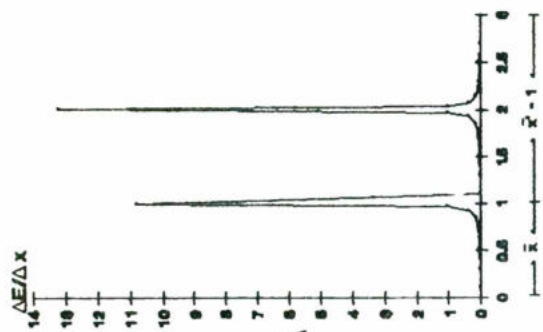
x	E (Volts)	\bar{x}	$\Delta E / \Delta x$	\bar{x}	$\Delta^2 E / \Delta x^2$
0.99	0.09106				
1.0	0.19906	> 0.995	10.80000	> 0.98250	390.06000
		> 0.1	0.02910	> 0.2	0.04175
x'	E (Volts)	\bar{x}	$\Delta E / \Delta x$	\bar{x}	$\Delta^2 E / \Delta x^2$
0.2	0.20488	> 0.3	0.03745	> 0.4	0.07700
0.4	0.21237	> 0.5	0.05285	> 0.6	0.18725
0.6	0.22294	> 0.7	0.09030	> 0.7750	0.60200
0.8	0.24100	> 0.85	0.18060	> 0.88750	2.40800
0.9	0.25906	> 0.925	0.36120	> 0.94750	15.27330
0.95	0.27712	> 0.97	1.04850	> 0.98250	317.82000
0.99	0.31906	> 0.995	8.99400	> 1.00000	420.00000
1.0	0.40900	> 1.005	13.19400	> 1.0175	-485.82000
1.01	0.54094	> 1.03	1.04850	> 1.05250	-15.27330
1.05	0.58288	> 1.075	0.36120	> 1.11250	-2.40800
1.1	0.60094	> 1.15	0.18060	> 1.22500	-0.60200
1.2	0.61900	> 1.3	0.09030	> 1.4	-0.18725
1.4	0.63706	> 1.5	0.05285	> 1.6	-0.17500
1.6	0.64763	> 1.7	0.01785		
1.8	0.651200				

VER GRAFICA # 109

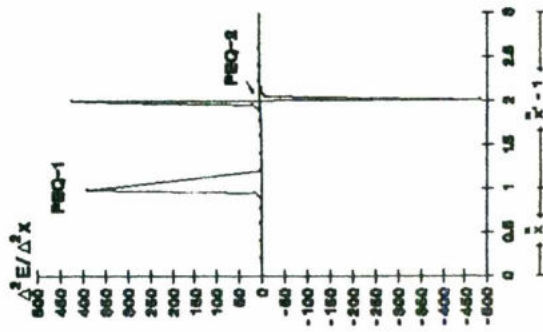
12.-



TITULACION DE YODURO Y BROMURO (0.005M) CON NITRATO DE PLATA

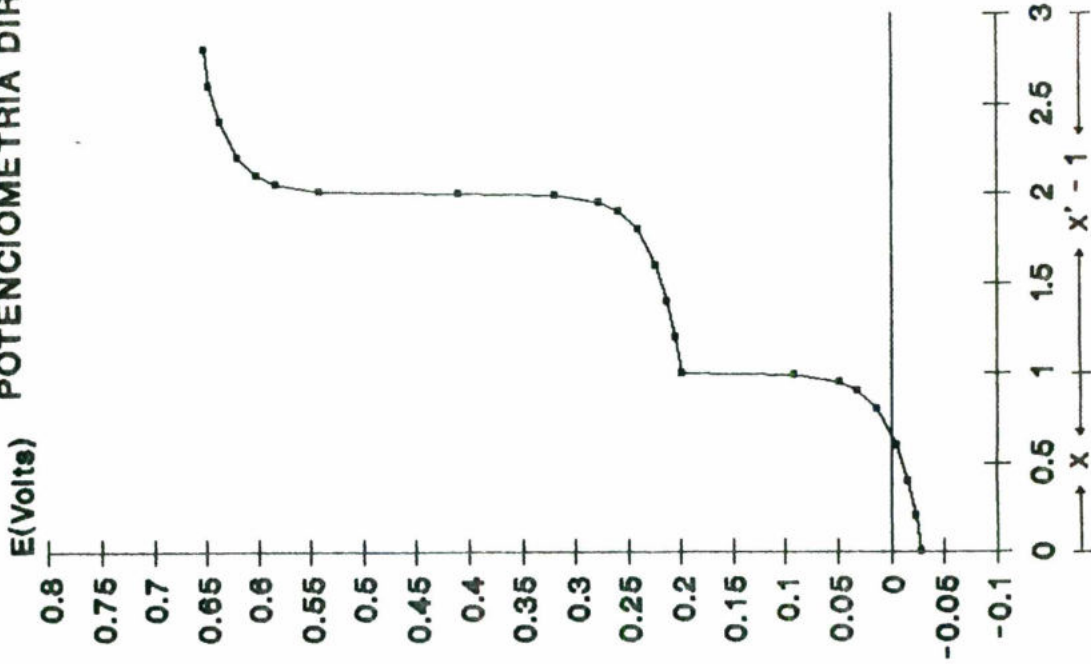


DIFERENCIAL
POTENCIOMETRICA



DOBLE
DIFERENCIAL
POTENCIOMETRICA

POTENCIOMETRIA DIRECTA



GRAFICA # 109

I) y APEQ) $E = 0.8535 + 0.031 \log [\text{Hg}^{2+}]$

PEQ) y DPEQ) $E = 0.2745 + 0.031 \log \frac{[\text{Hg}(\text{NH}_3)_4^{2+}]}{[\text{NH}_3]^4}$

para PEQ) $\alpha \approx [\text{Kc}/(4^4 \cdot \text{Co}^4)]^{(1/5)}$

I) y APEQ) $E = 0.8535 + 0.03 \log [(1/4)(0.02)(4-x)]$

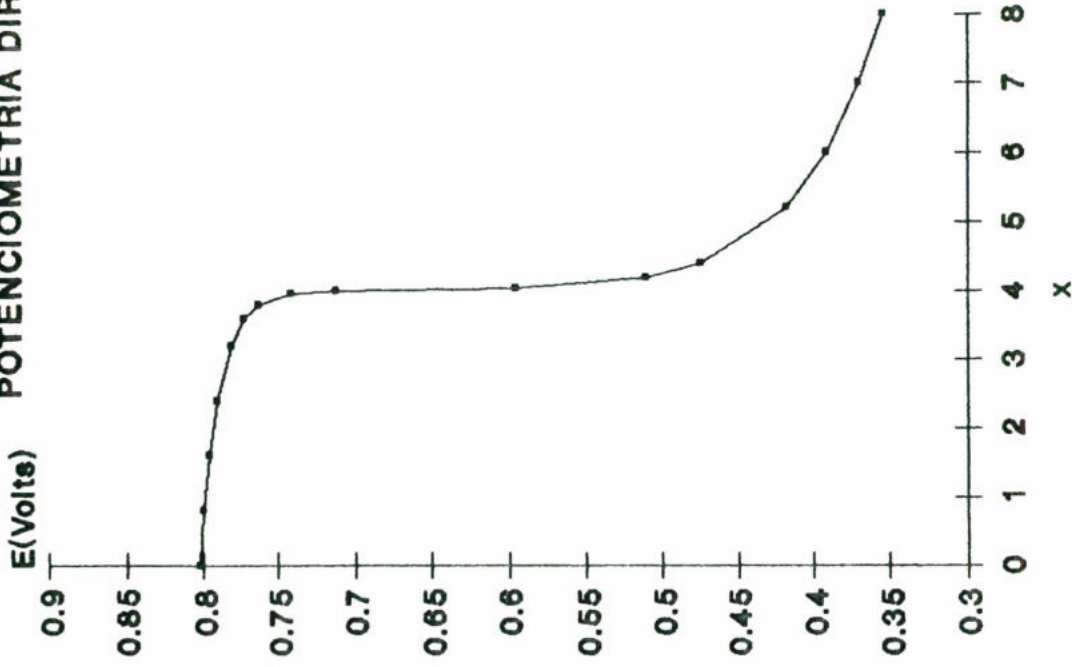
DPEQ) $E = 0.2745 + 0.03 \log \{0.02/[0.02(x-4)^4]\}$

x	E(Volts)	\bar{x}	$\Delta E/\Delta x$	\bar{x}	$\Delta^2 E/\Delta x^2$
0	0.80253	> 0.4	-0.00364	> 0.8	-0.00130
0.8	0.79962	> 1.2	-0.00468	> 1.6	-0.00241
1.6	0.79588	> 2.0	-0.00661	> 2.4	-0.00585
2.4	0.79059	> 2.8	-0.01129	> 3.1	-0.01882
3.2	0.78156	> 3.4	-0.02258	> 3.55	-0.07523
3.6	0.77253	> 3.7	-0.04515	> 3.79	-0.47728
3.8	0.76350	> 3.88	-0.13106	> 3.93	-6.05690
3.96	0.74253	> 3.98	-0.73675	> 4.00	-55.26875
4.00	0.71306	> 4.02	-2.94750	> 4.07	24.23250
4.04	0.59516	> 4.12	-0.52425	> 4.21	1.90917
4.20	0.51128	> 4.3	-0.18060	> 4.55	0.21808
4.40	0.47516	> 4.8	-0.07156	> 5.20	0.04784
5.20	0.41791	> 5.6	-0.03329	> 6.05	0.01351
6.00	0.39128	> 6.5	-0.02113	> 7.00	0.00614
7.00	0.37015	> 7.5	-0.01499		
8.00	0.35516				

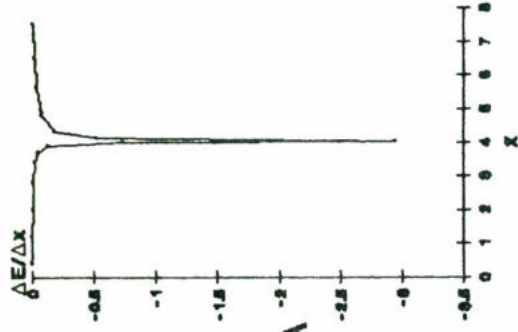
VER GRAFICA # 110

TITULACION DE MERCURIO (II) (0.02M) CON NH₃

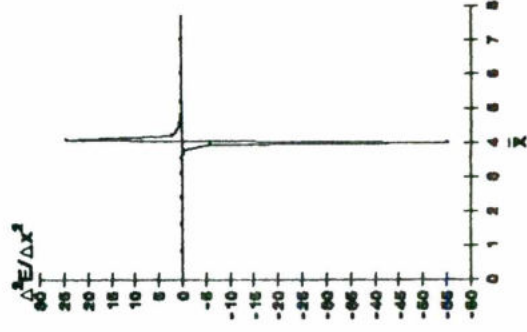
POTENCIOMETRIA DIRECTA



DIFERENCIAL
POTENCIOMETRICA



DOBLE
DIFERENCIAL
POTENCIOMETRICA



GRAFICA # 110

UNIDAD XII

PROBLEMAS CORRESPONDIENTES A LA UNIDAD VI

INICIO DE LA UNIDAD XII _____ **684**

UNIDAD XII

PROBLEMAS CORRESPONDIENTES A LA UNIDAD VI

1.- Se realiza la electrodeposición de 25 ml de iones cúpricos en un electrodo de 0.8 cm^2 , la capa límite es de 0.015 cm y para dichos iones el coeficiente de difusión es de $0.72 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{seg}$.

El proceso se realizó a potencial constante hasta que la variación fue mínima requiriendo para ello 25 minutos. Determinar la concentración inicial de iones cúpricos en la solución y los gramos de cobre obtenidos si la corriente inicial fue de 1 Ampere.

2.- En el depósito de cobre sobre un cátodo se obtuvieron las siguientes variaciones de peso con respecto al tiempo.

t(segs)	peso(mg)	t(segs)	peso(mg)
0	464	2520	465.7358
560	464.8846	2800	465.7622
840	465.1504	3080	465.7811
1120	465.1504	3360	465.7946
1400	465.4788	3640	465.8044
1680	465.5774	3920	465.8115
1960	465.6483	4200	465.8165
2240	465.6992	4480	465.8201

a.- Determine la concentración inicial de iones cúpricos si fueron utilizados 50 ml de muestra.

b.- Analice el intervalo de pH a que se puede llevar a cabo esta electrodeposición, asimismo indique un valor de pH y de el valor de E para el experimento.

3.- Se realizó la electrodeposición de Ni (+2) a potencial constante y se obtuvieron las mediciones de corriente a distintos tiempos.

Determine la cantidad de corriente utilizada en la transformación, el peso de Ni depositado, la concentración de Ni inicial si la celda utilizada fue de 100 ml, un valor de potencial y de pH para la realización del experimento y el tiempo necesario para lograr el 50% de la transformación.

t(min)	i(mAmperes)	t(min)	i(mAmperes)
25	468.75	175	281.25
50	437.50	200	250.00
75	406.25	225	218.75
100	375.00	250	187.50
125	343.75	275	156.25
150	312.50	300	125.00

4.- En una titulación de Mn^{2+} coulombimétrica, se obtuvieron los siguientes datos:

t(segs)	i(Amperes)	t(segs)	i(Amperes)
100	0.000462	600	0.000078
200	0.000233	700	0.000067
300	0.000196	800	0.000059
400	0.000117	900	0.000052
500	0.000094		

Determine el orden de reacción y:

- La intensidad inicial y la ecuación para it .
- Si la concentración de Mn^{2+} es proporcional a la intensidad según $C = 2 \cdot i$, entonces ¿cuál es la concentración inicial?
- Cuando disminuye la intensidad a la mitad, se está en un tiempo, $t_{1/2}$; ¿cuál es este valor?
- ¿En que tiempo se logró el 99.99% de la transformación?
- ¿Es posible trabajar en un tiempo a $pH=0.0?$, de ser así, ¿qué valor de potencial se debe imponer?

5.- Se desea valorar Fe^{3+} por coulombimetría a intensidad impuesta, I , reduciendo Fe^{3+} con un electrodo de platino según:



a.- Indica si es posible un rendimiento del 100% para esta reducción manteniendo un valor de I constante.

b.- ¿Qué sucede con el potencial cuando el valor de $i_{\text{Fe}^{3+}}$ es igual a I ? ¿Cómo se puede continuar con la valoración a intensidad constante después de $i_{\text{Fe}^{3+}} = I$?

6.- Se electrolizaron 150 ml de una solución de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ en ácido nítrico, durante 15 minutos a 0.55 A.

a.- ¿Cuánto PbO_2 se depositó en el ánodo?

b.- ¿Qué sucede con la acidez de la solución? ¿cuántos ml de H_2 se liberan en el cátodo, suponiendo que la deposición ocurre a 740 mmHg y 22°C ?

7.- Se tienen los datos siguientes para la titulación coulombimétrica del permanganato a $\text{pH}=0.0$.

t(hrs)	C(mol/lit)	t(hrs)	C(mol/lit)
1.00	0.01618	4.50	0.00157
1.50	0.01160	5.00	0.00113
2.00	0.00831	5.50	0.00081
2.50	0.00596	6.00	0.00058
3.00	0.00427	6.50	0.00042
3.50	0.00306	7.00	0.00030
4.00	0.00219	7.50	0.00021

Determinar:

- El orden de reacción.
- La concentración al inicio.

c.- El tiempo necesario para lograr la titulación hasta 99% y la concentración en este punto.

d.- La intensidad al inicio si a las 3 hrs tenía ésta un valor de 0.00003 Amperes.

8.- Se realiza la titulación coulombimétrica de U (VI) a potencial constante y los valores obtenidos de intensidad son graficados contra el tiempo transcurrido. Suponiendo que después de 200 minutos la reacción ha concluido y que en ese momento $q = 0.25$ Coulombs:

a.- Analice en qué intervalos de pH se puede analizar el U (VI), asimismo mencione los valores de E que se pueden imponer.

b.- Escoja un pH al que se determine U (VI). Si la determinación se llevó a cabo a pH=7, ¿Cuál es la concentración inicial de U (VI)?

UNIDAD XII

RESPUESTAS

1.-



$S = 0.8 \text{ cm}^2$

$\delta = 0.015 \text{ cm}$

$D = 0.72 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{seg}$

$E = \text{cte}$

$t = 25 \text{ min} = 1500 \text{ segs}$

$V = 25 \text{ ml}$

$C_0 = ?$

$W_{\text{Cu}^{2+}} = ?$

$C_0 = 1 \text{ Ampere}$

Consideramos $n=1$

a) calculamos K de la expresión

$$C_t = C_0 \cdot e^{-Kt}$$

y dado que es la ecuación de una recta que es paralela a la ecuación.

$$i_t = i_0 \cdot e^{-Kt}$$

podemos determinar i_t , con K , ya que constituye la pendiente de las ecuaciones:

$$K = \frac{SD}{V\delta} = \frac{(0.8\text{cm}^2)(0.72 \times 10^{-5}\text{cm}^2/\text{seg})}{(25 \text{ cm}^3)(0.015\text{cm})}$$

$$K = 1.536 \times 10^{-5} \text{ seg}^{-1}$$

$$i_t = (1 \text{ Ampere}) e^{(-1.536 \cdot 10^{-5} \text{ seg}^{-1})(1500 \text{ segs})} = 0.97722 \text{ Amperes}$$

b) Calculamos C_0

$$\frac{i_t}{i_0} = e^{-Kt} \quad \text{como} \quad \frac{C_t}{C_0} = e^{-Kt}$$

entonces, si suponemos $i_t = C_t$:

$$\frac{i_t}{i_0} = \frac{0.97722}{1 \text{ Amp}} = e^{-Kt} \quad \text{como} \quad \frac{i_t}{i_0} = \frac{0.97722}{?} = e^{-Kt}$$

como es proporcional: $C_0 = 1 \text{ M}$

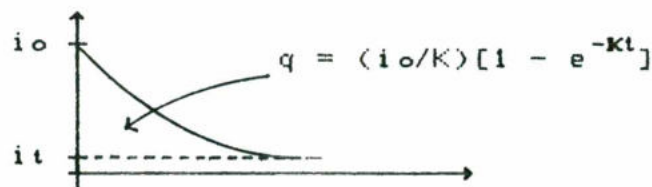
c) Calculamos el peso de Cu^{2+}



$$\begin{array}{l} n_1 = 2 \quad \text{PM}_{\text{Cu}} = 63.546 \text{ g/mol} \\ a = 1 \end{array}$$

$$W_{\text{Cu}} = \frac{a \cdot i \cdot t \cdot \text{PM}_{\text{Cu}}}{n_1 F} = \frac{a \cdot q \cdot \text{PM}_{\text{Cu}}}{n_1 F}$$

Tenemos i_0 e i_t , por lo cual podemos calcular q , y dado que i no es cte:



$$q = \frac{(1 \text{ Ampere}) [1 - 0.97722]}{1.536 \times 10^{-5} \text{ seg}^{-1}} = 1483.0792 \text{ Coulomb}$$

$$W_{\text{Cu}} = \frac{(1 \text{ mol})(1483.07292 \text{ Coul})(63.546 \text{ g/mol})}{(2 \text{ eq-g})(96500 \text{ Coul/eq-g})}$$

$$W_{\text{Cu}} = 0.48826 \text{ grs}$$

2.- a.- El peso inicial en el electrodo: 464 mg

El peso final en el electrodo: 465.82010 mg

Peso depositado en el electrodo: 465.82010 mg - 464 mg
= 1.82010 mg

La reacción fue:



inicio) Co

al final

deposic.) Co - x x

donde x es la cantidad de Cu^{2+} transformado: $[\text{Cu}^{2+}]_t$; o sea:

$$[\text{Cu}^{2+}] = \frac{a \cdot i \cdot t}{n_1 \cdot F \cdot V}$$

$$W_{\text{Cu}^{2+}} = \frac{a \cdot i \cdot t}{n_1 \cdot F \cdot V} \text{PMcu}$$

por lo cual, si
$$\frac{W_{\text{Cu}^{2+}}}{\text{PMcu}} = \frac{a \cdot i \cdot t}{n_1 \cdot F}$$

$$[\text{Cu}^{2+}] = \frac{W_{\text{Cu}^{2+}}}{\text{PMcu} \cdot V} = \frac{(1.82010 \cdot 10^{-3} \text{g})}{(63.546 \text{ g/mol})(50 \times 10^{-3} \text{lt})}$$

$$[\text{Cu}^{2+}]_t = 5.72944 \times 10^{-4} \text{ M}$$

si consideramos que la cantidad de Cu^{2+} al final en la solución es de cero, entonces:

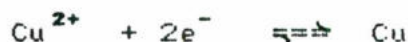
$$\text{Co} - x = 0$$

$$\text{Co} - [\text{Cu}^{2+}]_t = 0$$

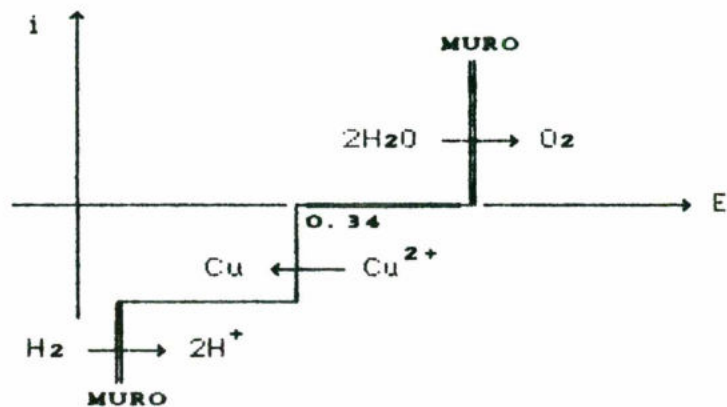
$$\text{Co} = [\text{Cu}^{2+}]_t$$

$$\text{Co} = 5.72844 \times 10^{-4} \text{ M}$$

b.- Sabemos que $E^{\circ} = 0.34 \text{ V}$ para



Trazamos la gráfica i-E



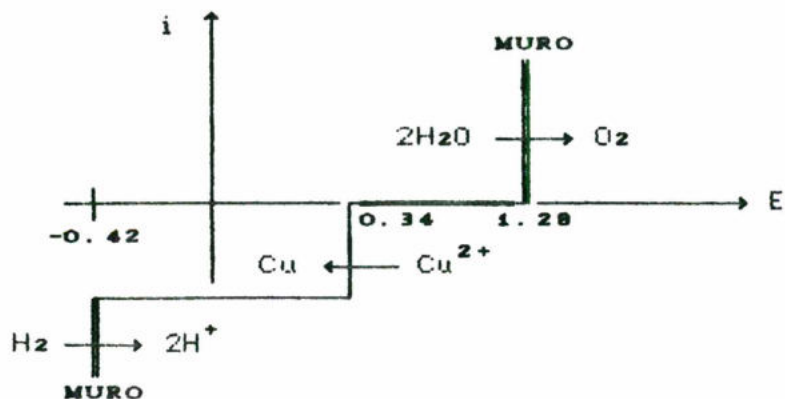
Para que se lleve a cabo esta reacción, será necesario que los muros no interfieran esto es:

Muro de oxidación	$1.7 - 0.06 \text{ pH} > 0.34$	$\text{pH} < 22.66$
Muro de reducción	$- 0.06 \text{ pH} < 0.34$	$\text{pH} > -5.66$

o sea, el pH debe ser mayor a 5.66 y menor a 22.66 unidades, trabajamos de 0-14, por lo tanto en todo el rango se puede determinar el Cu^{2+} .

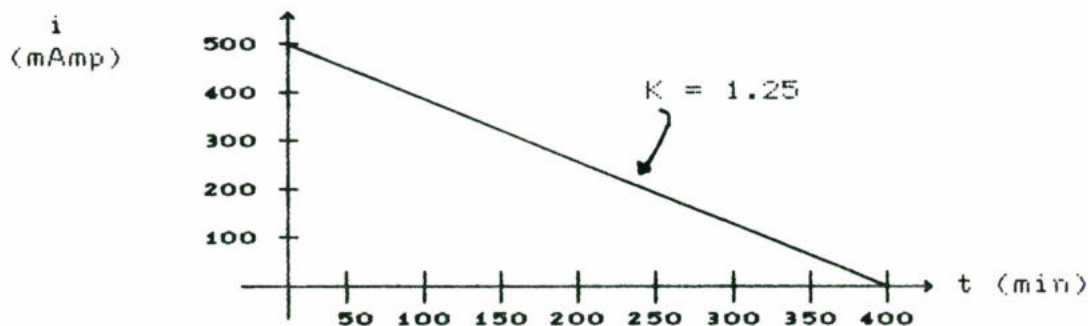
Indicando un medio neutro $\text{pH} = 7$

Muro de oxidación : $E_{ox} = 1.7 - 0.006 (7) = 1.28 \text{ V}$
 Muro de reducción : $E_{red} = -0.006 (7) = -0.42 \text{ V}$



De acuerdo a la gráfica, a $\text{pH} = 7$ se puede imponer un potencial desde -0.42 V hasta 0.34 V.

3.- Graficando o analizando obtenemos que $n=0$



Deducimos de la gráfica $i_0 = 500$ mAmperes

por lo tanto: $i_t = i_0 - Kt$

$$i_t = 500 - 1.25t$$

a) $q = ?$ Cuando $i_t = 0$ $t = \frac{500}{1.25} = 400$ min lo que se comprueba en la gráfica.

Para $n = 0$

$$q = i_0 \cdot t - \frac{Kt^2}{2}$$

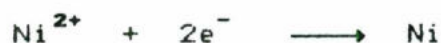
$$q = (500)(400) - \frac{(1.25)(400)^2}{2} = 100\,000 \text{ mAmp} \cdot \text{min}$$

$$q = 100\,000 \text{ mAmp} \cdot \text{min} \times \frac{60 \text{ seg}}{1 \text{ min}} \times \frac{1 \text{ Ampere}}{1000 \text{ mAmp}}$$

$$q = 600 \text{ Coulomb}$$

b) $W_{Ni} = ?$

$PM_{Ni} = 58.70 \text{ g/mol}$



$$W_{Ni} = \frac{a \cdot q \cdot PM}{n_1 \cdot F} = \frac{(1 \text{ mol})(600 \text{ Coul})(58.70 \text{ g/mol})}{(2)(96500 \text{ Coul/eq-g})}$$

$$W_{Ni} = 1.82487 \text{ g.}$$

c) $Co = ?$

$V = 100 \text{ ml}$

El Ni^{2+} todo se transformó por lo cual, $[Ni]_t = Co$, así:

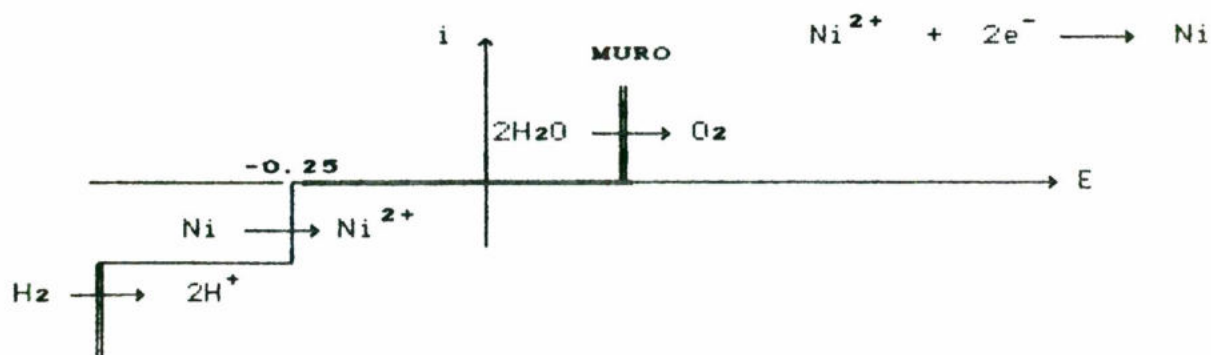
$$[Ni^{2+}] = \frac{a \cdot q}{n_1 \cdot F \cdot V} = \frac{(1 \text{ mol})(6000 \text{ Coul})}{(2 \text{ eq-g})(96500 \text{ Coul/eq-g})(0.1 \text{ lt})}$$

$$[Ni^{2+}] = 0.31088 \text{ g/mol}$$

$$Co = [Ni^{2+}] = 0.31088 \text{ g/mol}$$

d) Trazamos la gráfica del Ni^{2+}

$$E^\circ(Ni^{2+}/Ni) = -0.25V$$



Para que la reacción del Ni^{2+} pueda ocurrir es necesario que los muros queden a un valor de E° mayor y menor a $-0.25V$ respectivamente:

Muro de oxidación: $1.7 - 0.06 \text{ pH} > -0.25$
 $\text{pH} > 32.5$

Muro de reducción: $-0.06 \text{ pH} < -0.25$
 $\text{pH} > 4.16667$

O sea se necesita que el pH sea mayor a 4.16667 , y menor a 32.5 ; en la realidad se necesita que el pH quede entre 4.16667 y 14 .

Escogemos $\text{pH} = 7$ para la determinación:

MURO DE OXIDACION $E_{\text{ox}} = 1.7 - 0.06 \text{ pH} = 1.28 \text{ V}$

MURO DE REDUCCION $E_{\text{red}} = -0.06 \text{ pH} = -0.42 \text{ V}$

El potencial se debe imponer entre -0.42 y -0.25 V ; a este valor de pH .

e) Lo podemos deducir de la gráfica, o plantear que $i_t = 0.5 \cdot i_o$ por lo cual si $i_t = i_o - 1.25 t$

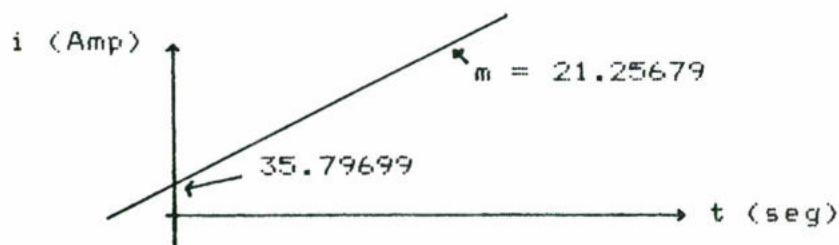
$$0.5 \cdot i_o = i_o - 1.25 t$$

$$-1.25 t = -0.5 \cdot i_o$$

$$t = \frac{-0.5 \cdot i_o}{-1.25} = \frac{-0.5(500)}{-1.25}$$

$$t = 200 \text{ min.}$$

4.- Obtenemos que $n = 2$.



$$\frac{1}{i_t} = \frac{1}{i_o} + Kt$$

a) Por lo tanto

$$\frac{1}{i_o} = 35.79699 \quad i = 0.02794 \text{ A}$$

$$\text{y } K = 21.25679$$

$$\frac{1}{i_t} = 35.79699 + (21.25679)t$$

b) Si $C = 2i$
 $C_0 = 2i_0$ $C_0 = 2 (0.02794) = 0.05587 \text{ M}$

c) Cuando $i_t = 0.50 \cdot i_0$ $t_{1/2} = ?$

$$\frac{1}{i_t} = 35.79699 + (21.25679)t$$

$$(21.25679)t = -35.79699 + \frac{1}{0.50 (i_0 = 0.02794)}$$

$$t = 1.68402 \text{ segs.}$$

d) Cuando $i_0 = \frac{0.01 i_0}{100} = \frac{0.01 (0.02794)}{100}$

por lo tanto:

$$(21.25679) t = \frac{1}{i_t} - 35.79699$$

$$(21.25679) t = \frac{1}{1 \cdot 10^{-4} (0.02794)} - 35.79699$$

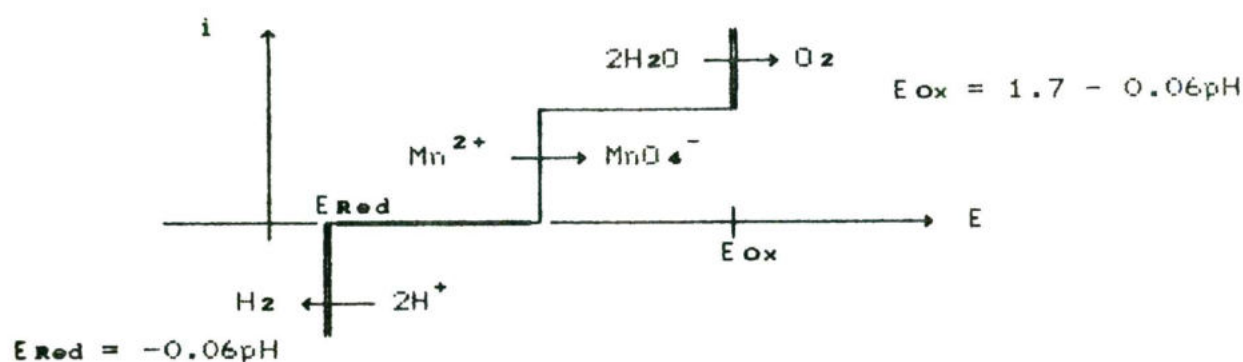
$$t = 16835.75035 \text{ segs}$$

e) La reacción es:



$$E^{\circ'} = 0.1508 - \frac{0.06 (8)}{5} \text{ pH}$$

$$E^{\circ'} = 1.508 - 0.096 \text{ pH}$$



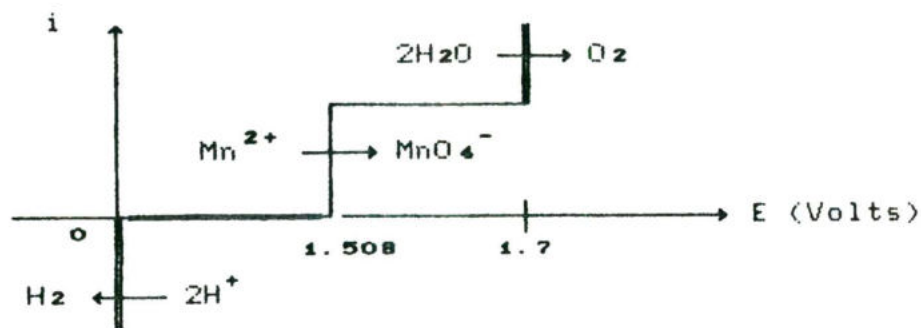
Necesitamos que el valor de E_{Ox} sea mayor que E° , y al mismo tiempo que $E_{Red} < E^\circ$, o sea :

$$\begin{aligned}
 1.508 - 0.096 \text{ pH} &< 1.7 - 0.06 \text{ pH} \\
 0.036 \text{ pH} &< 0.192 \\
 \text{pH} &> -5.333
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 -0.06 \text{ pH} &< 1.508 - 0.096 \text{ pH} \\
 -0.06 \text{ pH} + 0.096 \text{ pH} &< 1.508 \\
 \text{pH} &< 41.888
 \end{aligned}$$

Como se deduce se puede realizar la transformación de $\text{pH} = 0.0$ a $\text{pH} = 14$

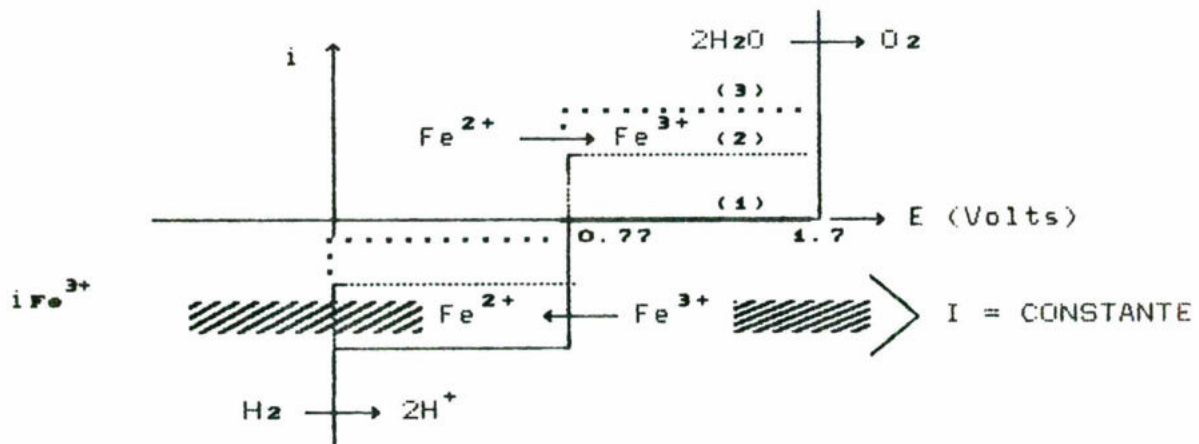
A $\text{pH} = 0.0$



Se impone un potencial entre 1.7 y 1.508 V.

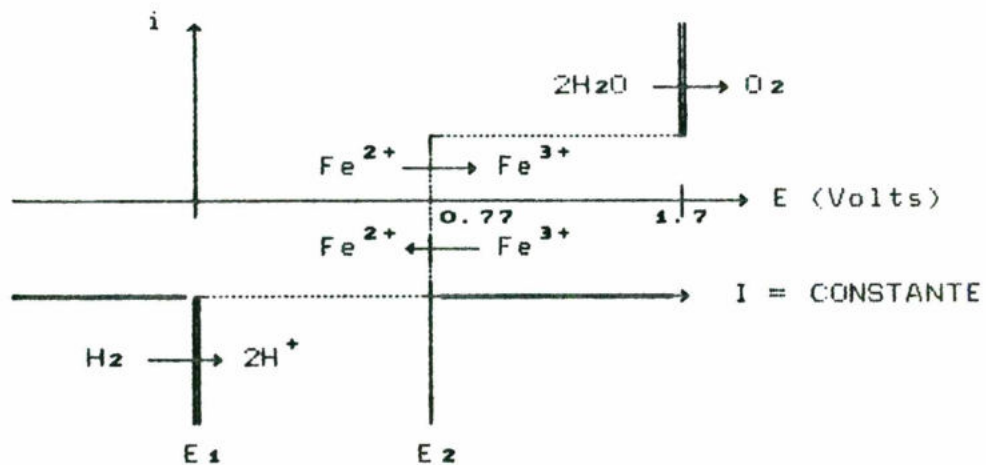
5.-

a.- Trazamos la gráficas $i - E$ de tres etapas de la coulombimetría, desde un inicio (1), hasta etapas (2) y (3):



Quando se impone una intensidad constante (I), la concentración de Fe^{3+} va disminuyendo por lo tanto también el valor de $i_{Fe^{3+}}$; al momento que $[I] > |i_{Fe^{3+}}|$, una parte de la corriente es entonces obligatoriamente utilizada para reducir otra sustancia, en este caso el medio con H^+ ; el rendimiento no es posible si se mantiene constante.

b.-



Quando $i_{Fe^{3+}}$ es igual al I , el potencial en el cátodo pasa bruscamente de E_2 a E_1 .

En este momento se puede continuar con la coulombimetría, disminuyendo el valor de I , cuando el valor del potencial, de nuevo pasa de la curva de

reducción de Fe^{3+} al valor de reducción de H^+ , se vuelve a disminuir el valor de I , y así se continúa hasta transformar todo el Fe^{3+} .

6.-

a.- Tenemos iones Pb^{2+} .

$$V = 150 \text{ lt}$$

$$PM_{\text{PbO}_2} = 239.199$$

$$t = 15 \text{ min} = 90 \text{ segs}$$

$$i = 0.55 \text{ A}$$

La reacción en el ánodo es

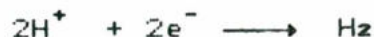


la concentración de Pb^{2+} transformada es:

$$[\text{Pb}^{2+}]_t = \frac{a \cdot i \cdot t}{n_1 F \cdot V} = \frac{(1 \text{ mol})(0.55 \text{ A})(900 \text{ segs})}{(2 \text{ eq-g})(96500 \text{ Coul/eq-g})(0.150 \text{ lt})}$$

$$[\text{Pb}^{2+}]_t = 0.61349 \text{ grs.}$$

b.- La reacción en el cátodo es:



Se gastan 2H^+ , en la reacción anódica se forman 4H^+ , por lo cual existe una ganancia neta de 2 iones H^+ por cada molécula de PbO_2 formada.

La cantidad de H_2 producida es:

$$n_{\text{H}_2} = \frac{(1 \text{ mol})(0.55\text{A})(900 \text{ segs})}{(2 \text{ eq-g})(96500 \text{ Coul/eq-g})} = \frac{n_1 \cdot i \cdot t}{a \cdot F} = 2565 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n_{\text{H}_2} = 2.565 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$P = 740 \text{ mmHg} = 740 \text{ mmHg} \times \frac{1 \text{ atm}}{760 \text{ mmHg}}$$

$$T = 22^\circ\text{C} = 22 + 273 = 295^\circ\text{K}$$

$$PV = nRT$$

$$V = \frac{n \cdot R \cdot T}{P}$$

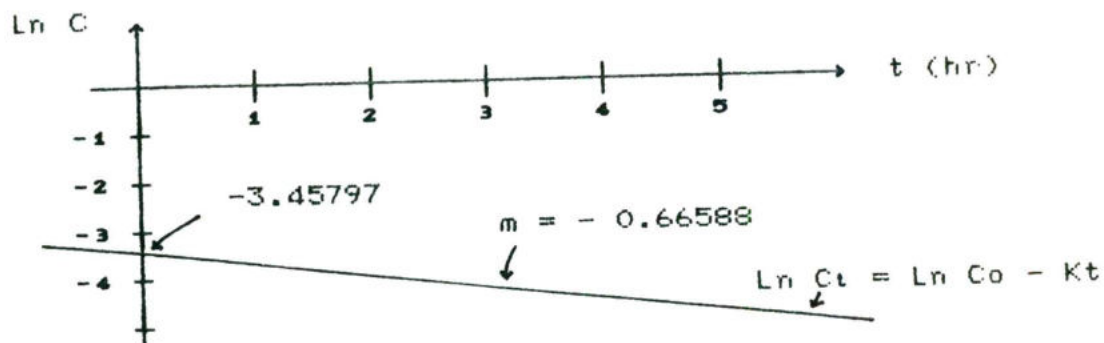
$$V = \frac{(2.565 \times 10^{-3} \text{ mol})(0.08205 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{mol} \cdot \text{K}})(295^\circ\text{K})}{(740/760) \text{ atm}}$$

$$V = 0.06376 \text{ Lts}$$

$$= 63.763 \text{ ml}$$

7.-

a.- $n = 1$



b.- Dado que: $\ln C_t = \ln C_o - Kt$
 entonces $\ln C_o = -3.45797$
 $C_o = 0.03149 \text{ mol/Lt}$

$$c.- \quad C_t = 0.01 C_o \qquad K = 0.66588 \text{ hr}^{-1}$$

$$\ln C_t = \ln C_o - Kt$$

$$\ln (0.01 C_o) = \ln C_o - Kt$$

$$\ln (0.01 C_o) = -Kt$$

$\frac{\quad}{C_o}$

$$t = \frac{\ln 0.01}{-0.66588} = 6.91587 \text{ hr}$$

$$C_t = (0.01)(0.03149 \text{ mol/l}) = 0.00031 \text{ mol/l}$$

$$d.- \quad i_t = 0.00003 \qquad t = 3 \text{ hrs}$$

$$i_o = \frac{i_t}{e^{-Kt}} = \frac{(0.00003 \text{ A})}{e^{-((0.66588)(3))}}$$

$$i_o = 0.00022 \text{ A}$$

8.- a.- Analizando el diagrama de Pourbaix para el Uranio o analizando las estabildades para sus especies, encontramos que el U(VI) se puede transformar en dos especies diferentes dependiendo del pH; así considerando también la estabilidad en agua:

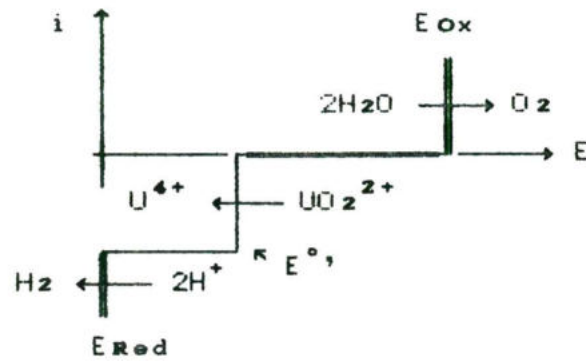


$$1 \quad E^{\circ'} = 0.3 - 0.12 \text{ pH}$$

$$2 \quad E^{\circ'} = 0.05$$

CASO I

pH 0 - 2.083



Para que esto suceda se necesita que

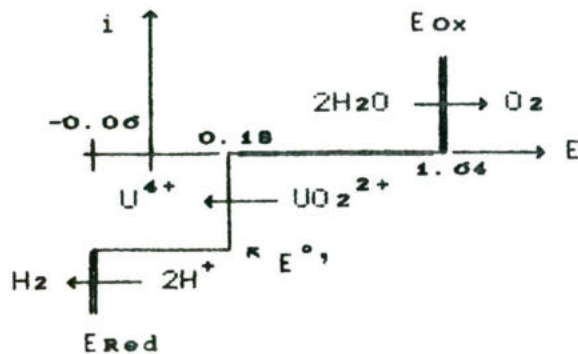
$$E^{\circ'} < E_{ox} \quad \text{y} \quad E^{\circ'} > E_{red}$$

$$0.3 - 0.12 \text{ pH} < 1.7 - 0.06 \text{ pH} \quad \text{y} \quad 0.3 - 0.12 \text{ pH} > -0.06 \text{ pH}$$

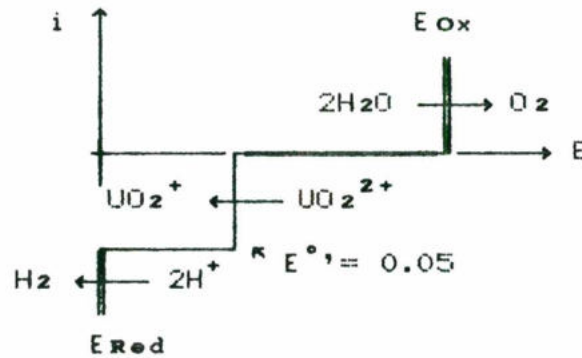
$$\text{pH} > -23 \quad \text{y} \quad \text{pH} > 5$$

o sea en todo el intervalo de pH 0 - 2.0831 se puede valorar el UO_2^{2+} pasando a U^{4+}

Por ejemplo a pH = 1



El potencial impuesto debe estar entre
-0.06 V y 0.18 V



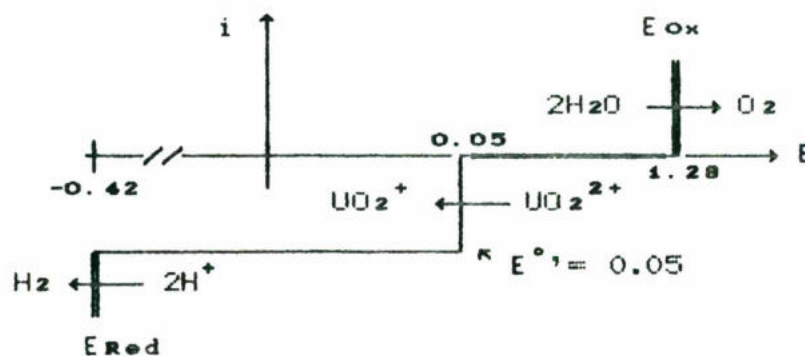
Necesitamos:

$E^{\circ 1} < E_{Ox}$	y	$E^{\circ 1} > E_{Red}$
$0.05 < 1.7 - 0.06 \text{ pH}$	y	$0.05 > -0.06 \text{ pH}$
$0.06 \text{ pH} < 1.7 - 0.05$	y	$-0.06 \text{ pH} < 0.05$
$\text{pH} < 27.5$	y	$\text{pH} > -0.833$

En todo el intervalo de 2.083 a 14, se puede valorar el UO_2^{2+} , por ejemplo a $\text{pH} = 7$

$$E_{Ox} = 1.28 \text{ V}$$

$$E_{Red} = -0.42 \text{ V} \quad E^{\circ} = 0.05 \text{ V}$$



El potencial impuesto debe estar entre -0.42 V y 0.05 V .

b.- Escogemos un pH neutro

$$q = 0.25 \text{ Coulomb}$$

$$t = 200 \text{ min} = 12,000 \text{ seg}$$



$$[\text{UO}_2^{2+}]_t = \frac{a \cdot q}{n_1 \cdot F \cdot V} = \frac{(1 \text{ mol})(0.25 \text{ Coulomb})}{(1 \text{ eq-g})(96500 \text{ Coul/eq-g})(0.025 \text{ lt})}$$

$$[\text{UO}_2^{2+}]_t = 1.03627 \times 10^{-4} \text{ M}$$

APENDICES

A. REPASO DE CALCULO DE CONCENTRACIONES EN OXIDO-REDUCCION	704
B. TABLA PERIODICA	708
C. TABLA DE LOS PESOS ATOMICOS	709
D. ALGUNOS COMPUESTOS DE IMPORTANCIA ANALITICA	714
E. CONSTANTES DE DISOCIACION ACIDA	718
F. EQUILIBRIOS ACIDO-BASE, REDOX Y DE FORMACION DE COMPLEJOS DE ELEMENTOS SELECCIONADOS	730
G. CONDUCTIVIDAD EQUIVALENTE LIMITE DE IONES EN SOLUCION ACUOSA A 25°C	761

NOTA:

Los apéndices B, C, D, E, y F fueron tomados íntegramente del libro de ANALISIS QUIMICO de Ramette (ver Bibliografía), únicamente se les hicieron algunas adiciones y cambios en su nomenclatura, para dejarlos acordes a esta guía; en el caso específico del apéndice F, se aumentaron, para algunos elementos, estados de oxidación y disociaciones no comunes pero que se llegan a manejar en la guía, por lo demás sólo se transcribieron los elementos y sus estados de oxidación con sus correspondientes características.

Las tablas de conductividad equivalente limite se tomaron del MANUAL DE LANGE (editado por John A. Dean), traduciéndose el nombre de los iones y agregando sólo el ion $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$.

APENDICE A

REPASO DE CALCULO DE CONCENTRACIONES EN OXIDO-REDUCCION

Solamente abordaremos el cálculo de molaridad y normalidad.

Para cualquier solución de un compuesto X:

$$M_x = n_x/V$$

M_x = Molaridad de X (g/mol)

n_x = Número de moles (mol)

V = Volumen de la solución (lts)

$$\text{si } n_x = W_x/PM_x$$

W_x = Peso de X (grs)

PM_x = Peso molecular de X (g/mol)

entonces:

$$M = W_x/(PM_x \cdot V)$$

$$N_x = n_{eqx}/V$$

N_x = Normalidad de X

n_{eqx} = Número de equivalentes-gr de X.

V = Volumen de la solución (lts)

$$\text{si } n_{eqx} = W_x/Peqx$$

W_x = Peso de X (grs)

$Peqx$ = Peso equivalente de X (g/eq-g)

entonces:

$$N_x = W_x/(Peqx \cdot V)$$

El peso equivalente es la cantidad en gramos de los diferentes elementos o compuestos que pueden sustituir a 1 gramo de hidrógeno.

En otras palabras:

→ Es el peso molecular entre el número de H^+ u OH^- que contiene o puede proporcionar un compuesto ácido o base respectivamente.

$$Peqx = \frac{PM_x}{\# H^+} \quad \text{ó} \quad Peqx = \frac{PM_x}{\# OH^-}$$

PM_x = Peso molecular de X en g/mol

$\# H^+$ ó $\# OH^-$ = Cantidad de H^+ u OH^- , en eq-g/mol

Ejemplo:

Determine el peso equivalente del oxígeno, del calcio y del ácido sulfúrico:

1) Oxígeno: En el agua se combina con 2 hidrógenos:

$$\begin{aligned}\therefore P_{eq\ O} &= 16 \text{ (g/mol)} / 2 \text{ (eq-g/mol)} \\ &= 8 \text{ g/eq-g}\end{aligned}$$

2) Calcio: Al formar el Ca(OH)_2 se combina con 2 hidroxilos:

$$\begin{aligned}\therefore P_{eq\ Ca} &= 40 \text{ (g/mol)} / 2 \text{ (eq-g/mol)} \\ &= 20 \text{ g/eq-g}\end{aligned}$$

3) Acido sulfúrico (H_2SO_4): 1 mol de ácido pesa 98 g/mol.

1 mol de ácido contiene 2 equivalentes-gramo (2 hidrógenos):

$$\begin{aligned}\therefore P_{eq\ H_2SO_4} &= 98 \text{ (g/mol)} / 2 \text{ (eq-g/mol)} \\ &= 49 \text{ g/eq-g}\end{aligned}$$

PESO EQUIVALENTE EN REACCIONES ELECTROQUIMICAS

Para una reacción electroquímica:



el peso equivalente estará definido como:

$$P_{eq\ X} = (a/n_1)PM_X$$

donde:

a = Coeficiente de X en la reacción (mol)

n_1 = Número de electrones intercambiados (eq-g)

PM_X = Peso molecular de X (g/mol)

así, dependiendo de la reacción puede variar el P_{eq} de un mismo compuesto.

Ejemplo:

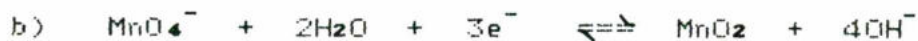
Calcular el Peq de KMnO_4 (PM = 158 g/mol)

a) Si se utiliza como oxidante en medio ácido.

b) Si se utiliza como oxidante en medio alcalino.



$$\text{Peq} = (1/5)(158) = 32 \text{ g/eq-g}$$



$$\text{Peq} = (1/3)(158) = 53 \text{ g/eq-g}$$

En una reacción electroquímica podemos relacionar el número de moles con el número de equivalentes-gramo:

$$n_{\text{eqX}} = W_x / \text{PeqX}$$

$$\text{PeqX} = (a/n_1) \cdot \text{PMX} \quad \rightarrow \quad n_{\text{eqX}} = (n_1/a)(W_x/\text{PMX})$$

$$n_x = W_x/\text{PMX} \quad \rightarrow \quad \underline{n_{\text{eqX}} = (n_1/a)n_x}$$

Esta expresión resulta muy útil cuando existe necesidad de asociar concentraciones molares con la Ley de Faraday.

Aunque esta expresión fue analizada a partir de una reacción electroquímica donde X era el oxidante, también es la misma siendo X el reductor.

PESO EQUIVALENTE DE UN IÓN

Sea el ión A^{+z} ó A^{-z}

Su peso equivalente será igual a:

$$\text{PeqA} = (\text{Peso atómico de A}) / |z|$$

donde: Peso atómico de A = Peso atómico del ión A (g/mol)

$|z|$ = Valor absoluto del número de carga del ión (eq-g/mol)

RELACION DE UNA CONCENTRACION MOLAR (M) CON LA
CONCENTRACION NORMAL (N) DE UNA SUSTANCIA X

$$N = n_{eqX}/V$$

$$M = n_X/V$$

Si los volúmenes, V, son iguales:

$$M = (n_X/n_{eqX})N$$

En el caso de un ion $A^{\pm z}$ la relación entre concentración molar y normal será:

$$N = M \cdot z$$

la cual se deduce de la siguiente forma:

Si $n_{eqA} = W_A/P_{eqA}$

$$P_{eqA} = P_{AA}/z$$

y $n_A = W_A/P_{AA}$

donde:

$$W_A = \text{Peso de } A^{\pm z} \text{ (grs)}$$

$$P_{eqA} = \text{Peso equivalente del ion } A^{\pm z} \text{ (g/eq-g)}$$

$$P_{AA} = \text{Peso atómico de A (g/mol)}$$

$$z = \text{Número de carga del ion } A^{\pm z} \text{ en valor absoluto (eq-g/mol)}$$

$$n_A = \text{Número de moles de A (mol)}$$

entonces dado que:

$$M = (n_A / n_{eqA})N$$

podemos sustituir n_A y n_{eqA} hasta obtener la expresión:

$$M \cdot n_{eqA} = N \cdot n_A$$

$$M \left(\frac{W_A \cdot z}{P_{AA}} \right) = N \left(\frac{W_A}{P_{AA}} \right)$$

$$M = N/z$$

$$N = M \cdot z$$

TABLA PERIODICA

		Metales de transición										No metales							
Periodo	Metales activos												VII		VIII				
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	1	2					
1	H 1.008	He 4.003													H He				
2	Li 6.939	Be 9.012	B 10.81	C 12.01	N 14.01	O 16.00	F 19.00	Ne 20.18											
3	Na 22.99	Mg 24.31	Al 26.98	Si 28.09	P 30.97	S 32.06	Cl 35.46	Ar 39.96											
4	K 39.10	Ca 40.08	Sc 44.96	Ti 47.88	V 50.94	Cr 52.00	Mn 54.94	Fe 55.85	Co 58.93	Ni 58.71	Cu 63.54	Zn 65.37	Ga 69.72	Ge 72.64	As 74.92	Se 78.96	Br 79.91	Kr 83.80	
5	Rb 85.47	Sr 87.62	Y 88.91	Zr 91.22	Nb 92.91	Mo 95.94	Tc (97)	Ru 101.1	Rh 102.9	Pd 106.4	Ag 107.9	Cd 112.4	In 114.8	Sn 118.7	Sb 121.8	Te 127.6	I 126.9	Xe 131.3	
6	Cs 132.9	Ba 137.3	La 138.9	Hf 178.5	Ta 180.9	W 183.8	Re 186.2	Os 190.2	Ir 192.2	Pt 195.1	Au 197.0	Hg 200.6	Tl 204.4	Pb 207.2	Bi 209.0	Po (210)	At (210)	Rn (222)	
7	Fr (223)	Ra (226)	Ac (227)	Rs (227)	Ha (267)														

Metales de transición interna

58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
140.1	140.9	144.2	(147)	150.4	152.0	157.3	158.9	162.5	164.9	167.3	168.9	173.0	175
90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lw
232.0	(231)	238.0	(237)	(242)	(243)	(247)	(247)	(247)	(254)	(253)	(256)	(254)	(257)

Serie lantánida

Serie actínida

Los números más altos de los isotopos más estables o más abundantes se indican entre paréntesis.

APENDICE C

TABLA DE LOS PESOS ATOMICOS (1973)

Basados en la masa atómica relativa $A_r(^{12}\text{C}) = 12$.

Los pesos atómicos de muchos elementos no son invariables, sino que dependen del origen y tratamiento del material. Las notas al pie de esta tabla indican los tipos de variaciones que se pueden esperar para elementos individuales. Los valores de $A_r(E)$ dados aquí corresponden a los elementos tal como existen naturalmente sobre la tierra, y a ciertos elementos artificiales. Si se utilizan con la debida consideración de las observaciones al pie, se consideran confiables hasta ± 1 en el último dígito, o ± 3 si van seguidos de un asterisco*. Los valores entre paréntesis se usan para ciertos elementos radiactivos, cuyos pesos atómicos no pueden ser citados con precisión, si no se posee el conocimiento de su origen; el valor citado es el número másico del isótopo de dicho elemento que tiene el periodo de semidesintegración más largo conocido.

Nombre	Símbolo	Número Atómico	Peso Atómico	Notas al pie
Actinio	Ac	89	(227)	
Aluminio	Al	13	26.98154	a
Americio	Am	95	(243)	
Antimonio	Sb	51	121.75*	
Argón	Ar	18	39.948*	b, c, d, g
Arsénico	As	33	74.9216	a
Astato	At	85	(210)	
Azufre	S	16	32.06	d
Bario	Ba	56	137.34*	
Berilio	Be	4	9.01218	a
Berkelio	Bk	97	(247)	
Bismuto	Bi	83	208.9804	a
Boro	B	5	10.81	c, d, e
Bromo	Br	35	79.904	c
Cadmio	Cd	48	112.40	
Calcio	Ca	20	40.08	g
Californio	Cf	98	(251)	

(Continuación)

Nombre	Símbolo	Número Atómico	Peso Atómico	Notas al pie
Carbono	C	6	12.011	<i>b, d</i>
Cerio	Ce	58	140.12	
Cesio	Cs	55	132.9054	<i>a</i>
Cloro	Cl	17	35.453	<i>c</i>
Cobalto	Co	27	58.9332	<i>a</i>
Cobre	Cu	29	63.546*	<i>c, d</i>
Cromo	Cr	24	51.996	<i>c</i>
Curio	Cm	96	(247)	
Disprosio	Dy	66	162.50*	
Einstenio	Es	99	(254)	
Erbio	Er	68	167.26*	
Escandio	Sc	21	44.9559	<i>a</i>
Estaño	Sn	50	118.69*	
Estroncio	Sr	38	87.62	<i>g</i>
Europio	Eu	63	151.96	
Fermio	Fm	100	(257)	
Flúor	F	9	18.99840	<i>a</i>
Fósforo	P	15	30.97376	<i>a</i>
Francio	Fr	87	(223)	
Gadolinio	Gd	64	15.25*	
Galio	Ga	31	69.72	
Germanio	Ge	32	72.59*	
Hafnio	Hf	72	178.49*	
Helio	He	2	4.00260	<i>b, c</i>
Hidrógeno	H	1	1.0079	<i>b, d</i>
Hierro	Fe	26	55.847*	
Holmio	Ho	67	164.9304	<i>a</i>
Indio	In	49	114.82	
Iridio	Ir	77	192.22*	
Kriptón	Kr	36	83.80	<i>e</i>
Lantano	La	57	138.9055*	<i>b</i>
Lawrencio	Lr	103	(260)	
Litio	Li	3	6.941*	<i>c, d, e, g</i>
Lutecio	Lu	71	174.97	

(Continuación)

Nombre	Símbolo	Número Atómico	Peso Atómico	Notas al pie
Magnesio	Mg	12	24.305	<i>c, g</i>
Manganeso	Mn	25	54.9380	<i>a</i>
Mendelevio	Md	101	(258)	
Mercurio	Hg	80	200.59*	
Molibdeno	Mo	42	95.94*	
Neodimio	Nd	60	144.24*	
Neón	Ne	10	20.179*	<i>c, e</i>
Neptunio	Np	93	237.0482	<i>f</i>
Niobio	Nb	41	92.9064	<i>a</i>
Níquel	Ni	28	58.70	
Nitrógeno	N	7	14.0067	<i>b, c</i>
Nobelio	No	102	(255)	
Oro	Au	79	196.9665	<i>a</i>
Osmio	Os	76	190.2	<i>g</i>
Oxígeno	O	8	15.9994*	<i>b, c, d</i>
Paladio	Pd	46	106.4	
Plata	Ag	47	107.868	<i>c</i>
Platino	Pt	78	195.09*	
Plomo	Pb	82	207.2	<i>d, g</i>
Plutonio	Pu	94	(244)	
Polonio	Po	84	(209)	
Potasio	K	19	39.098*	
Praseodimio	Pr	59	140.9077	<i>a</i>
Prometio	Pm	61	(145)	
Protactinio	Pa	91	231.0359	<i>f</i>
Radio	Ra	88	226.0254	<i>f, g</i>
Radón	Rn	86	(222)	
Renio	Re	75	186.207	
Rodio	Rh	45	102.9055	<i>a</i>
Rubidio	Rb	37	85.4678*	<i>c</i>
Rutenio	Ru	44	101.07	
Samario	Sm	62	150.4	
Selenio	Se	34	78.96*	
Silicio	Si	14	28.086*	<i>d</i>

(Continuación)

Nombre	Símbolo	Número Atómico	Peso Atómico	Notas al pie
Sodio	Na	11	22.98977	<i>a</i>
Talio	Tl	81	204.37*	
Tantalio	Ta	73	180.9479*	<i>b</i>
Tecnecio	Tc	43	(97)	
Telurio	Te	52	127.60*	
Terbio	Tb	65	158.9254	
Titanio	Ti	22	47.90*	<i>a</i>
Torio	Th	90	232.0381	<i>f, g</i>
Tulio	Tm	69	168.9342	<i>a</i>
Tungsteno (Wolframio)	W	74	183.85*	
Uranio	U	92	238.029	<i>b, c, e, g</i>
Vanadio	V	23	50.9414*	<i>b, c</i>
Xenón	Xe	54	131.30	<i>e</i>
Yodo	I	53	126.9045	<i>a</i>
Yterbio	Yb	70	173.04*	
Ytrio	Y	39	88.9059	<i>a</i>
Zinc	Zn	30	65.38	
Zirconio	Zr	40	91.22	

a Elemento con un solo núcleo estable.

b Elemento con un isótopo predominante (abundancia de alrededor de 99 a 100%); variaciones en la composición isotópica o errores en su determinación tiene un efecto correspondientemente pequeño sobre el valor de $A_r(E)$.

c Elemento para el que el valor de $A_r(E)$ deriva su confiabilidad de mediciones calibradas (o sea, de comparaciones con mezclas sintéticas de composición isotópica conocida).

d Elemento para el que las vibraciones conocidas de su composición isotópica en materiales terrestres evitan que se indique un peso atómico más preciso; valores de $A_r(E)$ deberían ser aplicables a todo material "normal".

- e Elemento para el que puede haber variaciones sustanciales en Ar en materiales comercialmente asequibles, debido a un cambio inadvertido o no revelado en su composición isotópica.
- f Elemento para el que el valor de Ar es el que corresponde al isótopo de larga vida más corrientemente asequible.
- g Elemento para el cual se conocen especímenes geológicos, en los que el elemento presenta una composición isotópica anómala.

APENDICE D

ALGUNOS COMPUESTOS DE IMPORTANCIA ANALITICA

Nombre	Fórmula	Peso Molecular
Acético, ácido	CH_3COOH	60.05
AEDT (ácido etilendiami- notetracético), Sal disódica	$\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	372.24
Aluminio, cloruro de	$\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	241.43
Aluminio, óxido	Al_2O_3	101.96
2-amino-2(hidroxime- til)-1,3-propanodiol ["tris" o "THAM"]	$(\text{HOCH}_2)_3\text{CNH}_2$	121.14
Amoníaco	NH_3	17.03
Amonio, cloruro de	NH_4Cl	53.49
Amonio, nitrato de	NH_4NO_3	80.04
Antimonilo y potasio, tartrato de	$\text{K}(\text{SbO})\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$	333.82
Antimonio, trióxido de	Sb_2O_3	291.50
Arsénico, trióxido de	As_2O_3	197.84
Ascórbico, ácido	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$	176.13
Bario, cloruro de	BaCl_2	244.28
Bario, sulfato de	BaSO_4	233.40
Benceno	C_6H_6	78.11
Bismuto, trióxido de	Bi_2O_3	465.96
Cadmio, óxido de	CdO	128.40
Calcio, carbonato de	CaCO_3	100.09
Calcio, cloruro de	$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	147.02
Calcio, oxalato de	$\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	178.12
Calcio, óxido de	CaO	56.08
Calcio, sulfato de	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	172.17
Carbono, tetracloruro de	CCl_4	153.82
Cérico amónico, nitrato	$(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$	548.23
Clorhídrico, ácido	HCl	36.46

Nombre	Fórmula	Peso Molecular
Cloroformo	CHCl_3	119.38
Cloroplatínico, ácido	$\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	517.92
Cobalto, cloruro de	$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	237.93
Cobre (I), cloruro de	CuCl	99.00
Cobre (II), óxido de	CuO	79.55
Cobre (II), sulfato de	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	249.68
Crómico, nitrato	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	400.15
Dimetilglioxima	$\text{CH}_3\text{C}(:\text{NOH})\text{C}(:\text{NOH})\text{CH}_3$	116.12
Estanoso, cloruro	$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	225.63
Estroncio, carbonato de	SrCO_3	147.63
Etanol	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	46.07
Férrico amónico, sulfato	$\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	482.19
Férrico, óxido	Fe_2O_3	159.69
Ferroso amónico, sulfato	$\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	392.14
Fosfórico, ácido	H_3PO_4	98.00
Hexametenotetramina	$(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$	140.19
Hidracinio, sulfato de	$\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$	130.12
Hidrógeno, peróxido de	H_2O_2	34.01
Hidroxilamonio, cloruro de	$\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$	69.49
Hidroxilamonio, sulfato de	$(\text{NH}_2\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$	164.14
Lantano, óxido de	La_2O_3	325.84
Litio, carbonato de	Li_2CO_3	73.89
Magnesio, cloruro de	$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	203.30
Magnesio, óxido de	MgO	40.30
Manganoso, sulfato	$\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	169.01
Mercúrico, cloruro	HgCl_2	271.50
Mercúrico, óxido	HgO	216.59
Mercurioso, cloruro (calomelano)	Hg_2Cl_2	472.08
Níquel, cloruro de	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	237.71
Nítrico, ácido	HNO_3	63.01
Oxálico, ácido	$\text{C}_5\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	126.07
Perclórico, ácido	HClO_4	100.46
Piridina	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	79.10

Nombre	Fórmula	Peso Molecular
Plata, acetato de	AgOOCOCH_3	166.91
Plata, bromato de	AgBrO_3	235.77
Plata, bromuro de	AgBr	187.77
Plata, cloruro de	AgCl	143.32
Plata, nitrato de	AgNO_3	169.87
Plata, óxido de	Ag_2O	231.74
Plata, yodato de	AgIO_3	282.77
Plata, yoduro de	AgI	234.77
Plomo, cromato de	PbCrO_4	323.18
Plomo, nitrato de	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	331.20
Plomo, sulfato de	PbSO_4	303.25
Potasio, biftalato de	$1\text{-KOCOC}_6\text{H}_4\text{-2-COOH}$	204.23
Potasio, bitartrato de	$\text{KOCO}(\text{CHOH})_2\text{COOH}$	188.18
Potasio, bromato de	KBrO_3	167.00
Potasio, bromuro de	KBr	119.01
Potasio, cloruro de	KCl	74.56
Potasio, cromato de	K_2CrO_4	194.20
Potasio, dicromato de	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	294.19
Potasio, dihidrogenofosfato de	KH_2PO_4	136.09
Potasio, ferricianuro de	$\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$	329.26
Potasio, ferrocianuro de	$\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	422.41
Potasio, hidróxido de	KOH	56.11
Potasio, monohidrogenofosfato de	K_2HPO_4	174.18
Potasio, nitrato de	KNO_3	101.11
Potasio, permanganato de	KMnO_4	158.04
Potasio, persulfato de	$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$	270.32
Potasio, peryodato de	KIO_4	230.00
Potasio, tiocianato de	KSCN	97.18
Potasio, yodato de	KIO_3	214.00
Potasio, yoduro de	KI	166.01
8-quinolinol [8-hidroxiquinolina]	$\text{HOC}_6\text{H}_4\text{N}:\text{CHCH}:\text{CH}$	145.16
Sodio, acetato de	$\text{NaOOCOCH}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	136.08

Nombre	Fórmula	Peso Molecular
Sodio, arseniato de	$\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	312.01
Sodio, bicarbonato de	NaHCO_3	84.01
Sodio, bisulfato de	$\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	138.07
Sodio, bisulfito de	NaHSO_3	104.06
Sodio, borato de [bórax]	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	381.37
Sodio, bromuro de	NaBr	102.89
Sodio, carbonato de	Na_2CO_3	105.99
Sodio, cloruro de	NaCl	58.44
Sodio, dihidrogenofosfato de	$\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	156.01
Sodio, fluoruro de	NaF	41.99
Sodio, hidróxido de	NaOH	40.00
Sodio, oxalato de	$\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$	134.00
Sodio, perclorato de	NaClO_4	122.46
Sodio, sulfato de	Na_2SO_4	142.04
Sodio, tiosulfato de	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	248.18
Sulfámico, ácido	$\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$	97.09
Sulfúrico, ácido	H_2SO_4	98.08
Uranilo, acetato de	$\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	424.15
Urea	NH_2CONH_2	60.06
Vanadio, pentóxido de	V_2O_5	181.88
Yodo	I_2	253.81
Zinc, cloruro de	ZnCl_2	136.28
Zinc, nitrato de	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	297.47
Zinc, óxido de	ZnO	81.37

APENDICE E

CONSTANTES DE DISOCIACION ACIDA (indicadas como valores de pKa)

En este apéndice se presenta un cierto número de ácidos y bases ordenados en forma alfabética, de acuerdo con sus nombres de mayor uso. Por ejemplo, hay una anotación bajo AMONIACO, en lugar de ION AMONIO. No obstante, todos los valores de pK se refieren a la disociación ácida de los ácidos conjugados, con la especie más ácida presentada a la izquierda de cada diagrama. Cada anotación indica el nombre, la fórmula, la fórmula simbólica abreviada cuando es adecuado, y un peso molecular para la especie molecular. Para ilustrar el uso del diagrama, consideramos la anotación bajo ACIDO ADIPICO; la interpretación correcta es la siguiente:

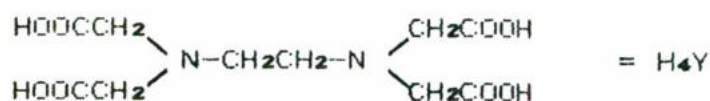


* NOTA:

Se utilizan algunas abreviaturas comunes de quelones de uso frecuente, estas abreviaturas corresponden a los siguientes compuestos:

AEDT

Acido etilendiaminatetracético



AEGT

Acido etilenglicol-bis-(β-aminoetiléter)-N,N'-tetracético



TETREN

Tetraetilpentamina



TRIEEN

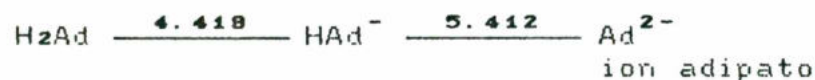
Trietilentetramina



ACETICO, ACIDO



ADIPICO, ACIDO



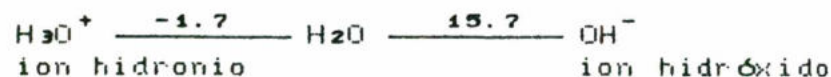
AEDT



AEGT



AGUA



ALANINA



AMONIACO			
NH_3			17.03
NH_4^+	$\xrightarrow{9.24}$	NH_3	
ion amonio			

ARGININA			
$\text{NH}_2\text{C}(\text{NH})\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHNH}_2\text{COOH}$		H_2Arg	174.20
H_3Arg^+	$\xrightarrow{1.882}$	H_2Arg	$\xrightarrow{8.994}$
		HArg^-	$\xrightarrow{12.48}$
			Arg^{2-}

ARSENICO, ACIDO			
H_3AsO_4			141.94
H_3AsO_4	$\xrightarrow{2.2}$	H_2AsO_4^-	$\xrightarrow{7.0}$
		HAsO_4^{2-}	$\xrightarrow{11.5}$
			AsO_4^{3-}
ion arseniato			

ARSENIOSO, ACIDO			
HAsO_2			107.93
HAsO_2	$\xrightarrow{9.2}$	AsO_2^-	
ion arsenito			

ASPARAGINA			
$\text{NH}_2\text{COCH}_2\text{CHNH}_2\text{COOH}$		HAsn	132.12
H_2Asn^+	$\xrightarrow{2.02}$	HAsn	$\xrightarrow{8.8}$
			Asn^-

ASPARTICO, ACIDO			
$\text{HOOCCH}_2\text{CHNH}_2\text{COOH}$		H_2Asp	133.10
H_3Asp^+	$\xrightarrow{2.05}$	H_2Asp	$\xrightarrow{3.87}$
		HAsp^-	$\xrightarrow{10.00}$
			Asp^{2-}

BENZOICO, ACIDO			
$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$		HBz	122.13
HBz	$\xrightarrow{4.20}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$	
ion benzoato			

BORICO, ACIDO			
H_3BO_3			61.83
H_3BO_3	$\xrightarrow{9.23}$	H_2BO_3^-	
ion borato			

BROMHIDRICO, ACIDO

HBr 80.92

HBr fuerte Br⁻
ion bromuro

BROMICO, ACIDO

HBrO₃ 128.92

HBrO₃ fuerte BrO₃⁻
ion bromato

CARBONICO, ACIDO

H₂CO₃ + CO₂(ac) 62.03

H₂CO₃ + CO₂(ac) 6.4 HCO₃⁻ 10.33 CO₃²⁻
ion bicarbonato ion carbonato

CISTEINA

HSCHCHNHCOOH H₂Cis 121.16

H₃Cis⁺ 1.85 H₂Cis 8.36 HCis⁻ 10.72 Cis²⁻

CITRICO, ACIDO

HOC(COOH)(CH₂COOH)₂ H₃Cit 192.13

H₃Cit 3.220 H₂Cit⁻ 4.837 HCit²⁻ 6.393 Cit³⁻
ion citrato

CLORHIDRICO, ACIDO

HCl 36.46

HCl fuerte Cl⁻
ion cloruro

CLORICO, ACIDO

HClO₃ 84.46

HClO₃ fuerte ClO₃⁻
ion clorato

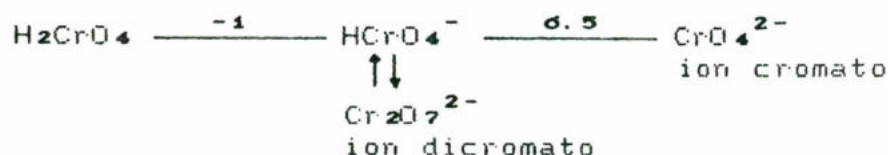
CLOROSO, ACIDO

HClO₂ 68.46

HClO₂ 2.0 ClO₂⁻
ion clorito

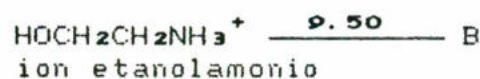
CROMICO, ACIDO

H_2CrO_4 118.02



ETANOLAMINA

$HOCH_2CH_2NH_2$ B 61.09



ETILAMINA

$C_2H_5NH_2$ B 45.09



ETILENDIAMINA

$NH_2CH_2CH_2NH_2$ en 60.11



FENILALANINA

$C_6H_5-CH_2CHNH_2COOH$ HFen 165.19



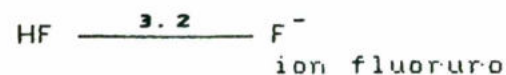
FENOL

C_6H_5OH 94.11



FLUORHIDRICO, ACIDO

HF 20.01



FORMICO, ACIDO

$HCOOH$ 46.03



FOSFORICO, ACIDO

H_3PO_4					98.00
H_3PO_4	<u>2.12</u>	$H_2PO_4^-$	<u>7.21</u>	HPO_4^{2-}	<u>12.32</u>
					PO_4^{3-} ion fosfato

FOSFOROSO, ACIDO

H_3PO_3					81.99
H_3PO_3	<u>2.0</u>	$H_2PO_3^-$	<u>6.6</u>	HPO_3^{2-}	

FTALICO, ACIDO

$C_6H_4(COOH)_2$ (orto)				H_2Ph	166.14
H_2Ph	<u>2.950</u>	HPh^-	<u>5.408</u>	Ph^{2-}	
					ion ftalato

FUMARICO, ACIDO

$HOOCCH=CHCOOH$ (trans)				H_2Fum	116.07
H_2Fum	<u>3.095</u>	$HFum^-$	<u>4.602</u>	Fum^{2-}	
					ion fumarato

GLICINA

NH_2CH_2COOH				$HGli$	75.07
H_2Gli^+	<u>2.351</u>	$HGli$	<u>9.779</u>	Gli^-	

GLUTAMICO, ACIDO

$HOOCCH_2CH_2CHNH_2COOH$				H_2Glu	147.13
H_3Glu^+	<u>2.1</u>	H_2Glu	<u>4.2</u>	$HGlu^-$	<u>9.67</u>
					Glu^{2-}

GLUTAMINA

$NH_2COCH_2CH_2CHNH_2COOH$				$HGln$	146.15
H_2Gln^+	<u>2.17</u>	$HGln$	<u>9.13</u>	Gln^-	

GLUTARICO, ACIDO

$HOOC(CH_2)_3COOH$				H_2Gl	132.13
H_2Gl	<u>4.344</u>	HGl^-	<u>5.420</u>	Gl^{2-}	
					ion glutarato

HIDRACINA

N_2H_4 32.05

$N_2H_5^+$ $\xrightarrow{8.0}$ N_2H_4
ion hidracinio

HIDROXILAMINA

NH_2OH 33.03

NH_3OH^+ $\xrightarrow{6.0}$ NH_2OH
ion hidroxilamonio

HIPOBROMOSO, ACIDO

$HOBBr$ 96.92

$HOBBr$ $\xrightarrow{8.7}$ OBr^-
ion hipobromito

HIPOCLOROSO, ACIDO

$HOCl$ 52.46

$HOCl$ $\xrightarrow{7.5}$ OCl^-
ion hipoclorito

HIPOFOSFOROSO, ACIDO

H_3PO_2 65.99

H_3PO_2 $\xrightarrow{1.1}$ $H_2PO_2^-$

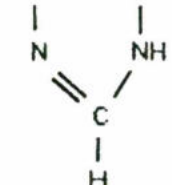
HIPOYODOSO, ACIDO

HOI 143.91

HOI $\xrightarrow{11.0}$ OI^-
ion hipoyodito

HISTIDINA

$HC = C - CH_2CHNH_2COOH$ HHis 155.16



H_2His^+ $\xrightarrow{6.0}$ HHis $\xrightarrow{9.16}$ His^-

ISOLEUCINA

CH3CH2CH(CH3)CHNH2COOH Hile 131.17

$H_2Ile^+ \xrightarrow{2.318} HIle \xrightarrow{9.758} Ile^-$

LEUCINA

(CH3)2CHCH2CHNH2COOH HLeu 131.17

$H_2Leu^+ \xrightarrow{2.328} HLeu \xrightarrow{9.744} Leu^-$

LISINA

NH2(CH2)4CHNH2COOH HLis 146.19

$H_2Lis^+ \xrightarrow{2.18} HLis \xrightarrow{8.95} Lis^-$

MALEICO, ACIDO

HOOCC=CHCOOH (cis) H2Ma 116.07

$H_2Ma \xrightarrow{1.910} HMa^- \xrightarrow{6.332} Ma^{2-}$
ion maleato

MALICO, ACIDO

HOOCC(OH)CH2COOH H2Mac 134.09

$H_2Mac \xrightarrow{3.458} HMac^- \xrightarrow{5.097} Mac^{2-}$
ion malato

MALONICO, ACIDO

HOOCC2COOH H2Mal 104.06

$H_2Mal \xrightarrow{2.826} HMal^- \xrightarrow{5.696} Mal^{2-}$
ion malonato

METIONINA

CH3SCH2CH2CHNH2COOH HMet 149.21

$H_2Met^+ \xrightarrow{2.12} HMet \xrightarrow{9.28} Met^-$

NITRICO, ACIDO

HNO3 63.01

$HNO_3 \xrightarrow{fuerte} NO_3^-$
ion nitrato

NITROSO, ACIDO

HNO₂ 47.02

HNO₂ $\xrightarrow{3.3}$ NO₂⁻
ion nitrito

OXALICO, ACIDO

HOOC⁻COOH H₂Ox 90.04

H₂Ox $\xrightarrow{1.271}$ HOx⁻ $\xrightarrow{4.266}$ Ox²⁻
ion oxalato

PERCLORICO, ACIDO

HClO₄ 100.46

HClO₄ $\xrightarrow{\text{fuerte}}$ ClO₄⁻
ion perclorato

PERMANGANICO, ACIDO

HMnO₄ 119.95

HMnO₄ $\xrightarrow{\text{fuerte}}$ MnO₄⁻
ion permanganato

PERIODICO, ACIDO

H₅IO₆ 227.94

H₅IO₆ $\xrightarrow{1.6}$ IO₄⁻
ion peryodato

PICRICO, ACIDO

C₆H₂(NO₂)₃OH 229.11

C₆H₂(NO₂)₃OH $\xrightarrow{0.19}$ C₆H₂(NO₂)₃O⁻
ion picrato

PIRIDINA

C₅H₅N 79.10

C₅H₅NH⁺ $\xrightarrow{5.17}$ C₅H₅N
ion piridinio

PROLINA

(C₄H₇N)COOH HPro 115.13

H₂Pro⁺ $\xrightarrow{1.952}$ HPro $\xrightarrow{10.64}$ Pro⁻

PROPIONICO, ACIDO

C_2H_5COOH 74.07



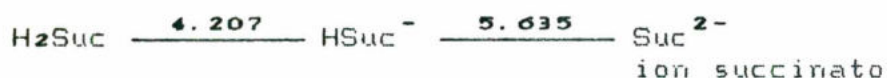
SERINA

$HOCH_2CHNH_2COOH$ HSer 105.10



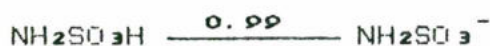
SUCCINICO, ACIDO

$HOOCCH_2CH_2COOH$ H2Suc 118.09



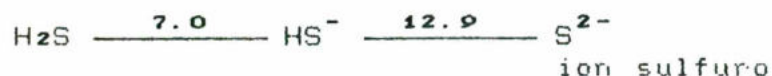
SULFAMICO, ACIDO

NH_2SO_3H 97.09



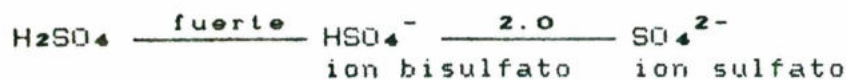
SULFHIDRICO, ACIDO (SULFURO DE HIDROGENO)

H_2S 34.08



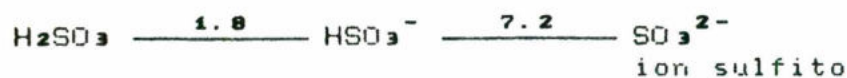
SULFURICO, ACIDO

H_2SO_4 98.08



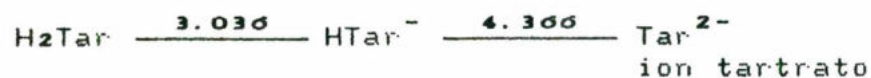
SULFUROSO, ACIDO

H_2SO_3 82.08



TARTARICO, ACIDO

$HOOCCH(OH)CH(OH)COOH$ H2Tar 150.09



YODHIDRICO, ACIDO

HI 127.91

HI fuerte I⁻
ion yoduro

YODICO, ACIDO

HIO₃ 175.91

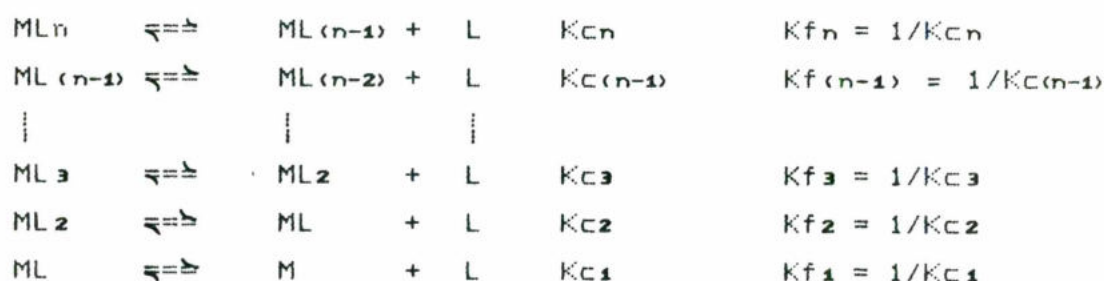
HIO₃ o. s. IO₃⁻
ion yodato

APENDICE F

EQUILIBRIOS ACIDO-BASE, REDOX Y DE FORMACION DE COMPLEJOS DE ELEMENTOS SELECCIONADOS.

Para cada elemento se indican los valores de los potenciales normales de reducción hacia la derecha de las líneas verticales que conectan las dos especies del par redox. Los números sobre las líneas horizontales son los valores numéricos de los pKa (disociación ácida) para el par de transferencia protónica así conectados. N°. Ox. significa número de oxidación.

Los valores de log Kfg para los complejos, se refieren a los valores globales de formación para el complejo determinado, no el valor de la constante de formación entre complejo y complejo:



$$\begin{aligned}
 \text{Así: } K_{fg1} &= K_{f1} \\
 K_{fg2} &= K_{f1} \cdot K_{f2} \\
 K_{fg3} &= K_{f1} \cdot K_{f2} \cdot K_{f3} \\
 K_{fgn} &= K_{f1} \cdot K_{f2} \cdot K_{f3} \cdot \dots \cdot K_{fn}
 \end{aligned}$$

Matemáticamente el log de Kfgn será igual al valor del pKc(global) para el mismo policomplejo.

Así para un policomplejo MLn:



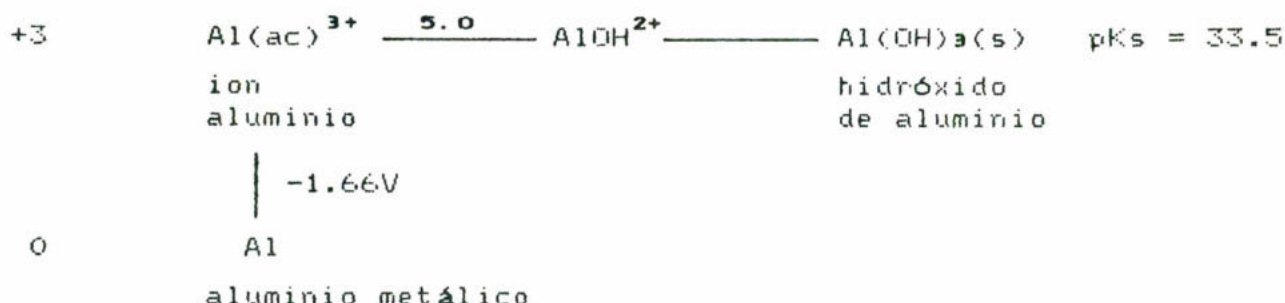
$$K_{c(\text{global})} = K_{c1} \cdot K_{c2} \cdot K_{c3} \cdot \dots \cdot K_{cn}$$

$$\text{y } K_{f(\text{global})} = K_{f1} \cdot K_{f2} \cdot K_{f3} \cdot \dots \cdot K_{fn}$$

ALUMINIO (Latín, *alumen*, alumbre)

Comentarios: El aluminio metálico se recubre con alúmina Al_2O_3 , la que lo protege de un ataque rápido por el oxígeno o la humedad atmosféricas. El metal se disuelve en HCl caliente. sus soluciones de en ser mantenidas ácidas, para evitar la precipitación de hidróxido de aluminio.

Nº. Ox.



Complejos metal-ligante con Al^{3+}

Ligante	Log cocientes de formación				Productos solubilidad	
	Kf _{1g}	Kf _{2g}	Kf _{3g}	Kf _{4g}	Precipitado	pK _s
AEDT	16.1				Al(OH) ₃	33.5
Fluoruro	7.0	12.6	16.7	19.1		
Hidróxido	9.1	18.7	27.0	33.0		
Oxalato	6.1	11.1	15.1			

ARSENICO (Griego, *arsenikon*, oropimente amarillo, el mineral As_2S_3)

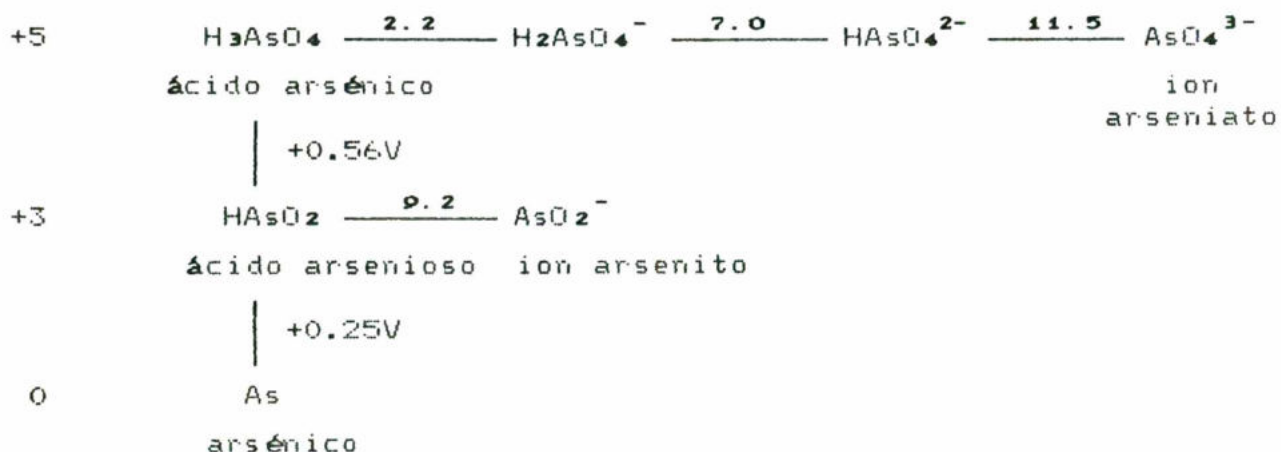
Comentarios: La importancia analítica principal del arsénico es la reacción con yodo:



La mejor manera de preparar soluciones de As(III) es por disolución de óxido arsenioso As_2O_3 puro en NaOH diluido, seguida de una ligera acidificación. La solución resultante de $HAsO_2$ es bastante estable y

puede ser utilizada para titular yodo. Debido a las características ácido-básica que se resumen en el esquema de más arriba, es importante controlar el pH de la solución que se pretende titular.

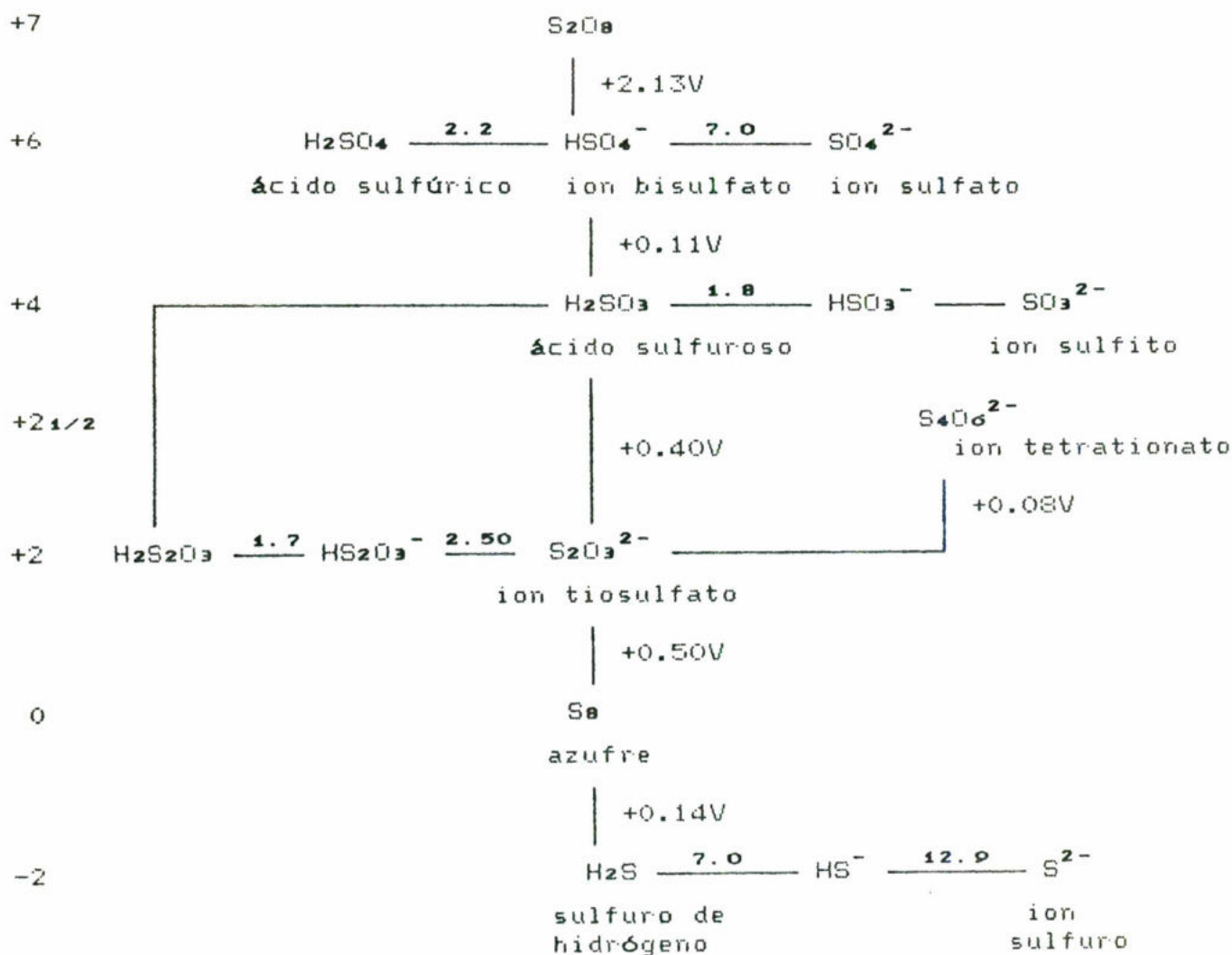
Nº. Ox.



AZUFRE (Sánscrito, *svlvere*; latín, *sulphurium*)

Comentarios: El ácido sulfúrico es el producto químico industrial, cuya cantidad anual de manufactura es la mayor de todos. En el laboratorio analítico se le utiliza frecuentemente para ajustar soluciones a pH bajos y casi constantes, como en titulaciones redox, por ejemplo. En el estado +4, el azufre es útil como agente reductor. Muchos iones metálicos forman sulfuros insolubles, y tales precipitados son útiles en separaciones. Una aplicación excepcionalmente importante de la química del azufre en el análisis, es la utilización del tiosulfato de sodio como titulante para el ión triyoduro.

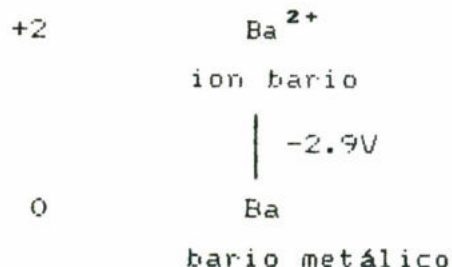
Nº. Ox.



BARIO (Griego, *barys*, pesado)

Comentarios: La importancia analítica principal del ion bario es su capacidad para formar un precipitado con sulfato y con carbonato.

Nº. Ox.



Complejos metal-ligante con Ba^{2+}

Ligante	Log cocientes de formación	Productos solubilidad	
	Kf _{lg}	Precipitado	pKs
Carbonato		BaCO ₃	8.1
Cromato		BaCrO ₄	9.7
AEDT	7.8		
Fluoruro		BaF ₂	5.8
Yodato		Ba(IO ₃) ₂ · 2H ₂ O	8.8
Oxalato	2.3	BaC ₂ O ₄ · H ₂ O	7.6
Sulfato		BaSO ₄	10.0

BROMO (Griego, *bromos*, hedor)

Comentarios: Bromo puro se encuentra como un líquido de presión de vapor elevada, con un olor vil. Se puede emplear como solución acuosa (la solubilidad es alrededor de 0.2M). En lugar de utilizar una solución de bromo como titulante, es más adecuado usar una mezcla neutra de bromato y bromuro de potasio que, añadida a un medio ácido, reacciona rápidamente para generar bromo *in situ*.

Se puede adquirir ácido bromhídrico como solución patrón al 48%, y las soluciones diluidas de HBr son bastante estables.

El bromo es de color pardo rojizo, pero las demás especies son incoloras.

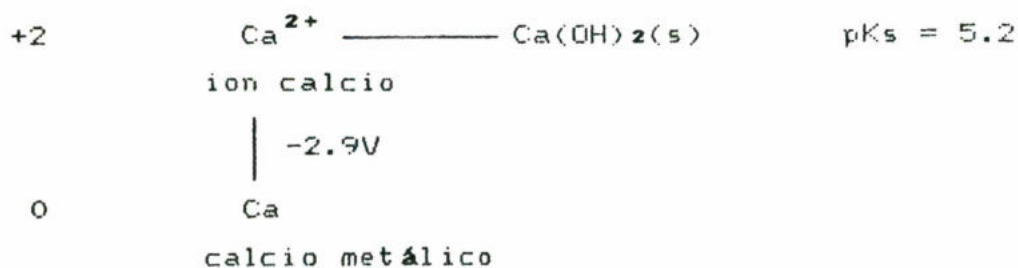
Complejos metal-ligante con Cd^{2+}

Ligante	Log cocientes de formación				Productos solubilidad	
	Kf _{1g}	Kf _{2g}	Kf _{3g}	Kf _{4g}	Precipitado	pKs
Acetato	1.9	3.2				
Amoniaco	2.6	4.6	5.9	6.7		
Bromuro	2.1	3.0	3.0	2.9		
Cloruro	2.0	2.6	2.4	1.7		
Citrato	4.2					
Cianuro	6.0	11.1	15.7	17.9		
AEDT	16.5					
Etilendiamina	5.5	10.1	12.2			
Fluoruro	0.46	0.53				
Hidróxido	3.9	7.7			$\text{Cd}(\text{OH})_2$	14.4
Yoduro	2.3	3.9	5.0	6.0		
Oxalato	3.9					
Piridina	1.3	2.1				
Sulfato	2.3					
Sulfuro					CdS	27.8
TETREN	14.0					
Tiocianato	1.9	2.8	2.8	2.3		

CALCIDO (Latín, *calx*, cal)

Comentarios: El ion calcio es un precipitante útil para el ion oxalato. Como constituyente de la caliza y de aguas subterráneas, se determina el calcio típicamente con AEDT.

Nº. Ox.



Complejos metal-ligante con Ca^{2+}

Ligante	Log cocientes de formación	Productos solubilidad	
	K_{f1g}	Precipitado	pKs
Acetato	1.2		
Carbonato		CaCO_3	8.3
Citrato	3.2		
AEDT	10.7		
Fluoruro	1.1	CaF_2	10.4
Hidróxido	1.3	Ca(OH)_2	5.2
Oxalato	3.0	$\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	8.4
Fosfato		$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	28.7
Sulfato	2.3	CaSO_4	5.9

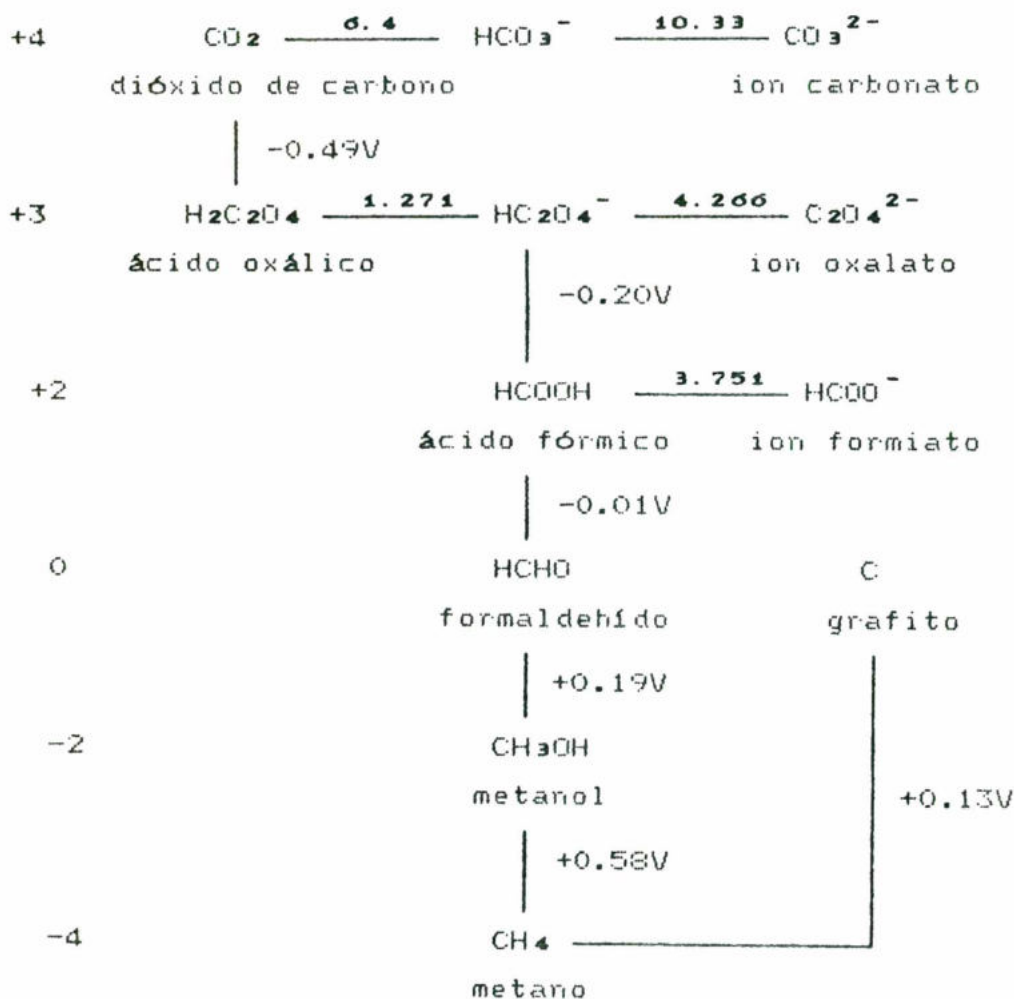
CARBONO (Latín, *carbo*, carbón de leña)

Comentarios: De los pares que se presentan, el más importante en la química analítica es el par ácido oxálico/dióxido de carbono. El ácido oxálico se emplea como un estándar para permanganimetrías.

Como componente normal del aire, el dióxido de carbono es un contaminante omnipresente de las soluciones acuosas; sólo se hidrata ligeramente para generar ácido carbónico H_2CO_3 , el cual puede ionizar como se indica más abajo.

Los valores numéricos de E° para pares redox del carbono se deben deducir de las energías libres estándar de Gibbs de formación, debido a que los cambios redox no son reversibles en electrodos de platino.

Nº. Ox.

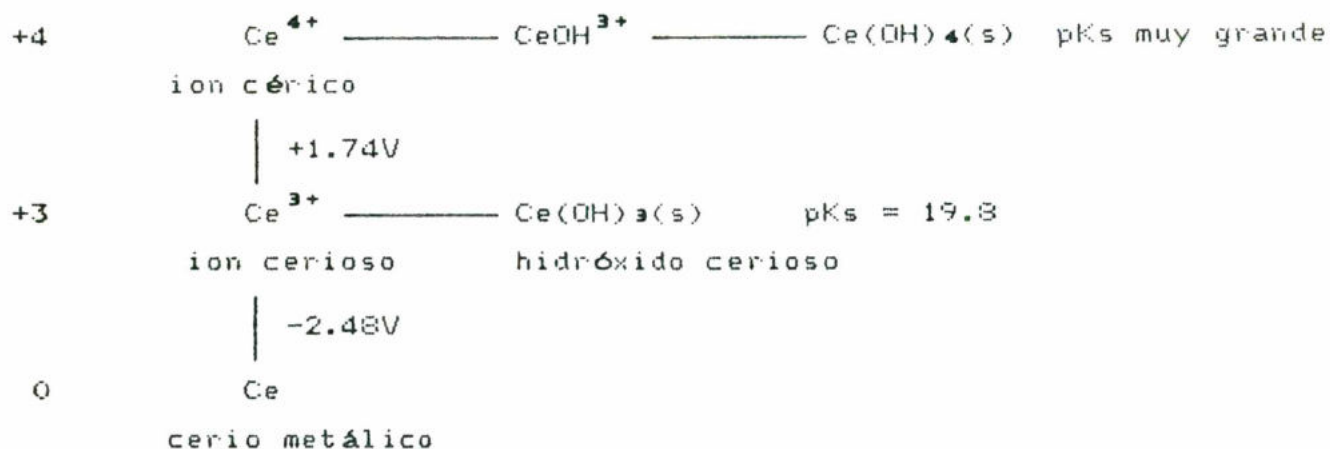


CERIO (nombre derivado de Ceres, asteroide descubierto en 1801, solamente dos años antes que el elemento).

Comentarios: Cerio(IV) es un agente oxidante útil. Se preparan soluciones estándar con facilidad mediante la sal hexanitratoceriato(IV) de amonio; sus soluciones deben ser ácidas para prevenir la precipitación de los hidróxidos cérico y/o cerioso.

El ion cérico es amarillo, y el cerioso, incoloro.

Nº. Ox.



Complejos metal-ligante con Ce^{3+}

Ligante	Log cocientes de formación			Productos solubilidad	
	Kf _{1g}	Kf _{2g}	Kf _{3g}	Precipitado	pKs
Fluoruro	3.2				
Hidróxido				$Ce(OH)_3$	19.8
Yodato				$Ce(IO_3)_3$	9.5
Oxalato	6.5	10.5	11.3	$Ce_2(C_2O_4)_3 \cdot 9H_2O$	28.5
Sulfato	1.6	2.3			

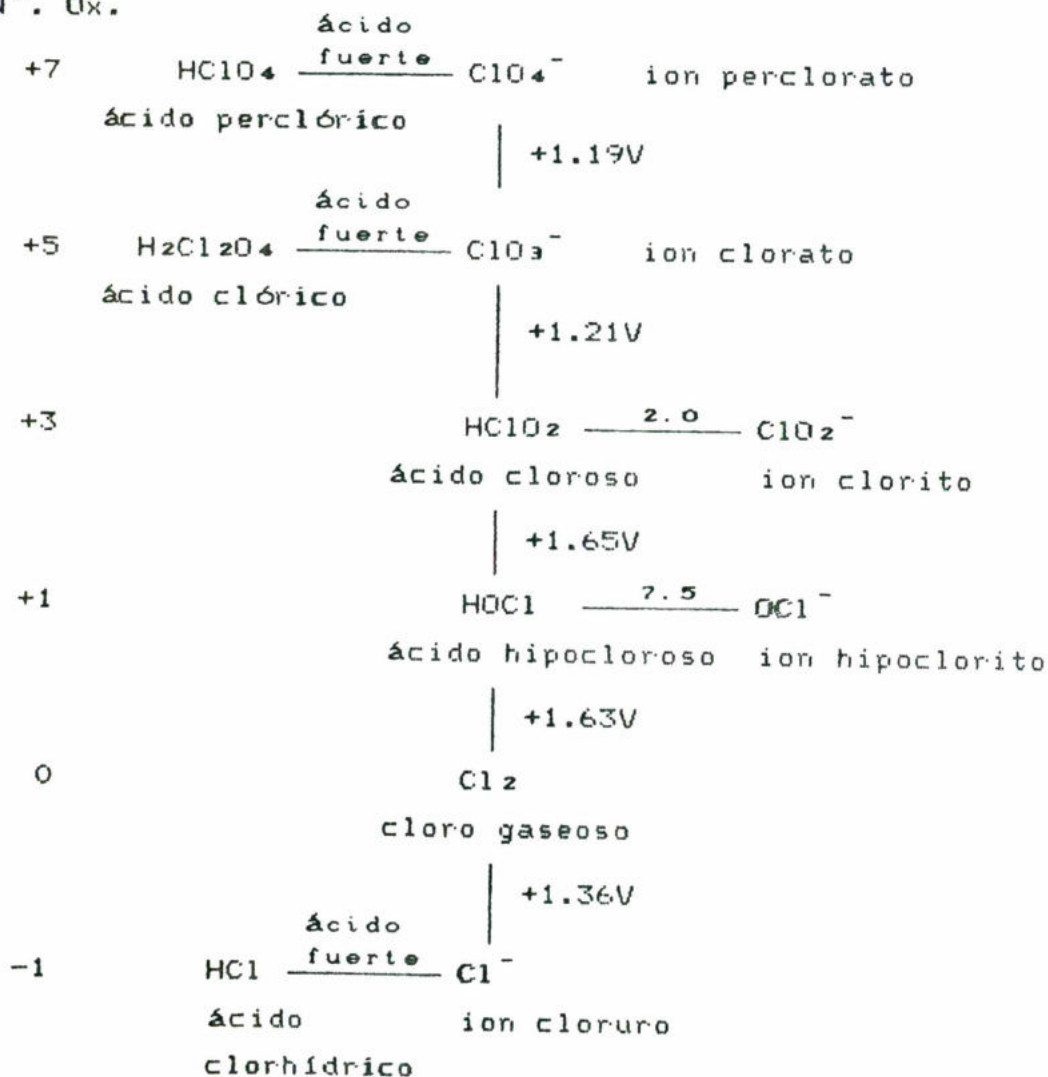
CLORO (Griego, *chloros*, amarillo verdoso)

Comentarios: El ácido perclórico es asequible como solución patrón de 70.5% (11.7M). El ácido concentrado no debe ser calentado jamás con materia orgánica u otras sustancias reductoras, pues puede suceder una explosión violenta. Sin embargo, el ácido es perfectamente seguro y estable en soluciones diluidas (2M o menos, por ejemplo). Por lo general, se considera que el ion perclorato no posee virtualmente ninguna tendencia a la formación de complejos con iones metálicos, por lo que soluciones de percloratos sirven como puntos de referencia importantes en estudios de equilibrios.

Se dispone de hipocloritos en preparaciones comerciales para blanquear.

El ácido clorhídrico es, probablemente, el ácido de uso más común en el trabajo de laboratorio y está disponible como solución patrón de 37.2% (12.1M). A esta concentración libera HCl gaseoso que es irritante pero soluciones diluidas a 6M o menos son estables. El cloro es un gas amarillo verdoso, pero las demás especies son incoloras.

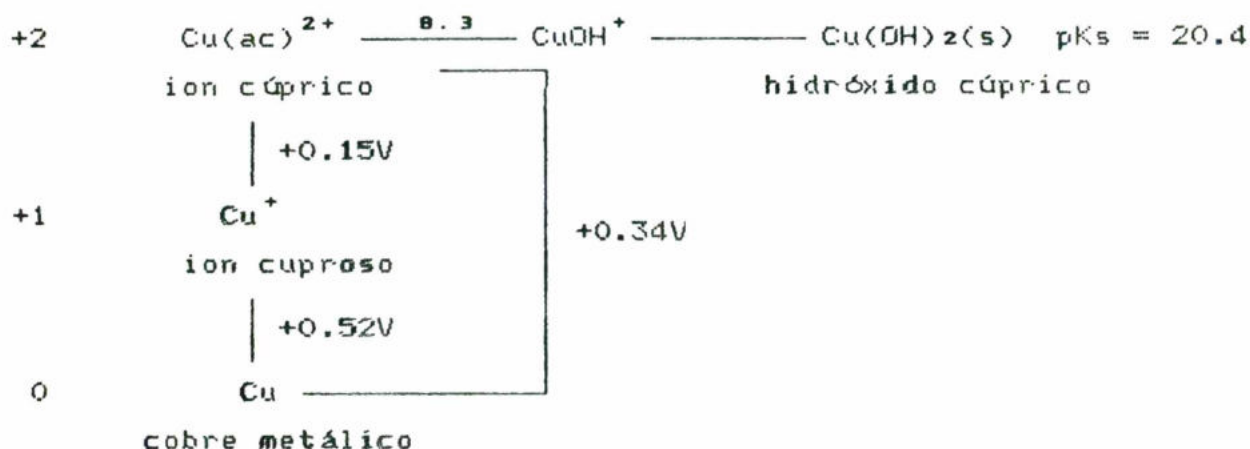
Nº. Ox.



COBRE (Latín, *cuprum*, de la isla de Chipre)

Comentarios: Las soluciones de sales cúpricas (sulfato, nitrato, perclorato) son azules. El ion cuproso no es estable, al menos que esté formando complejos.

Nº. Ox.



Complejos metal-ligante con Cu⁺

Ligante	Log cocientes de formación				Productos solubilidad	
	Kf _{1g}	Kf _{2g}	Kf _{3g}	Kf _{4g}	Precipitado	pKs
Amoniaco	5.9	10.8				
Bromuro					CuBr	8.3
Cloruro		4.7			CuCl	5.9
Cianuro		16.3	21.6	23.1	CuCN	19.5
Etilendiamina		10.8				
Yoduro		8.9			CuI	12.0
Tiocianato					CuSCN	14.3
Sulfuro					Cu ₂ S	47.6

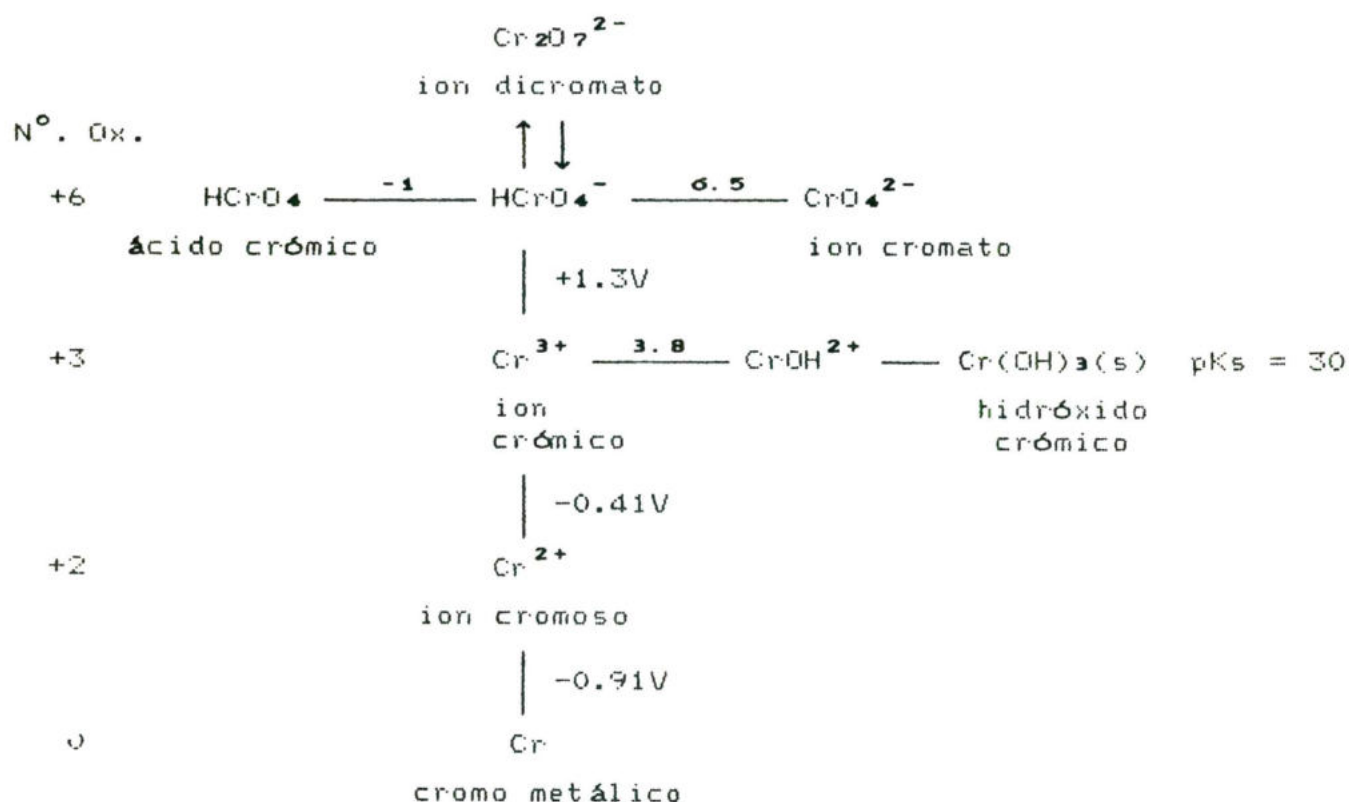
Complejos metal-ligante con Cu^{2+}

Ligante	Log cocientes de formación				Productos solubilidad	
	Kf _{1g}	Kf _{2g}	Kf _{3g}	Kf _{4g}	Precipitado	pKs
Acetato	2.2	3.6				
Amoniaco	4.0	7.5	10.3	11.8		
Cloruro	0.4					
Citrato	14.2					
AEDT	18.8					
Etilendiamina	10.7	20.0				
Fluoruro	1.2					
Hidróxido	6.3				$\text{Cu}(\text{OH})_2$	20.4
Yodato					$\text{Cu}(\text{IO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	7.1
Oxalato	6.2	10.3			$\text{CuC}_2\text{O}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$	7.6
Piridina	2.4	4.3	5.4	6.0		
Sulfato	2.4					
Sulfuro					CuS	35.2
TETREN	22.9					
Tiocianato	2.3	3.7				

CROMO (Griego, *chroma*, color)

Comentarios: Soluciones de Cr(VI) se preparan fácilmente, disolviendo dicromato de potasio puro. El ion cromato CrO_4^{2-} es amarillo, mientras que las demás especies +6 son naranja. Soluciones de Cr(VI) son muy útiles en el análisis, como oxidantes menos poderosos que Ce(IV) o Mn(VII).

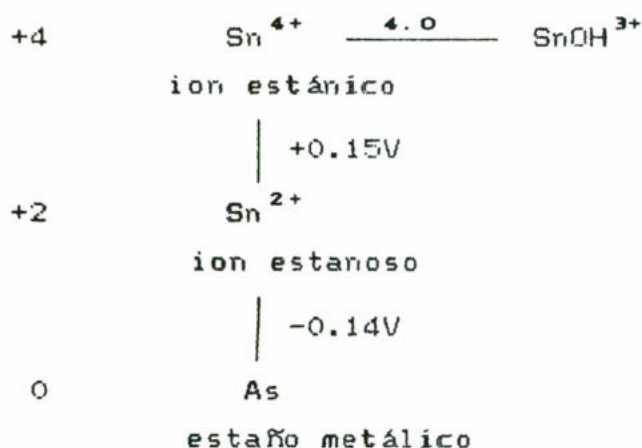
Se preparan soluciones de Cr(III) mediante el nitrato crómico monohidratado, por ejemplo. El acuo-ion Cr(III) es de tinte púrpura. Los reductores energéticos, tales como el zinc amalgamado, son capaces de reducir al Cr(III) al estado cromoso, el cual es azul claro.



ESTANNO (Anglosajón, *tin*; latín, *stannum*)

Comentarios: El estaño(II) se utiliza a menudo como agente reductor en solución fuertemente ácida. Las especies indicadas a continuación son incoloras. Para reducir al mínimo la formación de oxi-especies, se preparan las soluciones generalmente en ácido clorhídrico, en el que se forman cloro-complejos.

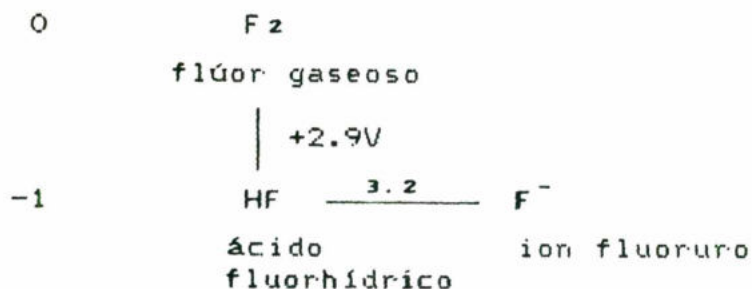
Nº. Ox.



FLUOR (Latín, *fluere*, corriente o flujo)

Comentarios: El flúor es tan enormemente reactivo que nunca se le utiliza en trabajos rutinarios de laboratorio. Incluso provoca el estallido en llamas de las uñas. Al contrario de los demás halogenuros de hidrógeno, el HF es un ácido débil en solución acuosa. Debido a la tendencia del ion fluoruro de formar complejos estables con Al y Si, el HF es útil para descomponer muestras de rocas previo a su análisis. Concentraciones de trazas de ion fluoruro se determinan con facilidad mediante el uso de un electrodo de lantano, selectivo para el ion fluoruro.

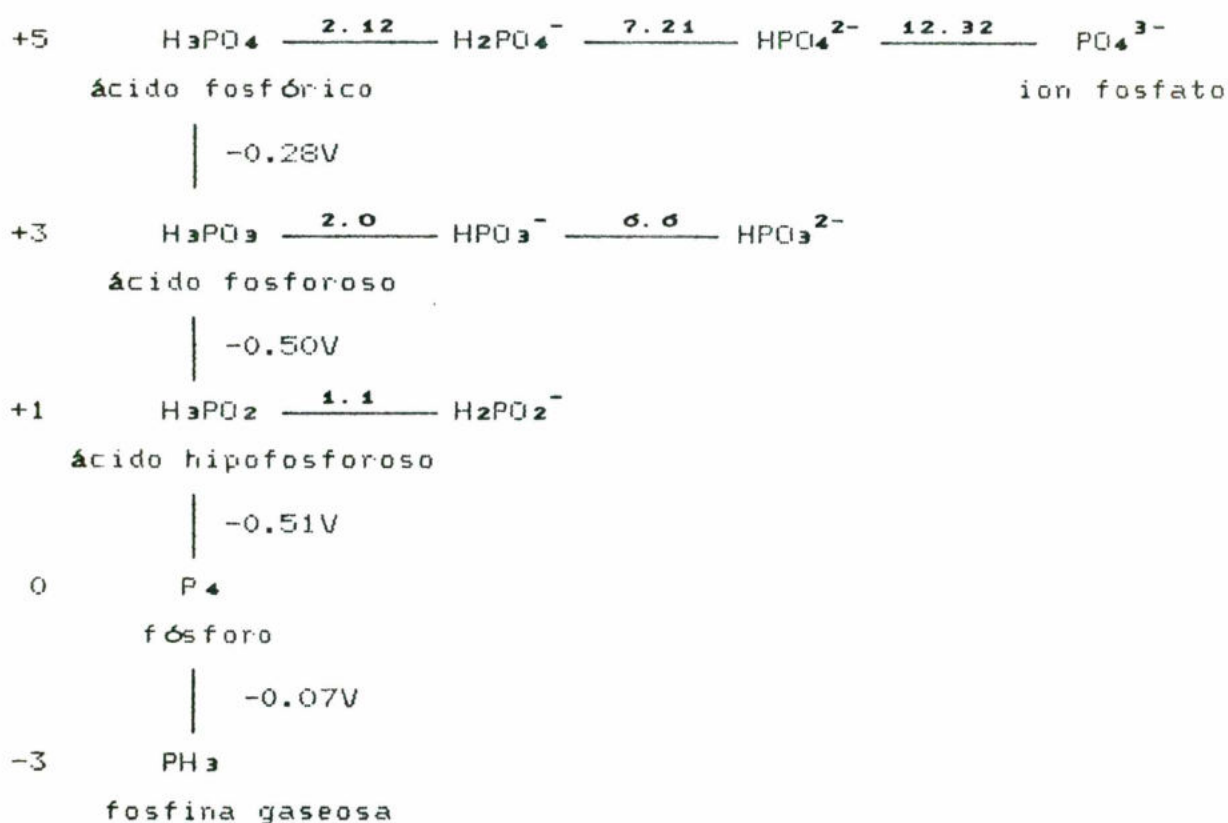
Nº. Ox.



FOSFORO (Griego, *phos*, luz; *phorus*, producción)

Comentarios: Se puede adquirir ácido fosfórico en forma de solución al 85.5% (14.8M); es especialmente valioso para preparar tampones en el rango cercano a pH = 7. Varios fosfatos metálicos son insolubles. Las especies que se indican a continuación son todas incoloras. El fósforo elemental se inflama espontáneamente en aire, por lo que debe ser guardado bajo agua.

Nº. Ox.

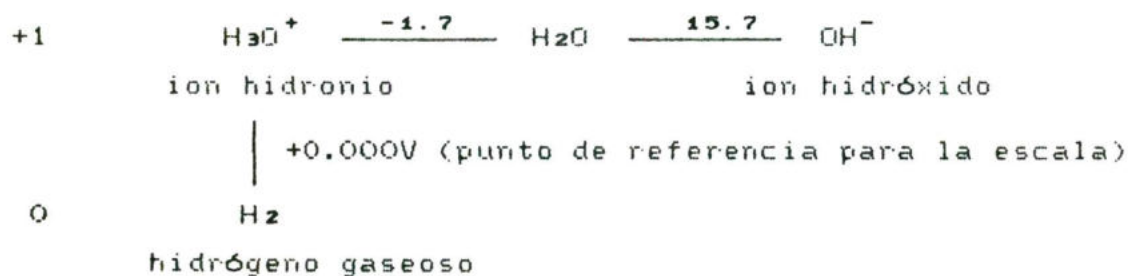


HIDROGENO (Griego, *hydro*, agua, y *genes*, que forma)

Comentarios: El carácter anfiprótico del agua es de importancia capital para la consideración de reacciones ácido-base en soluciones acuosas. El par $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2$ es el estándar primario para la escala de potenciales de reducción. El control del pH es vital en la mayoría de

los experimentos en equilibrios y análisis.

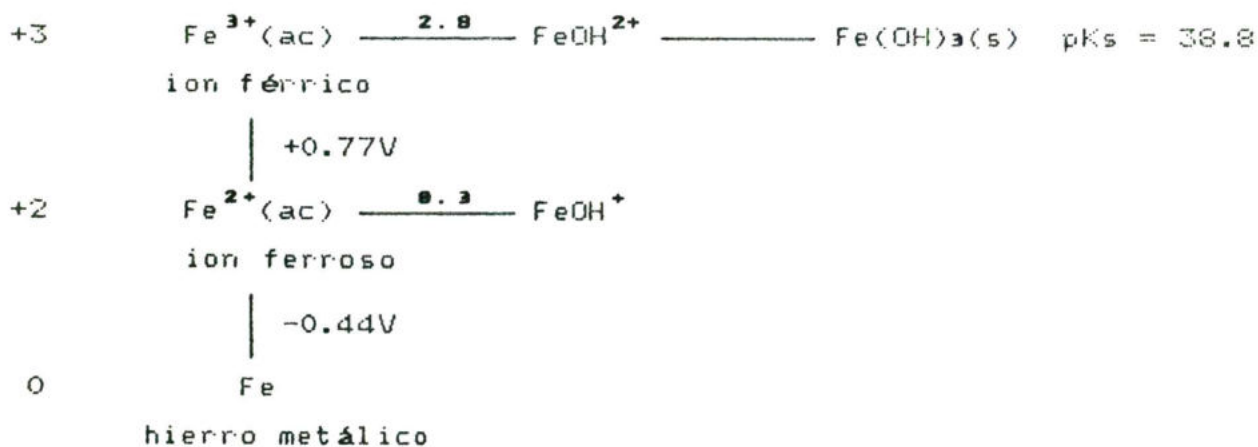
Nº. Ox.



HIERRO (Latín, *ferrum*)

Comentarios: El ion férrico es un oxidante moderado. Debido a la gran estabilidad del $\text{Fe}(\text{OH})_3$, es necesario utilizar el Fe(III) en soluciones bastante ácidas. El ion acuo-férrico es de color púrpura muy pálido, mientras el ferroso es incoloro. El complejo citrato férrico es amarillo, y los complejos con tiocianato son intensamente rojos.

Nº. Ox.



Complejos metal-ligante con Fe^{2+}

Ligante	Log cocientes de formación				Productos solubilidad	
	Kf _{1g}	Kf _{2g}	Kf _{3g}	Kf _{4g}	Precipitado	pKs
Citrato	3.1					
Cianuro				35.4		
AEDT	14.4					
Hidróxido	4.5				Fe(OH) ₂	15.1
Oxalato	3.0	5.2			FeC ₂ O ₄ ·2H ₂ O	6.5
Sulfuro					FeS	17.2
Tiocianato	1.3					

Complejos metal-ligante con Fe^{3+}

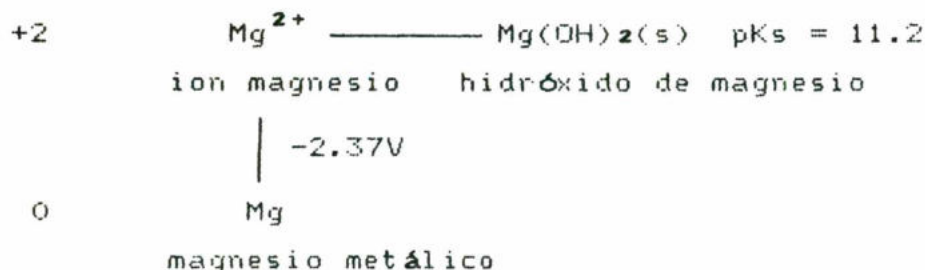
Ligante	Log cocientes de formación				Productos solubilidad	
	Kf _{1g}	Kf _{2g}	Kf _{3g}	Kf _{4g}	Precipitado	pKs
Bromuro	0.6					
Cloruro	1.5	2.1				
Citrato	11.8					
Cianuro				43.6		
AEDT	25.1					
Fluoruro	5.2	9.1	12.1			
Hidróxido	11.8	22.3			Fe(OH) ₃	38.8
Oxalato	7.5	13.6	18.5			
Sulfato	3.0	4.0				
Tiocianato	3.0	4.6				

MAGNESIO (*Magnesia*, un distrito en Tesalia)

Comentarios: Magnesio es un metal muy activo; arde en aire con una llama blanca brillante, y se disuelve rápidamente en ácidos. No obstante, lo protege una película superficial de óxido del ataque por

el aire, a temperatura ambiente. Como constituyente de aguas subterráneas, se le determina mediante titulación con AEDT. La sal doble fosfato de magnesio y amonio encuentra aplicación en determinaciones gravimétricas. El ion magnesio es incoloro.

Nº. Ox.



Complejos metal-ligante con Mg^{2+}

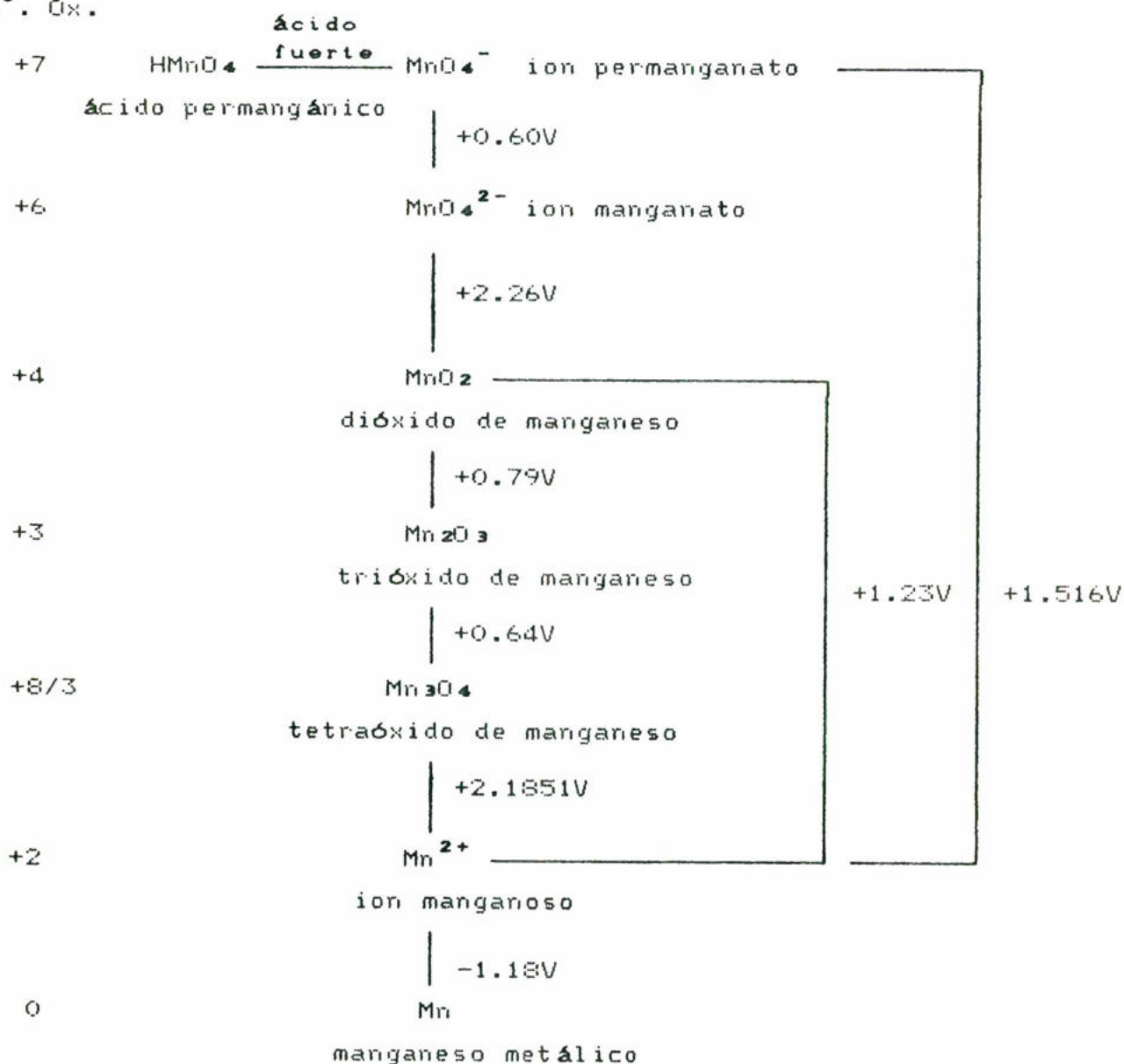
Ligante	Log cocientes de formación		Productos solubilidad	
	Kf _{1g}	Kf _{2g}	Precipitado	pKs
Acetato	1.3			
Amoniaco	0.2			
Citrato	3.2			
AEDT	8.7			
Fluoruro	1.8		MgF ₂	8.2
Hidróxido	2.6		Mg(OH) ₂	11.2
Oxalato	2.8	4.2	MgC ₂ O ₄ ·2H ₂ O	8.0
Fosfato			MgNH ₄ PO ₄	12.6
Sulfato	2.4			

MANGANESO (Latín, *magnes*, imán, por las propiedades de la pirolusita MnO₂)

Comentarios: El permanganato de potasio ha sido usado desde hace mucho tiempo uno de los reactivos analíticos más importantes, principalmente como un titulante fuertemente oxidante, en soluciones

ácidas. El color intensamente púrpura del ion permanganato le permite funcionar como su propio indicador del punto final. En medio ácido, solamente es necesario considerar el par $\text{MnO}_4^{2-}/\text{Mn}^{2+}$. Botellas manchadas con MnO_2 , el cual es depositado lentamente de soluciones de KMnO_4 , se pueden limpiar fácilmente con un poco de bisulfito de sodio y ácido (hágalo bajo campana, en consideración a la liberación de SO_2 gaseoso).

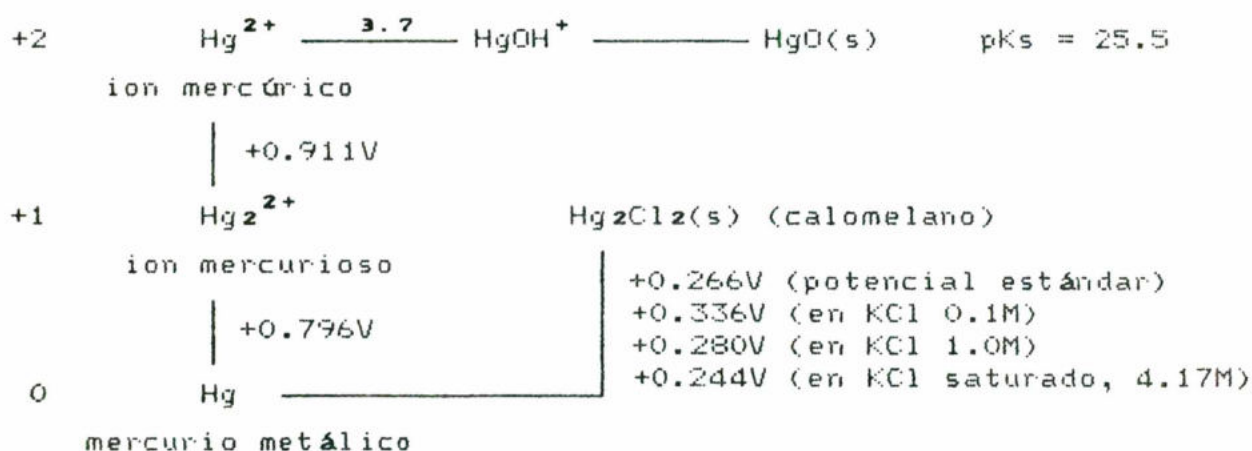
Nº. Ox.



MERCURIO (planeta *Mercurio*, latín, *Hydrargyrum*, plata líquida o azogue)

Comentarios: El mercurio forma complejos muy estables y precipitados con muchos ligantes. El par Hg_2Cl_2/Hg se utiliza extensamente como electrodos de referencia, siendo el más importante el electrodo de calomelano saturado en una solución saturada de KCl. Tanto el ion mercúrico, como el mercurioso, son incoloros.

Nº. Ox.



Complejos metal-ligante con Hg_2^{2+}

Ligante	Log cocientes de formación				Productos solubilidad	
	Kf _{1g}	Kf _{2g}	Kf _{3g}	Kf _{4g}	Precipitado	pKs
Acetato					$Hg_2(OAc)_2$	10.5
Bromuro					Hg_2Br_2	22.2
Carbonato					Hg_2CO_3	16.1
Cloruro					Hg_2Cl_2	17.9
Cromato					Hg_2CrO_4	8.7
Hidróxido					Hg_2O	46.0
Yodato					$Hg_2(IO_3)_2$	13.7
Yoduro					Hg_2I_2	28.4
Sulfato					Hg_2SO_4	6.1
Tiocianato					$Hg_2(SCN)_2$	19.5

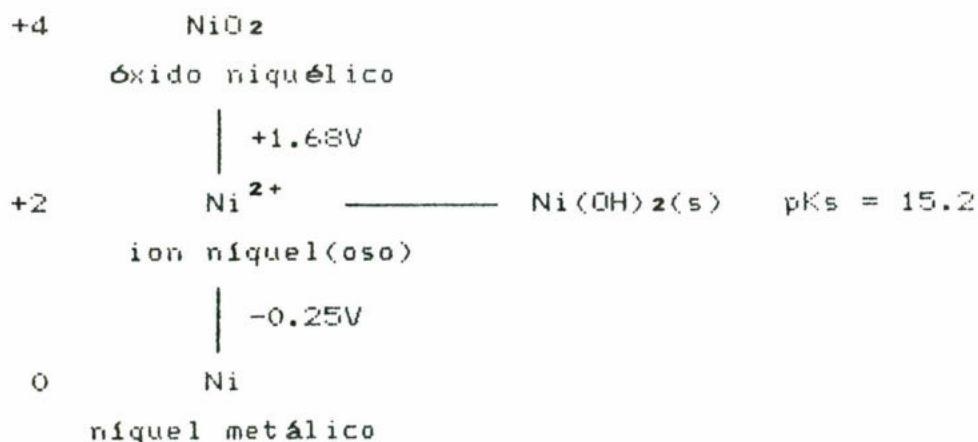
Complejos metal-ligante con Hg²⁺

Ligante	Log cocientes de formación				Productos solubilidad			
	Kf _{1g}	Kf _{2g}	Kf _{3g}	Kf _{4g}	Precipitado	pKs		
Acetato	5.6	9.3	13.3	17.1	HgBr ₂	18.9		
Amoniaco	8.8	17.4	18.4	19.3				
Bromuro	9.0	17.1	19.4	21.0				
Cloruro	6.7	13.2	14.1	15.1				
Cianuro	17.0	32.8	36.3	39.0				
AEDT	22.1							
Etilendiamina		23.4						
Fluoruro	1.6							
Hidróxido	10.6	21.8	20.9				HgO	25.5
Yoduro	12.9	23.8	27.6	29.8			HgI ₂	28.0
Oxalato	9.7				HgC ₂ O ₄	7.0		
Piridina	5.1	10.0	10.4		HgS	52.4		
Sulfuro								
TETREN	27.7							
Tiocianato		17.3	20.0	21.8				
Tiosulfato		29.2	30.6					

NIQUEL (Alemán, *Nickel*, Satán, o "Viejo Nick")

Comentarios: El ion níquel es verde, y sus complejos con ligantes nitrogenados son típicamente violeta. Con la dimetilglioxima forma un precipitado rojo brillante que se utiliza para la determinación gravimétrica precisa del níquel.

Nº. Ox.



Complejos metal-ligante con Ni²⁺

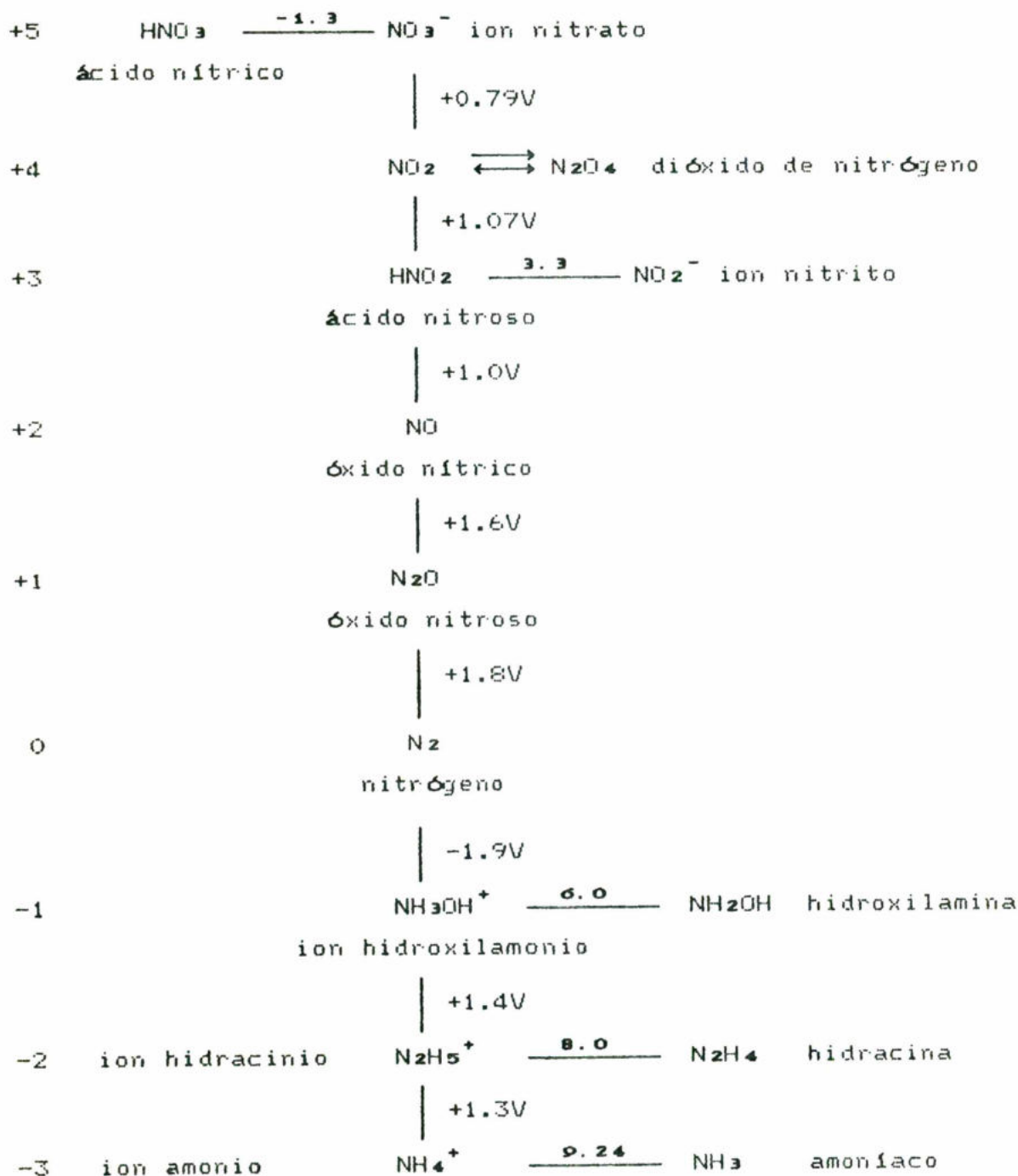
Ligante	Log cocientes de formación						Productos solubilidad	
	Kf _{1g}	Kf _{2g}	Kf _{3g}	Kf _{4g}	Kf _{5g}	Kf _{6g}	Precipitado	pKs
Acetato	1.4							
Amoniaco	2.7	4.9	6.6	7.7	8.3	8.3		
Carbonato							NiCO ₃	8.2
Cianuro				30.2				
AEDT	18.6							
Etilendiamina	7.6	14.1	19.1					
Hidróxido	4.1	8.0					Ni(OH) ₂	15.2
Oxalato	5.3							
Piridina	1.8	2.9	3.2					
Sulfato	2.4							
Sulfuro							NiS	25.7
TETREN	17.8							
Tiocianato	1.8							

NITROGENO (Griego, *nitron*, soda nativa; *genes*, que forma)

Comentarios: La química redox del nitrógeno con sus nueve estados de oxidación, es compleja. El ácido nítrico es esencialmente *fuerte* en

solución diluida. El amoníaco es importante en tampones de pH elevado, y como ligante acomplejador para iones metálicos.

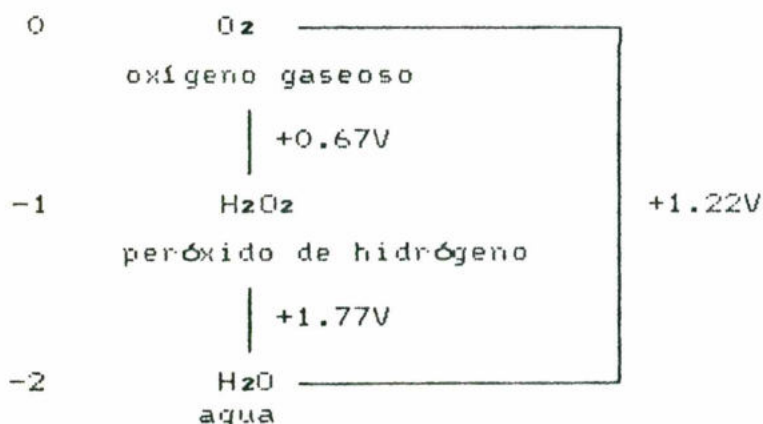
Nº. Ox.



OXIGENO (Griego, *oxys*, acre, ácido, y *genes* que forma)

Comentarios: La presencia del oxígeno en el aire es una amenaza constante para la estabilidad de las sustancias acuosas que contienen especies oxidables. El peróxido de oxígeno es corrientemente accesible como una solución acuosa al 30%, la cual debe ser manipulada con cuidado.

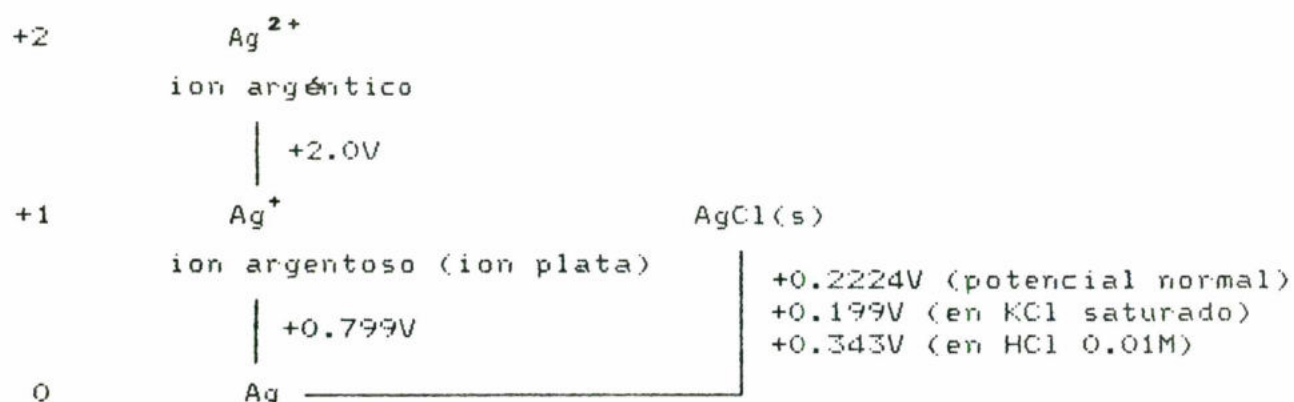
Nº. Ox.



PLATA (Anglosajón, *siolfur*; latín, *argentum*)

Comentarios: El precio notablemente incrementado de la plata ha tendido a desalentar su uso frecuente en el trabajo rutinario de laboratorio. La mejor manera de determinar cloruros, bromuros, yoduros y tiocianatos, es mediante la gravimetría de los precipitados de plata. La plata es un catalizador para varias reacciones redox, probablemente debido a la reversibilidad del par +2/+1. Se utilizan a menudo electrodos de referencia plata/cloruro de plata para estudios potenciométricos, debido a su reproducibilidad y estabilidad elevadas.

Nº. Ox.



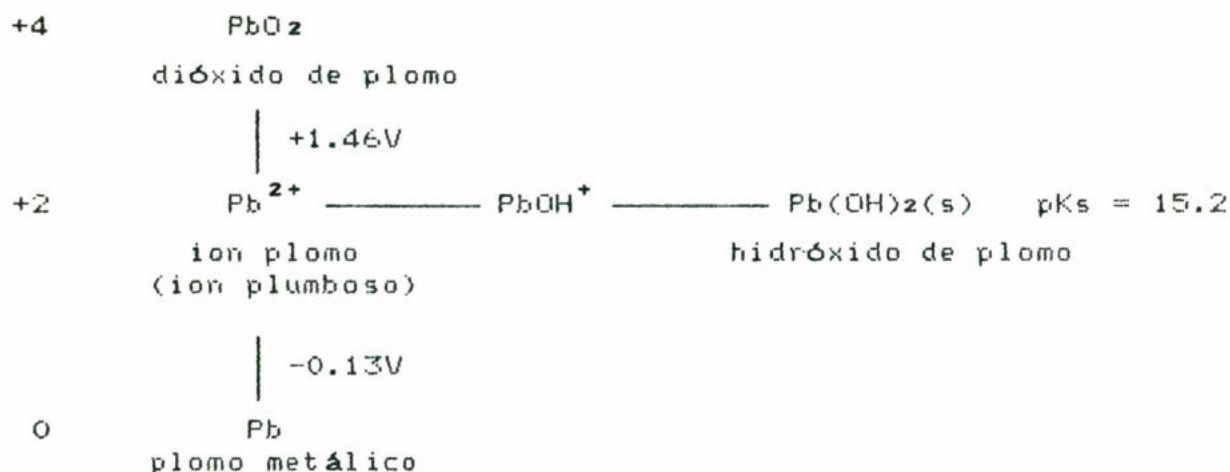
Complejos metal-ligante con Ag^+

Ligante	Log cocientes de formación				Productos solubilidad	
	Kf _{1g}	Kf _{2g}	Kf _{3g}	Kf _{4g}	Precipitado	pKs
Acetato	0.7				AgOAc	2.4
Amoniaco	3.3	7.2				
Bromato					AgBrO ₃	4.3
Bromuro	4.7	7.7	8.7	9.0	AgBr	12.3
Carbonato					Ag ₂ CO ₃	11.1
Cloruro	3.3	5.3	6.4	6.1	AgCl	9.74
Cromato					Ag ₂ CrO ₄	12.0
Cianuro		20.5	21.4		AgCN	15.7
Etilendiamina	4.7	7.7				
Fluoruro	0.4					
Hidróxido	2.0	4.0			AgOH	7.7
Yodato					AgIO ₃	7.5
Yoduro	6.6	11.7	13.1		AgI	16.1
Oxalato	2.4				Ag ₂ C ₂ O ₄	10.5
Fosfato					Ag ₃ PO ₄	19.9
Piridina	2.0	4.1				
Sulfato	0.2	0.2			Ag ₂ SO ₄	4.8
Sulfuro					Ag ₂ S	49.2
Tiocianato	4.8	8.2	9.5	9.7	AgSCN	12.0
Tiosulfato	8.8	13.7	14.2			

PLOMO (Latín, *plumbum*)

Comentarios: Las soluciones estándar de plomo(II) se preparan con facilidad, disolviendo nitrato de plomo puro en agua ligeramente acidulada (pH bajo 4). Los precipitados de cromato y sulfato son ambos útiles en análisis. El ion plomo es incoloro.

Nº. Ox.



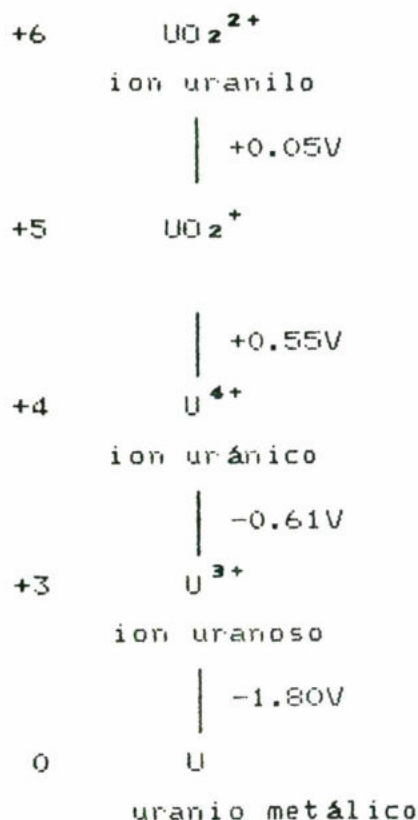
Complejos metal-ligante con Pb^{2+}

Ligante	Log cocientes de formación				Productos solubilidad	
	Kf _{1g}	Kf _{2g}	Kf _{3g}	Kf _{4g}	Precipitado	pKs
Acetato	2.7	4.1				
Bromuro	1.8	2.6	3.0	2.3	PbBr ₂	4.4
Carbonato					PbCO ₃	13.5
Cloruro	1.6	1.8	1.7	1.4	PbCl ₂	4.8
Cromato					PbCrO ₄	13.8
Citrato	5.7					
AEDT	17.9					
Fluoruro	1.4	2.5			PbF ₂	7.44
Hidróxido	6.3	10.9	13.9		Pb(OH) ₂	15.2
Yodato					Pb(IO ₃) ₂	12.5
Yoduro	1.9	3.2	3.9	4.5	PbI ₂	8.2
Oxalato	4.9	6.8			PbC ₂ O ₄	9.3
Sulfato					PbSO ₄	7.8
Sulfuro					PbS	27.9
TETREN	10.5					

URANIO (Planeta *Urano*)

Comentarios: Se ha aprendido una buena cantidad de química fundamental acerca del uranio, debido a su importancia en la energía nuclear. Debido a su radiactividad, no encuentra uso frecuente en el análisis de rutina, a pesar de sus propiedades interesantes.

Nº. Ox.



VANADIO (Diosa escandinava, *Vanadis*)

Comentarios: El zinc amalgamado es capaz de reducir vanadio al estado +2, soluciones del cual son útiles para eliminar trazas de oxígeno de nitrógeno casi puro. El vanadio rivaliza con el cromo en su capacidad para formar diversas especies coloreadas.

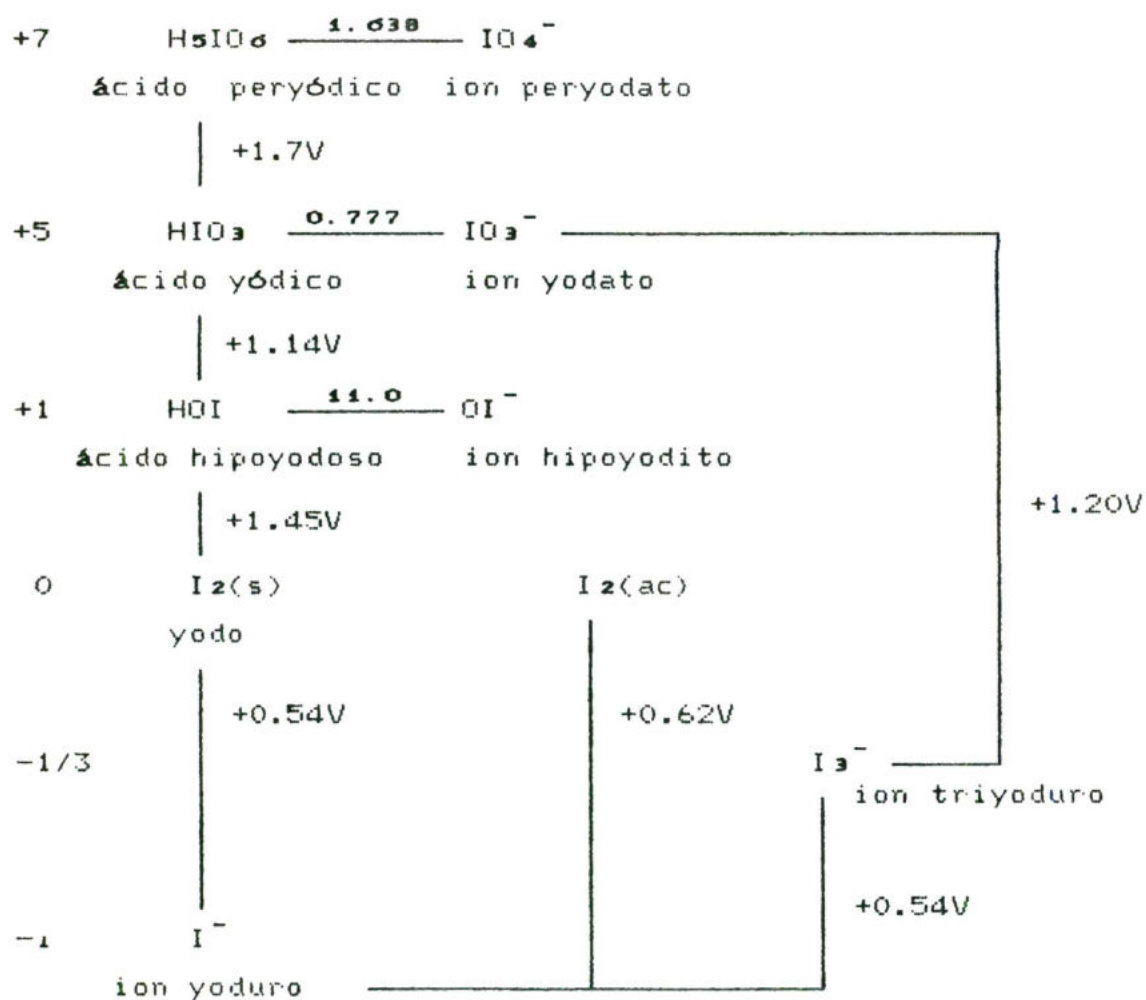
Nº. Ox.

+5	$V(OH)_4^+$ ó VO_2^+	
	ion pervanadilo (amarillo)	
		+1.00V
+4	VO^{2+}	
	ion vanadilo (azul)	
		+0.36V
+3	V^{3+}	
	ion vanádico (verde)	
		-0.26V
+2	V^{2+}	
	ion vanadoso (violeta)	
		-1.18V
0	V	
	vanadio metálico	

YODO (Griego, *íodes*, violeta)

Comentarios: La solubilidad de la forma sólida en agua pura es de sólo $1.3 \cdot 10^{-3} M$ a $25^\circ C$, pero la adición de yoduro de potasio aumenta enormemente la solubilidad, debido a que se forma I_3^- , con una constante de formación igual a 720 para $I_2(ac) + I^- \rightleftharpoons I_3^-$, y estas soluciones son útiles como titulantes oxidantes. Las especies indicadas abajo son incoloras, con excepción de $I_2(ac)$ e I_3^- , que son pardas. El I_2 sólido es una sustancia cristalina de color negro púrpura. Soluciones de KI se tornan lentamente pardas, debido a la oxidación por el aire.

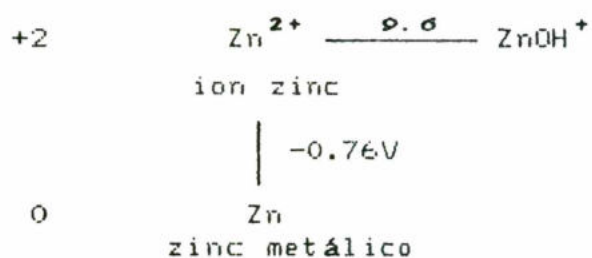
Nº. Ox.



ZINC (Aleman, *Zink*, de origen oscuro)

Comentarios: Una aplicación importante del zinc metálico se encuentra en el *reductor de Jones*, en el que se usa una amalgama de zinc (aleación con mercurio) como reductor poderoso. El ion +2 es incoloro, como lo son también los complejos y precipitados del zinc.

Nº. Ox.



Complejos metal-ligante con Zn^{2+}

Ligante	Log cocientes de formación				Productos solubilidad	
	Kf _{1g}	Kf _{2g}	Kf _{3g}	Kf _{4g}	Precipitado	pKs
Acetato	1.6	4.1				
Amoniaco	2.2	4.5	6.9	8.9		
Carbonato					ZnCO ₃	10.8
Cianuro		11.1	16.1	19.6	Zn(CN) ₂	15.5
AEDT	16.5					
Etilendiamina	6.0	10.8	13.0			
Fluoruro	1.2					
Hidróxido	5.0	11.0	13.6	15.0	Zn(OH) ₂	15.5
Oxalato	4.9	7.7			ZnC ₂ O ₄ ·2H ₂ O	7.6
Piridina	1.0	1.5				
Sulfato	2.3					
Sulfuro					ZnS	23.8
TETREN	15.4					
Tiocianato	1.3	1.9	2.0	1.6		

APENDICE G

CONDUCTIVIDAD EQUIVALENTE LIMITE DE IONES EN SOLUCION ACUOSA A 25°C.

Ion	Conductividad equivalente límite (mho·cm ² /eq-g)	Ion	Conductividad equivalente límite (mho·cm ² /eq-g)
Cationes inorgánicos		Cationes inorgánicos (cont.)	
Ag ⁺	61.9	N ₂ H ₅ ⁺	59
Al ³⁺	61	Na ⁺	50.11
Ba ²⁺	63.9	Nd ³⁺	69.6
Be ²⁺	45	Ni ²⁺	50
Ca ²⁺	59.5	Pb ²⁺	71
Cd ²⁺	54	Pr ³⁺	69.6
Ce ³⁺	70	Ra ²⁺	66.8
Co ²⁺	53	Rb ⁺	77.8
Co(NH ₃) ₆ ³⁺	100	Sc ³⁺	64.7
Co(en) ₂ ³⁺	74.7	Sm ³⁺	68.5
Cr ³⁺	67	Sr ²⁺	59.46
Cs ⁺	77.3	Tl ⁺	76
Cu ²⁺	55	Tm ³⁺	65.5
D ⁺ (deuterium) (18°C)	213.7	UO ₂ ²⁺	32
Dy ³⁺	65.7	Y ³⁺	62
Er ³⁺	66	Yb ³⁺	65.2
Eu ³⁺	67.9	Zn ²⁺	52.8
Fe ²⁺	54	Aniones inorgánicos	
Fe ³⁺	68	Au(CN) ₂ ⁻	50
Gd ³⁺	67.4	Au(CN) ₄ ⁻	36
H ⁺	349.82	B(C ₆ H ₅) ₄ ⁻	21
Hg ²⁺	53	Br ⁻	78.1
Ho ³⁺	66.3	Br ₃ ⁻	43
K ⁺	73.5	BrO ₃ ⁻	55.8
La ³⁺	69.6	Cl ⁻	76.35
Li ⁺	38.69	ClO ₂ ⁻	52
Mg ²⁺	53.06	ClO ₃ ⁻	64.6
Mn ²⁺	53.5	ClO ₄ ⁻	67.9
NH ₄ ⁺	73.5		

Ion	Conductividad equivalente límite (mho·cm ² /eq-g)	Ion	Conductividad equivalente límite (mho·cm ² /eq-g)
Aniones inorgánicos (cont.)		Aniones inorgánicos (cont.)	
CN ⁻	78	PO ₄ ³⁻	69.0
CO ₃ ²⁻	72	P ₂ O ₇ ⁴⁻	81.4
Co(CN) ₆ ³⁻	98.9	P ₃ O ₉ ³⁻	83.6
CrO ₄ ²⁻	85	P ₃ O ₁₀ ⁵⁻	109
F ⁻	54.4	ReO ₄ ⁻	54.7
Fe(CN) ₆ ³⁻	99.1	SCN ⁻	66
Fe(CN) ₆ ⁴⁻	111	SeCN ⁻	64.7
Fe(CN) ₂ ³⁻	101	SeO ₄ ²⁻	75.7
H ₂ AsO ₄ ⁻	34	SO ₃ ²⁻	79.9
HCO ₃ ⁻	44.5	SO ₄ ²⁻	80.0
HF ₂ ⁻	75	S ₂ O ₃ ²⁻	85.0
HPO ₄ ²⁻	57	S ₂ O ₄ ²⁻	66.5
H ₂ PO ₄ ⁻	33	S ₂ O ₆ ²⁻	93
H ₂ PO ₂ ⁻	46	S ₂ O ₈ ²⁻	86
HS ⁻	65	WO ₄ ²⁻	69
HSO ₃ ⁻	50		
HSO ₄ ⁻	50	Cationes orgánicos	
H ₂ SbO ₄ ⁻	31	i-Butilamonio	38
I ⁻	76.8	n-Decylpiridinio	29.5
IO ₃ ⁻	40.5	Diethylamonio	42.0
IO ₄ ⁻	54.5	Dimetilamonio	51.5
N(CN) ₂ ⁻	54.5	Dipropilamonio	30.1
NO ₂ ⁻	71.8	n-Dodecilamonio	23.8
NO ₃ ⁻	71.4	Etilamonio	47.2
NH ₂ SO ₃ ⁻	48.6	Etiltrimetilamonio	40.5
N ₃ ⁻	69	Metilamonio	58.3
OCN ⁻	64.6	Histadil	23.0
OH ⁻	198.6	Piperidinio	37.2
PF ₆ ⁻	56.9	Propilamonio	40.8
PO ₃ F ²⁻	63.3		

Ion	Conductividad equivalente límite (mho·cm ² /eq-g)	Ion	Conductividad equivalente límite (mho·cm ² /eq-g)
Cationes orgánicos (cont.)		Cationes orgánicos (cont.)	
Pirilamonio	24.3	Dimetil malonato ²⁻	49.4
Tetra-n-butilamonio	19.1	3,5-Dinitrobenzoato	28.3
Tetraetilamonio	33.0	Dodecilsulfonato	24
Tetrametilamonio	45.3	Etil malonato	49.3
Tetra-n-propilamonio	23.5	Etil sulfonato	39.6
Trietilamonio	34.3	Fluorobenzoato	33
Trietilsulfonio	36.1	Formiato	54.6
Trimetilamonio	46.6	HC ₂ O ₄ ⁻	40.2
Trimetilsulfonio	51.4	Lactato	38.8
Tripopilamonio	26.1	Malonato ²⁻	63.5
Aniones orgánicos		Metilsulfonato	48.8
Acetato	40.9	C ₂ O ₄ ²⁻	74.2
p-Anisato	29.0	Octilsulfonato	29
Azelato ²⁻	40.6	Fenilacetato	30.6
Benzoato	32.4	Picrato	30.2
Bromobenzoato	30	Propionato	35.8
n-Butirato	32.6	Propilsulfonato	37.1
Cloroacetato	39.7	Salicilato	36
Clorobenzoato	33	Suberato ²⁻	36
Citrato ³⁻	70.2	Succinato ²⁻	58.8
α-Crotonato	33.2	Sulfonato	43.1
Cianoacetato	41.8	Tartrato ²⁻	64
Ciclohexano carboxilato	28.7	Tricloroacetato	36.6
Ciclopropano-1, 1-dicarboxilato ²⁻	53.4		
Decil sulfonato	26		
Dicloroacetato	38.3		
Diethyl barbiturato ²⁻	26.3		
Dihidrogeno citrato	30		

BIBLIOGRAFIA

- 1.-ALMAGRO V. TEORIA Y PRACTICA DE ELECTROANALISIS.
1 edición. Madrid, España. Ed. Alhambra S.A. p. 1-20, 90-95.
- 2.-ANDER Paul y Sonnessa J. Anthony. PRINCIPIOS DE QUIMICA. INTRODUCCION A LOS CONCEPTOS TEORICOS. 1 ed. México, D.F., Ed. Limusa, 1973. p. 286-300.
- 3.-AYRES H. Gilbert. ANALISIS QUIMICO CUANTITATIVO.
2 ed., México, D.F., Ed. Harla, 1970. p. 67, 118-121, 376-383, 513-521, 533-536.
- 4.-BARD J. Allen y Faulkner R. Larry. ELECTROCHEMICAL METHODS, FUNDAMENTALS AND APPLICATIONS. 1 ed. U.S.A. Ed. John Wiley & Sons. 1980. p. 370-372, 377.
- 5.-BRUMBLAY U. Ray. ANALISIS CUANTITATIVO. 1 ed. México D.F., Ed. CECSA, 1975. p. 156, 157.
- 6.-CHARLOT Gaston. CURSO DE QUIMICA ANALITICA GENERAL. TOMO I. 2 ed. España, Ed. Toray-Masson. S.A., 1975. p. 1,2,9-63.
- 7.-CHARLOT Gaston. CURSO DE QUIMICA ANALITICA GENERAL. TOMO II. 1 ed. España, Ed. Toray-Masson S.A., 1975. p. 3-48, 50-132.
- 8.-CHARLOT Gaston, Badoz Lambling J., Tremillon B. LAS REACCIONES ELECTROQUIMICAS. 1 ed. España, ED. Toray-Masson. 1969. p. 3-132.
- 9.-DASSLER Adolf. ELECTROQUIMICA. TOMO I. 1 ed. México, Ed. UTEHA, 1962. p. 1-84.
- 10.-DASSLER Adolf. ELECTROQUIMICA TOMO II 1 ed. México, Ed. UTEHA, 1963. p. 161-166.
- 11.-ESPARZA J. Merced. APUNTES NO PUBLICADOS DE ELECTROQUIMICA.

- 12.-ESPARZA J. Merced y Pedraza A. Gustavo. APUNTES NO PUBLICADOS DE QUIMICA ANALITICA.
- 13.-FONTANA Sandro y Norbis Mario. QUIMICA GENERAL UNIVERSITARIA. TEORIA Y PROBLEMAS. 1 ed., México, D.F., Ed. Fondo Educativo Interamericano, 1983. p. 485-542
- 14.-FRITZ S. James y Schenk H. George. QUIMICA ANALITICA CUANTITATIVA. 3 ed., México, D.F., Edit. LIMUSA., 1979. p. 157-159.
- 15.-GONZALEZ C. Victor y De la Torre C. Enrique. FISICA. 1 ed., México D.F., Edit. Progreso, 1971. p. 267-269.
- 16.-GORDUS A. Adon. QUIMICA ANALITICA. 1 ed., Bogotá, Colombia., Ed. McGraw-Hill Latinoamericana, 1987. p. 52-56, 176-189.
- 17.-HALLIDAY David y Resnick R. FISICA PARTE 2. 1 ed. México, D.F., Compañía editorial continental, p. 127-129.
- 18.-KOLTOFF J. M. y Elving J. Philip, TREATISE ON ANALYTICAL CHEMISTRY (Parte I, Vol I), 2 ed., E.U.A., John Wiley & sons, 1978. p. 7888-794.
- 19.-LANGE, Norbert Adolph, LANGE'S HANDBOOK OF CHEMISTRY (editado por John A. Dean), 19 ed., E.U.A., Mc Graw-Hill Book Company, 1967. p. 6.30, 6.31.
- 20.-MACHTINGER M. y Rosset Robert. CURSO DE QUIMICA ANALITICA GENERAL DE GASTON CHARLOT. TOMO III. 1 ed. España, Ed. Toray-Masson, 1975. p. 44, 143-156.
- 21.-MACHTINGER M. y Rosset Robert. CURSO DE QUIMICA ANALITICA GENERAL DE GASTON CHARLOT. TOMO IV. 1 ed. España, Ed. Toray-Masson, 1975. p. 171-262.
- 22.-MARON H. Samuel y Lando B. Jerome. FISICOQUIMICA FUNDAMENTAL., 1 ed., México, D.F., Edit. Limusa, 1975. p. 411-412, 433-438.

- 23.-MASTERTON L. William.et al., QUIMICA GENERAL SUPERIOR. 6 ed., Madrid, España; Emalsa Interamericana. p . 242-247, 258-265, 400.
- 24.-MELOAN E. Clifton y Kiser N. Robert. PROBLEMAS Y EXPERIMENTOS EN ANALISIS INSTRUMENTAL., 1 ed., México, D.F., Edit. Reverté Mexicana, 1973. p. 245-270.
- 25.-MANTELL C. L. INGENIERIA ELECTROQUIMICA. 4 ed. España, Ed Reverté, 1962. p. 46-47.
- 26.-MORTIMER E. Charles. QUIMICA. 1 ed. México, D.F. Ed. Grupo Editorial Iberoamerica. 1983. p. 4- 163, 116, 253, 255, 283-287, 300-303, 363-379, 357-360, 459-461.
- 27.-NORDMANN Joseph. ANALISIS CUALITATIVO Y QUIMICA INORGANICA. 1 ed. México D.F., Ed. CECSA, 1960. p. 66, 205-213.
- 28.-NUÑO Manuel. POLAROGRAFIA. 1 ed. México, D.F. Ed. Internacional Científica, S.A. 1979. p. 7-9, 28-31, 171 ss.
- 29.-NUÑO Manuel. TITULACIONES ELECTROQUIMICAS. México, D.F., Ed. Internacional Científica. p. 95-99.
- 30.-OROZCO D. Fernando. ANALISIS QUIMICO CUANTITATIVO. 15 ed. México D.F., Ed. Porrúa, 1983. p. 337-341.
- 31.-QUERE Alain. LAS CURVAS DE VALORACION LINEALES Y LOGARITMICAS. México, D.F. U.N.A.M. p. 2-16, 77-85.
- 32.-RAMETTE. EQUILIBRIO Y ANALISIS QUIMICO., 1 ed., E.U.A., Fondo Educativo Interamericano, 1983., p. 30, 31, 85, 86, 179-181, 221, 264, 387-393.
- 33.-ROSENBERG L. Jerome. QUIMICA GENERAL., 2 ed. español, México, D.F., Edit. McGraw Hill, 1982. p. 257-274.

- 34.-SANCHEZ Batanero. P. QUIMICA ELECTROANALITICA. FUNDAMENTOS Y APLICACIONES., 1 ed., Madrid, España, Edit. Alhambra, 1981. p. 70-100, 163-165, 183-186, 279-296.
- 35.-SAUNDERS L. FISICOQUIMICA PARA ESTUDIANTES DE BIOLOGIA, FARMACIA Y MEDICINA., 1 ed. español, México, D.F., Edit. El Manual Moderno, 1978. p. 257, 327-328.
- 36.-SIENKO J. Michell y Plane A. Robert. QUIMICA TEORICA Y DESCRIPTIVA. 1 ed., Madrid, España., Aguilar S.A. ediciones., 1973. p. 102-106, 336, 337.
- 37.-SKOOG A. Douglas y West M. Donald. ANALISIS INSTRUMENTAL. 2 ed., México, D.F., Nueva editorial interamericana., 1986. p. 8, 9, 522-527, 633.
- 38.-SPIEGEL R. Murray. MANUAL DE FORMULAS Y TABLAS MATEMATICAS., 1 ed., México, D.F., Edit. McGraw Hill., 1970. p. 57, 85.
- 39.-STROBEL A. Howard., INSTRUMENTACION QUIMICA, 1 ed., México, D.F., Edit. Limusa Wiley S.A., 1968. p.612-616
- 40.-SUMMERS B. Donald. MANUAL DE QUIMICA., 1 ed. español., México, D.F., Grupo editorial iberoamérica, 1983. p. 70-72.
- 41.-URBINA Z. Rosa I. et al. CURSO TEORICO-PRACTICO SOBRE POLAROGRAFIA. Guanajuato, México. Ed. Instituto de Investigaciones Científicas. U. G. p. 1-3, 9-15, 25.
- 42.-VARIOS AUTORES. MEMORIAS IV FORO INTERNACIONAL EXPERIMENTAL DE LA ELECTROQUIMICA: "LA ENSEÑANZA EXPERIMENTAL DE LA ELECTROQUIMICA". 1988. Guanajuato, Mex. Sociedad Mexicana de Electroquímica, Facultad de Química de la U.N.A.M.. Instituto de Investigaciones Científicas de U. de G. p. 246-252.

- 43.-VARIOS AUTORES. MEMORIAS DEL IV CONGRESO DE ELECTROQUIMICA, 26-27 ENERO 1984. Guanajuato, Mex. Sociedad Mexicana de Electroquímica. Instituto de Investigaciones Científicas , U. de G. p. 101-113.
- 44.-VARIOS AUTORES. TRABAJOS PRESENTADOS EN EVENTOS CIENTIFICOS EN 1984. Guanajuato, Mex. Instituto de Investigaciones Científicas U.de G. p. 55-57.
- 45.-VASSOS A. Basil y Ewing W. Galen. ELECTROQUIMICA ANALITICA., 1 ed., México, D.F., Edit. Limusa, 1987. p. 13-17, 37-53.
- 46.-VILLARREAL Domínguez Enrique, ELEMENTOS DE ELECTROQUIMICA FORMATIVA, 1 ed., México, D.F., Edit. Libros de México, 1970. p. 150-157.
- 47.-WATTY B. Margarita. QUIMICA ANALITICA., 1 ed., México, D.F., Edit. Alhambra Mexicana, 1982. p. 218-220, 233-247.
- 48.-WILLARD H. Hobart, Merrit Jr. L. Lynne, Dean A. John. METODOS INSTRUMENTALES DE ANALISIS., 1 ed., México, D.F., Cía. Editorial Continental S.A. de C.V., 1978. p. 26-27, 677-678, 795-803, 814-817.

INDICE

ANALITICO

- Ácidos fuertes, de fuerza media y débiles, 15, 16
 Ácidos y bases
 ejercicios acerca de, 544
 ionización, 13
 mezcla de, 17
 poliprotónicos, 18
 predominancia de especies en, 19
 Actividad, coeficiente de, 6, 49
 Amortiguadoras, soluciones, 19
 Ampere, ley de, 121, 510
 Amperometría, 482
 Anfolito
 cálculo de potencial para una solución de un, 95
 en ácido-base, 18
 en complejación, 33
 en óxido-reducción, 92
 estabilidad en óxido-reducción, 100
 Anodo, 109, 112, 266
 Arrhenius, concepto de, 10

 Bases fuertes, de fuerza media y débiles, 16, 17
 Bronsted-Lowry, concepto de, 11

 Capa compacta, 264
 Capa difusa, 264
 Cátodo, 109, 112, 266
 Celdas (véase también Pilas)
 comunes, 143
 de concentración, 130
 ejercicios acerca de, 578
 o pilas electroquímicas, 112
 tipos de, 112, 113, 114
 Complejación
 acidez y solubilidad, 36
 ejercicios acerca de, 544
 equilibrio de, 30
 y acidez, 35
 y solubilidad, 36
 Compuestos insolubles en agua, 9
 Conductancia, 221
 Conductancia y concentración, 224
 Conductimetría, 223
 Conductimétricos, métodos, 221, 228
 Conductividad equivalente, 224
 Conductores eléctricos, 219
 Convección, 221
 Corriente
 alterna, 218, 223
 directa o continua, 218, 264
 eléctrica, 217
 residual, 280
 Coulombimetría
 definición de, 371, 509
 ejercicios acerca de, 684

 Curvas intensidad-potencial
 para sistemas lentos o irreversibles, 278, 284
 para sistemas rápidos o reversibles, 284
 para sistemas "muy rápidos", 279, 284
 trazo de, 303 y ss

 Difusión
 concepto de, 220
 ondas de, 289
 Dilución, corrección en titulaciones por, 40, 233
 Dismutación en óxido-reducción, 92
 Disolventes, sistemas de, 11
 Disolvente
 influencia en compuestos covalentes, 2
 influencia en compuestos iónicos, 2
 Doble capa eléctrica, 264
 Dominio de electroactividades, 297

 Electroanalíticos, métodos, 221
 Electrodeposición
 definición, 509
 ejercicios acerca de, 684
 Electrodo(s)
 de calomel, 146
 de gotas de mercurio, 486, 505
 de plata y cloruro de plata, 148
 de referencia, 125, 502
 de vidrio, 503
 en amperometría, 505
 en óxido-reducción, 301
 en potenciometría, 501
 generalidades, 124
 indicadores, 125, 502
 metálicos, 504
 normal de hidrógeno, 50, 51, 109, 144
 previsión de las reacciones en los, 266 y ss
 selectivo de iones, 503
 Electrogravimetría, 371, 509
 Electrólisis, 266
 Electrolítica, celda o pila, 266
 Electrolito soporte, 273
 Electrolitos débiles, 10
 Electroquímicas, reacciones, 107
 Electroquímica, campos de aplicación de la, 105
 Energía libre, 4, 5, 45
 Enlace
 covalente, 1
 iónico, 1
 metálico, 1
 Entalpía, 48
 Entropía, 48
 Equilibrio
 ácido-base, 10
 constantes aparentes de, 214
 químico, 3

- Error
 por defecto, 383
 por exceso, 384
- Estabilidad, dominio de, 197
- Faraday, ley de, 122, 510
- Fick, primera ley de, 281
- Galvánica, celda o pila, 112
- Gases, formación de, 10
- Hidróxidos, precipitación de, 29, 69
- Intensidad límite de difusión, 281
- Intensidad y concentración
 a intensidad constante, ecuaciones para, 524
 a potencial constante, ecuaciones para, 520
- Ion común, efecto del, 28
- Ion diverso, efecto en óxido-reducción del, 56
- Le chatelier, principio de, 7
- Lewis, concepto de, 11
- Macroelectrólisis, 509
- Métodos cuantitativos de análisis, 371
- Métodos electroanalíticos
 a intensidad constante, 523
 a potencial constante, 511
 cuantitativos, 511
- Métodos indicadores
 ejemplos, 395 y ss
 ejercicios acerca de, 647
 en régimen estacionario, 370
 en régimen transitorio, 370
 predicción de, 369
- Microelectrólisis, 270
- Migración, 220
- Muros en curvas intensidad-potencial, 296
- Nernst
 capa de difusión de, 271
 ecuación de, 48
- Número de transporte, 227
- Ohm, ley de, 121, 221
- Oxidación
 definición, 44
 grado de, 41
- Oxidante(s)
 definición, 45
 fuerza de los, 54
 mezcla de reductor con, 90
- Oxidos, precipitación de, 82
- Oxido-reducción
 dominio de estabilidad, 197
 ejercicios acerca de, 562
 especies inestables en, 196
 espontaneidad de reacciones químicas en, 88
 reacción electroquímica en, 47
 reacción química en, 46, 47
- Oxígeno disuelto en agua, 299
- pH
 definición, 12
 efecto en solubilidad y precipitación, 28
 influencia en los sistemas electroquímicos, 124
- Pila(s) (véase también Celdas)
 ejercicios acerca de, 578
 electrolítica, 115, 119
 galvánica, 115
 Weston, 148
- Polaridad, 1
- Polarización, 265
- Polarografía
 clásica, 483
 diferentes técnicas de, 487
 generalidades, 274
- Policomplejos, 32
- Potencial(es)
 aparente, 52
 cálculo de la diferencia de, 129
 Convenio americano, 51, 111
 Convenio europeo, 51, 111
 Convenio IUPAC, 51, 111
 de media onda, 286
 de unión entre líquidos, 114
 ejercicios acerca de, 560
 modificación al imponer una corriente eléctrica, 121
 modificación del equilibrio por potencial impuesto ($i=0$), 116
 modificación por equilibrios asociados, 57 y ss
 normal aparente
 normal o estándar, 51
 cálculo en reacciones que intervienen óxidos, 82
 cálculo a partir de dos reacciones, 96
 cálculo en reacciones que intervienen hidróxidos, 69
 cálculo de, 57
- Ohmico, 115
 químico, influencia por la concentración, 55
 químico, modificación por equilibrios asociados, 57
- Potenciometría
 a corriente constante, 480
 a intensidad constante, no nula, 377, 480
 definición, 479
 diferencial, 493
 directa o a intensidad nula, 372, 480, 492

- Pourbaix**
 diagrama del Agua, 180
 diagrama del Arsénico, 167
 diagrama del Azufre, 611
 diagrama del Cloro, 601
 diagrama del Cromo, 163
 diagrama del Fósforo, 609
 diagrama del Hidrógeno, 177
 diagrama del Hierro, 159
 diagrama del Manganeso, 601
 diagrama del Oxígeno, 174
 diagrama del Uranio, 189
 diagrama del Vanadio, 155
 diagrama del Yodo, 182
 diagramas de, 152 y ss
 pasos para elaborar diagramas de, 153
- Precipitación**
 ejercicios acerca de, 544
 teoría de la, 22
 y acidez, 28, 29
- Precipitados, reacciones que forman, 23-25**
- Proceso capacitivo, 265**
- Proceso farádico, 265**
- Reacciones**
 de disociación, 58
 de formación, 57
 electroquímicas espontáneas, 107
 químicas y electroquímicas, 46
 redox espontáneas, 91
 redox no espontáneas, 90
- Redox, constante de equilibrios aparentes en, 214**
- Reducción, definición, 45**
- Reductor(es)**
 definición, 45
 fuerza de los, 55
 mezcla de oxidante con, 90
- Régimen de difusión estacionario, 270**
- Resistividad, 222**
- Semiceldas**
 más comunes, 127
 prácticas, requisitos, 126
- Sobretensión**
 anódica, 278
 catódica, 278
- Solubilidad**
- Titulación(es) (véase también Valoraciones)**
 conductimétricas, 228, 230
 ejercicios acerca de, 626
 conductimétricas de ácido-base, 233
 conductimétricas de complejación, 243
 conductimétricas de óxido-reducción, 244
 conductimétricas de precipitación, 242
 diferencial potenciométrica, 493 y ss
 ejercicios acerca de, 648
 doble diferencial potenciométrica, 493 y ss
 ejercicios acerca de, 648
 voltamperométricas, 330
 de ácido-base, 332
 de complejación, 357
 de óxido-reducción, 342
 de precipitación, 346
 ejemplos de, 395 y ss
 ejercicios acerca de, 647
- Trabajo eléctrico, 49**
- Transporte de materia**
 introducción al, 271
 por convección, 273
 por difusión, 273
 por migración, 273
- Valoraciones (véase también titulaciones)**
 amperométricas, tipos de, 491
 a diferencia de potencial constante, 388, 491
 a potencial constante, 387, 491
 cuantitativas redox, 104
 cuantitativas, modelo general, 37
- Voltamperometría o voltametría, 274**
- Yodimetría, 207**
- Yodometría, 207**
- Zona de potencial mixto, 279, 294**

INDICE

DE GRAFICAS

NOTA:

El siguiente indice, da como página de referencia la inmediata anterior a donde se localiza la gráfica.

GRAFICA #	NOMBRE	
1	DIAGRAMA DE POURBAIX DEL VANADIO	159
2	DIAGRAMA DE POURBAIX DEL HIERRO	163
3	DIAGRAMA DE POURBAIX DEL CROMO	167
4	DIAGRAMA DE POURBAIX DEL ARSENICO	174
5	DIAGRAMA DE POURBAIX DEL OXIGENO	177
6	DIAGRAMA DE POURBAIX DEL HIDROGENO	180
7	DIAGRAMA DE POURBAIX DEL AGUA	181
8	DIAGRAMA DE POURBAIX DEL YODO	189
9	DIAGRAMAS DE POURBAIX TENTATIVOS PARA EL URANIO	194
10	DIAGRAMA DE POURBAIX DEL URANIO	195
11	DIAGRAMA DE POURBAIX DEL ARSENICO	196
12	DIAGRAMA DE POURBAIX PARA UNA ESPECIE X	196
13	DIAGRAMA DE POURBAIX DEL VANADIO	197
14	DIAGRAMAS DE POURBAIX DEL VANADIO Y EL YODO	197
15	DIAGRAMAS DE POURBAIX DEL VANADIO Y EL YODO (DETALLE)	200
16	DIAGRAMAS DE POURBAIX DEL YODO Y EL AGUA	202
17	DIAGRAMAS DE POURBAIX DEL VANADIO Y EL AGUA	203
18	DIAGRAMAS DE POURBAIX DE ESPECIES X Y M	207
19	DIAGRAMAS DE POURBAIX DE YODO, URANIO Y AGUA	209
20	TITULACION CONDUCTIMETRICA DE HF CON NaOH	249
21	TITULACION CONDUCTIMETRICA DE FeCl ₃ CON KCN	254
22	TITULACION CONDUCTIMETRICA DE AgNO ₃ CON Na ₂ CO ₃	256
23	TITULACION CONDUCTIMETRICA DE HCl Y ACIDO ACETICO CON NaOH	261
24	TITULACION CONDUCTIMETRICA DE NaOH CON HCl	261
25	TITULACION CONDUCTIMETRICA DE UN ACIDO CARBOXILICO ALIFATICO Y UN ACIDO SULFONICO AROMATICO CON NH ₃	262
26	TITULACIONES VOLTAMPEROMETRICAS. GRAFICA GLOBAL	331
27	TITULACION VOLTAMPEROMETRICA DE ACIDO FUERTE CON BASE FUERTE (INICIO)	333
28	TITULACION VOLTAMPEROMETRICA DE ACIDO FUERTE CON BASE FUERTE (1/2 · PEQ)	333

29	TITULACION VOLTAMPEROMETRICA DE ACIDO FUERTE CON BASE FUERTE (PEQ)	334
30	TITULACION VOLTAMPEROMETRICA DE ACIDO FUERTE CON BASE FUERTE (3/2·PEQ)	334
31	TITULACION VOLTAMPEROMETRICA DE ACIDO FUERTE CON BASE FUERTE (GRAFICA GLOBAL)	335
32	TITULACION VOLTAMPEROMETRICA DE ACIDO DEBIL CON BASE FUERTE (INICIO)	337
33	TITULACION VOLTAMPEROMETRICA DE ACIDO DEBIL CON BASE FUERTE (1/2·PEQ)	337
34	TITULACION VOLTAMPEROMETRICA DE ACIDO DEBIL CON BASE FUERTE (PEQ)	339
35	TITULACION VOLTAMPEROMETRICA DE ACIDO DEBIL CON BASE FUERTE (3/2·PEQ)	339
36	TITULACION VOLTAMPEROMETRICA DE ACIDO DEBIL CON BASE FUERTE (GRAFICA GLOBAL)	341
37	TITULACION VOLTAMPEROMETRICA DE OXIDANTE CON REDUCTOR (INICIO)	343
38	TITULACION VOLTAMPEROMETRICA DE OXIDANTE CON REDUCTOR (1/2·PEQ)	343
39	TITULACION VOLTAMPEROMETRICA DE OXIDANTE CON REDUCTOR (PEQ)	344
40	TITULACION VOLTAMPEROMETRICA DE OXIDANTE CON REDUCTOR (3/2·PEQ)	344
41	TITULACION VOLTAMPEROMETRICA DE OXIDANTE CON REDUCTOR (GRAFICA GLOBAL)	345
42	TITULACION VOLTAMPEROMETRICA DE REDUCTOR CON OXIDANTE (GRAFICA GLOBAL)	346
43	TITULACION VOLTAMPEROMETRICA DE CATION CON ANION (INICIO)	348
44	TITULACION VOLTAMPEROMETRICA DE CATION CON ANION (1/2·PEQ)	348
45	TITULACION VOLTAMPEROMETRICA DE CATION CON ANION (PEQ)	349
46	TITULACION VOLTAMPEROMETRICA DE CATION CON ANION (3/2·PEQ)	349

47	TITULACION VOLTAMPEROMETRICA DE CATION CON ANION (GRAFICA GLOBAL)	349
48	TITULACION VOLTAMPEROMETRICA DE CATION CON ANION (ELECTRODO ATACABLE)	350
49	TITULACION VOLTAMPEROMETRICA DE CATION CON ANION (ELECTRODO ATACABLE Y PRECIPITADO ADHERIDO)	351
50	TITULACION VOLTAMPEROMETRICA DE ANION CON CATION (ELECTRODO ATACABLE Y PRECIPITADO ADHERIDO). GRAFICA GLOBAL	352
51	TITULACION VOLTAMPEROMETRICA DE Ag^+ CON X^- (INICIO)	354
52	TITULACION VOLTAMPEROMETRICA DE Ag^+ CON X^- ($1/2 \cdot PEQ$)	354
53	TITULACION VOLTAMPEROMETRICA DE Ag^+ CON X^- (PEQ)	355
54	TITULACION VOLTAMPEROMETRICA DE Ag^+ CON X^- ($3/2 \cdot PEQ$)	355
55	TITULACION VOLTAMPEROMETRICA DE Ag^+ CON X^- (GRAFICA GLOBAL)	355
56	TITULACION VOLTAMPEROMETRICA DE X^- CON Ag^+ (GRAFICA GLOBAL)	356
57	TITULACION VOLTAMPEROMETRICA DE METAL (M^{+n}) CON LIGANDO (L) (INICIO)	358
58	TITULACION VOLTAMPEROMETRICA DE METAL (M^{+n}) CON LIGANDO (L) ($1/2 \cdot PEQ$)	359
59	TITULACION VOLTAMPEROMETRICA DE METAL (M^{+n}) CON LIGANDO (L) (PEQ)	360
60	TITULACION VOLTAMPEROMETRICA DE METAL (M^{+n}) CON LIGANDO (L) ($3/2 \cdot PEQ$)	361
61	TITULACION VOLTAMPEROMETRICA DE METAL (M^{+n}) CON LIGANDO (L) (GRAFICA GLOBAL)	361
62	TITULACION VOLTAMPEROMETRICA DE LIGANDO (L) CON METAL (M^{+n}) (GRAFICA GLOBAL)	362
63	TITULACION VOLTAMPEROMETRICA DE ION METALICO CON EDTA (ELECTRODOS DE Hg)	369

64	TITULACION VOLTAMPEROMETRICA. GRAFICA GENERAL I	371
65	TITULACION VOLTAMPEROMETRICA. GRAFICA GENERAL II	382
66	TITULACION VOLTAMPEROMETRICA. GRAFICA GENERAL III	384
67	TITULACION VOLTAMPEROMETRICA. GRAFICA GENERAL IV	387
68	TITULACION VOLTAMPEROMETRICA DE Fe^{2+} CON Ce^{4+}	399
69	TITULACION VOLTAMPEROMETRICA DE I_2 CON $S_2O_3^{2-}$	411
70	TITULACION VOLTAMPEROMETRICA DE I^- e I_2 CON $S_2O_3^{2-}$	419
71	TITULACION VOLTAMPEROMETRICA DE Cl^- CON Ag^+ (ELECTRODOS DE Pt)	427
72	TITULACION VOLTAMPEROMETRICA DE Cl^- CON Ag^+ (ELECTRODOS DE Ag). PRECIPITADO SIN ADHERIRSE AL ELECTRODO	435
73	TITULACION VOLTAMPEROMETRICA DE Cl^- CON Ag^+ (ELECTRODOS DE Ag). EL PRECIPITADO SE ADHIERE AL ELECTRODO	443
74	TITULACION VOLTAMPEROMETRICA DE Cu^{2+} CON EDTA (ELECTRODOS DE Hg)	454
75	TITULACION VOLTAMPEROMETRICA DE HEDTA CON Fe^{3+}	459
76	TITULACION VOLTAMPEROMETRICA DE V^{3+} CON $Cr_2O_7^{2-}$	468
77	TITULACION VOLTAMPEROMETRICA DE Cl^- e I^- CON Ag^+	476
78	TITULACION DIFERENCIAL POTENCIOMETRICA DE ACIDO FUERTE CON BASE FUERTE (DERIVANDO LAS ECUACIONES)	496
79	TITULACIONES DIFERENCIAL POTENCIOMETRICA Y DOBLE DIFERENCIAL POTENCIOMETRICA DE ACIDO FUERTE CON BASE FUERTE	498
80	TITULACIONES POTENCIOMETRICA, DIFERENCIAL POTENCIOMETRICA Y DOBLE DIFERENCIAL POTENCIOMETRICA DE CrO_4^{2-} CON Ag^+	499

81	TITULACIONES POTENCIOMETRICA, DIFERENCIAL POTENCIOMETRICA Y DOBLE DIFERENCIAL POTENCIOMETRICA DE ACIDO DEBIL CON BASE FUERTE	500
82	TITULACIONES POTENCIOMETRICA, DIFERENCIAL POTENCIOMETRICA Y DOBLE DIFERENCIAL POTENCIOMETRICA DE Fe^{2+} CON MnO_4^-	501
83	DIAGRAMA DE POURBAIX DEL CLORO	602
84	DIAGRAMA DE POURBAIX DEL MANGANESO	608
85	DIAGRAMA DE POURBAIX DEL NITROGENO	609
86	DIAGRAMA DE POURBAIX DEL FOSFORO	611
86D	DIAGRAMA DE POURBAIX DEL FOSFORO (DETALLE)	611
87	DIAGRAMA DE POURBAIX DEL AZUFRE	615
88	DIAGRAMA DE POURBAIX DE LA ESPECIE X (PROBLEMA 13)	618
89	DIAGRAMA DE POURBAIX DE LA ESPECIE X (PROBLEMA 14)	618
90	DIAGRAMA DE POURBAIX DE LA ESPECIE R (PROBLEMA 15)	621
91	DIAGRAMA DE POURBAIX DE LA ESPECIE X (PROBLEMA 16)	622
92	TITULACION CONDUCTIMETRICA DE CLORURO DE UN ION METALICO CON SULFATO DE SODIO	630
93	TITULACION CONDUCTIMETRICA DE ACIDO FORMICO CON HIDRACINA	633
94	TITULACION CONDUCTIMETRICA DE HIDROXIDO DE SODIO CON ACIDO CLORHIDRICO	634
95	TITULACION CONDUCTIMETRICA DE CLORURO DE SODIO CON NITRATO DE PLATA	636
96	TITULACION CONDUCTIMETRICA DE NITRATO DE MERCURIO (II) CON CIANURO POTASICO	638
97	TITULACION CONDUCTIMETRICA DE YODO CON TIOSULFATO DE SODIO	640
98	TITULACION CONDUCTIMETRICA DE SULFATO DE COBRE CON YODURO DE POTASIO	643
99	TITULACION CONDUCTIMETRICA DE NaI, NaBr, NaCl y $NaNO_3$ CON $AgNO_3$	646

100	TITULACION VOLTAMPEROMETRICA DE Hg^{2+} CON EDTA (ELECTRODOS DE Hg)	653
101	TITULACION VOLTAMPEROMETRICA DE Pb^{2+} CON Cl^{-} (ELECTRODOS DE Pt)	655
102	TITULACION VOLTAMPEROMETRICA DE Pb^{2+} CON Cl^{-} (ELECTRODOS DE Pb)	657
103	TITULACION VOLTAMPEROMETRICA DE Zn^{2+} CON EDTA (ELECTRODOS DE Hg), EN PRESENCIA DE HgY^{2-}	660
104	TITULACION VOLTAMPEROMETRICA DE CrO_4^{2-} Y CO_3^{2-} CON Ag^{+} (ELECTRODOS DE PLATA)	663
105	TITULACION VOLTAMPEROMETRICA DE I^{-} , Br^{-} Y Cl^{-} CON Ag^{+} (ELECTRODOS DE PLATA)	666
106	TITULACION VOLTAMPEROMETRICA DE I^{-} e I_2 CON MnO_4^{-}	674
107	TITULACION VOLTAMPEROMETRICA DE U^{3+} , U^{4+} Y Fe^{2+} CON MnO_4^{-}	678
108	TITULACIONES POTENCIOMETRICA, DIFERENCIAL POTENCIOMETRICA Y DOBLE DIFERENCIAL POTENCIOMETRICA DE ACIDO FORMICO CON HIDRACINA	681
109	TITULACIONES POTENCIOMETRICA, DIFERENCIAL POTENCIOMETRICA Y DOBLE DIFERENCIAL POTENCIOMETRICA DE YODURO Y BROMURO CON NITRATO DE PLATA	682
110	TITULACIONES POTENCIOMETRICA, DIFERENCIAL POTENCIOMETRICA Y DOBLE DIFERENCIAL POTENCIOMETRICA DE MERCURIO (II) CON NH_3	683