

Clase 3: Valoración complejométrica bajo doble amortiguamiento (A).

1

Las características del cobre lo convierten en el material más adecuado para fabricar tubos tanto para la construcción como para la industria. Además, sus aleaciones pueden adaptarse a múltiples usos, como es el caso del **bronce** (cobre + estaño) y el **latón** (cobre + zinc).



Los sistemas de refrigeración y calefacción tienen en el cobre su principal aliado, dada su alta conductividad térmica. Lo mismo sucede con la conducción de agua y del gas. En el caso del **aire acondicionado**, el uso del cobre genera además beneficios a nivel de ahorro y de sostenibilidad. Con su presencia es necesaria menos energía para alcanzar un enfriamiento parecido, lo que incrementa la **eficiencia energética**.



3

Su uso en entornos sanitarios supone una ventaja, porque facilita la dispersión de los virus y bacterias. Con la utilización de un material como el cobre en los sistemas de aire acondicionado de hospitales y clínicas, así como en otras superficies de contacto, se consigue disminuir el riesgo de infecciones microbianas durante el período de hospitalización del paciente. Igualmente, no es en absoluto perjudicial para las personas.



Con tantas aplicaciones, no es de extrañar que sea el metal más utilizado a nivel mundial, solo después del hierro y el aluminio.

4

Buenavista de Cobre, también conocida como Cananea, es una mina de cobre ubicada en Sonora, México. La segunda mina de cobre más grande del mundo por reserva y con una producción anual de 510,000 toneladas, es una de las minas a cielo abierto más antiguas de América del Norte, abrió sus puertas en 1899.



5



El 6 de agosto de 2014 ocurrió el peor desastre ambiental en Sonora: el derrame de 40 mil metros cúbicos de sulfato de cobre mezclados con ácido sulfúrico y altas concentraciones de metales pesados muy dañinos para la salud y los ecosistemas

Provenientes de la mina Buenavista del Cobre, en Cananea (mina más importante de cobre en México).



Esta descarga de lixiviados mineros afectó por lo menos a 22 mil personas que habitan en 7 municipios aledaños a los ríos Sonora y Bacanuchi.



7

Entre los daños que pueden causar los altos niveles de metales en el agua están: problemas en el sistema nervioso, daños hepáticos, pulmonares, renales, reproductivos y neurológicos, que pueden propiciar enfermedades como el Alzheimer, mal de Parkinson, hepatitis, cáncer, hemocromatosis o hasta la muerte.



8

Actualmente, el proyecto “El Pilar” en el centro-norte de Sonora, en el Municipio de Santa Cruz, México; pretende poner en operación una nueva mina de Cobre. Los habitantes han denunciado que la reserva de Cobre no es suficiente para poner en riesgo la salud de todos los habitantes de la zona y desean evitar un desastre como el ocurrido en 2014 con la mina Cananea.

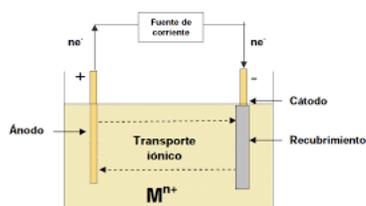
La falta de acuerdo entre empresarios y habitantes ha llevado a las autoridades a dictaminar que la mina solo podrá iniciar operaciones si se certifica que el contenido de cobre en el mineral es mayor al 0.30% (80% del rendimiento de la mina Cananea)



Envían a tu laboratorio una muestra de 436.9354 g de calcosina de cobre, extraída de “El Pilar”, para que certifiques el contenido de cobre en el mineral.



La muestra de 436.9354 g de mineral se trata con ácido nítrico concentrado, para oxidar y disolver los metales contenidos en ella. Posteriormente, se coloca en el sistema una malla de platino y se electrodeposita sobre ésta de manera selectiva y total el cobre presente en la muestra



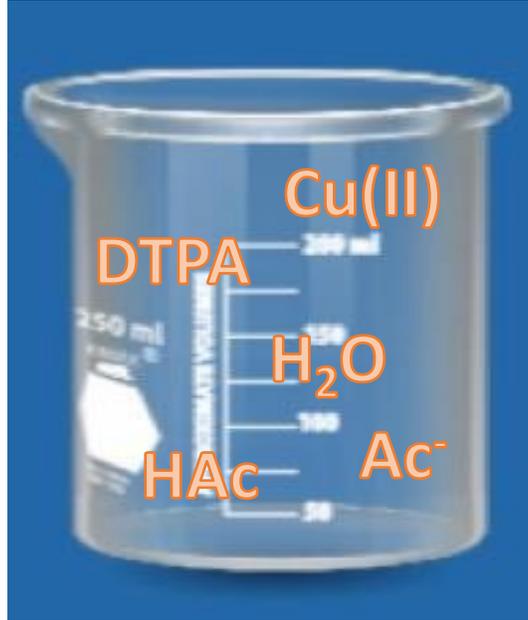
11

La malla de platino se retira de la solución y se coloca en la mínima cantidad de ácido nítrico 3 M para disolver todo el cobre depositado, la solución se afora a 500mL (solución A). Se toma una alícuota de 10 mL de la solución A y se aforan a 50mL con buffer de ácido acético-acetato de concentración total 0.5M y pH impuesto de 5.3 (solución B). Se toman 5 alícuotas de 5mL de la solución B y se valoran con DTPA (D^{5-}) $8.5 \times 10^{-3}M$ aforado en el mismo buffer, gastándose un volumen promedio de punto de equivalencia de 4.53 mL, utilizando como indicador de fin de valoración el 1-2 Piridilazol-2-naftol (PAN).



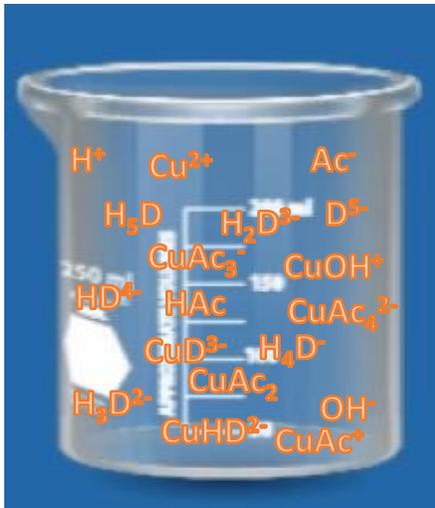
12

¿Cuáles son las especies que tengo en el sistema?



13

Busquemos los datos en la literatura:



Ion metálico	Complejo	Componentes	Fuerza iónica	Log K_{st}	Ref. núm.
Cu ²⁺		Acido acético CH ₃ COOH=HL			
	CuL	Cu+L	1	1,7	6
	CuL ₂	Cu+2L	1	2,7	
	CuL ₃	Cu+3L	1	3,1	
	CuL ₄	Cu+4L	1	2,9	

Acido	HL	Log K_{HL}^H	
		A $\mu=0$	A $\mu=0,1$ a menos que se indique otra cosa. Constantes combinadas.
Acido acético CH ₃ COOH	HL	4,76	4,65

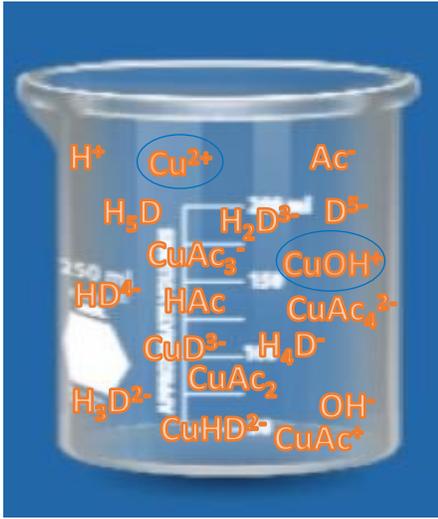
Ion metálico	Fuerza iónica	Log β_1	Log β_2	Log β_3	Log β_4	Log $K_{Mn(OH)_n}^{nOH}$	Ref. núm.
Cu ²⁺	0	6,0				17,1 m=2; n=2	15

Valores logarítmicos de $\alpha_{L(H)}$ para aniones aminocarboxílicos *

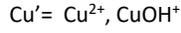
pH	Glicina	Acido iminodi-acético	DCTA	DTPA	EDTA	EGTA	HEDTA	NTA
Constantes utilizadas:								
log K_1	9,66	9,46	11,78	10,56	10,34	9,54	9,81	9,81
log K_2	2,47	2,73	6,20	8,69	6,24	8,93	5,41	2,57
log K_3			3,60	4,37	2,75	2,73	2,72	1,97
log K_4			2,51	2,87	2,07	2,08		
log K_5				1,94				

Ion	DCTA			DTPA			EDTA		
	K_{MHL}^H	K_{ML}^H	K_{MOHL}^{OH}	K_{MHL}^H	K_{ML}^H	K_{MOHL}^{OH}	K_{ML}^H	K_{ML}^H	K_{MOHL}^{OH}
Cu ²⁺	3,1	21,3	5,0	20,5	5,5	3,0	18,8	2,5	

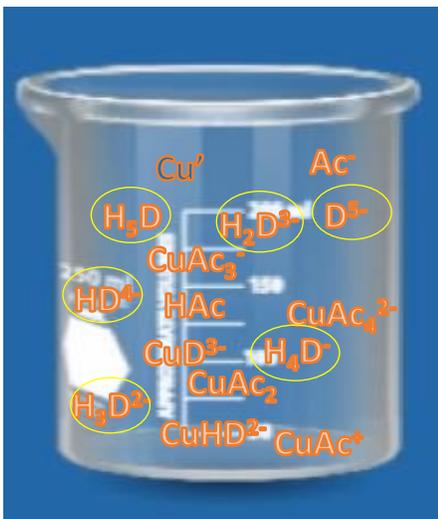
¿Cuál es el equilibrio de valoración?



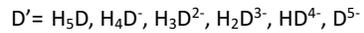
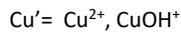
Si amortiguamos pH, ¿Cuántos conjuntos podemos formar?



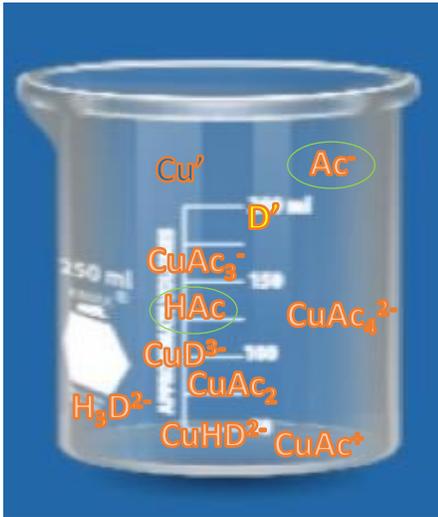
¿Cuál es el equilibrio de valoración?



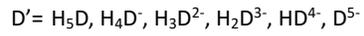
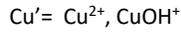
Si amortiguamos pH, ¿Cuántos conjuntos podemos formar?



¿Cuál es el equilibrio de valoración?

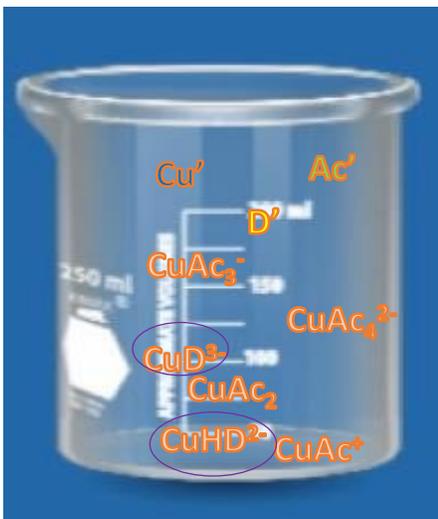


Si amortiguamos pH, ¿Cuántos conjuntos podemos formar?

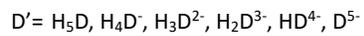
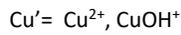


17

¿Cuál es el equilibrio de valoración?

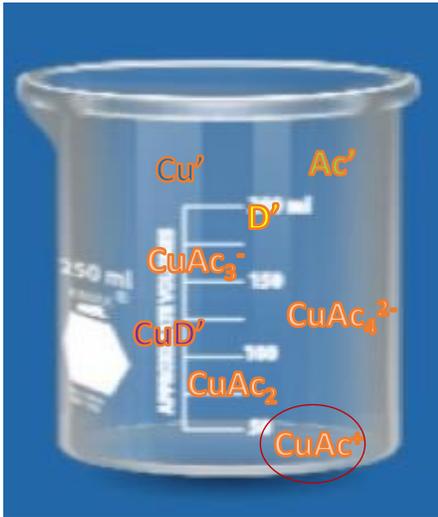


Si amortiguamos pH, ¿Cuántos conjuntos podemos formar?

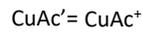
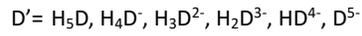
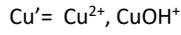


18

¿Cuál es el equilibrio de valoración?

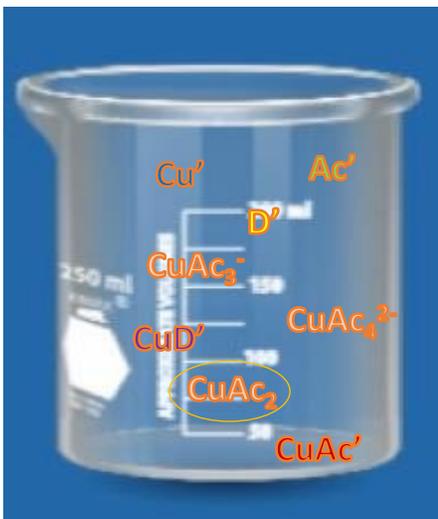


Si amortiguamos pH, ¿Cuántos conjuntos podemos formar?

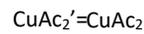
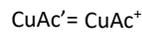
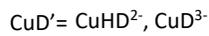
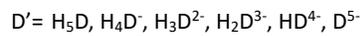
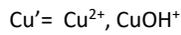


19

¿Cuál es el equilibrio de valoración?

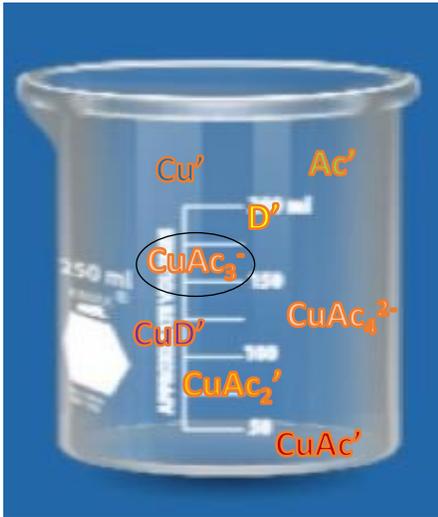


Si amortiguamos pH, ¿Cuántos conjuntos podemos formar?

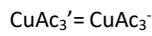
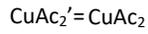
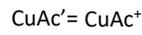
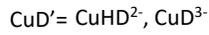
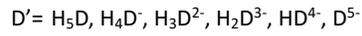
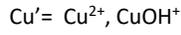


20

¿Cuál es el equilibrio de valoración?

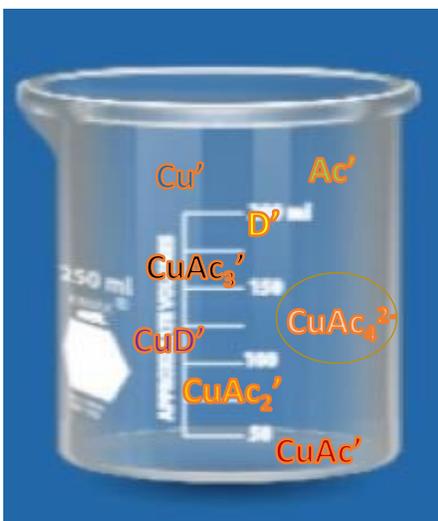


Si amortiguamos pH, ¿Cuántos conjuntos podemos formar?

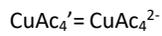
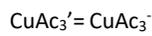
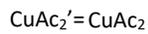
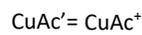
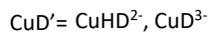
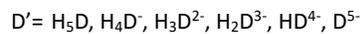
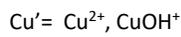


21

¿Cuál es el equilibrio de valoración?

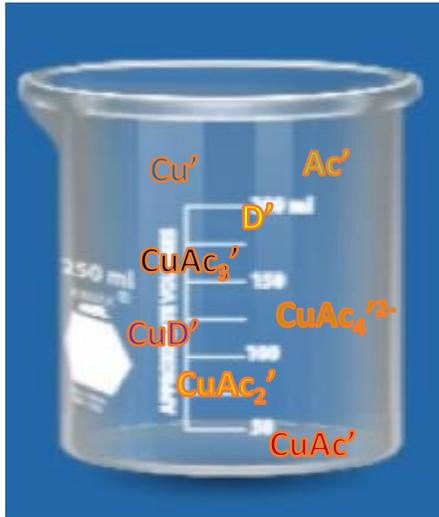


Si amortiguamos pH, ¿Cuántos conjuntos podemos formar?

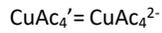
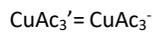
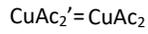
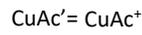
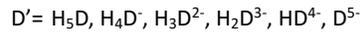
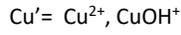


22

¿Cuál es el equilibrio de valoración?

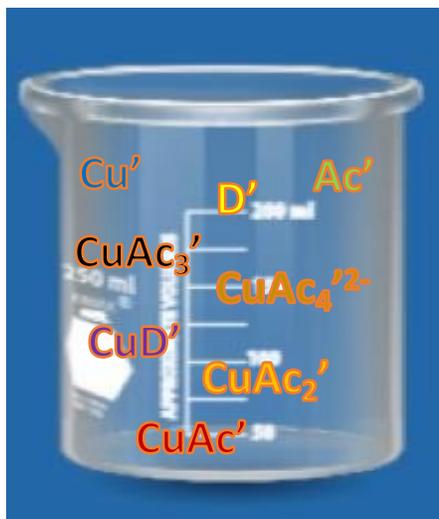


Si amortiguamos pH, ¿Cuántos conjuntos podemos formar?



23

Todavía no es simple plantear el equilibrio de valoración

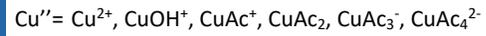
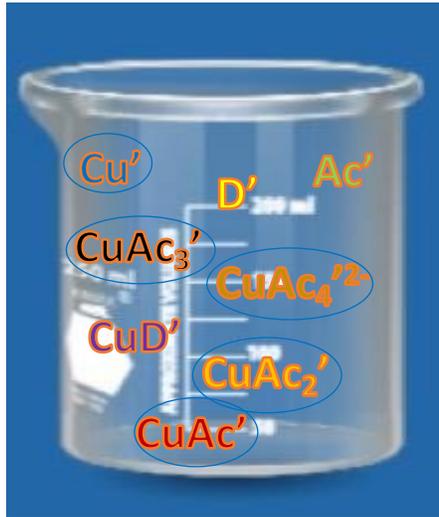


Podemos amortiguar una segunda partícula

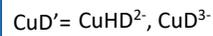
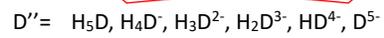
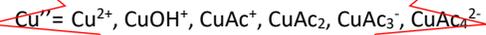
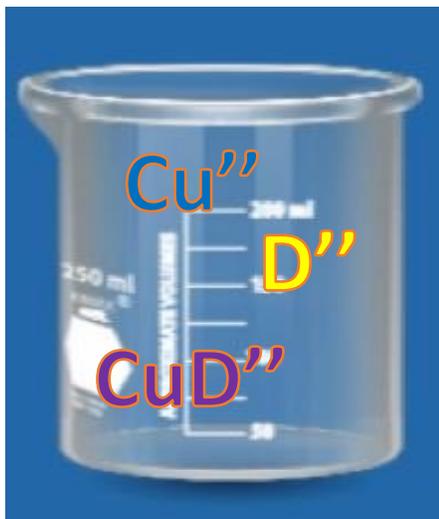


24

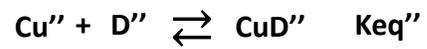
Si amortiguamos Ac', tendremos las siguientes especies generalizadas:



25

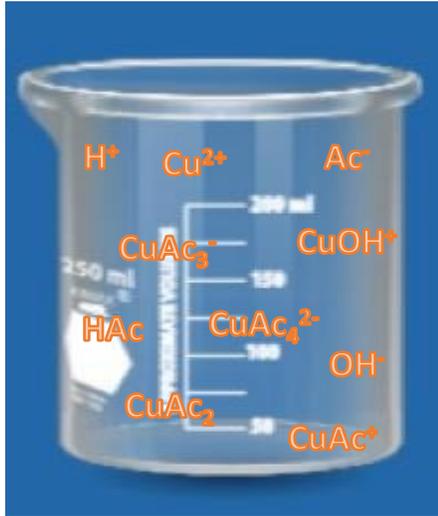


El equilibrio generalizado de valoración será:



26

Estudiaremos primero, la interacción de las especies de Cu(II) con el buffer HAC/Ac⁻; es decir lo que tenemos en la alícuota de valoración (antes de iniciar a valorar)



Acido	HL	Log K _{lit.}	
		A μ=0	A μ=0,1 a menos que se indique otra cosa. Constantes combinadas.
Acido acético CH ₃ COOH	HL	4,76	4,65

Ion metálico	Fuerza iónica	Log β ₁	Log β ₂	Log β ₃	Log β ₄	Log K _{M(OH)ⁿ}	Ref. núm.
Cu ²⁺	0	6,0				17,1 m=2; n=2	15

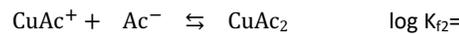
Ion metálico	Complejo	Componentes	Fuerza iónica	Log K _{est.}	Ref. núm.
Acido acético CH ₃ COOH=HL					
Cu ²⁺	CuL ⁻	Cu+L	1	1,7	6
	CuL ₂	Cu+2L	1	2,7	
	CuL ₃	Cu+3L	1	3,1	
	CuL ₄	Cu+4L	1	2,9	

27

Comencemos por analizar la estabilidad de los anfolitos del sistema Cu(II)/Acetato, en función del pAc⁻

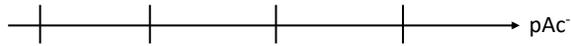
Ion metálico	Complejo	Componentes	Fuerza iónica	Log K _{est.}	Ref. núm.
Acido acético CH ₃ COOH=HL					
Cu ²⁺	CuL ⁻	Cu+L	1	1,7	6
	CuL ₂	Cu+2L	1	2,7	
	CuL ₃	Cu+3L	1	3,1	
	CuL ₄	Cu+4L	1	2,9	

Los datos reportados son equilibrios de formación global, pero para construir la escala de predicción de reacciones, el método de Charlot indica que debemos utilizar equilibrio sucesivos.

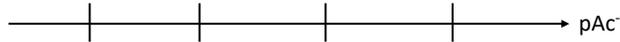


28

Con los equilibrios sucesivos, contruimos la EPR en función del pAc^-



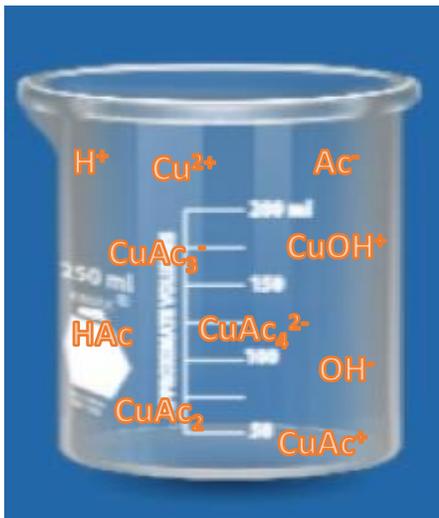
Todos los anfotitos son estables, por lo tanto, pueden llegar a ser las especies predominantes del sistema en algún momento.



Ahora debemos estudiar cada uno de estos equilibrios en función del pH, de esta manera tendremos 4 equilibrios generalizados y 4 trayectorias.

29

Regresemos a establecer nuestros conjuntos de especies generalizadas en función del pH



$Cu' =$

$Ac' =$

$CuAc' =$

$CuAc_2' =$

$CuAc_3' =$

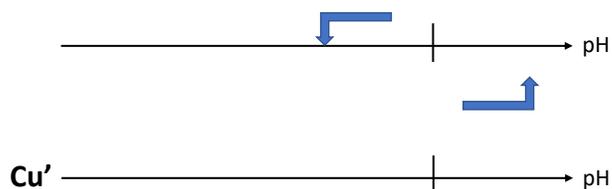
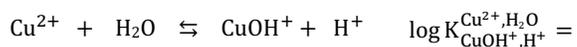
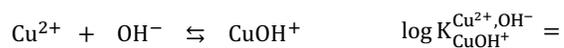
$CuAc_4' =$

Estudiemos las especies generalizadas como función del pH.

30

Para Cu(II) en agua, tenemos reportado un hidroxocomplejo.

Ion metálico	Fuerza iónica	Log β_1	Log β_2	Log β_3	Log β_4	Log $K_{M_m(OH)_n}^{mOH}$	Ref. núm.
Cu ²⁺	0	6,0				17,1 m=2; n=2	15

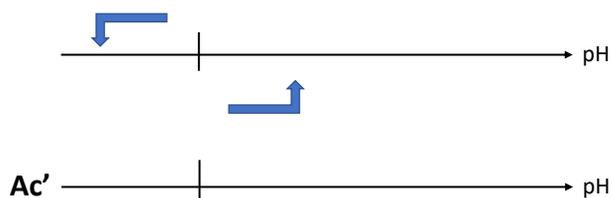


31

Para Acetato en agua tenemos:

Acido	HL	Log K_{HL}^H	
		A $\mu=0$	A $\mu=0,1$ o menos que se indique otra conc. Constantes combinadas.
Acido acético CH ₃ COOH	HL	4,76	4,65

Como la literatura me da el valor de pKa, podemos colocar las especies directamente en la escala de pH



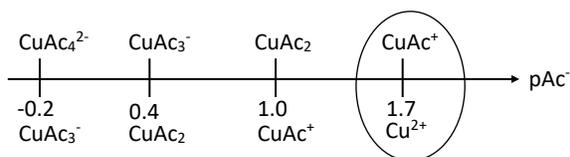
32

Como los complejos de CuAc_n^{2-n} (donde $n=1,2,3,4$) no dependen del pH, podemos expresar sus escalas en función del pH de la siguiente forma:

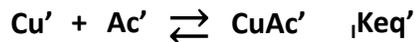


33

Con la ayuda de la escala construida anteriormente para los complejos de Cu(II) en función del pAc' , podemos plantear el primer equilibrio generalizado.



Primer equilibrio generalizado:



$$K_{\text{eq}}' = \frac{[\text{CuAc}']}{[\text{Cu}'][\text{Ac}']} \quad \text{Despejando } [\text{Ac}'] \quad [\text{Ac}'] =$$

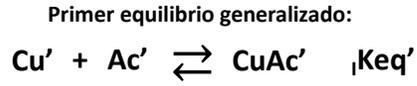
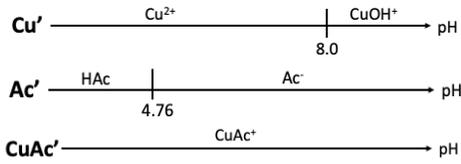
Aplicando $-\log$:

$$\text{pAc}' =$$

Cuando las concentraciones de donador y receptor son iguales:

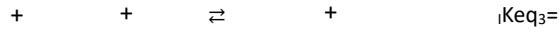
$$\text{pAc}' =$$

34

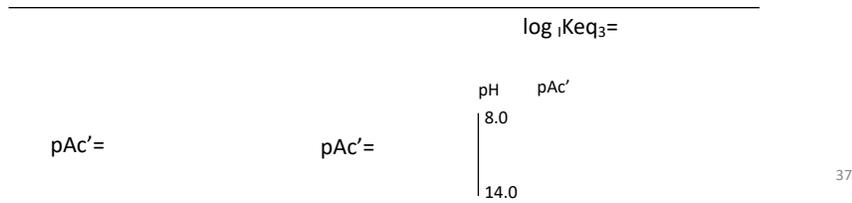


Los equilibrios representativos serán

Si $\text{pH} \geq 8.0$



Ley de Hess

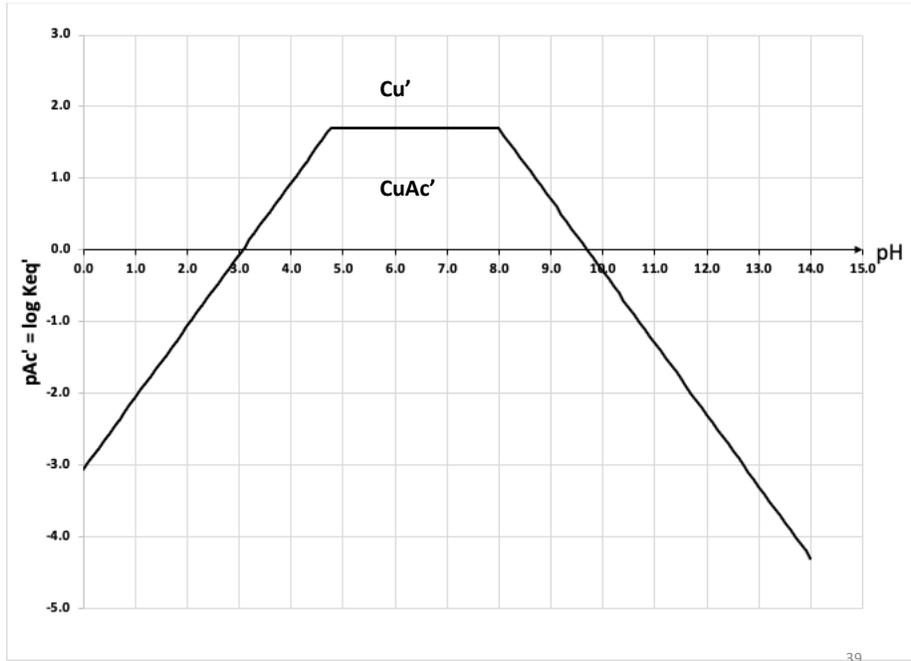


Primer equilibrio generalizado:

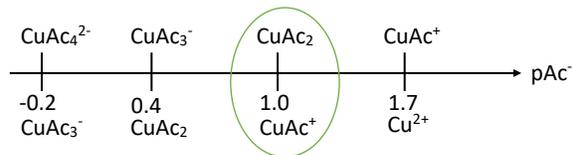


Intervalo de pH	Equilibrio representativo	pAc'
$\text{pH} \leq 4.76$		
$4.76 \leq \text{pH} \leq 8.0$		
$\text{pH} \geq 8.0$		

Ahora podemos graficar este primer equilibrio, en el plano $\text{pAc}' = f(\text{pH})$



Con la ayuda de la escala construida anteriormente para los complejos de Cu(II) en función del pAc' , podemos plantear el segundo equilibrio generalizado.



Segundo equilibrio generalizado:



$$K_{eq}' = \frac{[CuAc_2']}{[CuAc'][Ac']} \quad \text{Despejando } [Ac'] \quad [Ac'] =$$

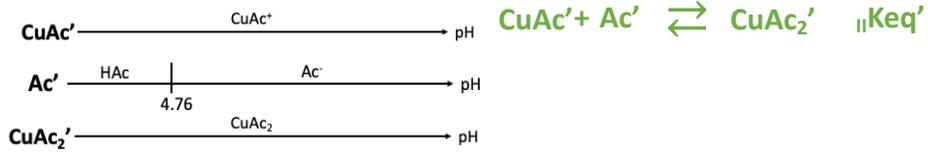
Aplicando $-\log$:

$$pAc' =$$

Cuando las concentraciones de donador y receptor son iguales:

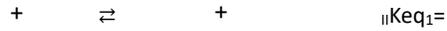
$$pAc' =$$

Segundo equilibrio generalizado:

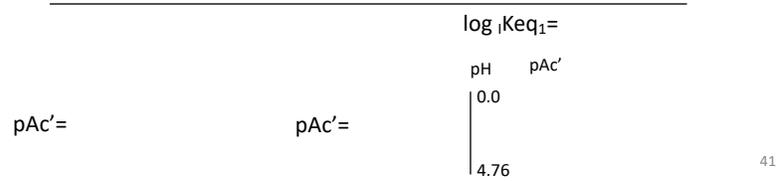


Los equilibrios representativos serán

Si $\text{pH} \leq 4.76$

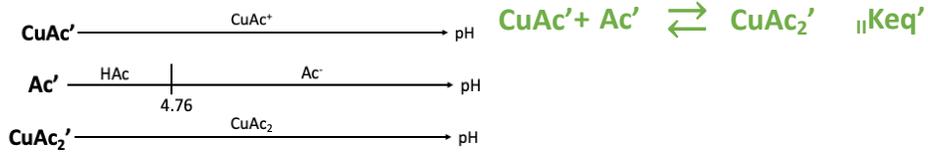


Ley de Hess



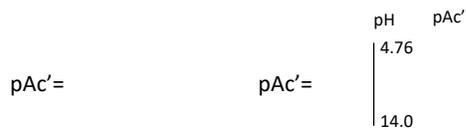
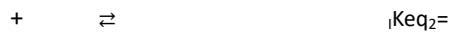
41

Segundo equilibrio generalizado:



Los equilibrios representativos serán

Si $\text{pH} \geq 4.76$



42

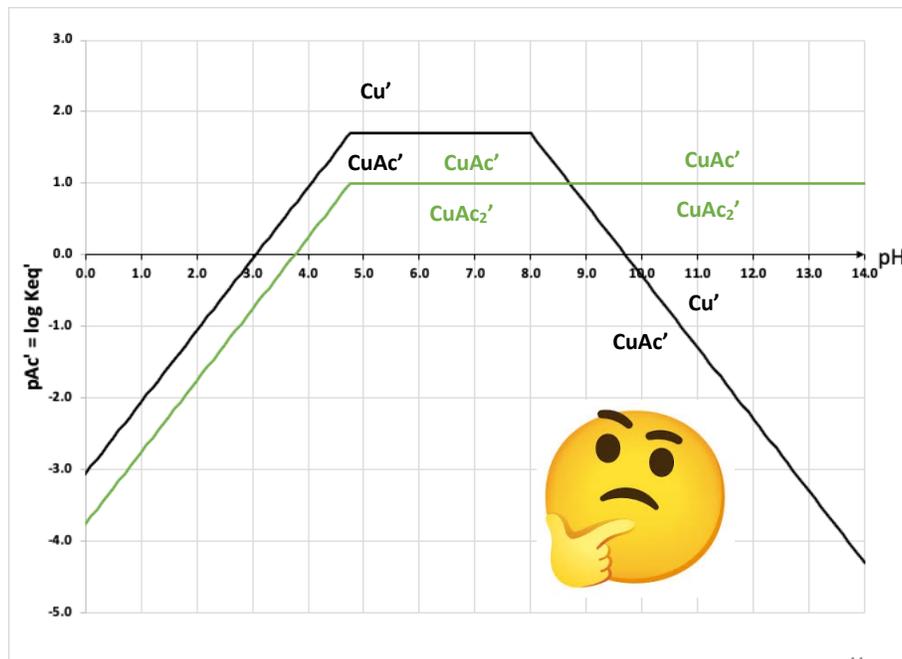
Segundo equilibrio generalizado:



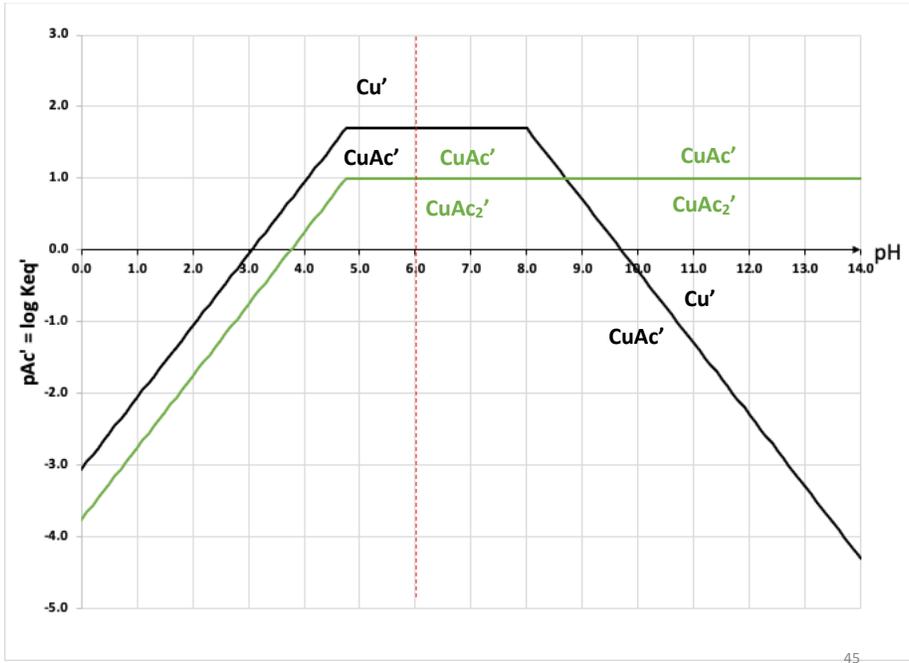
Intervalo de pH	Equilibrio representativo	pAc'
pH ≤ 4.76		
pH ≥ 4.76		

Ahora podemos graficar este primer equilibrio, en el plano pAc' = f (pH)

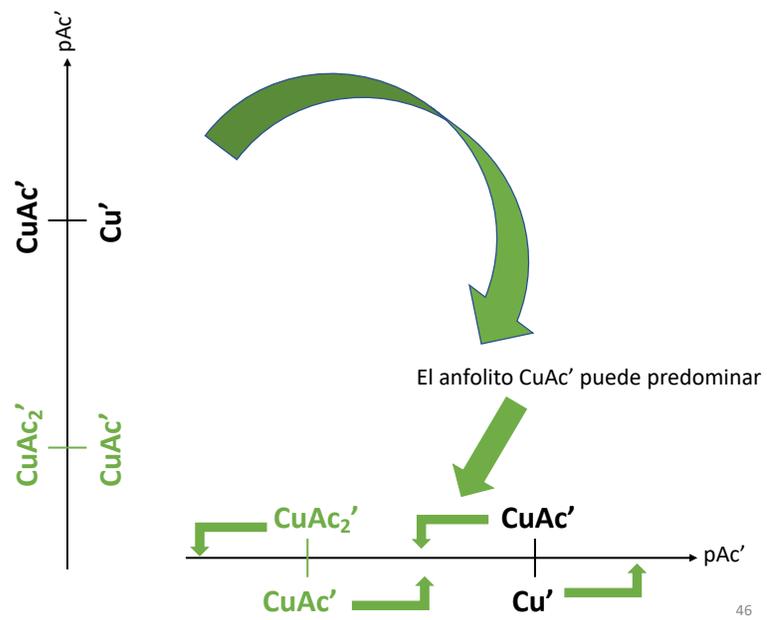
43



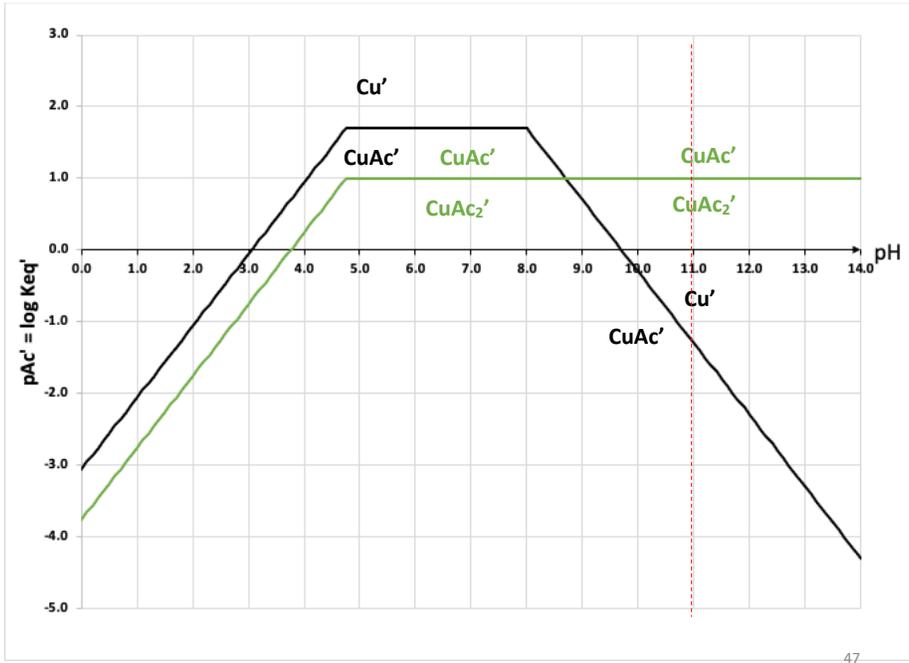
44



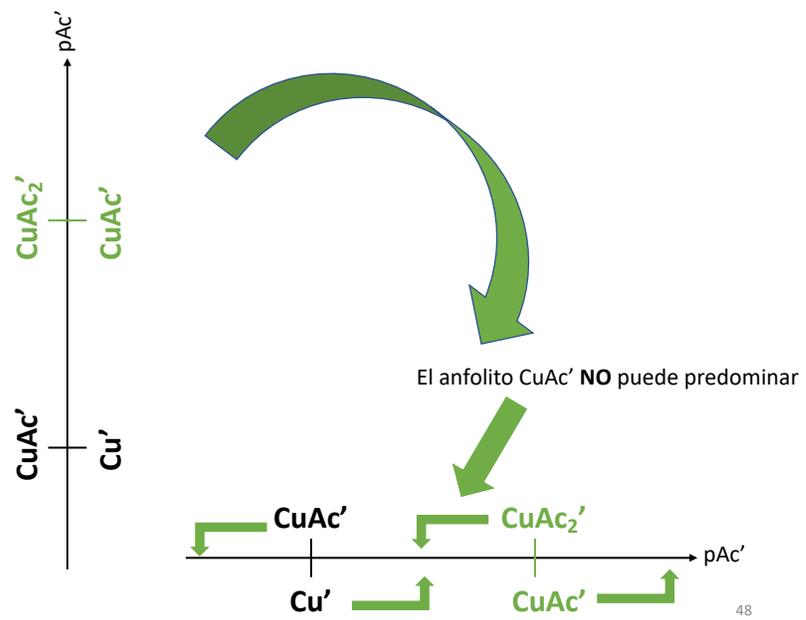
45



46

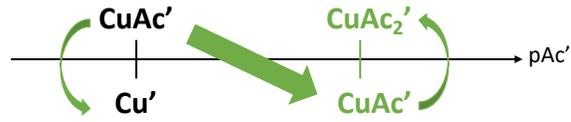


47

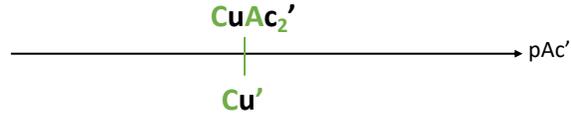


48

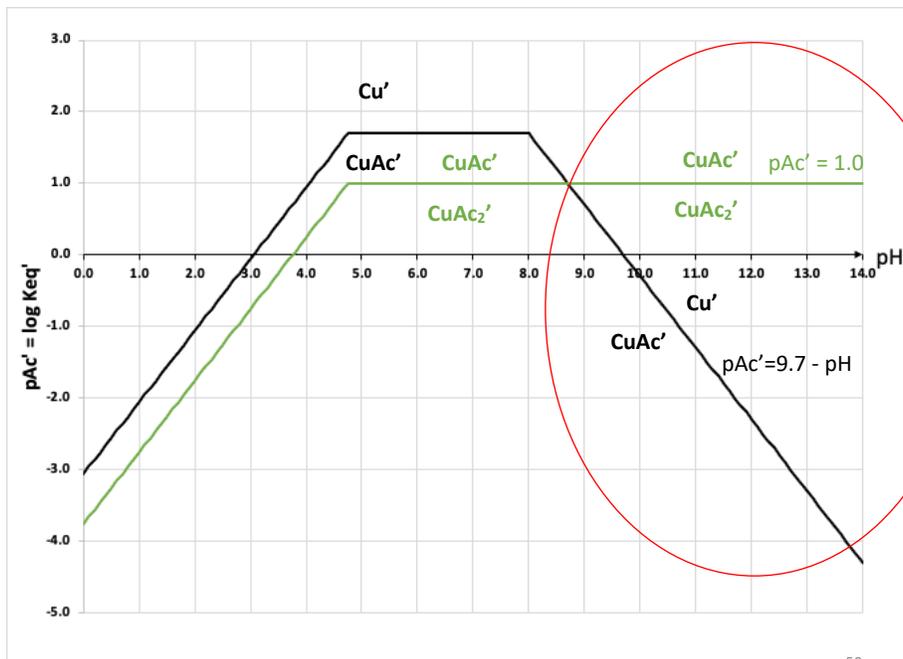
Cuando tengo un anfolito que dismuta:



Debo corregir la escala y colocar un nuevo par, donde no aparezca el anfolito que dismuta.



49



50

$$1.0 = 9.7 - \text{pH}$$

$$\text{pH} =$$

Equilibrio generalizado para la corrección:



$$K_g' = \frac{[\text{CuAc}_2']}{[\text{Cu}'][\text{Ac}']^2} \quad \text{Despejando } [\text{Ac}'] \quad [\text{Ac}']^2 =$$

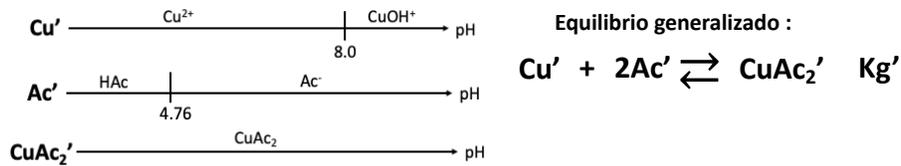
Aplicando -log:

$$2\text{pAc}' =$$

Cuando las concentraciones de donador y receptor son iguales:

$$\text{pAc}' =$$

51

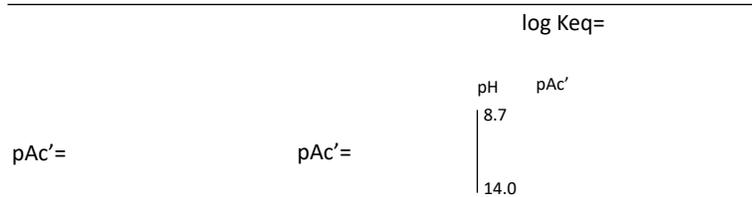


El equilibrio representativo será

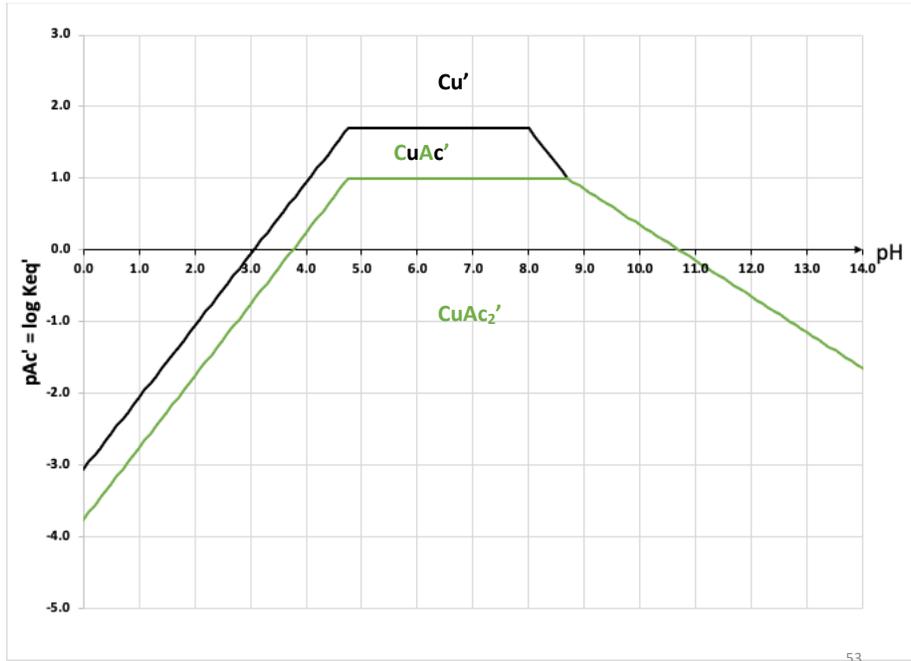
Si $\text{pH} \geq$



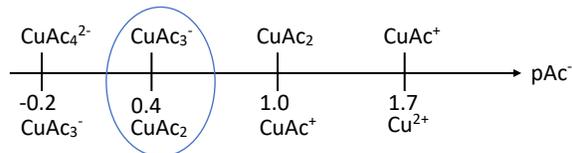
Ley de Hess



52



Con la ayuda de la escala construida anteriormente para los complejos de Cu(II) en función del pAc' , podemos plantear el tercer equilibrio generalizado.



Tercer equilibrio generalizado:



$$III Keq' = \frac{[CuAc_3']}{[CuAc_2'][Ac']} \quad \text{Despejando } [Ac'] \quad [Ac'] =$$

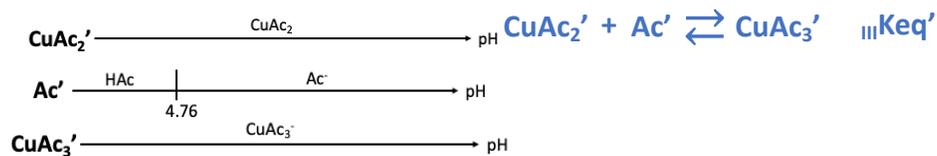
Aplicando $-\log$:

$$pAc' =$$

Cuando las concentraciones de donador y receptor son iguales:

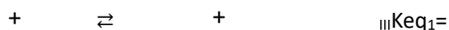
$$pAc' =$$

Tercer equilibrio generalizado:



Los equilibrios representativos serán

Si $\text{pH} \leq 4.76$

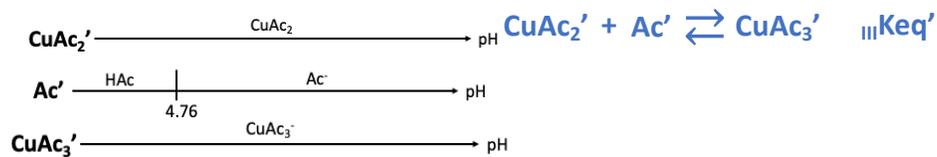


Ley de Hess

$$\begin{array}{c}
 \text{pAc}' = \quad \quad \quad \text{pAc}' = \\
 \log \text{III Keq}_1 = \\
 \begin{array}{|l}
 \text{pH} \quad \text{pAc}' \\
 0.0 \\
 4.76
 \end{array}
 \end{array}$$

55

Tercer equilibrio generalizado:



Los equilibrios representativos serán

Si $\text{pH} \geq 4.76$



$$\begin{array}{c}
 \text{pAc}' = \quad \quad \quad \text{pAc}' = \\
 \begin{array}{|l}
 \text{pH} \quad \text{pAc}' \\
 4.76 \\
 14.0
 \end{array}
 \end{array}$$

56

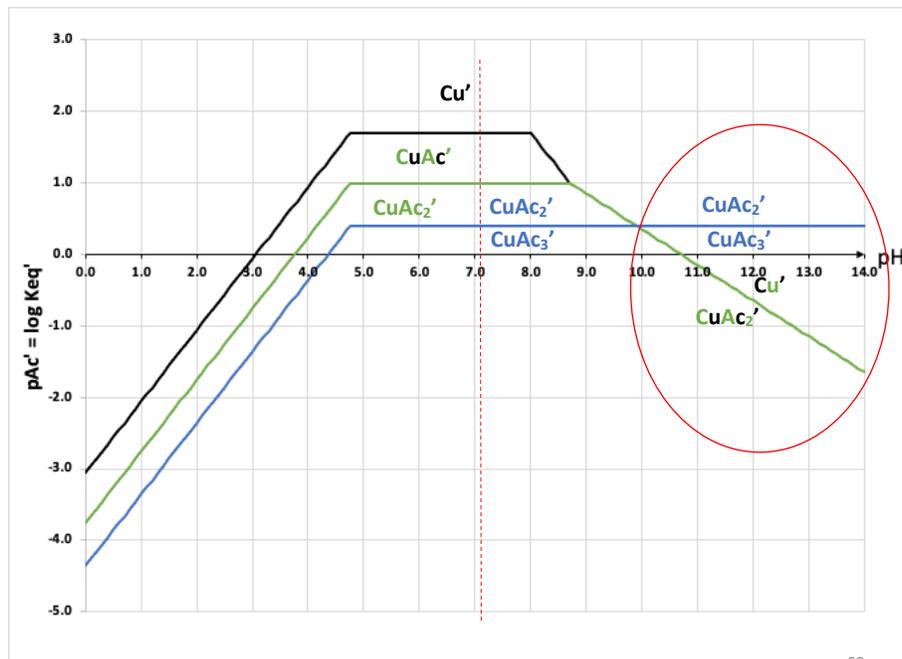
Tercer equilibrio generalizado:



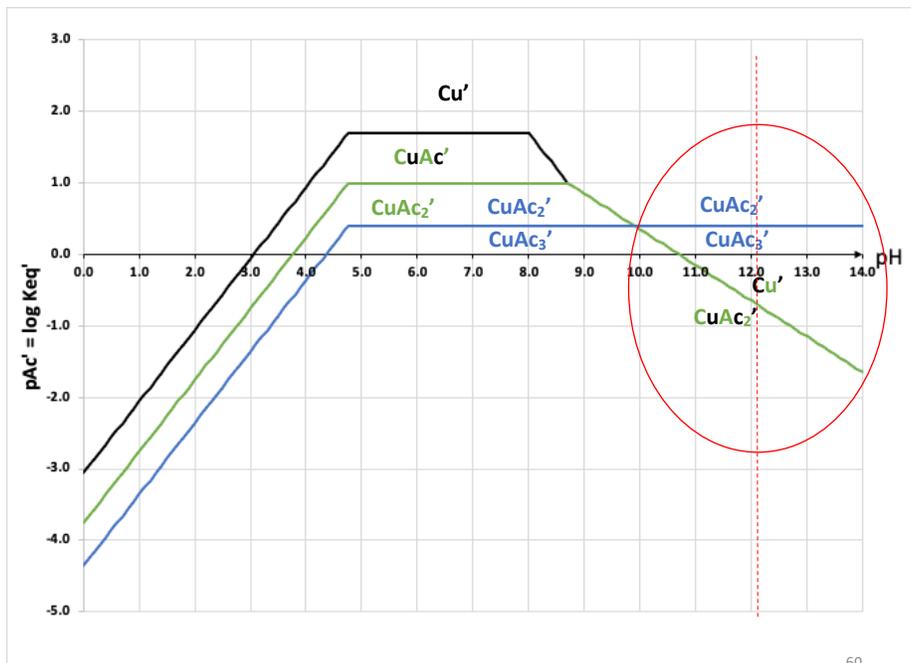
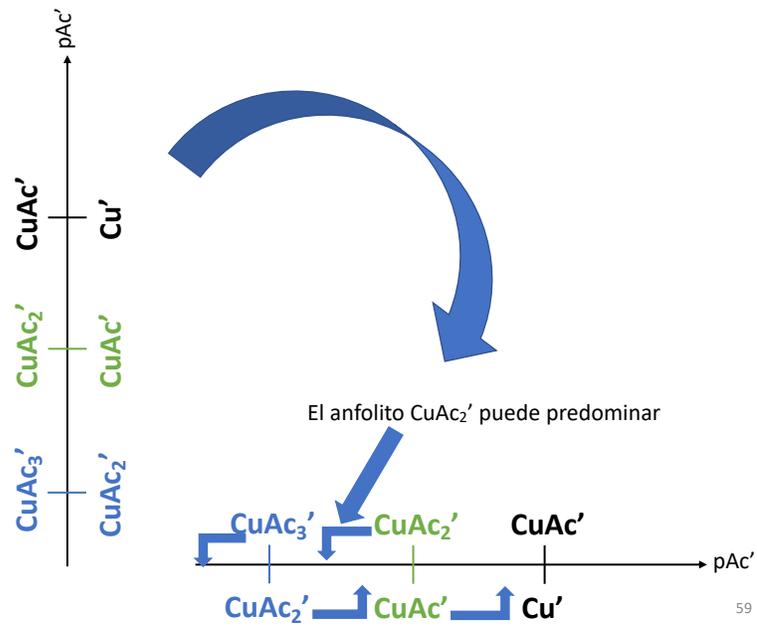
Intervalo de pH	Equilibrio representativo	pAc'
pH ≤ 4.76		
pH ≥ 4.76		

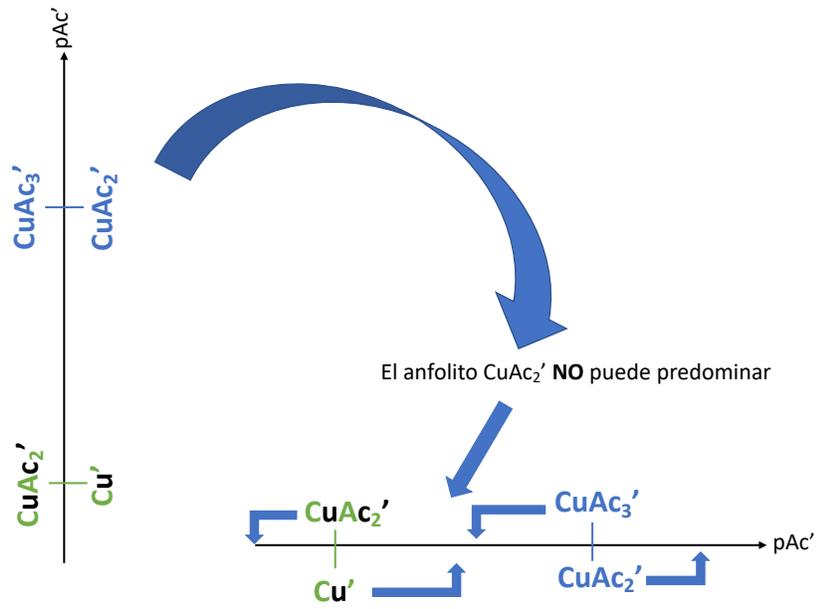
Ahora podemos graficar este tercer equilibrio, en el plano pAc' = f (pH)

57



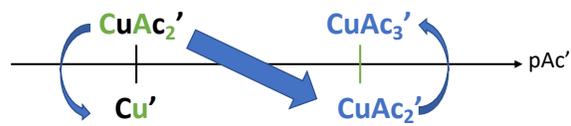
58



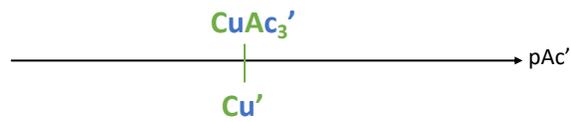


61

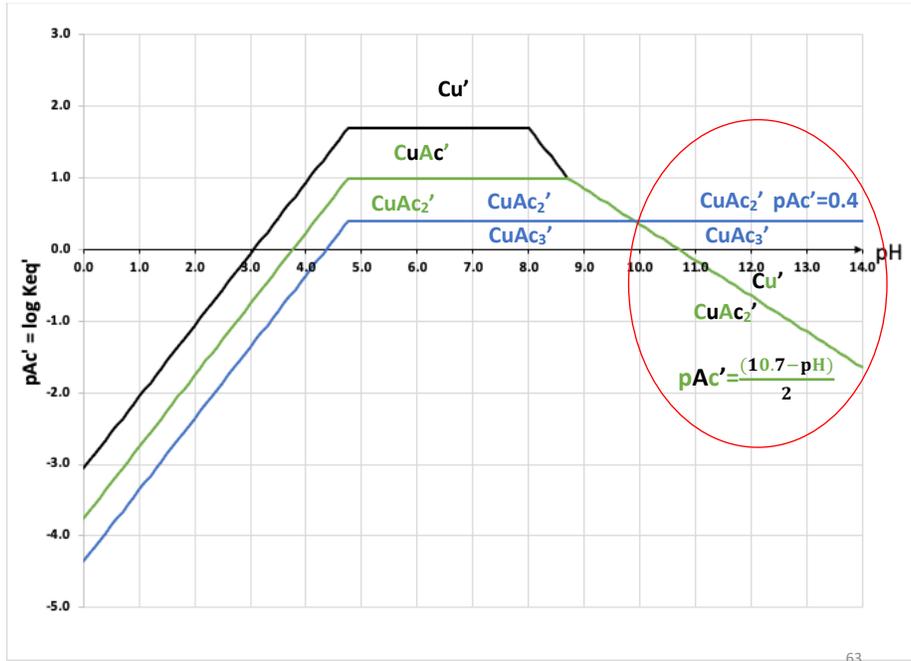
Cuando tengo un anfolito que dismuta:



Debo corregir la escala y colocar un nuevo par, donde no aparezca el anfolito que dismuta.



62



63

$$0.4 = \frac{(10.7 - pH)}{2}$$

$$pH =$$

Equilibrio generalizado para la corrección:



$$K_g' = \frac{[CuAc_3']}{[Cu'][Ac']^3} \quad \text{Despejando } [Ac'] \quad [Ac']^3 =$$

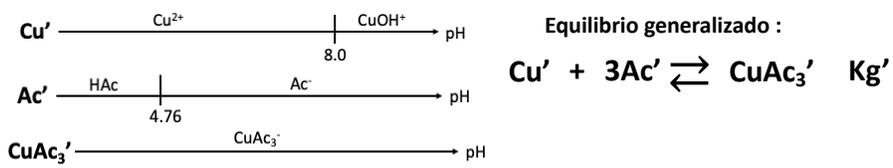
Aplicando - log:

$$3pAc' =$$

Cuando las concentraciones de donador y receptor son iguales:

$$pAc' =$$

64

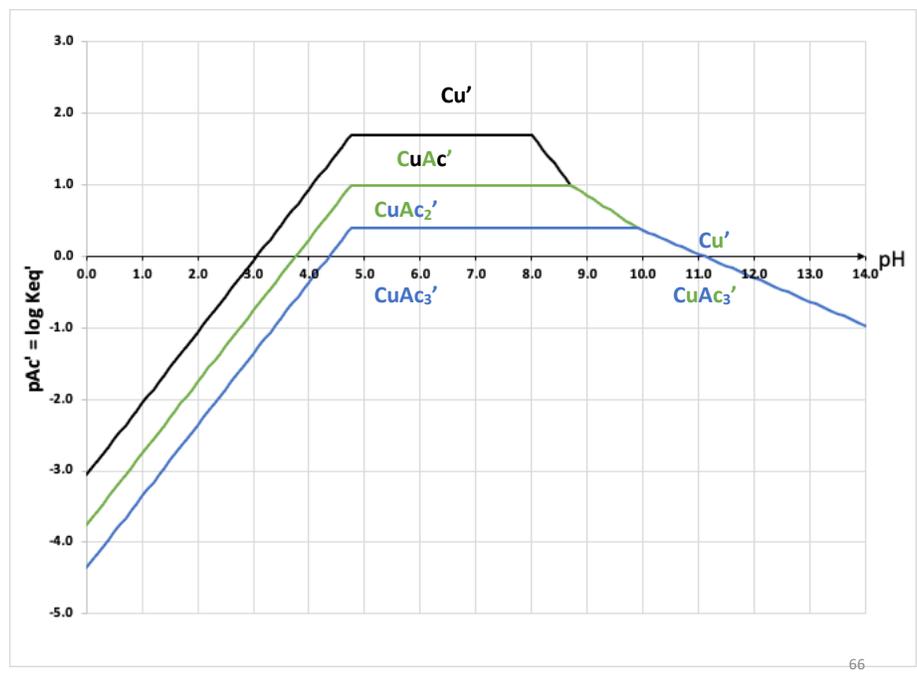
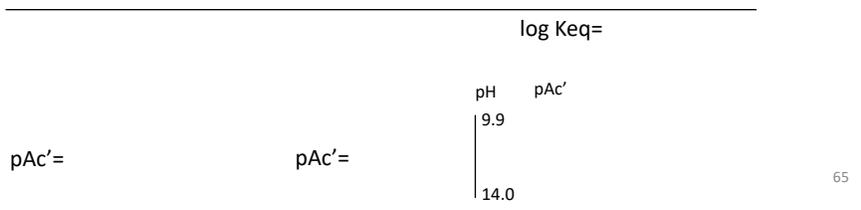


El equilibrio representativo será

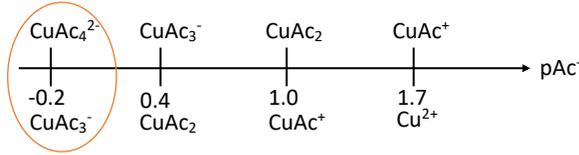
Si $\text{pH} \geq 9.9$



Ley de Hess



Con la ayuda de la escala construida anteriormente para los complejos de Cu(II) en función del pAc', podemos plantear el cuarto equilibrio generalizado.



Cuarto equilibrio generalizado:



$${}_{IV}\text{K}'_{\text{eq}} = \frac{[\text{CuAc}_4']}{[\text{CuAc}_3'][\text{Ac}']} \quad \text{Despejando } [\text{Ac}'] \quad [\text{Ac}'] =$$

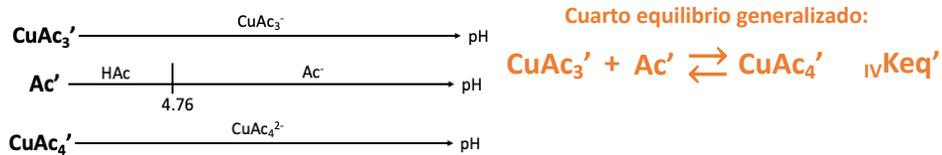
Aplicando -log:

$$\text{pAc}' =$$

Cuando las concentraciones de donador y receptor son iguales:

$$\text{pAc}' =$$

67

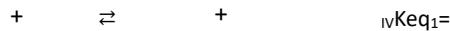


Cuarto equilibrio generalizado:



Los equilibrios representativos serán

Si $\text{pH} \leq 4.76$

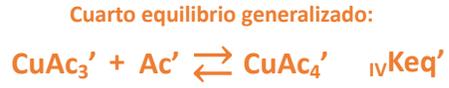
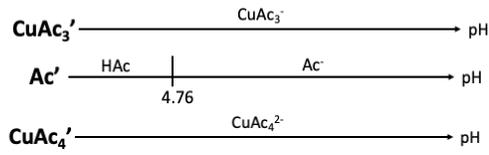


Ley de Hess

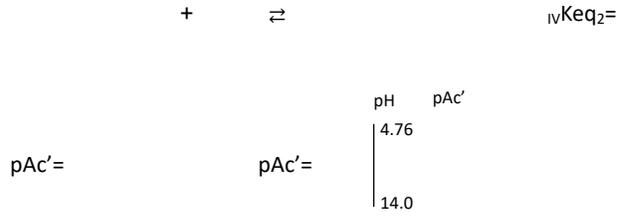
$$\text{pAc}' = \quad \text{pAc}' = \quad \log {}_{IV}\text{Keq}_1 =$$

pH	pAc'
0.0	
4.76	

68



Los equilibrios representativos serán
 Si $\text{pH} \geq 4.76$



69

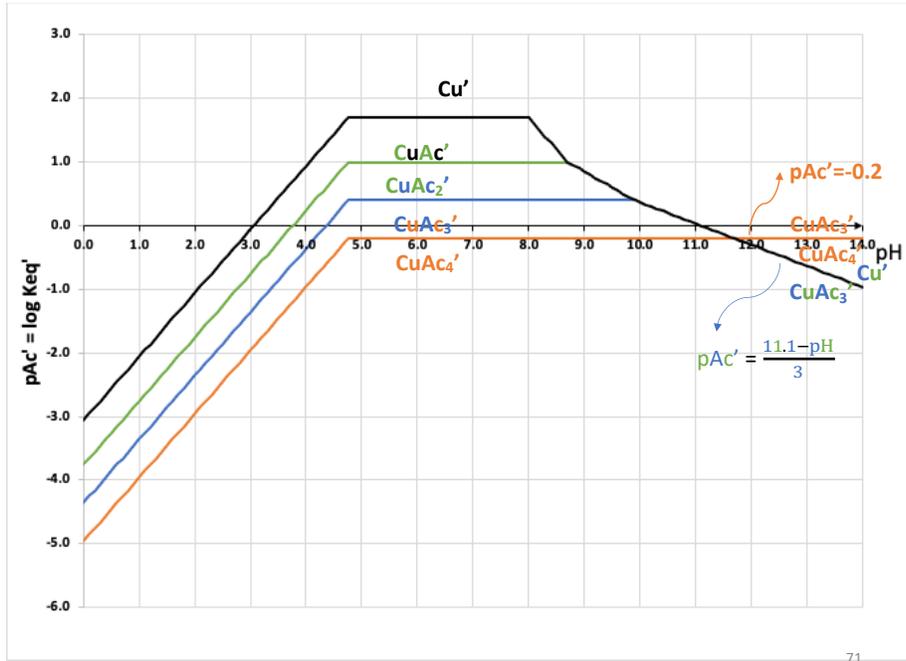
Cuarto equilibrio generalizado:



Intervalo de pH	Equilibrio representativo	pAc'
$\text{pH} \leq 4.76$		
$\text{pH} \geq 4.76$		

Ahora podemos graficar este tercer equilibrio, en el plano $\text{pAc}' = f(\text{pH})$

70



$$-0.2 = \frac{11.1 - \text{pH}}{3}$$

$$\text{pH} =$$

Equilibrio generalizado para la corrección:



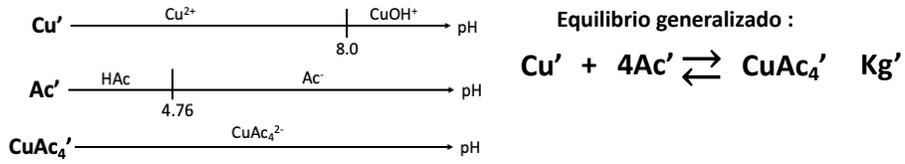
$$K_g' = \frac{[\text{CuAc}_4']}{[\text{Cu}'][\text{Ac}']^4} \quad \text{Despejando } [\text{Ac}'] \quad [\text{Ac}']^4 =$$

Aplicando - log:

$$4\text{pAc}' =$$

Cuando las concentraciones de donador y receptor son iguales:

$$\text{pAc}' =$$



El equilibrio representativo será

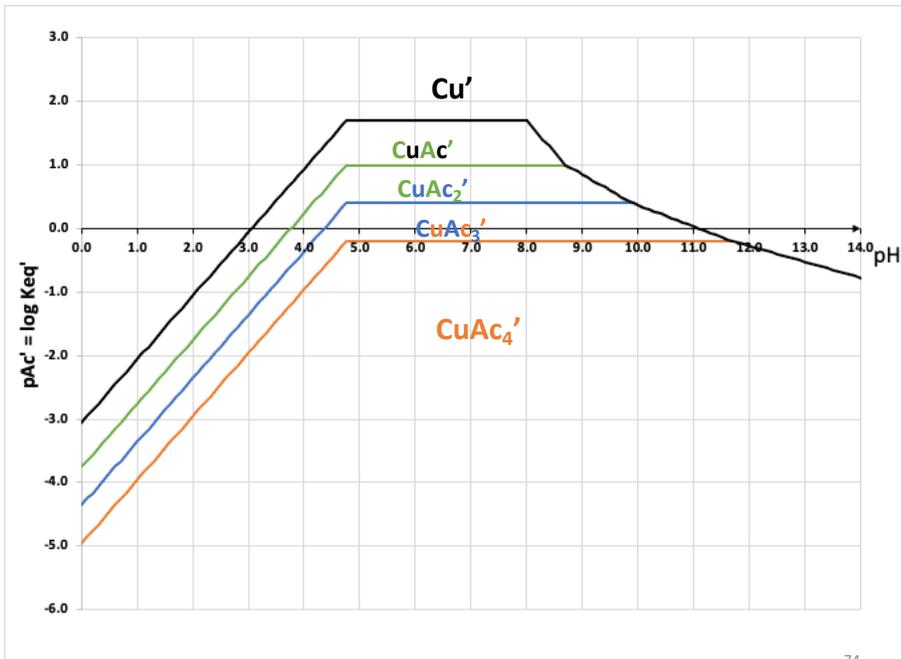
Si $\text{pH} \geq$



Ley de Hess

	log Keq=		
pAc' =	pAc' =	pH	pAc'
		11.7	
		14.0	

73



74

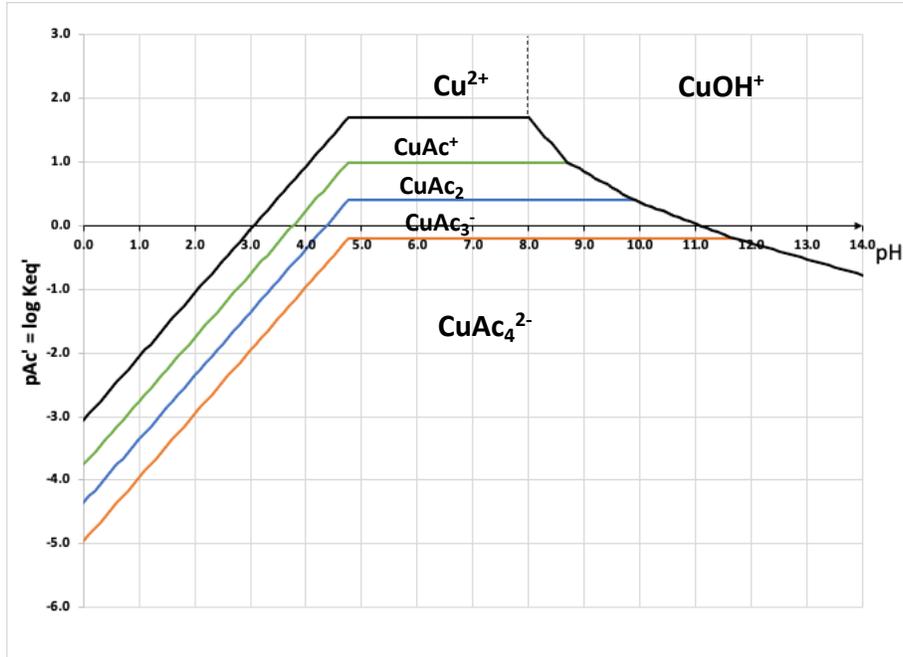
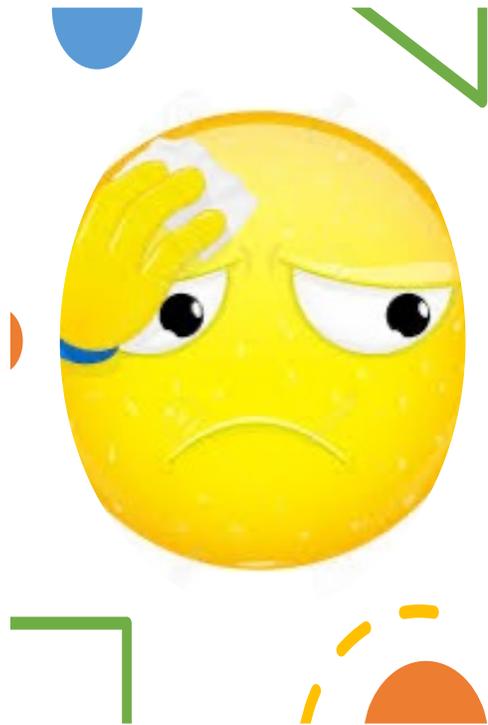


Diagrama de Zonas de Predominio (DZP) para las especies de Cu(II), $pAc' = f(pH)$. 75



Pero debemos recordar que este diagrama solo representa lo que hay en la alícuota de valoración.



Estudiemos
ahora la
valoración.