

## CLASE 4. VALORACIÓN COMPLEJOMÉTRICA BAJO DOBLE AMORTIGUAMIENTO (B).

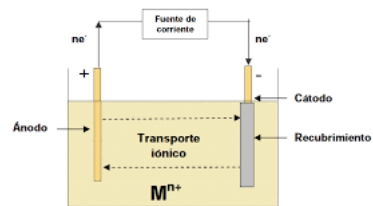
1



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

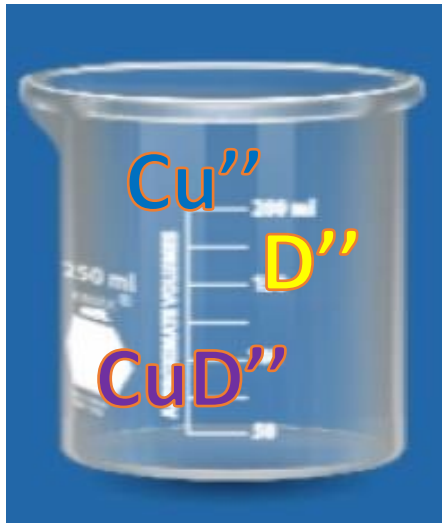


3

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).



4



$\text{Cu}'' =$

$\text{D}'' =$

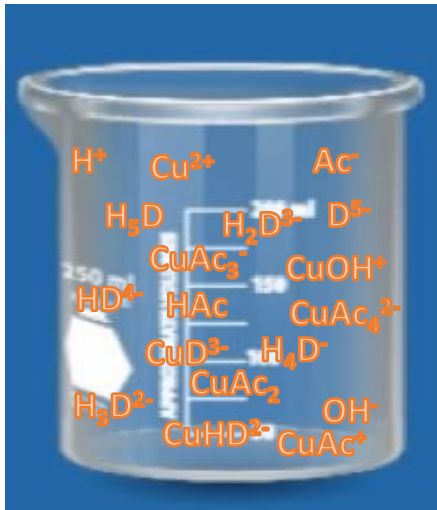
$\text{CuD}'' =$

El equilibrio generalizado de valoración será:



5

Los datos en la literatura:



Ion metálico	Complejo	Componentes	Fuerza iónica	Log $K_{st}$	Ref. núm.
$\text{Cu}^{2+}$		Acido acético $\text{CH}_3\text{COOH} = \text{HL}$			
	$\text{CuL}$	$\text{Cu} + \text{L}$	1	1,7	6
	$\text{CuL}_2$	$\text{Cu} + 2\text{L}$	1	2,7	
	$\text{CuL}_3$	$\text{Cu} + 3\text{L}$	1	3,1	
	$\text{CuL}_4$	$\text{Cu} + 4\text{L}$	1	2,9	

Acido	HL	$\text{Log } K_{HL}^H$	
		$A \mu = 0$	A $\mu = 0,1$ a menos que se indique otra cosa. Constantes conionadas.
Acido acético $\text{CH}_3\text{COOH}$	HL	4,76	4,65

Ion metálico	Fuerza iónica	Log $\beta_1$	Log $\beta_2$	Log $\beta_3$	Log $\beta_4$	Log $K_{Mn(OH)_n}^{nOH}$	Ref. núm.
$\text{Cu}^{2+}$	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			
	$K_{MHL}^H$	$K_{ML}^H$	$K_{MOHL}^{OH}$	$K_{MHL}^H$	$K_{ML}^H$	$K_{MOHL}^{OH}$	$K_{MHL}^H$	$K_{ML}^H$	$K_{MOHL}^{OH}$	
$\text{Cu}^{2+}$	3,1	21,3		5,0	20,5		5,5	3,0	18,8	2,5

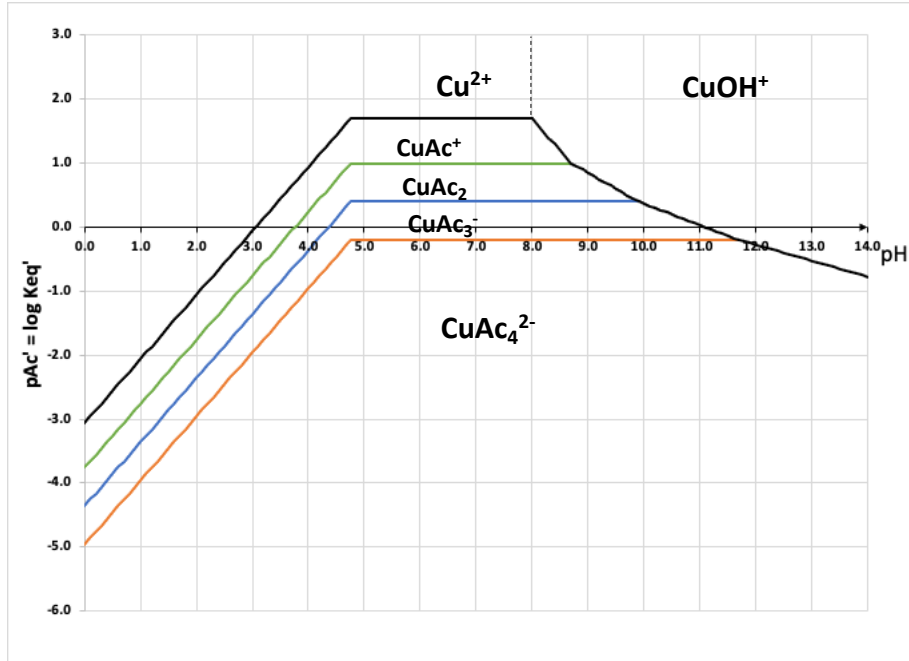


Diagrama de Zonas de Predominio (DZP) para las especies de Cu(II),  $pAc' = f(pH)$ . 7

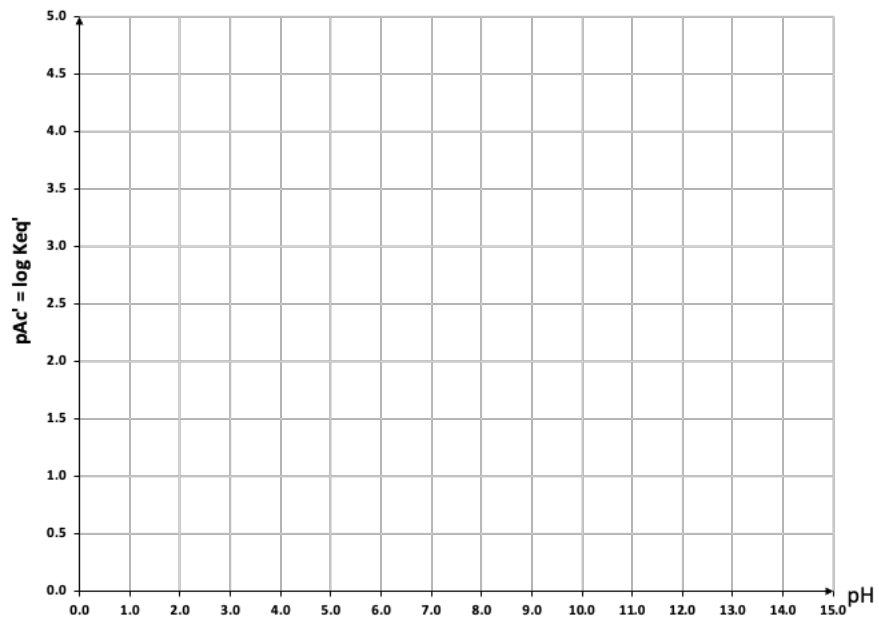


Diagrama de Zonas de Predominio (DZP) para las especies de DTPA,  $pAc' = f(pH)$ . 8

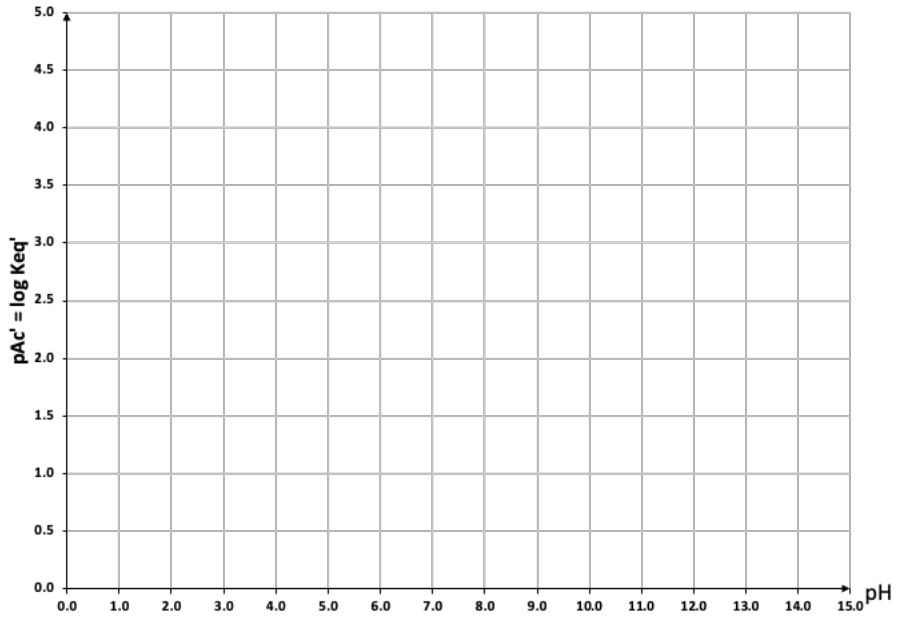


Diagrama de Zonas de Predominio (DZP) para las especies de CuDTPA,  $pAc' = f(pH)$ .

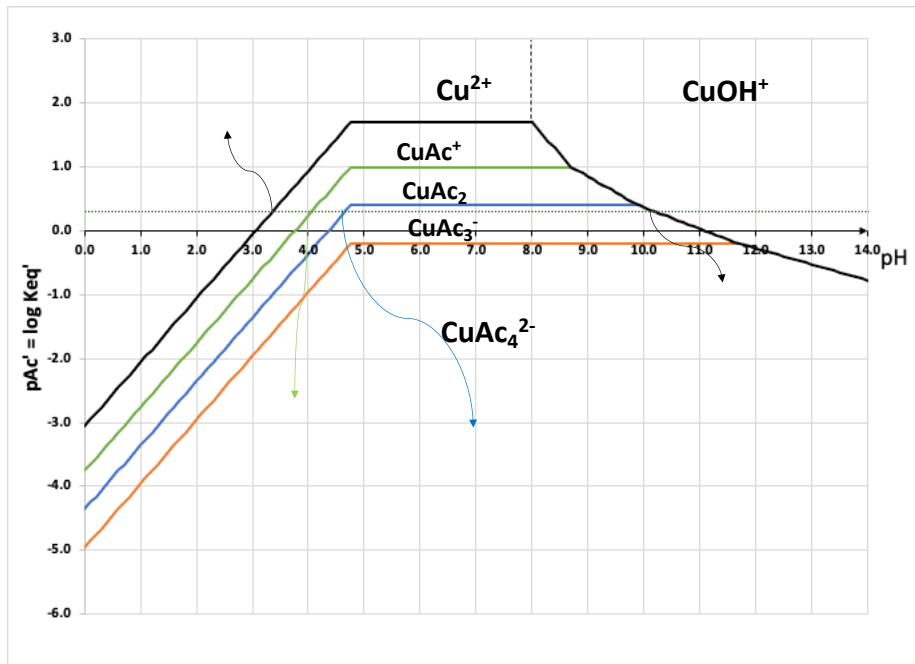
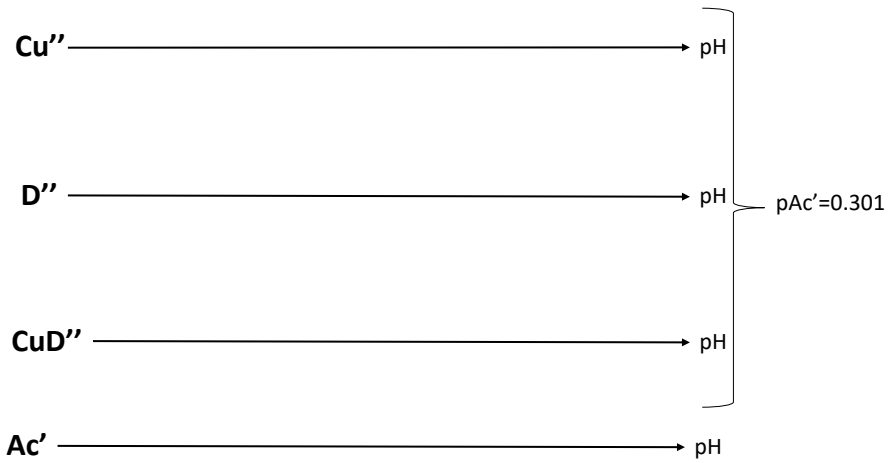
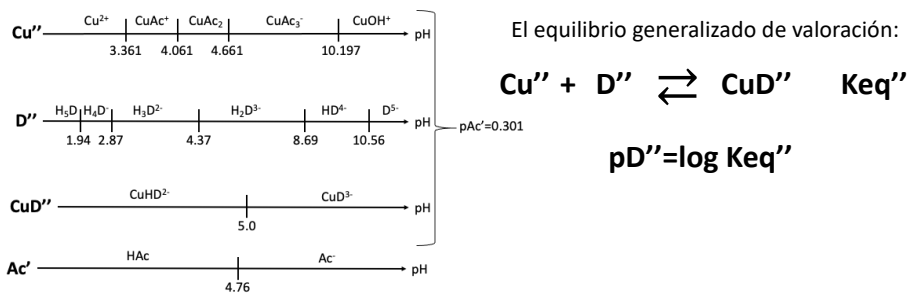


Diagrama de Zonas de Predominio (DZP) para las especies de Cu(II),  $pAc' = f(pH)$ . 10

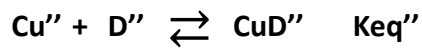


El equilibrio generalizado de valoración será:

11



El equilibrio generalizado de valoración:



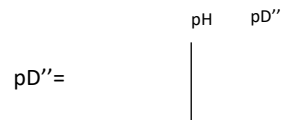
$$\text{pD}'' = \log \text{Keq}''$$

Los equilibrios representativos de valoración serán:

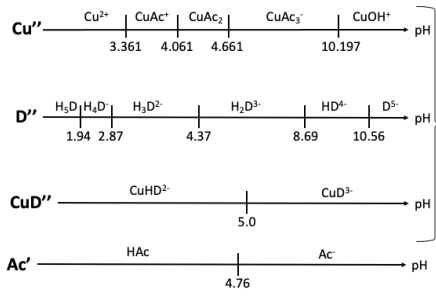
Si  $\text{pH} \leq$

$$\text{Keq}_1 =$$

$$\text{pD}'' =$$



12

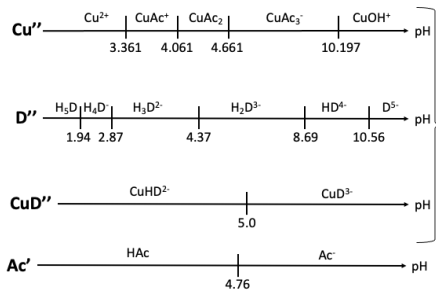
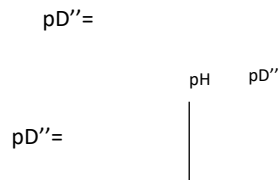


El equilibrio generalizado de valoración:  
 $Cu'' + D'' \rightleftharpoons CuD'' \quad Keq''$   
 $pD'' = \log Keq''$

Los equilibrios representativos de valoración serán:

Si  $\leq pH \leq$

$Keq_2 =$

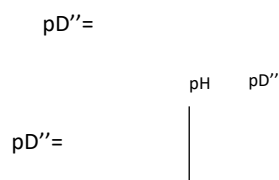


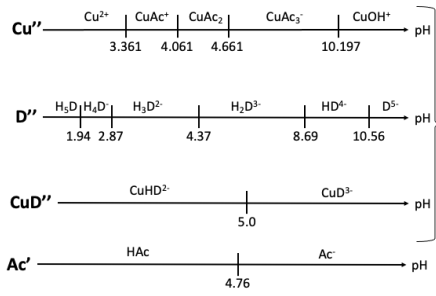
El equilibrio generalizado de valoración:  
 $Cu'' + D'' \rightleftharpoons CuD'' \quad Keq''$   
 $pD'' = \log Keq''$

Los equilibrios representativos de valoración serán:

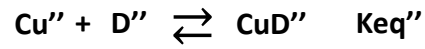
Si  $\leq pH \leq$

$Keq_3 =$





El equilibrio generalizado de valoración:



$$pD'' = \log \text{Keq}''$$

Los equilibrios representativos de valoración serán:

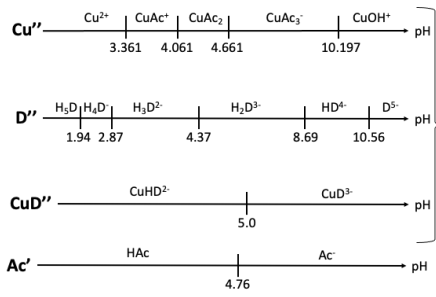
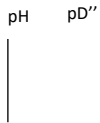
$$\text{Si} \quad \leq \text{pH} \leq$$

$$\text{Keq}_4 =$$

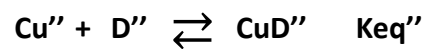
$$pD'' =$$

$$pD'' =$$

$$pD'' =$$



El equilibrio generalizado de valoración:



$$pD'' = \log \text{Keq}''$$

Los equilibrios representativos de valoración serán:

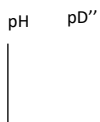
$$\text{Si} \quad \leq \text{pH} \leq$$

$$\text{Keq}_5 =$$

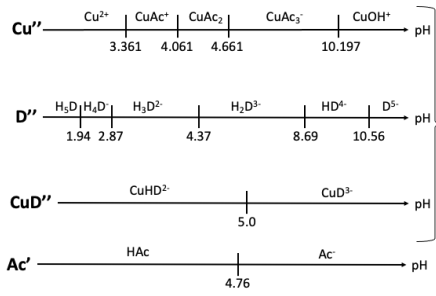
$$pD'' =$$

$$pD'' =$$

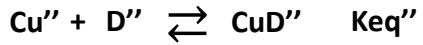
$$pD'' =$$







El equilibrio generalizado de valoración:



$$pD'' = \log \text{Keq}''$$

Los equilibrios representativos de valoración serán:

$$\text{Si} \quad \leq \text{pH} \leq$$

$$\text{Keq}_6 =$$

$$pD'' =$$

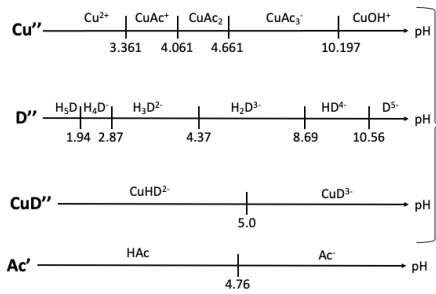
$$pD'' =$$

$$pD'' =$$

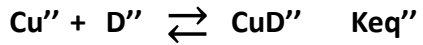
pH    pD''



17



El equilibrio generalizado de valoración:



$$pD'' = \log \text{Keq}''$$

Los equilibrios representativos de valoración serán:

$$\text{Si} \quad \leq \text{pH} \leq$$

$$\text{Keq}_7 =$$

$$pD'' =$$

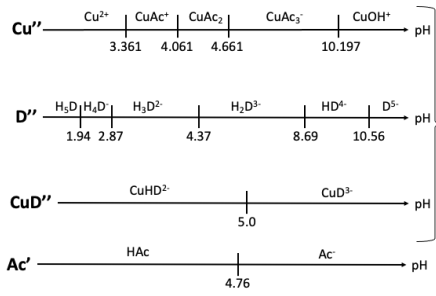
$$pD'' =$$

$$pD'' =$$

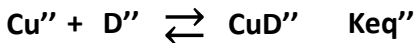
pH    pD''



18



El equilibrio generalizado de valoración:



$$pD'' = \log \text{Keq}''$$

Los equilibrios representativos de valoración serán:

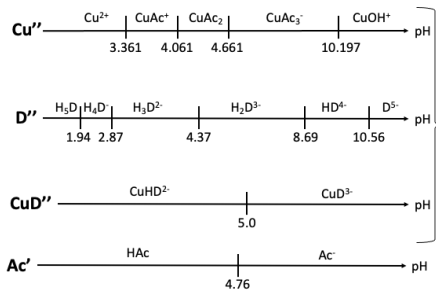
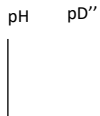
Si  $\leq \text{pH} \leq$

$\text{Keq}_8 =$

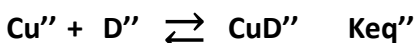
$pD'' =$

$pD'' =$

$pD'' =$



El equilibrio generalizado de valoración:



$$pD'' = \log \text{Keq}''$$

Los equilibrios representativos de valoración serán:

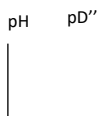
Si  $\leq \text{pH} \leq$

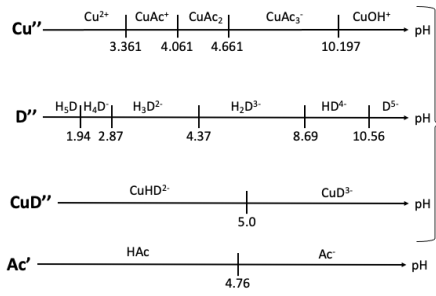
$\text{Keq}_9 =$

$pD'' =$

$pD'' =$

$pD'' =$





El equilibrio generalizado de valoración:  
 $Cu'' + D'' \rightleftharpoons CuD'' \quad Keq''$   
 $pD'' = \log Keq''$

Los equilibrios representativos de valoración serán:

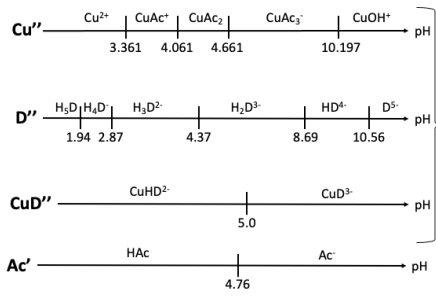
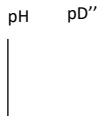
Si  $\leq pH \leq$

$Keq_{10} =$

$pD'' =$

$pD'' =$

$pD'' =$



El equilibrio generalizado de valoración:  
 $Cu'' + D'' \rightleftharpoons CuD'' \quad Keq''$   
 $pD'' = \log Keq''$

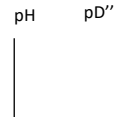
Los equilibrios representativos de valoración serán:

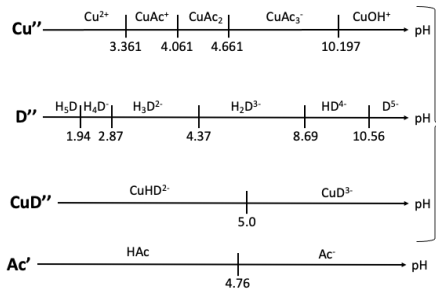
Si  $\leq pH \leq$

$Keq_{11} =$

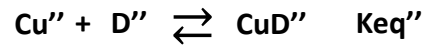
$pD'' =$

$pD'' =$





El equilibrio generalizado de valoración:



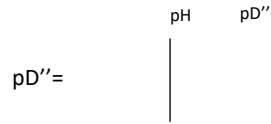
$$pD'' = \log K_{eq}''$$

Los equilibrios representativos de valoración serán:

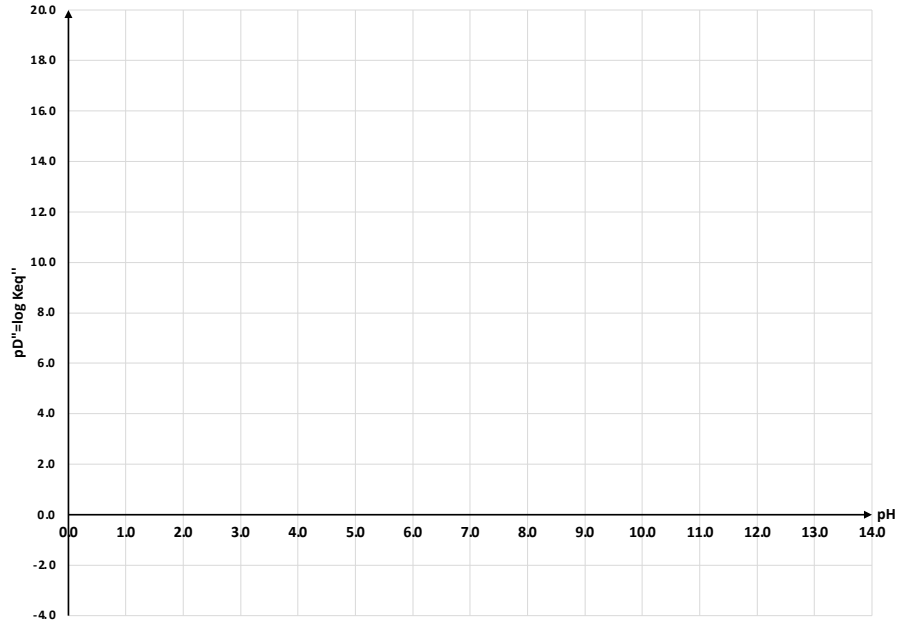
Si  $\text{pH} \geq$

$$K_{eq12} =$$

$$pD'' =$$



23



24

A las condiciones de amortiguamiento impuestas en el sistema de valoración (concentración de buffer 0.5 M y pH=5.3), establecer el equilibrio representativo de valoración.

Equilibrio representativo de valoración:

$$K_{eq} =$$

Establecer el equilibrio generalizado y calcular la  $K_{eq}''$

$$pD'' = \log K_{eq}'' =$$

$$pD'' = \log K_{eq}'' =$$

$$K_{eq}'' =$$

25

Establecer la TVCM para la valoración:

	Cu <sup>''</sup>	+	D <sup>''</sup>	⇌	CuD <sup>''</sup>	$K_{eq}'' =$
Inicio						
agreg						
APE						
PE						
DPE						

Calcular la cantidad de la reacción de valoración, bajo las condiciones de amortiguamiento

$$\% Q = (1 - \epsilon) * 100$$

$$\epsilon =$$

$$\% Q =$$

26

Calcular los valores de  $pCu''$  a los diferentes volúmenes de DTPA agregados.

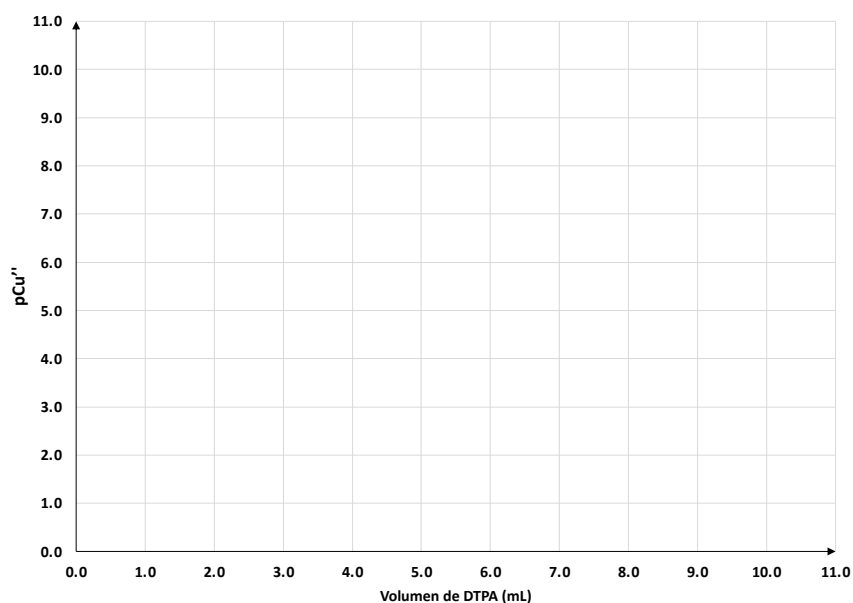
Zona	Vol DTPA (mL)	$pCu''$	Fórmula
Inicio	0.0		
APE	0.5		
	1.0		
	1.5		
	2.0		
	2.5		
	3.0		
	3.5		
	4.0		
	4.5		
PE	4.53		

27

Zona	Vol DTPA (mL)	$pCu''$	Fórmula
DPE	4.6		
	5.0		
	5.5		
	6.0		
	6.5		
	7.0		
	7.5		
	8.0		
	8.5		
	9.0		
	9.5		
	10.0		

28

Grafiquemos la curva de valoración.



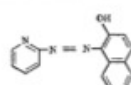
29

Calcular el error cometido al utilizar PAN como indicador de fin de valoración.

TABLA A.7 (Cont.)

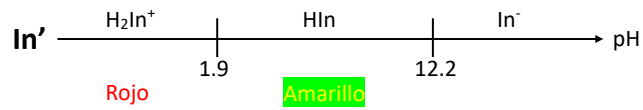
---

PAN 1-(2-piridilazol)-2-naftol (7)



pH <sub>trans</sub>	Amarillo								
pH	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0	10,0	11,0
log α <sub>3(II)</sub>	9,2	8,2	7,2	6,2	5,2	4,2	3,2	2,2	1,2
pCu <sub>trans</sub> a rojo	6,8	7,8	8,8	9,8	10,8	11,8	12,8	13,8	14,8
Constantes logarítmicas en 20% dioxano: $K_{III}^H$ 12,2; $K_{II-I}^H$ 1,9 $K_{CuI}$ 16,0 (8)									

30



$$K_{\text{eq}} =$$

$$K''_{\text{eq}} =$$

31

$$K''_{\text{eq}} = \frac{[\text{CuIn}''']}{[\text{Cu}'''][\text{In}''']}$$

Despejando  $[\text{Cu}''']$

$$[\text{Cu}'''] = \frac{[\text{CuIn}''']}{K''_{\text{eq}}[\text{In}''']}$$

Aplicando  $-\log$  en ambos lados de la ecuación:

$$\text{pCu}'' = \log K''_{\text{eq}} + \log \frac{[\text{In}''']}{[\text{CuIn}''']}$$

↗ **Amarillo**  
↘ **Rojo**

Cuando la concentración de donador y receptor son iguales

$$\text{pCu}'' = \log K''_{\text{eq}}$$

A un  $\text{pH}=5.3$  y  $\text{pAc}'=0.301$

$$\text{pCu}''_{\text{trans}} =$$

32



Error del indicador:

$$\% \text{ Error} = \left( \frac{V_{PE} - V_{vire}}{V_{PE}} \right) * 100$$

Necesitamos encontrar el  $V_{vire}$ , de la curva de valoración, podemos observar que el indicador vira después del punto de equivalencia, por lo que el error cometido será por exceso.

La fórmula para calcular el  $pCu''$  antes del punto de equivalencia es:

$$pCu'' =$$

De la fórmula anterior, depejamos  $V_1$ , para un  $pCu''$  de 7.503 que es el  $pCu'_{trans}$ .

$$V_1 =$$

33

Volumen de vire:

$$V_1 =$$

$$V_{vire} =$$

$$\% \text{ Error} = \left( \frac{V_{PE} - V_{vire}}{V_{PE}} \right) * 100$$

$$\% \text{ Error} =$$

34

El proyecto de mina “El Pilar” ¿debería iniciar operaciones?

**TAREA: Repetir el ejercicio para el sistema asignado.**