

1.- Teniendo en cuenta los valores de las constantes de disociación del EDTA:  
 $K_{a1} = 1.02 \times 10^{-2}$   $\therefore$   $K_{a2} = 2.14 \times 10^{-3}$   $\therefore$   $K_{a3} = 6.92 \times 10^{-7}$   $\therefore$   $K_{a4} = 5.50 \times 10^{-11}$   
 Obtener las expresiones para calcular los coeficientes de reacción laterales del EDTA con la  $[H^+]$ . Calcular los valores de  $\alpha_4$  a los pH indicados en la siguiente tabla.

pH	$\alpha_4 = [Y^{4-}]/[Y^*]$
1	
2	
3	
4	
5	
6	
7	
8	
9	
10	
11	
12	
13	
14	

2.- Calcular la concentración molar de  $Y^{4-}$  en una disolución de EDTA 0.020M tamponada a pH = 10.0.

3.- Calcular la concentración de  $Ni^{2+}$  en una disolución 0.015 M de  $NiY^{2-}$  a pH 3 y 8.  $K_f = 4.2 \times 10^{18}$ .

4.- Calcular la concentración de  $Ni^{2+}$  en una disolución que se prepara mezclando 50.0 mL de  $Ni^{2+}$  0.030 M con 50 mL de EDTA 0.050 M. La mezcla se tampona a pH 3.0.  $K_f = 4.2 \times 10^{18}$ .

5.- Elaborar la curva de valoración de pCa en función del volumen de EDTA para 50.0 mL de  $Ca^{2+}$  0.0050 M que se valoran con EDTA 0.010 en una disolución tamponada a pH 10.0.  $K_f = 5.0 \times 10^{10}$ . (considerar que se añaden 5, 25 y 30 mL de EDTA).

6.- Obtener la curva de valoración de  $Zn^{2+}$  con EDTA en presencia de amoníaco para fijar el pH. Calcular el pZn de disoluciones preparadas al añadir 20.0, 25.0 y 30.0 mL de EDTA 0.010 M a 50.0 mL de  $Zn^{2+}$  0.0050 M. Suponer que tanto la disolución de  $Zn^{2+}$  como la de EDTA son 0.100 M en  $NH_3$  y 0.175 M en  $NH_4Cl$  para proporcionar un pH constante de 9.0.

Datos:

Los logaritmos de las constantes de formación sucesivas para los cuatro complejos de zinc con amoníaco son 2.21, 2.29, 2.36 y 2.03 respectivamente.

$$K_{f(Zn-EDTA)} = 3.2 \times 10^{16}$$

7.- Determine los intervalos de transición del negro de eriocromo T en valoraciones de  $Mg^{2+}$  y  $Ca^{2+}$  a pH 10.0.

Datos:

Segunda constante de disociación ácida del indicador,  $K_{a2} = 2.8 \times 10^{-12}$

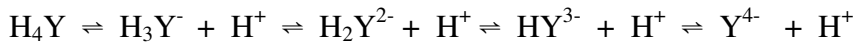
Constante de formación del complejo  $MgIn^-$ ,  $K_f = 1.0 \times 10^7$ .

Constante de formación del complejo  $CaIn^-$ ,  $K_f = 2.5 \times 10^5$ .

1.- Teniendo en cuenta los valores de las constantes de disociación del EDTA:  
 $K_{a1} = 1.02 \times 10^{-2}$   $\therefore$   $K_{a2} = 2.14 \times 10^{-3}$   $\therefore$   $K_{a3} = 6.92 \times 10^{-7}$   $\therefore$   $K_{a4} = 5.50 \times 10^{-11}$   
 Obtener las expresiones para calcular los coeficientes de reacción laterales del EDTA con la  $[H^+]$ . Calcular los valores de  $\alpha_4$  a los pH indicados en la siguiente tabla.

#### CALCULO DE VALORES DE $\alpha_4$ PARA DISOLUCIONES DE EDTA

Disociación del EDTA:



$$K_1 = \frac{[H_3Y^-][H^+]}{[H_4Y]} \quad K_2 = \frac{[H_2Y^{2-}][H^+]}{[H_3Y^-]} \quad K_3 = \frac{[HY^{3-}][H^+]}{[H_2Y^{2-}]} \quad K_4 = \frac{[Y^{4-}][H^+]}{[HY^{3-}]}$$

De donde:

$$[HY^{3-}] = \frac{[Y^{4-}][H^+]}{K_4}$$

$$[H_2Y^{2-}] = \frac{[Y^{4-}][H^+]^2}{K_3 K_4}$$

$$[H_3Y^-] = \frac{[Y^{4-}][H^+]^3}{K_2 K_3 K_4}$$

$$[H_4Y] = \frac{[Y^{4-}][H^+]^4}{K_1 K_2 K_3 K_4}$$

$$C_T = [H_4Y] + [H_3Y^-] + [H_2Y^{2-}] + [HY^{3-}] + [Y^{4-}]$$

Sustituyendo:

$$C_T = \left( \frac{[H^+]^4}{K_1 K_2 K_3 K_4} + \frac{[H^+]^3}{K_2 K_3 K_4} + \frac{[H^+]^2}{K_3 K_4} + \frac{[H^+]}{K_4} + 1 \right) [Y^{4-}]$$

Reorganizando:

$$C_T = \left( \frac{K_1 K_2 K_3 K_4 + K_1 K_2 K_3 [H^+] + K_1 K_2 [H^+]^2 + K_1 [H^+]^3 + [H^+]^4}{K_1 K_2 K_3 K_4} \right) [Y^{4-}]$$

$$\alpha_4 = \frac{[Y^{4-}]}{C_T} = \left( \frac{K_1 K_2 K_3 K_4}{K_1 K_2 K_3 K_4 + K_1 K_2 K_3 [H^+] + K_1 K_2 [H^+]^2 + K_1 [H^+]^3 + [H^+]^4} \right)$$

De la misma forma, se obtienen los valores de  $\alpha$  para las otras especies de EDTA, si bien solo  $\alpha_4$  es necesario para la resolución del problema:

$$\alpha_0 = \frac{[H_4Y]}{C_T} = \left( \frac{[H^+]^4}{K_1 K_2 K_3 K_4 + K_1 K_2 K_3 [H^+] + K_1 K_2 [H^+]^2 + K_1 [H^+]^3 + [H^+]^4} \right)$$

$$\alpha_1 = \frac{[H_3Y^-]}{C_T} = \left( \frac{K_1 [H^+]^3}{K_1 K_2 K_3 K_4 + K_1 K_2 K_3 [H^+] + K_1 K_2 [H^+]^2 + K_1 [H^+]^3 + [H^+]^4} \right)$$

$$\alpha_2 = \frac{[H_2Y^{2-}]}{C_T} = \left( \frac{K_1 K_2 [H^+]^2}{K_1 K_2 K_3 K_4 + K_1 K_2 K_3 [H^+] + K_1 K_2 [H^+]^2 + K_1 [H^+]^3 + [H^+]^4} \right)$$

$$\alpha_3 = \frac{[HY^{3-}]}{C_T} = \left( \frac{K_1 K_2 K_3 [H^+]}{K_1 K_2 K_3 K_4 + K_1 K_2 K_3 [H^+] + K_1 K_2 [H^+]^2 + K_1 [H^+]^3 + [H^+]^4} \right)$$

Teniendo en cuenta los valores de las constantes de disociación del EDTA:

$$K_1 = 1.02 \times 10^{-2} \quad \therefore \quad K_2 = 2.14 \times 10^{-3} \quad \therefore \quad K_3 = 6.92 \times 10^{-7} \quad \therefore \quad K_4 = 5.50 \times 10^{-11}$$

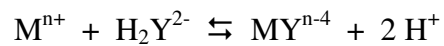
Se obtienen los siguientes valores de  $\alpha_4$  en función del pH

pH	Denominador	$\alpha_4$
1	$1.10 \times 10^{-4}$	$7.52 \times 10^{-18}$
2	$2.24 \times 10^{-8}$	$3.71 \times 10^{-14}$
3	$3.30 \times 10^{-11}$	$2.51 \times 10^{-11}$
4	$2.30 \times 10^{-13}$	$3.61 \times 10^{-9}$
5	$2.34 \times 10^{-15}$	$3.54 \times 10^{-7}$
6	$3.69 \times 10^{-17}$	$2.25 \times 10^{-5}$
7	$1.73 \times 10^{-18}$	$4.80 \times 10^{-4}$
8	$1.54 \times 10^{-19}$	$5.39 \times 10^{-3}$
9	$1.60 \times 10^{-20}$	$5.21 \times 10^{-2}$
10	$2.34 \times 10^{-21}$	0.35
11	$9.82 \times 10^{-22}$	0.85
12	$8.46 \times 10^{-22}$	0.98
13	$8.32 \times 10^{-22}$	1.0
14	$8.31 \times 10^{-22}$	1.0

2.- Calcular la concentración molar de  $Y^{4-}$  en una disolución de EDTA 0.020M tamponada a  $pH = 10.0$ .

A  $pH = 10.0$ ,  $\alpha_4 = 0.35$ . Por tanto,  $[Y^{4-}] = 0.35 * 0.020 = 7.0 \times 10^{-3} M$ .

El término “condicional” aplicado a la constante de formación, indica que sólo bajo ciertas condiciones se pueden considerar constantes los valores de los coeficientes de las reacciones secundarias, en el caso de nuestro ejemplo  $\alpha_{Zn}$  y  $\alpha_Y$ , y que si la disolución no mantiene su  $pH$  constante por acción de una disolución reguladora, dicho  $pH$  pueden ir cambiando a medida que se adiciona EDTA. Esto es así porque generalmente se emplea la sal disódica del EDTA para formar los complejos, por lo que la especie que actúa es  $H_2Y^{2-}$ .

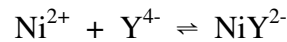


y, como consecuencia, cuanto más complejo se forma, más ácida se hace la disolución.. En nuestro ejemplo, el  $Y^{4-}$  puede reaccionar con los  $H^+$  del medio y el  $Ni^{2+}$  con los  $OH^-$ , en consecuencia tendremos que calcular los coeficientes de las reacciones parásitas del catión y del ligando

3.- Calcular la concentración de  $\text{Ni}^{2+}$  en una disolución 0.015 M de  $\text{NiY}^{2-}$  a pH 3 y 8.  $K_f = 4.2 \times 10^{18}$ .

Cálculo de la concentración del catión en disoluciones de EDTA.

Condiciones de equilibrio:



$$K_f = \frac{[\text{NiY}^{2-}]}{[\text{Ni}^{2+}][\text{Y}^{4-}]} = 4.2 \times 10^{18}$$

Teniendo en cuenta que:

$[\text{Y}^{4-}]$  = concentración de la especie  $\text{Y}^{4-}$  que permanece libre en la disolución.

$[\text{Y}^{4-}]'$  = concentración de EDTA que no ha reaccionado con el ión metálico  $\text{M}^{2+}$

$[\text{Y}^{4-}]' = [\text{Y}^{4-}] + [\text{HY}^{3-}] + [\text{H}_2\text{Y}^{2-}] + [\text{H}_3\text{Y}^-] + [\text{H}_4\text{Y}]$

$\alpha_4 = [\text{Y}^{4-}]/[\text{Y}^{4-}]' \therefore [\text{Y}^{4-}] = \alpha_4 [\text{Y}^{4-}]'$

Suponemos que  $\text{Ni}^{2+}$  no sufre reacciones laterales:

$$K_f = \frac{[\text{NiY}^{2-}]}{[\text{Ni}^{2+}][\text{Y}^{4-}]' \alpha_4} = K_f' \cdot \alpha_4 \therefore K_f' = K_f \cdot \alpha_4 = \frac{[\text{NiY}^{2-}]}{[\text{Ni}^{2+}][\text{Y}^{4-}]'}$$

Como el complejo es la única fuente de  $\text{Ni}^{2+}$  y de EDTA, en cualquiera de sus formas, se tiene:

$[\text{Ni}^{2+}] = [\text{Y}^{4-}]' = [\text{H}_4\text{Y}] + [\text{H}_3\text{Y}^-] + [\text{H}_2\text{Y}^{2-}] + [\text{HY}^{3-}] + [\text{Y}^{4-}]$

Por tanto:

$$K_f' = \frac{[\text{NiY}^{2-}]}{[\text{Ni}^{2+}]^2}$$

Como  $0.015 = [\text{Ni}^{2+}] + [\text{NiY}^{2-}]$ , se tiene:

$$K_f' = \frac{(0.015 - [\text{Ni}^{2+}])}{[\text{Ni}^{2+}]^2}$$

Aproximación:

Suponemos que prácticamente todo el níquel está formando complejo (con la solución habrá que comprobar que  $[\text{Ni}^{2+}] \lll 0.015$  M:

$$K_f' = \frac{0.015}{[\text{Ni}^{2+}]^2} \therefore [\text{Ni}^{2+}] = \sqrt{\frac{0.015}{K_f'}}$$

Con todo esto:

a) a pH = 3:

$$K_f' = 2.5 \times 10^{-11} \times 4.2 \times 10^{18} = 1.05 \times 10^8$$

$$[\text{Ni}^{2+}] = 1.2 \times 10^{-5} \text{ M} \lll 0.015$$

b) a pH = 8:

$$K_f' = 5.4 \times 10^{-3} \times 4.2 \times 10^{18} = 2.27 \times 10^{16}$$

$$[\text{Ni}^{2+}] = 8.1 \times 10^{-10} \text{ M} \lll 0.015$$

4.- Calcular la concentración de  $\text{Ni}^{2+}$  en una disolución que se prepara mezclando 50.0 mL de  $\text{Ni}^{2+}$  0.030 M con 50 mL de EDTA 0.050 M. La mezcla se tampona a pH 3.0.  $K_f = 4.2 \times 10^{18}$ .

Concentraciones iniciales:

$$[\text{Ni}^{2+}]_o = 50 \times 0.030 / (50+50) = 0.015 \text{ M}$$

$$[\text{Y}^{4-}]_o = 50 \times 0.050 / (50+50) = 0.025 \text{ M}$$

Hay un exceso de EDTA y se puede suponer que prácticamente todo el  $\text{Ni}^{2+}$  estará formando complejo siendo la concentración de  $[\text{NiY}^{2-}] = 0.015 \text{ M}$ , y que la concentración que queda de todas las formas de EDTA menos aquellas formado complejo es  $0.025 - 0.015 = 0.010 \text{ M}$ .

Sustituyendo en  $K_f'$ :

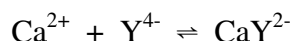
$$K_f' = K_f \cdot \alpha_4 = \frac{[\text{NiY}^{2-}]}{[\text{Ni}^{2+}][\text{Y}^{4-}]'} = \frac{0.015}{[\text{Ni}^{2+}]0.010} = 1.05 \times 10^8$$

De donde:

$$[\text{Ni}^{2+}] = 1.4 \times 10^{-8} \text{ M} (\lll [\text{NiY}^{2-}] = 0.015 \text{ M})$$

5.- Elaborar la curva de valoración de pCa en función del volumen de EDTA para 50.0.0 mL de  $\text{Ca}^{2+}$  0.0050 M que se valoran con EDTA 0.010 en una disolución tamponada a pH 10.0.  $K_f = 5.0 \times 10^{10}$ . (considerar que se añaden 5, 25 y 30 mL de EDTA).

La reacción de valoración es por formación del complejo  $\text{CaY}^{2-}$ :



$$K_f = \frac{[\text{CaY}^{2-}]}{[\text{Ca}^{2+}][\text{Y}^{4-}]} = 5.0 \times 10^{10}$$

Como la estequiometría de la reacción es 1:1, el punto de equivalencia ocurre a un volumen de EDTA de:

$$V_{\text{Ca}} * M_{\text{Ca}} = V_{\text{EDTA}} * M_{\text{EDTA}}$$

$$50 * 0.0050 = V_{\text{EDTA}} * 0.010 \quad \therefore \quad V_{\text{EDTA}} = 25.0 \text{ mL}$$

a) Cálculo de la constante condicional:

A pH = 10  $\alpha_4 = 0.35$  por lo que la constante condicional toma el valor

$$K'_{\text{CaY}} = \alpha_4 \times K_{\text{CaY}} = 0.35 \times 5.0 \times 10^{10} = 1.75 \times 10^{10}$$

b) Valores de pCa antes del punto de equivalencia

Por ejemplo, después de añadir 5 mL de EDTA tenemos que prácticamente todo este EDTA estará formando complejo, y queda un exceso de  $\text{Ca}^{2+}$  (similar al ejemplo anterior)

$$[\text{CaY}^{2-}] = 5.0 * 0.010 / (50.0 + 5.0) = 9.091 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$[\text{Ca}^{2+}] = (50.0 * 0.0050 - 5 * 0.010) / (50.0 + 5) = 3.636 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$\text{pCa}^{2+} = 2.44.$$

La concentración de EDTA,  $\text{Y}^{4-}$ , se obtiene de la constante condicional y la de EDTA libre,  $\text{Y}^{4-}$  a partir del coeficiente de reacción lateral.

$$K'_f = 1.75 \times 10^{10} = \frac{[\text{CaY}^{2-}]}{[\text{Ca}^{2+}][\text{Y}^{4-}]}, \quad \therefore [\text{Y}^{4-}] = \frac{9.091 \times 10^{-4}}{3.636 \times 10^{-3} * 1.75 \times 10^{10}} = 1.43 \times 10^{-11}$$

$$[\text{Y}^{4-}] = \alpha_4 \times [\text{Y}^{4-}]' = 0.35 * 1.43 \times 10^{-11} = 5.00 \times 10^{-12}$$



c) Valores de Ca en el punto de equivalencia (25 mL de EDTA)

Lo primero es calcular la concentración del complejo. Se ha de tener en cuenta que la concentración de  $\text{Ca}^{2+}$  va a ser igual, por estequiometría a la de todas las formas de EDTA que no forman complejo.

Concentración de  $\text{CaY}^{2-}$ :

Suponemos que todo el EDTA (y el calcio) forman complejo:

$$[\text{CaY}^{2-}] = 25 \cdot 0.01 / (50+25) \text{ ó } 50 \cdot 0.005 / (50+25) = 3.333 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$K_f' = \frac{[\text{CaY}^{2-}]}{[\text{Ca}^{2+}][\text{Y}^{4-}]} = \frac{[\text{CaY}^{2-}]}{[\text{Ca}^{2+}]^2} \quad \therefore [\text{Ca}^{2+}] = \sqrt{\frac{[\text{CaY}^{2-}]}{K_f'}}$$

$$[\text{Ca}^{2+}] = 4.364 \times 10^{-7} \text{ M (despreciable frente a } 3.333 \times 10^{-3})$$

$$\text{pCa}^{2+} = 6.36$$

d) Valores de pCa después del punto de equivalencia.

Las concentraciones de  $\text{CaY}^{2-}$  y EDTA se obtienen directamente de los datos estequiométricos. Ahora se tiene exceso de EDTA y el Calcio se calcula a partir de la constante condicional. Después de la adición de 26 mL de EDTA se tiene:

$$[\text{CaY}^{2-}] = 25 \cdot 0.01 / (50+26) \text{ ó } 50 \cdot 0.005 / (50+26) = 3.289 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$[\text{Y}^{4-}] = (26.0 - 25.0) \cdot 0.010 / (50.0 + 26.0) = 1.316 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$K_f' = 1.75 \times 10^{10} = \frac{[\text{CaY}^{2-}]}{[\text{Ca}^{2+}][\text{Y}^{4-}]} \quad \therefore [\text{Ca}^{2+}] = \frac{[\text{CaY}^{2-}]}{[\text{Y}^{4-}] \cdot K_f'} \quad \therefore [\text{Ca}^{2+}] = 1.43 \times 10^{-9} \text{ M}$$

$$\text{pCa} = 8.85$$

6.- Obtener la curva de valoración de  $Zn^{2+}$  con EDTA en presencia de amoníaco para fijar el pH. Calcular el pZn de disoluciones preparadas al añadir 20.0, 25.0 y 30.0 mL de EDTA 0.010 M a 50.0 mL de  $Zn^{2+}$  0.0050 M. Suponer que tanto la disolución de  $Zn^{2+}$  como la de EDTA son 0.100 M en  $NH_3$  y 0.175 M en  $NH_4Cl$  para proporcionar un pH constante de 9.0.

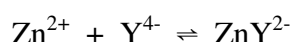
Datos:

Los logaritmos de las constantes de formación sucesivas para los cuatro complejos de zinc con amoníaco son 2.21, 2.29, 2.36 y 2.03 respectivamente.

$$K_f(Zn-EDTA) = 3.2 \times 10^{16}$$

Curvas de valoración con EDTA cuando está presente un agente formador de complejos.

La reacción principal de formación del complejo es:

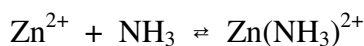


$$K_f = \frac{[ZnY^{2-}]}{[Zn^{2+}][Y^{4-}]} = 3.2 \times 10^{16}$$

Tanto el Zn como el EDTA sufren reacciones laterales. El procedimiento de cálculo para obtener el coeficiente de reacción lateral del  $Zn^{2+}$  con  $NH_3$  es similar al que se ha seguido para obtener el coeficiente de reacción lateral del EDTA con los protones.

Los logaritmos de las constantes de formación sucesivas para los cuatro complejos de zinc con amoníaco son 2.21, 2.29, 2.36 y 2.03 respectivamente.

Reacciones sucesivas:



$$K_1 = \frac{[Zn(NH_3)^{2+}]}{[Zn^{2+}][NH_3]}$$



$$K_2 = \frac{[Zn(NH_3)_2^{2+}]}{[Zn(NH_3)^{2+}][NH_3]}$$

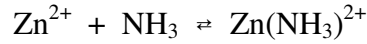


$$K_3 = \frac{[Zn(NH_3)_3^{2+}]}{[Zn(NH_3)_2^{2+}][NH_3]}$$

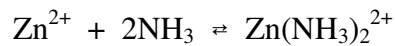


$$K_4 = \frac{[Zn(NH_3)_4^{2+}]}{[Zn(NH_3)_3^{2+}][NH_3]}$$

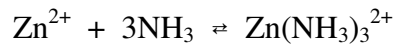
Con objeto de relacionar la concentración de los distintos complejos con la concentración de  $Zn^{2+}$  y de  $NH_3$ , es más conveniente operar con las constantes globales de formación:



$$\beta_1 = K_1 = \frac{[Zn(NH_3)^{2+}]}{[Zn^{2+}][NH_3]} = 1.62 \times 10^2$$



$$\beta_2 = K_1 K_2 = \frac{[Zn(NH_3)_2^{2+}]}{[Zn^{2+}][NH_3]^2} = 3.16 \times 10^4$$



$$\beta_3 = K_1 K_2 K_3 = \frac{[Zn(NH_3)_3^{2+}]}{[Zn^{2+}][NH_3]^3}$$



$$\beta_4 = K_1 K_2 K_3 K_4 = \frac{[Zn(NH_3)_4^{2+}]}{[Zn^{2+}][NH_3]^4}$$

$$[Zn^{2+}]' = [Zn^{2+}] + [Zn(NH_3)^{2+}] + [Zn(NH_3)_2^{2+}] + [Zn(NH_3)_3^{2+}] + [Zn(NH_3)_4^{2+}]$$

Teniendo en cuenta que:

$$[Zn(NH_3)^{2+}] = \beta_1 [NH_3][Zn^{2+}]$$

$$[Zn(NH_3)_2^{2+}] = \beta_2 [NH_3]^2 [Zn^{2+}]$$

$$[Zn(NH_3)_3^{2+}] = \beta_3 [NH_3]^3 [Zn^{2+}]$$

$$[Zn(NH_3)_4^{2+}] = \beta_4 [NH_3]^4 [Zn^{2+}]$$

$$[Zn^{2+}]' = [Zn^{2+}] (1 + \beta_1 [NH_3] + \beta_2 [NH_3]^2 + \beta_3 [NH_3]^3 + \beta_4 [NH_3]^4)$$

$$\alpha_{Zn} = \frac{[Zn^{2+}]}{[Zn^{2+}]'} = \frac{1}{(1 + \beta_1 [NH_3] + \beta_2 [NH_3]^2 + \beta_3 [NH_3]^3 + \beta_4 [NH_3]^4)}$$

En el caso que nos ocupa,  $[\text{NH}_3] = 0.100 \text{ M}$  por lo que  $\alpha_{\text{Zn}} = 1.15 \times 10^{-5}$ .

A  $\text{pH} = 9$   $\alpha_{\text{Y}} = 5.21 \times 10^{-2}$ .

El valor de la constante condicional  $K_f''$  toma el valor:

$$K_f'' = \frac{[\text{ZnY}^{2-}]}{[\text{Zn}^{2+}][\text{Y}^{4-}]} = K_f \alpha_{\text{Zn}} \alpha_{\text{Y}} = 1.9 \times 10^{10}$$

- a) Cálculo del  $\text{pZn}$  después de la adición de 20.0 mL de EDTA (antes del punto de equivalencia):

El EDTA sólo ha complejado una parte del Zn.

$$[\text{Zn}^{2+}]' = (50.0 \times 0.0050 - 20.0 \times 0.010) / (50 + 20) = 7.14 \times 10^{-4} \text{ M.}$$

$$[\text{Zn}^{2+}] = \alpha_{\text{Zn}} [\text{Zn}^{2+}]' = 1.17 \times 10^{-5} * 7.14 \times 10^{-4} = 8.35 \times 10^{-9} \text{ M.}$$

$$\text{pZn} = 8.08$$

- b) Cálculo de  $\text{pZn}$  después de la adición de 25.0 mL de EDTA (punto de equivalencia)

En el punto de equivalencia se cumple:

$$[\text{Zn}^{2+}]' = [\text{Y}^{4-}]'$$

Además se puede suponer que prácticamente la cantidad de Zn original está formando complejo:

$$[\text{ZnY}^{4-}] = (50 \times 0.0050) / (50 + 25) = 3.33 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$K_f'' = \frac{[\text{ZnY}^{2-}]}{[\text{Zn}^{2+}]'^2} \therefore [\text{Zn}^{2+}]' = \sqrt{\frac{[\text{ZnY}^{2-}]}{K_f''}} = 4.19 \times 10^{-7} \text{ M}$$

$$[\text{Zn}^{2+}] = \alpha_{\text{Zn}} [\text{Zn}^{2+}]' = 1.17 \times 10^{-5} * 4.19 \times 10^{-7} = 4.90 \times 10^{-12} \text{ M.}$$

$$\text{pZn} = 11.31$$

- c) Cálculo de  $\text{pZn}$  después de agregar 30.0 mL de EDTA (pasado el punto de equivalencia):

$$[\text{ZnY}^{4-}] = (50 \times 0.0050) / (50 + 30) = 3.12 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$[\text{Y}^{4-}]' = (30.0 - 25.0) \times 0.010 / (50 + 30) = 6.25 \times 10^{-4} \text{ M.}$$

$[\text{Zn}^{2+}]'$  se obtiene a partir de la constante condicional.

$$K_f'' = \frac{[ZnY^{2-}]}{[Zn^{2+}][Y^{4-}]} \quad \therefore [Zn^{2+}]' = \frac{[ZnY^{2-}]}{K_f''[Y^{4-}]} = \frac{3.12 \times 10^{-3}}{1.9 \times 10^{10} \cdot 6.25 \times 10^{-4}} = 2.63 \times 10^{-10} M$$

$$[Zn^{2+}] = \alpha_{Zn} [Zn^{2+}]' = 1.17 \times 10^{-5} * 2.63 \times 10^{-10} = 3.07 \times 10^{-15} M.$$

$$pZn = 14.51$$

7.- Determine los intervalos de transición del negro de eriocromo T en valoraciones de  $Mg^{2+}$  y  $Ca^{2+}$  a pH 10.0.

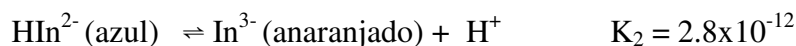
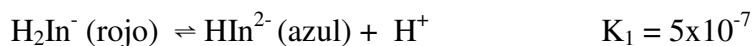
Datos:

Segunda constante de disociación ácida del indicador,  $K_{a2} = 2.8 \times 10^{-12}$

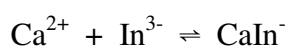
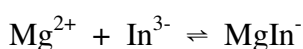
Constante de formación del complejo  $MgIn^-$ ,  $K_f = 1.0 \times 10^7$ .

Constante de formación del complejo  $CaIn^-$ ,  $K_f = 2.5 \times 10^5$ .

Equilibrio ácido base del indicador:



Constantes de formación de los complejos:



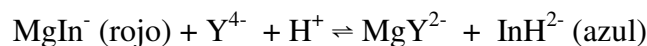
$$K_f = \frac{[MgIn^-]}{[Mg^{2+}][In^{3-}]} = 1.0 \times 10^7$$

$$K_f = \frac{[CaIn^-]}{[Ca^{2+}][In^{3-}]} = 2.5 \times 10^5$$

A pH = 10 tenemos que:

$$K_2 = \frac{[In^{3-}][H^+]}{[HIn^{2-}]} \quad \therefore \quad \frac{[HIn^{2-}]}{[In^{3-}]} = \frac{[H^+]}{K_2} = 357$$

La reacción indicadora:



El indicador, una vez que no forme complejo con el metal estará en su mayoría en la forma  $HIn^{2-}$ , de color azul. Antes del punto de equivalencia el indicador forma complejo con el metal de color rojo, pasado el punto de equivalencia, cuando todo el metal forma complejo con EDTA, el indicador toma el color azul de la especie  $HIn^{2-}$ . Para apreciar un cambio de color detectable, se requiere un exceso de 10 veces de cualquiera de las dos especies coloreadas. Es decir, por ejemplo para el magnesio:

$$\text{(Azul)} \quad 0.1 < \frac{[MgIn^-]}{[HIn^{2-}]} < 10 \text{ (Rojo)}$$

Si se multiplica  $K_f$  por  $K_2$ :

$$K_f K_2 = \frac{[MgIn^-]}{[Mg^{2+}][In^{3-}]} \frac{[In^{3-}][H^+]}{[HIn^{2-}]} = 2.8 \times 10^{-5} \quad \therefore [Mg^{2+}] = \frac{[MgIn^-][H^+]}{[HIn^{2-}]K_f K_2}$$

Teniendo en cuenta que  $[H^+] = 10^{-10}$  M y los valores de 10 y 0.1 para la relación  $[MgIn^-]/[HIn^{2-}]$  se obtiene el intervalo de concentraciones de magnesio en el que ocurre el cambio de color:

$$[Mg^{2+}] \text{ de } 3.6 \times 10^{-5} \text{ a } 3.6 \times 10^{-7} \text{ M}$$

Es decir  $pMg = 5.4 \pm 1.0$

El intervalo para el calcio se calcula de forma similar:  $pCa = 3.8 \pm 1.0$

Ahora se debe calcular el  $pMg$  y  $pCa$  (que dependen de la concentración inicial de  $Mg^{2+}$  y  $Ca^{2+}$ , pero que a iguales concentraciones iniciales  $pCa > pMg$ ) en el punto de equivalencia en su valoración a  $pH = 10$ . Se observa que como la constante de formación para el  $CaIn^-$  es apenas 1/40 de la que corresponde a  $MgIn^-$ , en consecuencia, la conversión de  $CaIn^-$  a  $HIn^{2-}$  ocurre de forma significativa mucho antes del punto de equivalencia.