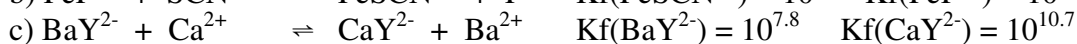
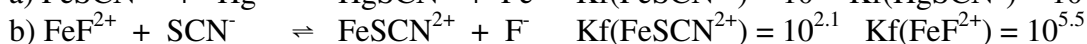
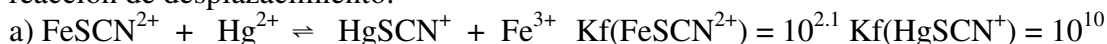


## QUIMICA ANALITICA. EQUILIBRIO DE FORMACION DE COMPLEJOS.

1.- Calcular la concentración de  $\text{Cd}^{2+}$  no complejo en la disolución obtenida al diluir 2.4 moles de KCN y 0.1 mol de  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$  hasta obtener un litro de disolución ajustando el pH a 9.0.

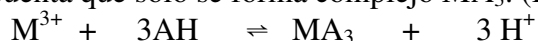
$$[\text{Cd}^{2+}] = 1.16 \times 10^{-18} \text{ M}$$

2.- Calcular la constante de los siguientes equilibrios e indicar en cuales de ellos tendrá lugar la reacción de desplazamiento:



$$\text{a) } 10^{7.9} \quad \text{b) } 10^{-3.4} \quad \text{c) } 10^{2.9}$$

3.- Una solución es 0.100 M en AH (ácido orgánico débil,  $K_a = 1 \times 10^{-5}$ ) y  $1.0 \times 10^{-6}$  M en  $\text{M}^{3+}$ . Teniendo en cuenta que solo se forma complejo  $\text{MA}_3$ . ( $K_d = 1.0 \times 10^{-10}$ ) de acuerdo con la reacción:

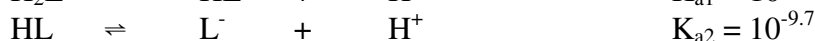
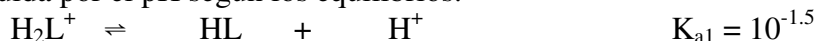


Calcular la relación  $[\text{MA}_3]/[\text{M}^{3+}]$  en disolución tamponada de pH = 5.0 y pH = 1.00

$$1.25 \times 10^{-3} \text{ y } 10^{-8}$$

4.- La glicocola forma dos complejos con el ión Cu(II):  $\text{CuL}^+$  y  $\text{CuL}_2$  cuyas constantes sucesivas son  $K_1 = 10^{8.3}$  y  $K_2 = 10^{6.9}$ .

La glicocola esta influida por el pH según los equilibrios:



Calcular el pH de una disolución 0.1M en glicocola 0.1 M en Cu (II) para que solo el 1% de Cu (II) total este en forma de complejo.

1.01

5.- Calcular la solubilidad del  $\text{BaSO}_4$  en una disolución de AEDT 0.1 M que tiene pH = 6.0.

Datos:  $K_s \text{ Ba SO}_4 = 1 \times 10^{-10}$ ;  $K_f (\text{Ba-AEDT}) = 6.25 \times 10^7$ ;  $K_1 \text{ AEDT} = 1 \times 10^{-2}$ ;  $K_2 \text{ AEDT} = 2.1 \times 10^{-3}$ ;  $K_3 \text{ AEDT} = 6.9 \times 10^{-7}$ ;  $K_4 \text{ AEDT} = 5.5 \times 10^{-11}$ .

$$1.19 \times 10^{-4} \text{ M}$$

6.- Si se mezcla Ba(II) 0.010 M y Fe (II) 0.01 M y AEDT  $5 \times 10^{-3}$ , calcular las concentraciones de las especies químicas en disolución. Hacer lo mismo en el caso que la concentración de AEDT fuese  $1.5 \times 10^{-2}$  M.

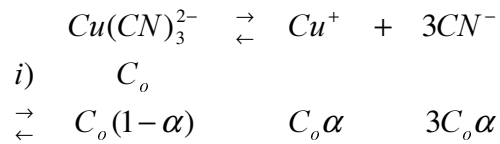
Datos:  $\text{BaY}^{2-} : K_f = 10^{7.8}$        $\text{FeY}^{2-} : \text{p}K_d = 25$

$$[\text{Y}^{4-}] = 10^{-25} \text{ M}; [\text{BaY}^{2-}] = 10^{-19.2}; [\text{Y}^{4-}] 10^{-7.8}$$

7.- Calcular la concentración de las diferentes especies en disolución cuando se mezclan  $\text{CdY}^{2-}$  .01 M con  $\text{NH}_3$  1 M.

$$[\text{Cd}]^{2+} = 3.16 \times 10^{-13} \text{ M}; [\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}] = [\text{Y}^{4-}] = 3.16 \times 10^{-6}$$

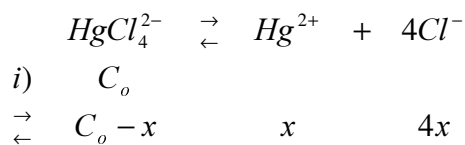
1.- a.- ¿Cuál es la constante y el grado de disociación del complejo  $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$  si en disolución 0.1 M se tiene  $[\text{Cu}^+] = 10^{-9.8}$ ?



Como  $[\text{Cu}^+] = 10^{-9.8}$  M,  $0.1\alpha = 10^{-9.8} \therefore \alpha = 1.58 \times 10^{-9}$ .

$$K_d = \frac{[\text{Cu}^+][\text{CN}^-]^3}{[\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}]} = \frac{C_o\alpha(3C_o\alpha)^3}{C_o(1-\alpha)} \approx \frac{C_o\alpha(3C_o\alpha)^3}{C_o} = 27C_o^3\alpha^4 = 1.6810^{-37}$$

b.- La constante de disociación del complejo  $\text{HgCl}_4^{2-}$  tiene un valor de  $8.5 \times 10^{-16}$ . Calcular la concentración de todas las especies presentes en disoluciones al disolver 1.0 mol de  $\text{K}_2\text{Cl}_4\text{Hg}$  en un litro de agua



$C_o = 1\text{M}$  por la estequiometria de la disociacion de tetracloromercuriato potásico.

$$K_d = \frac{[\text{Hg}^{2+}][\text{Cl}^-]^4}{[\text{HgCl}_4^{2-}]} = \frac{x(4x)^4}{C_o - x} \approx \frac{256x^5}{C_o} = 256x^5 = 8.5 \times 10^{-16} \therefore x = 3.19 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$[\text{Hg}^{2+}] = 3.19 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$[\text{Cl}^-] = 4[\text{Hg}^{2+}] = 1.28 \times 10^{-3}$$

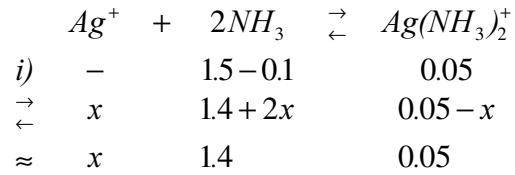
$$[\text{HgCl}_4^{2-}] = 1 - [\text{Hg}^{2+}] = 0.9997 \text{ M} = 1.0 \text{ M}$$

$$[\text{K}^+] = 2\text{M}$$

2.- Se disuelven en agua 0.05 moles de nitrato de plata y 1.5 moles de amoniac, completándose el volumen hasta 1.0 L. Calcular las concentraciones de iones plata en disolución.

Datos:  $K_d [Ag(NH_3)_2^+] = 6.3 \times 10^{-8}$

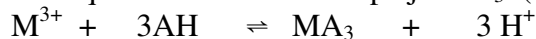
Suponemos que toda la plata, 0.05 M forma complejo al reaccionar con  $2 \times 0.05$  M (0.1 M) de amoniac). Por tanto:



$$K_d = \frac{[Ag^+][NH_3]^2}{[Ag(NH_3)_2^+]} = \frac{x(1.4)^4}{0.05} = 6.3 \times 10^{-8} \quad \therefore x = 1.6 \times 10^{-9} M < 0.05 M$$

Por lo que la aproximación que se ha realizado del equilibrio se considera correcta.

3.- Una solución es 0.100 M en AH (ácido orgánico débil,  $K_a = 1 \times 10^{-5}$ ) y  $1.0 \times 10^{-6}$  M en  $M^{3+}$ . Teniendo en cuenta que solo se forma complejo  $MA_3$ . ( $K_d = 1.0 \times 10^{-10}$ ) de acuerdo con la reacción:



Calcular la relación  $[MA_3]/[M^{3+}]$  en disolución tamponada de pH = 5.0 y pH = 1.00

De una parte:

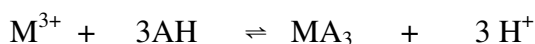


$$K_a = \frac{[A^-][H^+]}{[AH]} = 10^{-5}$$



$$K_d = \frac{[A^-]^3[M^{3+}]}{[MA_3]} = 10^{-10}$$

La constante de equilibrio de la reacción propuesta es:



$$K = \frac{[MA_3][H^+]^3}{[M^{3+}][AH]^3} = \frac{[MA_3][H^+]^3}{[M^{3+}][AH]^3} \times \frac{[A^-]^3}{[A^-]^3} = \frac{K_a^3}{K_d} = 10^{-5}$$

$$\frac{[MA_3]}{[M^{3+}]} = 10^{-5} \times \frac{[AH]^3}{[H^+]^3}$$

Falta una ecuación que relacione  $[AH]$  con  $[H^+]$  la cual se puede obtener del balance de materia:

$$[AH]_T = 0.1 = [AH] + [A^-] + 3[MA_3]$$

$$[M^{3+}]_T = 10^{-6} = [M^{3+}] + [MA_3]$$

Aunque el ácido, AH es 0.1 M, la concentración total de metal es  $10^{-6}$ , por lo que como mucho,  $[MA_3] = 10^{-6}$  M, lo que simplifica el balance de materia:

$$[AH] = 0.1 - [A^-]$$

Teniendo en cuenta las condiciones de equilibrio:

$$K_a = \frac{[A^-][H^+]}{[AH]} = 10^{-5} \quad \therefore [A^-] = \frac{K_a[AH]}{[H^+]}$$

Que llevado al balance de materia:

$$[AH] = 0.1 - \frac{K_a[AH]}{[A^-]} \therefore [AH] = \frac{0.1}{1 + \frac{K_a}{[H^+]}}$$

A pH = 5;  $[H^+] = 10^{-5}$  y  $[AH] = 0.05$  (estamos en el pK<sub>a</sub> y el ácido la mitad disociado)

$[MA_3]/ [M^{3+}] = 1.25 \times 10^6$ . Casi todo el metal está formando ligando debido a la disponibilidad de ligando libre (no protonado)

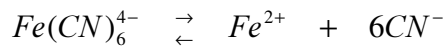
A pH = 1;  $[H^+] = 10^{-1}$  y  $[AH] \approx 0.1$  (apenas hay ligando libre)

$[MA_3]/ [M^{3+}] = 10^{-5}$ . Casi todo el metal está libre ya que no hay disponibilidad de ligando libre al encontrarse protonado en un medio fuertemente ácido.

4.- La dosis mortal de  $CN^-$  es de  $2.4 \times 10^{-3}$ . ¿Qué concentración de  $Fe(CN)_6^{4-}$  se necesita para producir la cantidad de  $CN^-$  necesaria para envenenar a una persona? ¿Puede considerarse tóxico el  $Fe(CN)_6^{4-}$ ?

Datos:  $K_f = 10^{37}$

Hay que estudiar cuanta cantidad de complejo es necesario que exista en disolución para que libere  $2.4 \times 10^{-3}$  M de cianuro.



i)  $C_o$

$\rightleftharpoons C_o - x \quad \quad x \quad \quad 6x$

$$K_f = \frac{[Fe(CN)_6^{4-}]}{[Fe^{2+}][CN^-]^6} = 10^{37} = \frac{C_o - x}{x(6x)^6} \approx \frac{C_o}{x(6x)^6}$$

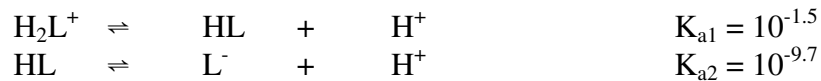
Donde:

$$6x = 2.4 \times 10^{-3} \text{ (dosis mortal de cianuro)} \therefore x = 4.0 \times 10^{-4} \therefore C_o = 7.64 \times 10^{17} \text{ M.}$$

No puede resultar tóxico.

5.- La glicocola forma dos complejos con el ión Cu(II):  $\text{CuL}^+$  y  $\text{CuL}_2$  cuyas constantes sucesivas son  $K_1 = 10^{8.3}$  y  $K_2 = 10^{6.9}$ .

La glicocola esta influida por el pH según los equilibrios:



Calcular el pH de una disolución 0.1M en glicocola 0.1 M en Cu (II) para que solo el 1% de Cu (II) total este en forma de complejo.

Las etapas sucesivas de formación de los complejos glicocola-cobre:



$$K_{f1} = \frac{[\text{CuL}^+]}{[\text{Cu}^{2+}][\text{L}^-]} = 10^{8.3}$$

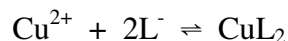


$$K_{f2} = \frac{[\text{CuL}_2]}{[\text{CuL}^+][\text{L}^-]} = 10^{6.9}$$

Teniendo en cuenta las constantes globales de formación de cada uno de los complejos:



$$\beta_1 = \frac{[\text{CuL}^+]}{[\text{Cu}^{2+}][\text{L}^-]} = 10^{8.3}$$

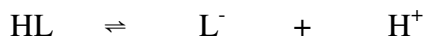


$$\beta_2 = \frac{[\text{CuL}_2]}{[\text{Cu}^{2+}][\text{L}^-]^2} = K_1 \times K_2 = 10^{15.2} = 1.58 \times 10^{15}$$

Por otra parte, los equilibrios ácido-base son:



$$K_{a1} = \frac{[\text{HL}][\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{L}^+]} = 10^{-1.5}$$



$$K_{a2} = \frac{[L^-][H^+]}{[HL]} = 10^{-9.7}$$

De donde:

$$[HL] = \frac{[L^-][H^+]}{K_{a2}} = 0.2536[H^+]$$

$$[H_2L^+] = \frac{[HL][H^+]}{K_{a1}} = \frac{[L^-][H^+]^2}{K_{a1}K_{a2}} = 8.02[H^+]^2$$

De los datos del problema:

$$[L^-]_T = 0.1 \text{ M}$$

$[Cu^{2+}]_T = 0.1 \text{ M}$   $\therefore$  el 1% está como complejo por lo que el 99% se presenta en forma no complejo. Por tanto:

$$[Cu^{2+}]_T = 0.1 \text{ M} = [Cu^{2+}] + [CuL^+] + [CuL_2]$$

$$[Cu^{2+}] = 0.099 \text{ M}$$

$$[CuL^+] + [CuL_2] = 10^{-3} \text{ M}$$

Teniendo en cuenta los equilibrios:

$$[CuL^+] = \beta_1[Cu^{2+}][L^-]$$

$$[CuL_2] = \beta_2[Cu^{2+}][L^-]^2$$

De donde:

$$10^{-3} = 10^{8.3} \times 0.099 [L^-] + 10^{15.2} \times 0.099 [L^-]^2$$

De donde:

$$[L^-] = 5.06 \times 10^{-11} \text{ M}$$

Por lo que:

$$[CuL^+] = \beta_1[Cu^{2+}][L^-] \approx 10^{-3}$$

$$[CuL_2] = \beta_2[Cu^{2+}][L^-]^2 = 4.0 \times 10^{-7} \text{ M}$$

El balance de materia de la glicocola queda:

$$0.1 = [L^-] + [HL] + [H_2L^+] + [CuL^+] + 2[CuL_2]$$

Que se puede simplificar, teniendo en cuenta las concentraciones ya calculadas, a:

$$0.1 = [HL] + [H_2L^+] + 10^{-3}$$



En función de la  $[H^+]$ , con las expresiones anteriores:

$$0.1 = 0.2536[H^+] + 8.02[H^+]^2 + 10^{-3}$$

De lo que resulta:

$$[H^+] = 0.097, \text{ pH} = 1.01.$$

Con esto:

$$[HL] \approx 0.025 \text{ M}$$

$$[H_2L^+] \approx 0.075 \text{ M}$$

El ligando está principalmente en sus formas ácidas y queda poca cantidad, a un pH tan ácido para formar complejos, que principalmente es el de  $CuL^+$ .

Coefficiente de reacción lateral de la glicocola con los protones:

$[L^-]'$  = concentración de todas las formas de glicocola menos formando complejo

$[L^-]$  = concentración de glicocola que permanece libre en la disolución.

$$\alpha_2 = [L^-]/[L^-]' \therefore [L^-] = \alpha_2 [L^-]'$$

$$[L^-]' = [L^-] + [HL] + [H_2L^+]$$

Ya se ha visto que, de las constantes de acidez:

$$[H_2L^+] = \frac{[HL][H^+]}{K_{a1}} = \frac{[H^+]^2}{K_{a1}K_{a2}}[L^-]$$

$$[HL] = \frac{[H^+]}{K_{a2}}[L^-]$$

$$\alpha_2 = \frac{[L^-]}{[L^-]'} = \left( \frac{[L^-]}{[L^-] + \frac{[H^+]}{K_{a1}}[L^-] + \frac{[H^+]^2}{K_{a1}K_{a2}}[L^-]} \right) = \frac{K_{a1}K_{a2}}{K_{a1}K_{a2} + K_{a2}[H^+] + [H^+]^2}$$

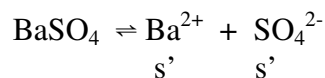
Se puede calcular  $\alpha_2$  a diferentes pH y con esto calcular las diferentes constantes condicionales  $\beta_1'$  y  $\beta_2'$ . Así:

$$\beta_1' = \frac{[CuL^+]}{[Cu^{2+}][L^-]'} = \frac{[CuL^+]}{[Cu^{2+}][L^-]} \alpha_2 = \beta_1 \alpha_2$$

$$\beta_2' = \frac{[CuL_2]}{[Cu^{2+}][L^-]^2} = \beta_2 \alpha_2^2$$

6.- Calcular la solubilidad del BaSO<sub>4</sub> en una disolución de AEDT 0.1 M que tiene pH = 6.0.

Datos:  $K_s \text{ BaSO}_4 = 1 \times 10^{-10}$ ;  $K_f (\text{Ba-AEDT}) = 6.25 \times 10^7$ ;  $K_1 \text{ AEDT} = 1 \times 10^{-2}$ ;  $K_2 \text{ AEDT} = 2.1 \times 10^{-3}$ ;  $K_3 \text{ AEDT} = 6.9 \times 10^{-7}$ ;  $K_4 \text{ AEDT} = 5.5 \times 10^{-11}$ .

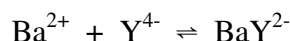


$$s' = [\text{SO}_4^{2-}]_T = [\text{SO}_4^{2-}]$$

$$s' = [\text{Ba}^{2+}]_T = [\text{Ba}^{2+}] + [\text{BaY}^{2-}]$$

el sulfato no sufre reacción lateral, no así Ba<sup>2+</sup> que forma complejo con EDTA:

Condiciones de equilibrio:



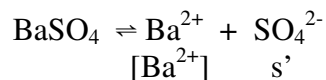
$$K_f = \frac{[\text{BaY}^{2-}]}{[\text{Ba}^{2+}][\text{Y}^{4-}]} = 6.25 \times 10^7$$

El EDTA además sufre reacción lateral con los protones. El coeficiente de reacción lateral del EDTA a pH 6.0 vale (ver problema 1 siguiente relación)  $\alpha_4 = 2.25 \times 10^{-5}$ .

$$K_f' = \frac{[\text{BaY}^{2-}]}{[\text{Ba}^{2+}][\text{Y}^{4-}]'} = K_f * \alpha_4 = 1406.25$$

$$\text{De aquí } [\text{BaY}_2] = K_f' [\text{Y}^{4-}]' [\text{Ba}^{2+}]$$

Por el equilibrio de precipitación:



$$s' = [\text{SO}_4^{2-}] = [\text{Ba}^{2+}]_T = [\text{Ba}^{2+}] + K_f' [\text{Y}^{4-}]' [\text{Ba}^{2+}] = [\text{Ba}^{2+}] (1 + K_f' [\text{Y}^{4-}]')$$

$$K_s = [\text{SO}_4^{2-}] [\text{Ba}^{2+}] = [\text{Ba}^{2+}]^2 (1 + K_f' [\text{Y}^{4-}]')$$

$$[\text{Ba}^{2+}] = \sqrt{\frac{K_s}{1 + K_f' [\text{Y}^{4-}]'}} = \sqrt{\frac{10^{-10}}{1 + 1406.25 * 0.1}} = 8.403 \times 10^{-7} \text{ M}$$

$$s' = [\text{Ba}^{2+}] (1 + K_f' [\text{Y}^{4-}]') = 8.403 \times 10^{-7} (1 + 1406.25 * 0.1) = 1.19 \times 10^{-4} \text{ M.}$$

Otra forma de resolver el problema, que no requiere el cálculo de  $[Ba^{2+}]$  es calculando el producto de solubilidad condicional:

$$\alpha_{Ba} = \frac{[Ba^{2+}]}{[Ba^{2+}]'} = \left( \frac{[Ba^{2+}]}{[Ba^{2+}] + K_f [Y^{4-}] [Ba^{2+}]} \right) = \frac{1}{1 + K_f [Y^{4-}]} = \frac{1}{1 + 1406.25 * 0.1} = 7.06 \times 10^{-3}$$

$$Ks' = [Ba^{2+}]' [SO_4^{2-}] = [Ba^{2+}] / \alpha_{Ba} [SO_4^{2-}] = Ks / \alpha_{Ba} = 10^{-10} / 7.06 \times 10^{-3} = 1.41 \times 10^{-8}$$

$$s' = \sqrt{Ks'} = 1.19 \times 10^{-4} M$$

7.- Si se mezcla Ba(II) 0.010 M y Fe (II) 0.01 M y AEDT  $5 \times 10^{-3}$ , calcular las concentraciones de las especies químicas en disolución. Hacer lo mismo en el caso que la concentración de EDTA fuese  $1.5 \times 10^{-2}$  M.

Datos:  $BaY^{2-} : K_f = 10^{7.8}$        $FeY^{2-} : pK_d = 25$

Tanto Fe(II) como Ba(II) pueden formar complejos con EDTA, observando las constantes de formación, el de Fe(II) es más estable. Como el EDTA está en concentración deficiente se puede suponer que todo el EDTA está formando complejo con Fe(II). Por tanto:

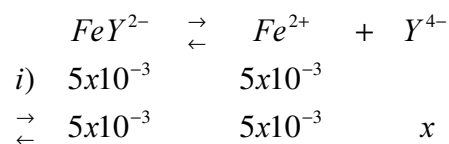
$$[FeY^{2-}] = 5 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$[Fe^{2+}] = 0.01 - 5 \times 10^{-3} = 5 \times 10^{-3} \text{ M}$$

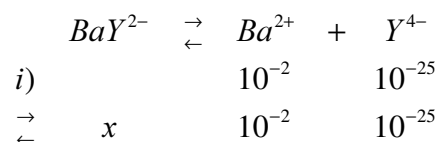
$$[Ba^{2+}] = 0.01 \text{ M}$$

De las constantes se obtienen  $[Y^{4-}]$  y  $[BaY^{2-}]$

La concentración de EDTA que deja libre  $FeY^{2-}$  será:



$$K_f = \frac{[FeY^{2-}]}{[Fe^{2+}][Y^{4-}]} = 10^{25} \therefore [Y^{4-}] = \frac{[FeY^{2-}]}{K_f [Fe^{2+}]} = 10^{-25} \text{ M.}$$



$$K_f = \frac{[BaY^{2-}]}{[Ba^{2+}][Y^{4-}]} = 10^{7.8} \therefore [BaY^{2-}] = K_f [Ba^{2+}][Y^{4-}] = 10^{-19.2} \text{ M.}$$

Apenas se forma complejo  $BaY^{2-}$ .

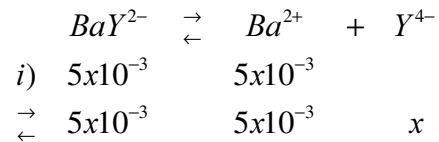
b) Todo Fe(II) estará formando complejo y el exceso de EDTA formara complejo con Ba(II). Se puede suponer:

$$[\text{FeY}^{2-}] = 10^{-2} \text{ M}$$

$$[\text{Ba}^{2+}] = 0.01 - 5 \times 10^{-3} = 5 \times 10^{-3} \text{ M}$$

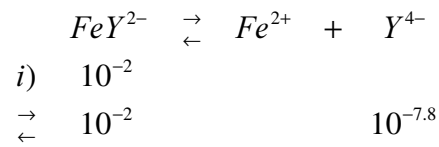
$$[\text{BaY}^{2-}] = 5 \times 10^{-3} \text{ M}$$

Las concentraciones de EDTA y de Fe(II) libre se obtienen de las constantes.



$$K_f = \frac{[\text{BaY}^{2-}]}{[\text{Ba}^{2+}][\text{Y}^{4-}]} = 10^{7.8} \therefore [\text{Y}^{4-}] = \frac{[\text{BaY}^{2-}]}{[\text{Ba}^{2+}]K_f} = 10^{-7.8} \text{ M.}$$

Que es la concentración de EDTA que deja libre el complejo BaY<sup>2-</sup>. Para calcular [Fe<sup>2+</sup>] acudimos a la constante de formación del complejo:



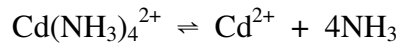
$$K_f = \frac{[\text{FeY}^{2-}]}{[\text{Fe}^{2+}][\text{Y}^{4-}]} = 10^{25} \therefore [\text{Fe}^{2+}] = \frac{[\text{FeY}^{2-}]}{K_f[\text{Y}^{4-}]} = 10^{-19.2} \text{ M.}$$

Queda muy poco Fe<sup>2+</sup> libre debido a que existe un exceso de EDTA sobre el hierro.

8.- Calcular la concentración de las diferentes especies en disolución cuando se mezclan  $\text{CdY}^{2-}$  0.01 M con  $\text{NH}_3$  1 M.

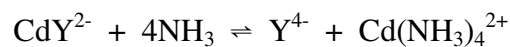


$$K_{f_{\text{CdY}}} = \frac{[\text{CdY}^{2-}]}{[\text{Cd}^{2+}][\text{Y}^{4-}]} = 10^{16}$$



$$K_{f_{\text{CdNH}_3}} = \frac{[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}]}{[\text{Cd}^{2+}][\text{NH}_3]^4} = 10^7$$

El complejo de cadmio con EDTA es más estable que el que forma con amoníaco. Veamos la reacción de desplazamiento y su constante de equilibrio:



$$K = \frac{[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}][\text{Y}^{4-}]}{[\text{CdY}^{2-}][\text{NH}_3]^4} = \frac{[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}][\text{Y}^{4-}]}{[\text{CdY}^{2-}][\text{NH}_3]^4} \times \frac{[\text{Cd}^{2+}]}{[\text{Cd}^{2+}]} = \frac{K_{f_{\text{Cd}(\text{NH}_3)_4}}}{K_{f_{\text{CdY}^{2-}}}} = \frac{10^7}{10^{16}} = 10^{-9}$$

$$K = \frac{[\text{Y}^{4-}]^2}{[\text{CdY}^{2-}][\text{NH}_3]^4}$$

Como el valor de K es pequeño, el desplazamiento apenas tiene lugar. Se puede suponer que:  $[\text{CdY}^{2-}] = 0.01$  M y  $[\text{NH}_3] = 1$  M.

$$K = \frac{[\text{Y}^{4-}]^2}{0.01 \times 1^4} \therefore [\text{Y}^{4-}] = 3.16 \times 10^{-6} \text{ M}$$

Por tanto:

$$[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}] = 3.16 \times 10^{-6} \text{ M} \ll [\text{CdY}^{2-}] = 0.01 \text{ M} \text{ aproximación correcta.}$$

La concentración de  $\text{Cd}^{2+}$  se obtiene sustituyendo en cualquiera de las constantes de formación de los complejos.

$$[\text{Cd}^{2+}] = \frac{[\text{CdY}^{2-}]}{K_{f_{\text{CdY}}}} = \frac{0.01}{10^{16} \times 3.16 \times 10^{-6}} = 3.16 \times 10^{-13} \text{ M}$$

\*\*\* si no hubiese presencia de  $\text{NH}_3$ , la cantidad de EDTA que deja libre el complejo es:



$$K_{f_{\text{CdY}}} = \frac{[\text{CdY}^{2-}]}{[\text{Y}^{4-}]^2} \therefore [\text{Y}^{4-}] = \sqrt{\frac{[\text{CdY}^{2-}]}{K_{f_{\text{CdY}}}}} = 10^{-9} \text{ M}$$

Aunque la reacción de desplazamiento es despreciable, la presencia de  $\text{NH}_3$  hace que la concentración de EDTA aumente unas mil veces.

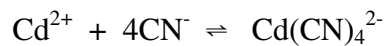
9.- Calcular la concentración de  $\text{Cd}^{2+}$  no complejo en la disolución obtenida al diluir 2.4 moles de KCN y 0.1 mol de  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$  hasta obtener un litro de disolución ajustando el pH a 9.0.

De una parte:



$$K_a = \frac{[\text{CN}^-][\text{H}^+]}{[\text{HCN}]} = 7.9 \times 10^{-10}$$

El cianuro forma complejo con  $\text{Cd}^{2+}$ :



$$K_f = \frac{[\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}]}{[\text{Cd}^{2+}][\text{CN}^-]^4} = 1.27 \times 10^{17}$$

En este caso el ligando sufre reacción lateral con los protones:

$$[\text{CN}^-]' = [\text{CN}^-] + [\text{HCN}] = [\text{CN}^-] + \frac{[\text{CN}^-][\text{H}^+]}{K_a} = [\text{CN}^-] \left( 1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_a} \right)$$

$$\alpha_{\text{CN}} = [\text{CN}^-] / [\text{CN}^-]' = K_a / (K_a + [\text{H}^+])$$

A pH = 9,  $[\text{H}^+] = 10^{-9}$ ;  $\alpha_{\text{CN}} = 0.4413$

$$K_f' = \frac{[\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}]}{[\text{Cd}^{2+}][\text{CN}^-]'^4} = K_f \alpha_{\text{CN}}^4 = 4.82 \times 10^{15}$$

Debido al alto valor de la constante de formación podemos suponer que:

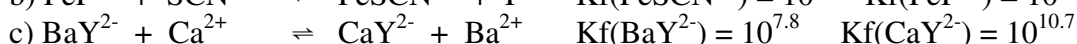
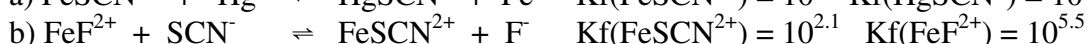
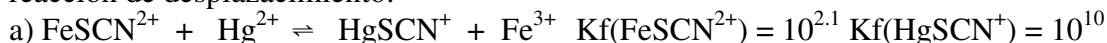
$$[\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}] = 0.1 \text{ M}$$

$$[\text{CN}^-]' = 2.4 \times 0.1 = 2.4 \text{ M}$$

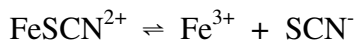
De la constante condicional se obtiene la concentración de cadmio libre:

$$[\text{Cd}^{2+}] = \frac{[\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}]}{K_f' [\text{CN}^-]'^4} = \frac{0.1}{4.82 \times 10^{15} \times 2.4^4} = 1.30 \times 10^{-18} \text{ M}$$

10.- Calcular la constante de los siguientes equilibrios e indicar en cuales de ellos tendrá lugar la reacción de desplazamiento:



a)



$$K_{f_{\text{FeSCN}^{2+}}} = \frac{[\text{FeSCN}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}][\text{SCN}^-]} = 10^{2.1}$$



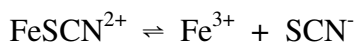
$$K_{f_{\text{HgSCN}^+}} = \frac{[\text{HgSCN}^+]}{[\text{Hg}^{2+}][\text{SCN}^-]} = 10^{10}$$



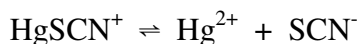
$$K = \frac{[\text{HgSCN}^+][\text{Fe}^{3+}]}{[\text{FeSCN}^{2+}][\text{Hg}^{2+}]} = \frac{[\text{HgSCN}^+][\text{Fe}^{3+}]}{[\text{FeSCN}^{2+}][\text{Hg}^{2+}]} \times \frac{[\text{SCN}^-]}{[\text{SCN}^-]} = \frac{K_{f_{\text{HgSCN}^+}}}{K_{f_{\text{FeSCN}^{2+}}}} = \frac{10^{10}}{10^{2.1}} = 10^{7.9}$$

El desplazamiento está favorecido

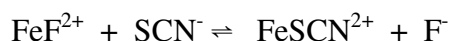
b)



$$K_{f_{\text{FeSCN}^{2+}}} = \frac{[\text{FeSCN}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}][\text{SCN}^-]} = 10^{2.1}$$



$$K_{f_{\text{FeF}^{2+}}} = \frac{[\text{FeF}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}][\text{F}^-]} = 10^{5.5}$$

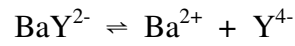


$$K = \frac{[\text{FeSCN}^{2+}][\text{F}^-]}{[\text{FeF}^{2+}][\text{SCN}^-]} = \frac{[\text{FeSCN}^{2+}][\text{F}^-]}{[\text{FeF}^{2+}][\text{SCN}^-]} \times \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{3+}]} = \frac{K_{f_{\text{FeSCN}^{2+}}}}{K_{f_{\text{FeF}^{2+}}}} = \frac{10^{2.1}}{10^{5.5}} = 10^{-3.4}$$

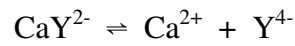
El desplazamiento no está favorecido



c)



$$K_{f_{\text{BaY}^{2-}}} = \frac{[\text{BaY}^{2-}]}{[\text{Ba}^{2+}][\text{Y}^{4-}]} = 10^{7.8}$$



$$K_{f_{\text{CaY}^{2-}}} = \frac{[\text{CaY}^{2-}]}{[\text{Ca}^{2+}][\text{Y}^{4-}]} = 10^{10.7}$$



$$K = \frac{[\text{CaY}^{2-}][\text{Ba}^{2+}]}{[\text{BaY}^{2-}][\text{Ca}^{2+}]} = \frac{[\text{CaY}^{2-}][\text{Ba}^{2+}]}{[\text{BaY}^{2-}][\text{Ca}^{2+}]} \times \frac{[\text{Y}^{4-}]}{[\text{Y}^{4-}]} = \frac{K_{f_{\text{CaY}^{2-}}}}{K_{f_{\text{BaY}^{2-}}}} = \frac{10^{10.7}}{10^{7.8}} = 10^{2.9}$$

El desplazamiento es favorable