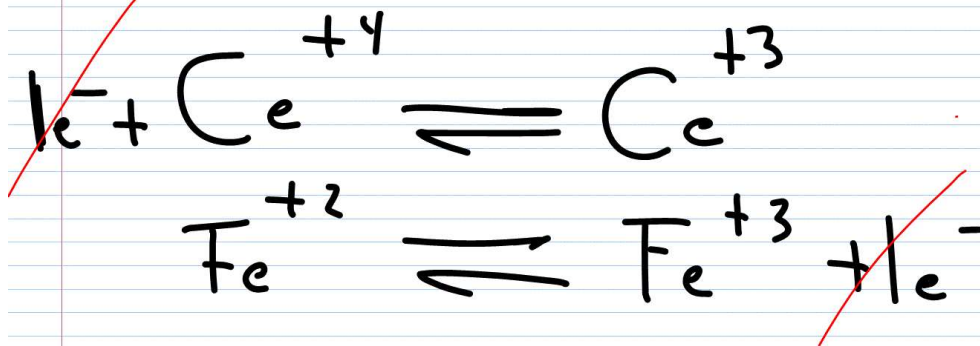
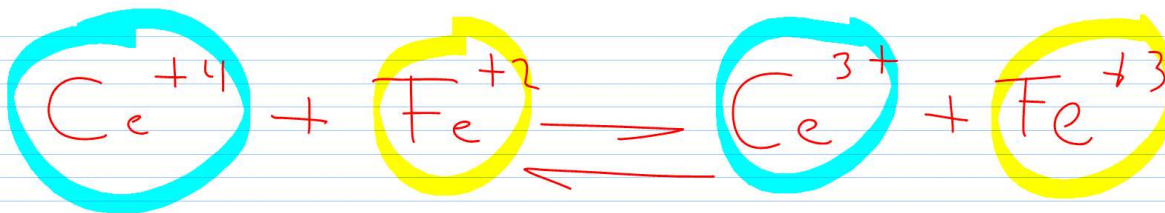
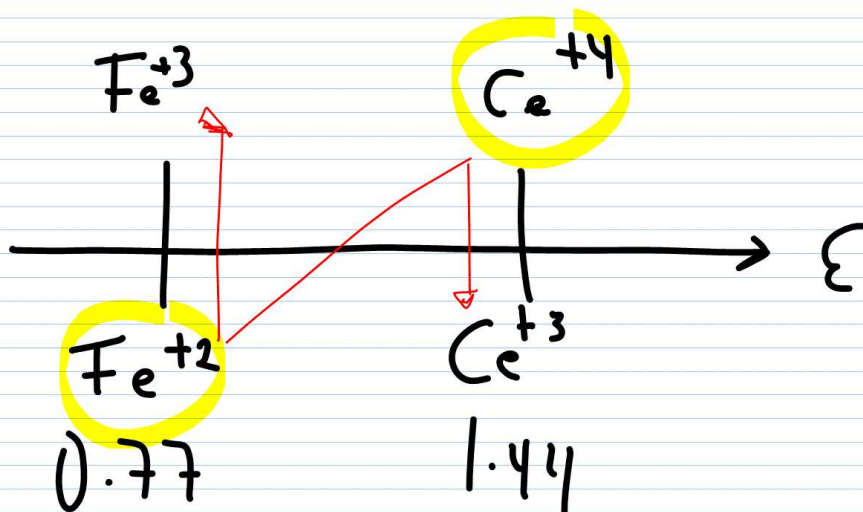


clase 14 10 Diciembre 2021

Título de la nota

10/12/2021



Complejos
solubles

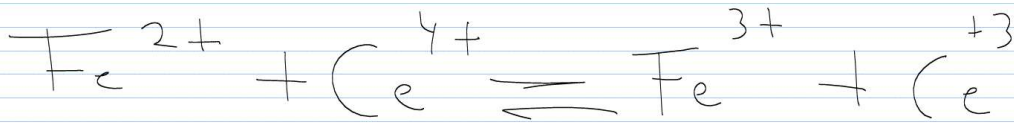
TABLA A.2a
Constantes de estabilidad de complejos metálicos con iones hidróxido

Muchas de las constantes de hidrólisis que se dan más abajo son constantes de concentración determinadas a fuerzas iónicas muy altas. Su conversión en constantes termodinámicas es difícil, ya que no se conocen los valores exactos de los coeficientes de actividad individuales. También se originan errores si estas constantes de concentración se consideran combinadas y si, por tanto, la conversión de una constante K^{OH} en una constante $K^{1/H}$ o viceversa se basa en la ecuación $[H][OH] = 10^{-14.0}$. Sin embargo, estos errores serán pequeños comparados con la incertidumbre debida a diferencias grandes en fuerza iónica, y por regla general no afectan a un valor de pH en más de alrededor de 0,1 unidades. Como, en vista del carácter de este libro, los errores de este orden son admisibles, ese tipo de conversiones simplificadas se ha realizado en esta tabla.

Los siguientes valores [45] del producto iónico estequiométrico ($\log K_{M(OH)_n}$) del agua en soluciones de perclorato sódico de concentración variable a 25 °C ilustran la influencia de la fuerza iónica en el equilibrio de hidrólisis: agua pura, 14,00; $NaClO_4$ 0,1 M, 13,80; $NaClO_4$ 2 M, 14,0; $NaClO_4$ 3 M, 14,2.

Ion metálico	Fuerza iónica	Log β_1	Log β_2	Log β_3	Log β_4	Log $K_{M(OH)_n}^{nOH}$	Ref. núm.
Ag ⁺	0	2,3	3,6	4,8			1
Al ³⁺	2				33,3	163 $m=6; n=15$	2
Ba ²⁺	0	0,7					3
Be ²⁺	3		3,1			10,8 $m=2; n=1$	4
						33,3 $m=3; n=3$	
Bi ³⁺	3	12,4				168,3 $m=6; n=12$	5
						277 $m=9; n=20$	
Cd ²⁺	0	1,3					6
Cd ²⁺	3	4,3	7,7	10,3	12,0		7
Ce ³⁺	Var.	5					8
Ce ⁴⁺	1-2	13,3	27,1			27,8 $m=2; n=2$	9-11
Co ²⁺	0,1	5,1		10,2			12, 13
Cr ³⁺	0,1	10,2	18,3			26,0* $m=2; n=2$	14
						69,9* $m=6; n=12$	
Cu ²⁺	0	6,0					15
Fe ²⁺	1	4,5				17,1 $m=2; n=2$	16
Fe ³⁺	3	11,0	21,7			25,1 $m=2; n=2$	17

Sal	$\mu=0$	$\mu=0,1$ (a menos que se indique otra cosa)		Hierro, Fe ^{II}
				Fe(OH) ₂ 15,1 14,7
				FeCO ₃ 10,50 9,7
				FeS 17,2 16,4
			PKS	Hierro, Fe ^{III}
				Fe(OH) ₃ 37,9
				Fe ₄ [Fe(CN) ₆] ₃ 40,5, var.
				FePO ₄ 21,9, var.
				FeAsO ₄ 20, var.
			Fe ₄ (P ₂ O ₇) ₃ 22,6	
Ce(OH) ₂	20,2	19,5		
Ce ₂ (C ₂ O ₄) ₃	25,4			
Ce ₂ (C ₄ H ₄ O ₆) ₃	19,0			
Ce(OH) ₄		50,4, var.		



Inicio C_0

Ag $X C_0$

AFE $C_0(1-X)$ ~ 0 $X C_0$ $X C_0$

PE εC_0 εC_0 C_0 C_0

DPE ~ 0 $C_0(X-1)$ C_0 C_0

$$\alpha_{\text{Ce}^{4+}_{(OH)}} = 1 + \beta_1 [\text{OH}^-] + \beta_2 [\text{OH}^-]^2$$

$$\alpha_{\text{Ce}^{3+}_{(OH)}} = 1 + \beta_1 [\text{OH}^-]$$

$$\alpha_{\text{Fe}^{3+}_{(OH)}} = 1 + \beta_1 [\text{OH}^-] + \beta_2 [\text{OH}^-]^2$$

$$\alpha_{\text{Fe}^{2+}_{(OH)}} = 1 + \beta_1 [\text{OH}^-]$$

$$\alpha_{\text{Ce}^{+4}(\text{OH})} = \frac{[\text{Ce}^{+4}]}{[\text{Ce}^{+4}]_L}$$

$$[\text{Ce}^{+4}]_L = \frac{[\text{Ce}^{+4}]}{\alpha_{\text{Ce}^{+4}(\text{OH})}}$$

$$E = \left\{ \frac{\text{Ce}^{+4}/\text{Ce}^{3+}}{1} + 0.06 \log \frac{[\text{Ce}^{+4}]_L}{[\text{Ce}^{3+}]_L} \right\}$$

$$E = \left\{ \frac{\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}}{1} + 0.06 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]_L}{[\text{Fe}^{2+}]_L} \right\}$$

pH de inicio de precipitación $Co = 0.01$



$K_s =$	$[Fe^{+3}]$	$[OH^-]^3$	$=$	$2.5119e-39$
$[OH^-]^3$	$=$	K_s	$=$	$2.5119e-39$
		$[Fe^{+3}]$	$=$	0.01
			$=$	$6.3096e-13$

$[OH^-] = 6.3096e-13$



$K_s =$	$[Fe^{+2}]$	$[OH^-]^2$	$=$	$7.9433e-16$
$[OH^-]^2$	$=$	K_s	$=$	$7.9433e-16$
		$[Fe^{+2}]$	$=$	0.01
			$=$	$2.8184e-7$

$[OH^-] = 2.8184e-7$

Dr. Juan Carlos Vázquez Lira 2021
 Con apoyo del programa DGAPA-UNAM-PAPIME PE-202021



$\alpha_{Fe3+(OH)}$	=	1	+	$\beta_1(OH)$	+	$\beta_2(OH)_2$	+	$\beta_3(OH)_3$
$\alpha_{Fe3+(OH)}$	=	1	+	$1.00e-3$	+	$5.01e-7$	+	$1e-42$
$\alpha_{Fe3+(OH)}$	=	$1.00e+0$	LOG =	$4.34e-4$				

$[Fe^{3+}]_L$	=	Co	=	0.01	=	$9.99e-3$
		$\alpha_{Fe3+(OH)}$		$1.00e+0$		

$pH = 0$

$\alpha_{Fe2+(OH)}$	=	1	+	$\beta_1(OH)$	+	$\beta_2(OH)_2$	+	$\beta_3(OH)_3$
$\alpha_{Fe2+(OH)}$	=	1	+	$3.16e-10$	+	$1.00e-28$	+	$1.00e-42$
$\alpha_{Fe2+(OH)}$	=	$1.00e+0$	LOG =	$1.37e-10$				

$[Fe^{2+}]_L$	=	Co	=	0.01	=	$1.00e-2$
		$\alpha_{Fe2+(OH)}$		$1.00e+0$		

Dr. Juan Carlos Vázquez Lira 2021
Con apoyo del programa DGAPA- UNAM-PAPIIME PE-202021



$\alpha_{Fe3+(OH)}$	=	1	+	$\beta_1(OH)$	+	$\beta_2(OH)_2$	+	$\beta_3(OH)_3$
$\alpha_{Fe3+(OH)}$	=	1	+	$1.00e-1$	+	$5.01e-3$	+	$1e-36$
$\alpha_{Fe3+(OH)}$	=	$1.11e+0$	LOG =	$4.34e-2$				

$[Fe^{3+}]_L$	=	Co	=	0.01	=	$9.05e-3$
		$\alpha_{Fe3+(OH)}$		$1.11e+0$		

$pH = 2$

$\alpha_{Fe2+(OH)}$	=	1	+	$\beta_1(OH)$	+	$\beta_2(OH)_2$	+	$\beta_3(OH)_3$
$\alpha_{Fe2+(OH)}$	=	1	+	$3.16e-8$	+	$1.00e-24$	+	$1.00e-36$
$\alpha_{Fe2+(OH)}$	=	$1.00e+0$	LOG =	$1.37e-8$				

$[Fe^{2+}]_L$	=	Co	=	0.01	=	$1.00e-2$
		$\alpha_{Fe2+(OH)}$		$1.00e+0$		

$\alpha\text{Fe3+}(\text{OH})$	=	1	+	$\beta1(\text{OH})$	+	$\beta2(\text{OH})2$	+	$\beta3(\text{OH})3$
$\alpha\text{Fe3+}(\text{OH})$	=	1	+	1.00e+1	+	5.01e+1	+	1e-30
$\alpha\text{Fe3+}(\text{OH})$	=	6.11e+1	LOG =	1.79e+0				

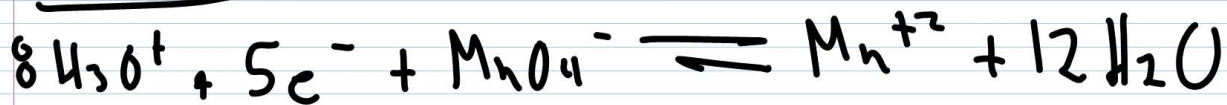
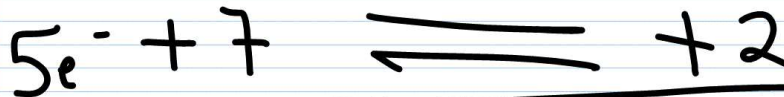
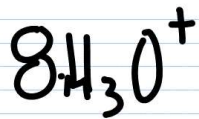
$[\text{Fe3+}]_{\text{L}}$	=	Co	=	0.01	=	1.64e-4
		$\alpha\text{Fe3+}(\text{OH})$		6.11e+1		



$\text{pH} = 4$

$\alpha\text{Fe2+}(\text{OH})$	=	1	+	$\beta1(\text{OH})$	+	$\beta2(\text{OH})2$	+	$\beta3(\text{OH})3$
$\alpha\text{Fe2+}(\text{OH})$	=	1	+	3.16e-6	+	1.00e-20	+	1.00e-30
$\alpha\text{Fe2+}(\text{OH})$	=	1.00e+0	LOG =	1.37e-6				

$[\text{Fe2+}]_{\text{L}}$	=	Co	=	0.01	=	1.00e-2
		$\alpha\text{Fe2+}(\text{OH})$		1.00e+0		



Insertar los valores y datos en las celdas de color amarillo

ESTUDIO OXIDO-REDUCCION

(5 e⁻ + 8 H³O⁺ + MnO₄⁻ ↔ Mn²⁺ + 12 H₂O) 1

(Fe²⁺ ↔ Fe³⁺ + 1 e⁻) 5

8 H³O⁺ + 5 Fe²⁺ + MnO₄⁻ ↔ Mn²⁺ + 5 Fe³⁺ + 12 H₂O

Dr. Juan Carlos Vázquez Lira 2021
Con apoyo del programa DGAPA-UNAM-PAPIME PE-202021

	5 Fe ²⁺	+	MnO ₄ ⁻	↔	Mn ²⁺	+	5 Fe ³⁺
Inicio	Co						
Agregando			x Co				
APE	Co(1-5x)		-x		x Co		5x Co
PE	ε Co		ε/5 Co		Co/5		Co
DPE	0		Co(x-1/5)		Co/5		Co

$$E = E^{\circ}_{\frac{MnO_4^-}{Mn^{2+}}} + \frac{0.06}{5} \log \frac{[MnO_4^-][H_3O^+]^8}{[Mn^{2+}]}$$

$$E = 1.51 V + \frac{0.06}{5} \log [H_3O^+]^8 + \frac{0.06}{5} \log \frac{[MnO_4^-]}{[Mn^{2+}]}$$

Potencial condicional.

$$\xi = \xi^{o'} + \frac{0.06}{5} \log \frac{[\text{MnO}_4^-]}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

$$\xi^{o'} = \xi^{\circ} + \frac{0.06}{5} \log [\text{H}_3\text{O}^+]^8$$

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$\xi^{o'} = \xi^{\circ} + \frac{0.06}{5} \log [\text{H}_3\text{O}^+]^8$$

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$\xi^{o'} = 1.51 \text{ V} - \frac{8 \text{ pH } 0.06}{5} \quad \text{pH} = 0$$

$$\xi^{o'} = 1.51 \text{ V}$$

$$\xi^{o'} = 1.51 \text{ V} - \frac{8 \text{ pH } 0.06}{5} \quad \text{pH} = 2$$

$$\xi^{o'} = 1.51 \text{ V} - \frac{8(2) 0.06}{5}$$

$$= 1.51 \text{ V} - 0.19 \text{ V} = 1.32 \text{ V}$$

Fe(OH) ₃		Fe(OH) ₂		E° MnO ₄ /Mn ²⁺		Co (M)	0.01
pKs	38.6	pKs	15.1	E° (V)=	1.51	pH	2.00
Log β ₁	11	Log β ₁	4.5	E ^{o'} (V)=	1.318	n total	5.00
Log β ₂	21.7	Log β ₂	0	Coef H ₃ O ⁺	8		
Log β ₃	0	Log β ₃	0	mol e ⁻	5		
				E° Fe ³⁺ /Fe ²⁺			
				E° (V)=	0.77		
				E ^{o'} (V)=	0.77		
				Coef H ₃ O ⁺	0		
				mol e ⁻	1		



$$K_v = 10 \quad \frac{(\epsilon_{ox} - \epsilon_{red}) n_{total}}{0.06}$$

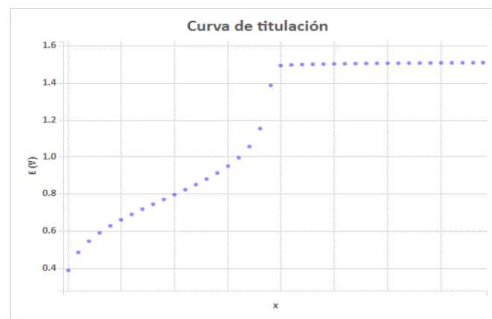
n_{ox}	n_{red}	n_{total}
5	1	5
3	2	6
3	3	3
4	2	4

n_{ox}	n_{red}	n_{total}
5	1	5
3	2	6
3	3	3
4	2	4
10	5	10
3	4	12

$$\begin{aligned}
 \text{pH} &= 0 \\
 K_v &= 10^{\frac{(1.51 - 0.77)5}{0.06}} \\
 &= 10^{61.67}
 \end{aligned}$$

Cantidad		
Kr	=	4.6416e+01
E	=	5.2750e-11
%Q	=	100.00000
Cuantitativo		

x	E (V)	
0	INC	
0.01	0.3862	
0.02	0.4836	
0.03	0.5439	
0.04	0.5893	
0.05	0.6267	
0.06	0.6595	
0.07	0.6892	
0.08	0.7170	
0.09	0.7437	
0.10	0.7699	
0.11	0.7960	
0.12	0.8227	
0.13	0.8505	
0.14	0.8803	
0.15	0.9130	
0.16	0.9505	
0.17	0.9959	
0.18	1.0561	
0.19	1.1535	
p.e.	0.20	1.3867
	0.21	1.4944
	0.22	1.4980
	0.23	1.5001



Cuantitatividad pe.

$$K_v = \frac{\left(\frac{C_0}{s}\right)(C_0)^5}{(\varepsilon C_0)^5 \left(\frac{\varepsilon}{s} C_0\right)} = \frac{C_0^6 / s}{\frac{C_0^6 \varepsilon^6}{5}}$$

$$\varepsilon^6 = \frac{1}{K_v} = \varepsilon = \sqrt[6]{\frac{1}{K_v}}$$

$$\varepsilon = \sqrt[6]{\frac{1}{10^{61.6}}} = 10^{-\frac{61.6}{6}} = 10^{-(10.26)}$$

$$\% Q = (1 - \varepsilon) 100 = 99.999999999\%$$

$$X = 0 \quad \text{Si p.e.: } X = \frac{1}{5}$$

incalculable

$$X = \frac{1}{10}$$

$$E = E^{\circ} \text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+} + \frac{0.06}{1} \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]_c}{[\text{Fe}^{2+}]_c}$$

$$E = E^{\circ} \text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+} + \frac{0.06}{1} \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]_c}{[\text{Fe}^{2+}]_c}$$

$$E = 0.77 \text{V} + 0.06 \log \frac{(5 \times C_0)^5}{(C_0(1-5x))^5}$$

$$\xi = 0.77v + 0.06 \log \frac{(5 \times C_0)^5}{(C_0(1-5x))^5}$$

$$\xi = 0.77v + 0.06 \log \frac{\left[5 \frac{1}{10} (10^{-2})\right]^5}{\left[10^{-2} \left(1 - 5 \frac{1}{10}\right)\right]^5}$$

$$\xi = 0.77v + 0.06 \log \frac{\left[5 \frac{1}{10} (10^{-2})\right]^5}{\left[10^{-2} \left(1 - 5 \frac{1}{10}\right)\right]^5}$$

~~$$\xi = 0.77v + 0.06 \log \frac{\left(\frac{1}{2} 10^{-2}\right)^5}{\left[10^{-2} \left(\frac{1}{2}\right)\right]^5}$$~~

$$\xi = 0.77v$$

$$p.e. \quad x = \frac{1}{5}$$

$$pH = 0$$

$$\xi = \frac{n_{ox} \xi'_{ox} + n_{red} \xi'_{red}}{n_{ox} + n_{red}}$$

$$\xi = \frac{5(1.51V) + 1(0.77V)}{5+1} = 1.38V$$

$$DPE \quad x = 2/5$$

$$\xi = \xi' + \frac{0.06}{5} \log \frac{[M_{ox}]_L}{[M_{red}]_L}$$

$$\xi = 1.51V + \frac{0.06}{5} \log \frac{c_0(x - \frac{1}{5})}{\frac{c_0}{5}}$$

$$\xi = 1.51 \text{ V} + \frac{0.06}{5} \log \frac{C_0 \left(x - \frac{1}{5}\right)}{\frac{C_0}{5}}$$

$$\xi = 1.51 \text{ V} + \frac{0.06}{5} \log \left(\frac{2}{5} - \frac{1}{5} \right)$$

$$\xi = 1.51 \text{ V}$$