

Continuación Tema 4 Problemas de equilibrios de formación de complejos-2014

4-15- A) Nombrar los siguientes compuestos complejos:

- $\text{CoCl}(\text{NO}_2)(\text{NH}_3)_4]^+$
- $[\text{CoBr}(\text{NH}_3)_5]\text{SO}_4$
- $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{CN})_6]$
- $[\text{V}(\text{CN})_5(\text{NO})]^{5-}$
- $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$
- $[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3$
- $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4][\text{CuCl}_4]$

B) Formular los siguientes compuestos complejos:

- Acuopentatiocianoferrato(III)
- Amminclorobromonitroplanitato (I) de sodio
- Hexacianoferrato (II) de sodio
- Sulfato de tetraamindiclorocobalto(III)
- ion diaquatetrakis(tiocianato)manganato(II)
- Cloruro de pentaacuohidroxoaluminio(III)

4-16 Se disuelven 0.10 mol de $\text{Ag}(\text{NO}_3)$ en 1.00 L de una disolución de NH_3 1.0 M. Obtener las concentraciones de los iones en disolución. Datos: $K_f[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ = 1.6 \times 10^7$

4-17 El ion cianuro es un tóxico porque forma iones estables con Fe^{3+} en ciertas proteínas que contiene hierro. Para estudiar este efecto, un biotecnólogo mezcla 25 mL del complejo $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ de concentración 0.31 mol/L, con 35 mL de cianuro de sodio 1.5 mol/L. ¿Cuál es la concentración final del ion $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ si K_f para el complejo cianurado $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ es 4×10^{43} .

4-18 A una disolución que contiene Ag^+ (0.1 M) y Fe^{3+} (0.02 M) se añade lentamente cianuro potásico sólido hasta que la concentración final de cianuro en la disolución es 0.1 M.

Sabiendo que los dos iones forman compuestos complejos, calcular:

- Las concentraciones de todas las especies presentes en la disolución.
- Nombrar los complejos formados e indicar el índice de coordinación y la geométrica de cada uno de ellos

Datos: $K_i \text{Ag}(\text{CN})_2^- = 1,8 \cdot 10^{-19}$ $K_i \text{Fe}(\text{CN})_6^{-3} = 1,3 \cdot 10^{-44}$

4-19 El edetato cálcico disódico es utilizado para tratar las intoxicaciones por metales pesados como plomo y mercurio

- Un niño ingiere accidentalmente 10 g de pintura, que contiene un 5% de plomo. ¿Cuántos gramos de esta sal debería tomar para eliminar el plomo disolviéndolo como ión complejo $[\text{Pb EDTA}]^{2-}$?
- ¿Qué índice de coordinación presenta el ión plomo II en este complejo?

Datos: $\text{H}_4\text{EDTA} = \text{H}_4\text{AEDT} =$ ácido etilendiaminotetraacético

$\text{Pm Na}_2\text{Ca}_2\text{EDTA} \cdot 2\text{H}_2\text{O} = 450$

$\text{Pb} = 207,2$

$K_{\text{estabilidad}} [\text{Pb EDTA}]^{2-} = 10^{18,3}$

4-20 Considere la reacción en la que se disuelve el cloruro de plata en amoníaco:

Cloruro de plata + amoníaco \rightarrow ión diaminplata (I) + ión Cloruro.

- a) Tomando K_{ps} del cloruro de plata = $1,8 \cdot 10^{-10}$ y constante de formación del ión diaminoplata(I) = $1,7 \cdot 10^7$, calcule la constante para esta reacción.
- b) Calcule el número de moles de Cloruro de plata que se disuelven en un litro de amoníaco 6,0M.

4-21 El citrato de sodio es muy utilizado para dar el sabor cítrico a las bebidas gaseosas. Sin embargo el ion citrato (que podemos abreviar como Ct^{3-}) forma complejos estables solubles con el ion calcio, $CaCt^-$, cuya constante de formación tiene un valor de $10^{4,85}$. Calcule la solubilidad del fosfato tricálcico de un jugo de piña comercial cuya concentración de citrato de sodio, Na_3Ct tiene un valor de 0,25 (mol/L). El producto de solubilidad del fosfato de calcio vale 2×10^{-29} .

Respuesta: $4,4 \times 10^{-4}$ mol/L

4-22 El ortofosfato de magnesio es un componente de los huesos y a la vez una sal utilizada como medicamento para aliviar dolores como calambres, etc.

- a) ¿Cuál es la solubilidad de este medicamento en 100 mL de agua?
- b) Si en lugar de agua, se disolviera en una bebida de pH = 9 que está tamponada, ¿Cuál sería la solubilidad y la cantidad de ión fosfato en disolución?
- c) Si se añade a un exceso de sal, 100 mL de Y^{4-} (EDTA) ¿Cuánto ión fosfato quedaría en disolución?

Datos: $pK_s Mg_3(PO_4)_2 = 25$; $pK_a H_3PO_4 = 2,2; 7,2; 12,3$; $K_e MgY^{2-} = 10^{8,7}$

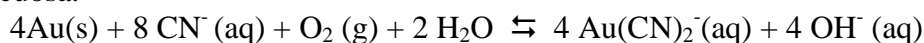
4-23 (a resolver por el alumno) Encuentre la concentración de EDTA (H_4Y) necesaria para disolver completamente un callo dental formado por fosfato tricálcico. Recuerde que una sustancia se considera soluble si su solubilidad es 10^{-3} (mol/L). Datos: $K_{ps} Ca_3(PO_4)_2 = 2 \times 10^{-29}$, $K_f CaY^{2-} = 5 \times 10^{10}$

Respuesta: 3×10^{-3} mol/L

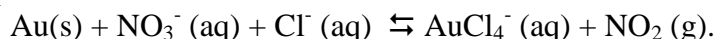
4-24 (a resolver por el alumno) El hidróxido férrico suele ensuciar con manchas de color café nuestra ropa (esto es lo que se conoce frecuentemente como manchas de óxido). Para quitar estas manchas se sugiere utilizar un detergente que contenga EDTA, H_4Y , ya que el ion férrico forma complejos muy estables solubles, $FeY^-(ac)$, con este agente complejante. ¿Será posible eliminar una mancha de óxido si se deja remojando un delantal blanco con un detergente que contiene EDTA de concentración 1,2 (mol/L)? El K_{ps} para el hidróxido férrico vale 4×10^{-38} y la K_f del complejo vale $1,7 \times 10^{24}$

Respuesta: Si es posible

4-25 El compuesto KCN se ha utilizado tradicionalmente para extraer el oro de su mena. El oro se disuelve en disoluciones de cianuro (CN^-) en presencia de aire, para formar $Au(CN)_2^-$, que es estable en disolución acuosa.

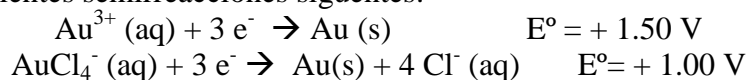


- a) Dibuja la estructura del $Au(CN)_2^-$ mostrando la disposición espacial de los átomos
- b) ¿Cuántos gramos de KCN son necesarios para extraer 20 g de Oro a partir del mineral. El Agua regia, es una mezcla 3:1 (en volumen) de ácido clorhídrico y ácido nítrico concentrados, desarrollada por los alquimistas para “disolver” el oro. El proceso es una reacción redox con la siguiente ecuación simplificada:



- c) Escribe las semireacciones y utilízalas para poder obtener una reacción redox ajustada de este proceso.
- d) ¿Cuál es el agente oxidante y cuál el agente reductor en el proceso?

Considerando las siguientes semirreacciones siguientes:



- e) Calcula la constante de formación del $AuCl_4^-$ a 25°C.

4-26 El complejo conocido como cisplatino es un potente anticancerígeno, y es el componente principal de la quimioterapia empleada en el tratamiento de varios tipos de cáncer, incluyendo algunos sarcomas y carcinomas muy agresivos. Actúa insertándose en medio del DNA celular e induciendo la apoptosis de las células cancerígenas. El nombre científico del cisplatino es “cis-diamminodicloroplatino (II)”, y es un complejo plano cuadrado.

a) *Dibuja la estructura del complejo*

El cisplatino se puede obtener fácilmente a partir de platino metálico a partir de 2 etapas consecutivas: Primera etapa: Oxidación de Pt con agua regia (una mezcla 4:1 de ácidos clorhídrico y nítrico concentrados) para dar el anión hexacloroplatinato (IV) según la reacción 1 (sin ajustar), que puede ser precipitado como hexacloroplatinato(IV) de potasio por adición de KCl.



b) *Ajusta la reacción 1*

El NO₂ resultante sufre una reacción de dimerización para dar N₂O₄. Para el equilibrio:

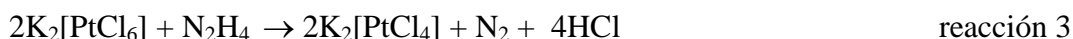
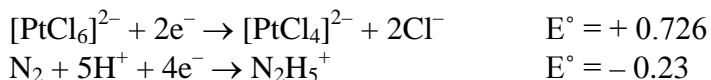


se han medido los valores de $\Delta H^\circ = 57.20 \text{ kJ mol}^{-1}$ y $\Delta S^\circ = 175.7 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$.

c) *Supongamos que se toman 10.0 g de Pt y se disuelve en un exceso de agua regia. ¿Qué volumen, medido a presión atmosférica y 25 °C, se debería obtener de NO₂ si no se produjera la dimerización expresada en la reacción 2?*

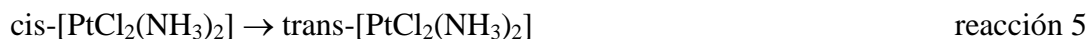
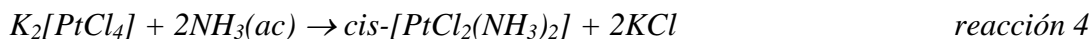
d) *¿Qué volumen de gas se desprende si se tiene en cuenta la reacción 2?*

Segunda etapa: Reducción del hexacloroplatinato(IV) de potasio a tetracloroplatinato(II) de potasio con hidracina, N₂H₄. En las condiciones de reacción la hidracina se encuentra protonada formando el catión hidrazonio, N₂H₅⁺, que es quien actúa como reductor (reacción 3) según las semireacciones:



e) *Calcula el potencial normal y la constante de equilibrio de la reacción 3*

Tercera etapa: Sustitución parcial de los cloruros del tetracloroplatinato(II) de potasio por amoníaco, para dar *cis*-[PtCl₂(NH₃)₂] en forma de prismas amarillos (reacción 4). El isómero *trans* es inactivo en la curación del cáncer.



f) *Dibuja las estructuras de los dos isómeros.*