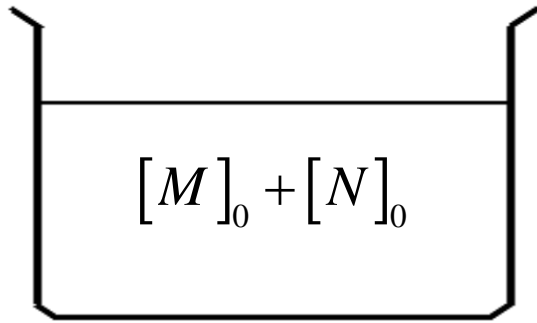


## Precipitación selectiva:



$V_0$

Inicio

$$[M]_{Total} = [M]_0$$

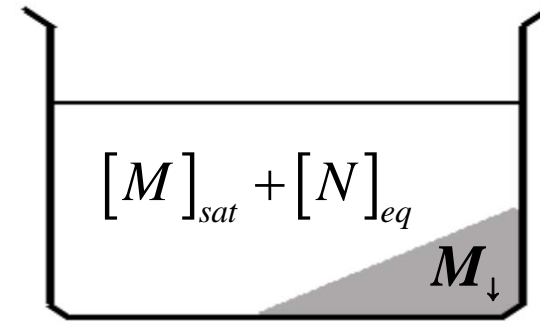
$$[N]_{Total} = [N]_0$$

% de solubilidad límite:

$$\% SL = 100 \times \frac{V_F [M]_{sat}}{V_0 [M]_0}$$

% de precipitación límite:

$$\% PL = 100 - \% SL$$



$V_F$

Equilibrio

$$[M]_{eq} = [M]_{sat} = S_{M\downarrow}$$

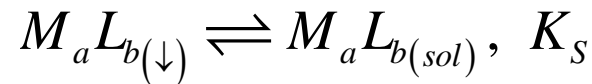
$$[N]_{eq} = [N]_0 \frac{V_0}{V_F} \left. \vphantom{[N]_{eq}} \right\} \begin{array}{l} \text{Si logramos} \\ \text{que no precipite} \\ \text{nada de N} \end{array}$$

En análisis químico %PL: 99%, 99.5%, 99.7%

En la industria: compromiso vs. costo

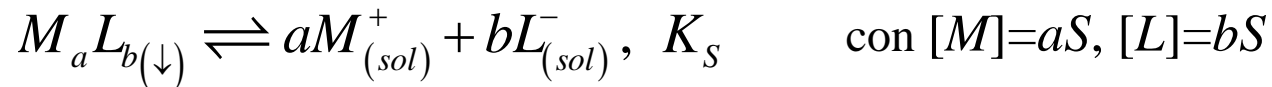
## Precipitación selectiva:

Para el equilibrio de solubilidad intrínseca, ya visto anteriormente:



la constante de solubilidad asociada sería igual a la concentración de  $M_a L_b$  en la solución saturada y por lo tanto a la solubilidad (**S**), que en este caso tendría unidades de concentración.

Sin embargo también existen otros equilibrios de solubilidad, por ejemplo el que ocurre cuando al disolverse el sólido lo hace en los iones que lo forman. En este caso el equilibrio de solubilidad correspondiente sería:



En este caso habría 2 especies disueltas y la constante de equilibrio sería:

$$K_S = [M]^a [L]^b$$
$$K_S = [aS]^a [bS]^b = a^a b^b S^{(a+b)}$$

El análisis del equilibrio de solubilidad en este caso se puede enfocar de dos maneras:

- si se mezclan las soluciones de las dos especies químicas ¿se formará el precipitado?
- si se agrega la especie sólida a una cantidad de agua dada ¿se disolverá completamente?

## Precipitación selectiva:

### Producto iónico:

Al producto de las concentraciones de los iones, considerando la composición estequiométrica del compuesto, se le llama Producto de Concentraciones Iniciales (PCI):

$$PCI = [M]^a [L]^b$$

A partir del valor de PCI se puede predecir si al realizar la mezcla de las soluciones quedarán disueltas o se formará un precipitado. De manera que si:

$PCI = K_S$  El sistema se encuentra saturado.

$PCI < K_S$  El sistema no está saturado el sistema y hay una sola fase.

$PCI > K_S$  El sistema está saturado y existen dos fases.

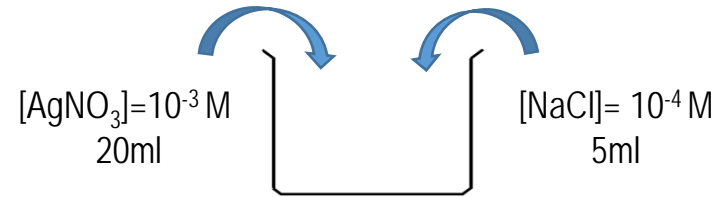
**Ejemplo:** Se tienen soluciones de  $[AgNO_3]=0.001M$  y  $[NaCl]=0.0001M$ . Si se toman 20 ml de la solución de nitrato de plata y se mezclan con 5 ml de la solución de cloruro de sodio:

- ¿Cuántas fases habrá en el sistema?
- ¿Cuál es el número de moles de Ag y Cl en cada fase presente?.
- ¿Cuál será la concentración de iones plata y cloruro en la solución?

Considere que el pKs del cloruro de plata es 9.8.

## Precipitación selectiva:

a) ¿Cuántas fases habrá en el sistema?



Primeramente hay que considerar el efecto de la dilución, para ello asumimos que los volúmenes son aditivos y que AgNO<sub>3</sub> y NaCl disocian completamente:

$$[Ag^+] = \frac{10^{-3} M \times 20ml}{25ml} = 10^{-3.1} M \quad [Cl^-] = \frac{10^{-4} M \times 5ml}{25ml} = 10^{-4.7} M$$

Luego necesitamos calcular el PCI y compararlo con  $K_s$ :

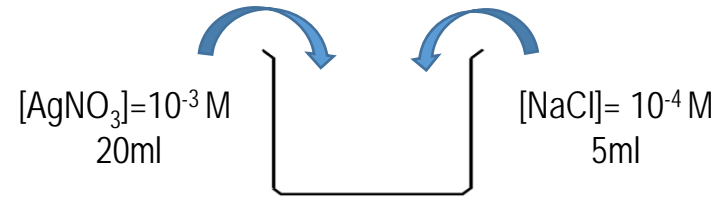
$$PCI = [Ag^+][Cl^-] = 10^{-3.1} \times 10^{-4.7} = 10^{-7.8}$$

$$PCI(10^{-7.8}) > K_s(10^{-9.8})$$

Entonces AgCl precipita y coexisten 2 fases en el sistema: la solución y el precipitado.

## Precipitación selectiva:

b) ¿Cuál es el número de moles de Ag y Cl en cada fase presente?



mmol	$Ag^+$	$Cl^- \rightleftharpoons$	$AgCl_{\downarrow}, K = 10^{9.8}$
Inicio	<b>0.02</b> ( $20ml \times 10^{-3}M$ )	<b>0.0005</b> ( $5ml \times 10^{-4} M$ )	
Equilibrio	$0.02 - 0.0005 = \mathbf{0.0195}$	$\epsilon (\sim 0)$	$\sim \mathbf{0.0005}$

Para conocer la cantidad de  $Cl^-$ , que es el reactivo limitante se necesita:

$$K = \frac{1}{[Ag^+][Cl^-]} \quad 10^{9.8} = \frac{25}{0.0195[Cl^-]} \quad [Cl^-] = \frac{10^{-9.8} \times 25}{0.0195} = 2.032 \times 10^{-7} M$$

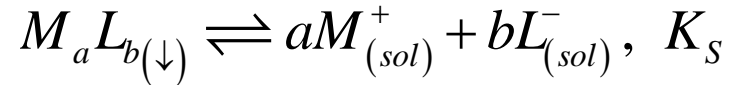
$$n(Cl^-) = c(Cl^-) \times V(Cl^-) = 2.032 \times 10^{-7} M \times 25ml = \mathbf{5.08 \times 10^{-6} mmol}$$

c) ¿Cuál será la concentración de iones plata y cloruro en la solución, en el equilibrio?

$$[Ag^+] = \frac{0.0195 mmol}{25ml} = 7.8 \times 10^{-4} M \quad [Cl^-] = 2.032 \times 10^{-7} M$$

## Precipitación selectiva:

Para el otro caso (cuánto se disuelve al poner sólido en agua):



$$K_S = [M]^a [L]^b$$

$$K_S = [aS]^a [bS]^b = a^a b^b S^{(a+b)}$$

Necesitamos despejar **S**

$$S = \sqrt[a+b]{\frac{K_S}{a^a b^b}}$$

**Ejemplo:** Si se agrega 1g de cloruro de plata en 100 ml de agua:

- ¿Cuántos moles de plata se encuentran en la solución y cuántos en el sólido?
- ¿Qué porcentaje de plata queda sin disolver?
- ¿Qué volumen de agua se necesita para disolver todo el AgCl?

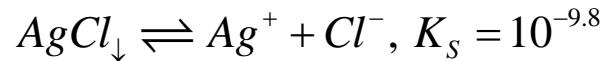
$$MM_{\text{AgCl}} = 143.4 \text{ g/mol}, \text{ p}K_s(\text{AgCl}) = 9.8$$

## Precipitación selectiva:

**Ejemplo:** Se agrega 1g de  $\text{AgCl}_{\downarrow}$  en 100 ml de agua:

a) ¿Cuántos moles de plata se encuentran en la solución y cuantos en el sólido?

$$\text{MM}_{\text{AgCl}} = 143.4 \text{ g/mol}, \text{ pKs}(\text{AgCl}) = 9.8$$



$$K_s = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = S^2 \quad S = \sqrt{K_s} = \sqrt{10^{-9.8}} = 10^{-4.9} \quad [\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = 10^{-4.9} \text{ M}$$

$$n(\text{Ag}^+) = n(\text{Cl}^-) = SV = 10^{-4.9} \text{ M} \times 100 \text{ mL} = 10^{-2.9} \text{ mmol} \quad \text{En la solución}$$

Para saber cuántos mmol precipitaron necesito saber la cantidad total:

$$n(\text{AgCl})_{\text{tot}} = \frac{1 \text{ g}}{143.4 \text{ g/mol}} = 6.97 \text{ mmol}$$

$$n(\text{Ag}_{\downarrow}^+) = n(\text{Cl}_{\downarrow}^-) = n_{\text{tot}} - n_{\text{sol}} = 6.97 - 10^{-2.9} = 6.9687 \text{ mmol} \quad \text{En el precipitado}$$

b) ¿Qué porcentaje de plata queda sin disolver?

$$\% (\text{Ag})_{\downarrow} = 100 \times \frac{n(\text{Ag})_{\downarrow}}{n(\text{Ag})_{\text{tot}}} = 100 \times \frac{6.9687}{6.97}$$

$$\% (\text{Ag})_{\downarrow} = 99.98\%$$

c) ¿Qué volumen de agua se necesita para disolver todo el  $\text{AgCl}$ ?

$$S = 10^{-4.9} \text{ M}$$

$$\frac{10^{-4.9} \text{ mol}}{1 \text{ L}} = \frac{6.97 \times 10^{-3} \text{ mol}}{x}$$

$$x = 553.6 \text{ L}$$

## Precipitación selectiva:

Considerando que la precipitación es un método de separación, usemos para ejemplificar la separación de diferentes aniones precipitándolos con el ión plata.

Si se tienen 50 mL de una solución con cloruros, bromuros, yoduros y cromatos de concentración de  $10^{-2}$  M cada uno, y se le añade una solución de nitrato de plata, ¿Cuál sería el orden de precipitación y porque?

Especie	pKs
AgCl	9.8
AgBr	12.0
AgI	16.0
Ag <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	12.0

Como hay dos valores de pKs iguales, no podemos decidir solamente con este criterio.

Es necesario estimar la  $[Ag^+]$  necesaria para que inicie la precipitación en cada caso.

$$K_{S(AgCl)} = K_{S(AgBr)} = K_{S(AgI)} = [Ag][L] \quad K_{S(Ag_2CrO_4)} = [Ag]^2 [L]$$

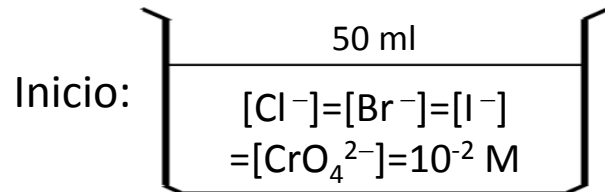
	Cl <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup>	I <sup>-</sup>	CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
[Ag <sup>+</sup> ]	$10^{-7.8}$ M	$10^{-10}$ M	$10^{-14}$ M	$10^{-5}$ M

Orden de precipitación: I<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>



## Precipitación selectiva:

¿Cuál será la composición de ambas fases en la medida en que se va añadiendo  $\text{Ag}^+$ ?  
Asumiendo que  $[\text{AgNO}_3]$  es suficientemente alta como para para ignorar la dilución.



	$\text{Cl}^-$	$\text{Br}^-$	$\text{I}^-$	$\text{CrO}_4^{2-}$
$[\text{Ag}^+]_{\text{min}}$	$10^{-7.8} \text{ M}$	$10^{-10} \text{ M}$	$10^{-14} \text{ M}$	$10^{-5} \text{ M}$
pKs	9.8	12.0	16.0	12.0

Cuando se ha añadido suficiente  $\text{AgNO}_3$  para alcanzar  $[\text{Ag}^+] = 10^{-14} \text{ M}$ , la solución está saturada en  $\text{AgI}$  y por debajo de saturación para el resto de los compuestos, o sea no hay precipitado, todos los iones están disueltos y  $[\text{Cl}^-] = [\text{Br}^-] = [\text{I}^-] = [\text{CrO}_4^{2-}] = 10^{-2} \text{ M}$ .

Cuando se ha añadido suficiente  $\text{AgNO}_3$  para alcanzar  $[\text{Ag}^+] = 10^{-10} \text{ M}$ , ya precipitó parte de  $\text{AgI}$ , la solución está saturada en  $\text{AgBr}$  y por debajo de saturación para el resto de los compuestos, o sea  $[\text{Cl}^-] = [\text{Br}^-] = [\text{CrO}_4^{2-}] = 10^{-2} \text{ M}$ .

Para saber cuánto de yoduro queda en solución y cuánto precipitó:

$$K_{S(\text{AgI})} = [\text{Ag}^+][\text{I}^-]$$

$$[\text{I}^-] = \frac{K_{S(\text{AgI})}}{[\text{Ag}^+]} = \frac{10^{-16}}{10^{-10}} = 10^{-6} \text{ M}$$

$$\% \text{I}^-_{\text{sol}} = 100 \times \frac{5 \times 10^{-5}}{0.5} = 0.1\%$$

$$n(\text{I}^-)_{\text{sol}}^{\text{in}} = 10^{-2} \text{ M} \times 50 \text{ ml} = 0.5 \text{ mmol}$$

$$n(\text{I}^-)_{\text{sol}}^{\text{eq}} = 10^{-6} \text{ M} \times 50 \text{ ml} = 5 \times 10^{-5} \text{ mmol}$$

$$n(\text{I}^-)_{\downarrow}^{\text{eq}} = (0.5 - 5 \times 10^{-5}) = 0.49995 \text{ mmol}$$

$$\% \text{I}^-_{\downarrow} = 100 \times \frac{0.49995}{0.5} = 99.9\%$$

Precipitado:  $\text{AgI}$  con pureza del 100%

## Precipitación selectiva:

Cuando se ha añadido suficiente  $\text{AgNO}_3$  para alcanzar  $[\text{Ag}^+] = 10^{-7.8} \text{ M}$ , ya precipitó  $\text{AgI}$  y  $\text{AgBr}$ , la solución está saturada en  $\text{AgCl}$  y por debajo de saturación para  $\text{AgCrO}_4$ , o sea  $[\text{Cl}^-] = [\text{CrO}_4^{2-}] = 10^{-2} \text{ M}$ .

Para saber cuánto de yoduro y bromuro queda en solución y cuánto precipitó, asumiendo que filtramos en el punto anterior:

$$K_{S(\text{AgI})} = [\text{Ag}^+][\text{I}^-]$$

$$[\text{I}^-] = \frac{K_{S(\text{AgI})}}{[\text{Ag}^+]} = \frac{10^{-16}}{10^{-7.8}} = 10^{-8.2} \text{ M}$$

$$\% \text{I}^-_{\text{sol}} = 100 \times \frac{3.15 \times 10^{-7}}{5 \times 10^{-5}} = 0.63\%$$

$$K_{S(\text{AgBr})} = [\text{Ag}^+][\text{Br}^-]$$

$$[\text{Br}^-] = \frac{K_{S(\text{AgBr})}}{[\text{Ag}^+]} = \frac{10^{-12}}{10^{-7.8}} = 10^{-4.2} \text{ M}$$

$$\% \text{Br}^-_{\text{sol}} = 100 \times \frac{3.15 \times 10^{-3}}{0.5} = 0.63\%$$

$$n(\text{I}^-)_{\text{sol}}^{\text{in}} = 5 \times 10^{-5} \text{ mmol}$$

$$n(\text{I}^-)_{\text{sol}}^{\text{eq}} = 10^{-8.2} \text{ M} \times 50 \text{ ml} = 3.15 \times 10^{-7} \text{ mmol}$$

$$n(\text{I}^-)_{\downarrow}^{\text{eq}} = (5 \times 10^{-5} - 3.15 \times 10^{-7}) = 4.9685 \times 10^{-5} \text{ mmol}$$

$$\% \text{I}^-_{\downarrow} = 100 \times \frac{4.9685 \times 10^{-5}}{5 \times 10^{-5}} = 99.37\%$$

$$n(\text{Br}^-)_{\text{sol}}^{\text{in}} = 10^{-2} \text{ M} \times 50 \text{ ml} = 0.5 \text{ mmol}$$

$$n(\text{Br}^-)_{\text{sol}}^{\text{eq}} = 10^{-4.2} \text{ M} \times 50 \text{ ml} = 3.15 \times 10^{-3} \text{ mmol}$$

$$n(\text{Br}^-)_{\downarrow}^{\text{eq}} = (0.5 - 3.15 \times 10^{-3}) = 0.496845 \text{ mmol}$$

$$\% \text{Br}^-_{\downarrow} = 100 \times \frac{0.496845}{0.5} = 99.37\%$$

## Precipitación selectiva:

Composición del precipitado:

$$n(I^-)_{\downarrow}^{eq} = 4.9685 \times 10^{-5} \text{ mmol}$$

$$n(Br^-)_{\downarrow}^{eq} = 0.496845 \text{ mmol}$$

$$n(total)_{\downarrow}^{eq} = (4.9685 \times 10^{-5} + 0.496845) = 0.496895 \text{ mmol}$$

$$\% \text{ Pureza } (I^-)_{\downarrow}^{eq} = 100 \times \frac{4.9685 \times 10^{-5}}{0.496895} = 0.01\%$$

$$\% \text{ Pureza } (Br^-)_{\downarrow}^{eq} = 100 \times \frac{0.496845}{0.496895} = 99.99\%$$

### Ejercicios:

- 1) ¿Cuál será la composición de ambas fases para  $[Ag^+] = 10^{-5} \text{ M}$ ? Asumiendo que  $[AgNO_3]$  es suficientemente alta como para ignorar la dilución y que se filtró en el paso anterior.
- 2) ¿Cuál será la composición de ambas fases cuando termina la precipitación de  $AgCr_2O_4$ ? Asumiendo que  $[AgNO_3]$  es suficientemente alta como para ignorar la dilución y que se filtró en el paso anterior.

## EJERCICIOS:

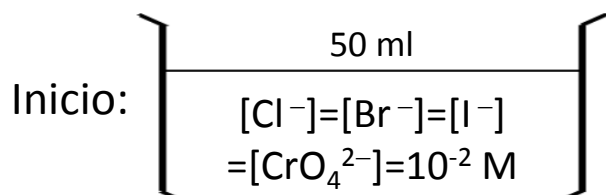
3) Determine el número de fases, las concentraciones en solución, milimoles en cada una de las fases de las especies para los siguientes datos.

Especie	pKs	Reactivo 1	Reactivo 2
$\text{Cu}(\text{OH})_2$	18.59	$\text{Cu}^{2+}$ , 10 ml 0.005M	$\text{OH}^-$ , 10 ml 0.03M
$\text{Co}(\text{OH})_2$	14.2	$\text{Co}^{2+}$ , 5 ml 0.0002M	$\text{OH}^-$ , 7 ml 0.0005M
$\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$	25.4	$\text{Ce}^{3+}$ , 30 ml 0.075M	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ , 25 ml 0.0001M

4) Para cada uno de los compuestos de ejercicio anterior, si se ponen 0.5 gramos en 200 ml de agua diga:

- ¿Cuántas moles del ion metálico se encuentran en la solución y cuantos en el sólido?
- ¿Qué porcentaje del metal precipita?
- ¿Qué volumen de agua se necesita para disolver todo el compuesto?

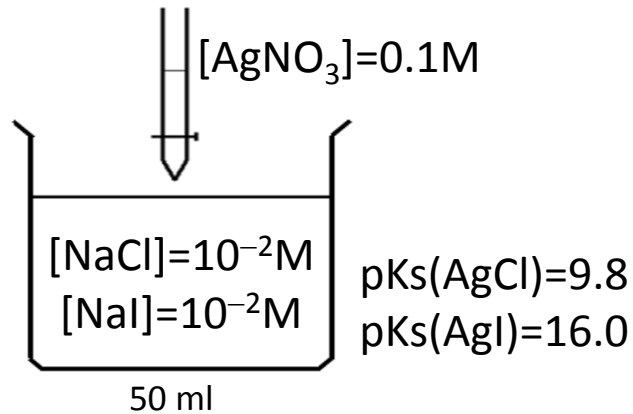
5) ¿Cuál será la composición de la solución y el precipitado en la medida en que se va añadiendo  $\text{Ag}^+$ ? Asumiendo que  $[\text{AgNO}_3] = 0.1 \text{ M}$ .



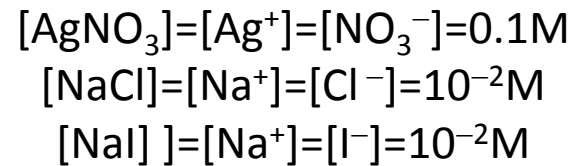
	$\text{Cl}^-$	$\text{Br}^-$	$\text{I}^-$	$\text{CrO}_4^{2-}$
$[\text{Ag}^+]_{\text{min}}$	$10^{-7.8} \text{ M}$	$10^{-10} \text{ M}$	$10^{-14} \text{ M}$	$10^{-5} \text{ M}$
pKs	9.8	12.0	16.0	12.0

## Precipitación selectiva:

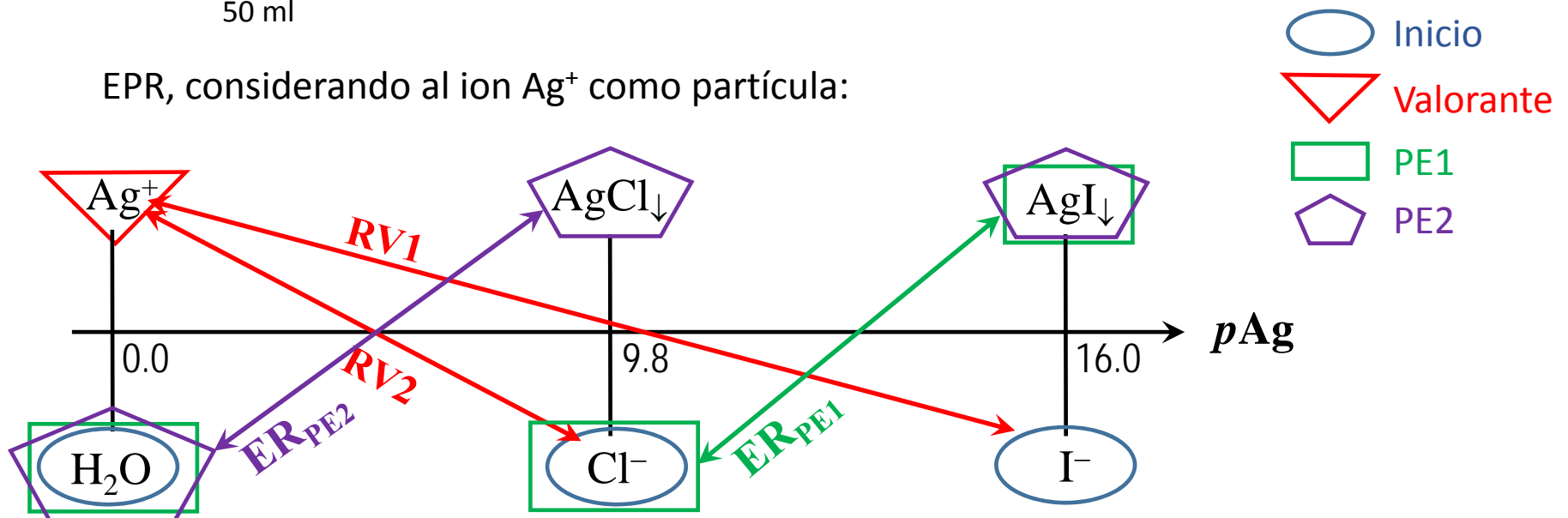
### Valoraciones por precipitación (o gravimétricas):



Se puede considerar que todas las sales se comportan como electrolitos fuertes, o sea que disocian completamente, por lo tanto:



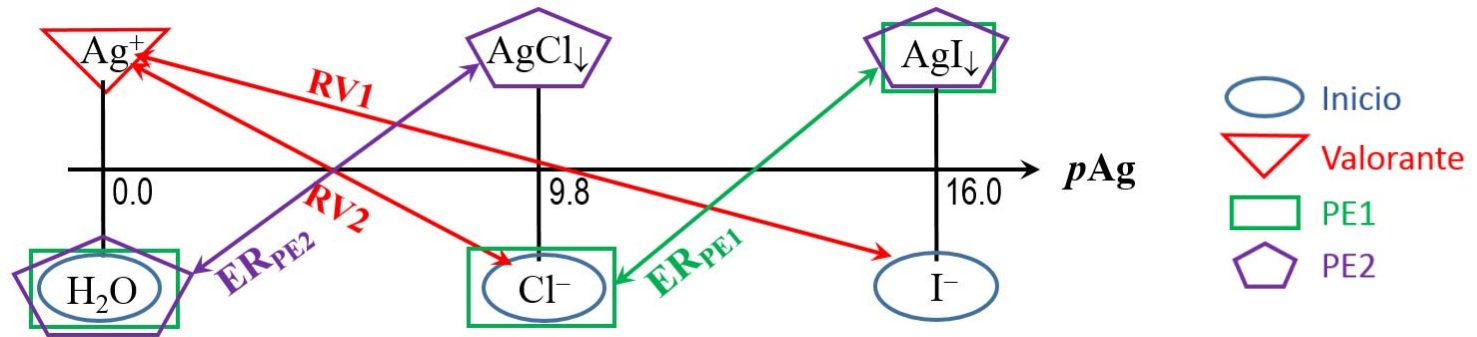
EPR, considerando al ion  $Ag^+$  como partícula:



Ocurre primero la reacción con el menor valor de  $K_s$ , o sea el mayor  $pK_s$ . La sustancia más insoluble precipita primero porque necesita menor concentración del valorante para precipitar.

## Precipitación selectiva:

Valoraciones por precipitación (o gravimétricas):



Esquema reaccional:

	Reacciones de Valoración	Puntos relevantes / Equilibrios representativos
Inicio		Vaso: $[Na^+] = 2 \times 10^{-2} M$ , $[Cl^-] = [I^-] = 10^{-2} M$ Bureta: 0.1V
APE1 $0 \text{ ml} < V < 5 \text{ ml}$	RV1: $Ag^+ + I^- \rightleftharpoons AgI_{\downarrow}, K = 10^{16}$	
PE1 $V_{PE1} = \frac{50 \text{ ml} \cdot 10^{-2} M}{0.1 M} = 5 \text{ ml}$		ER <sub>PE1</sub> : $AgI_{\downarrow} + Cl^- \rightleftharpoons AgCl_{\downarrow} + I^-, K = 10^{-(16-9.8)} = 10^{-6.2}$
APE2 $5 \text{ ml} < V < 10 \text{ ml}$	RV2: $Ag^+ + Cl^- \rightleftharpoons AgCl_{\downarrow}, K = 10^{9.8}$	
PE2 $V_{PE1} = 5 + \frac{50 \text{ ml} \cdot 10^{-2} M}{0.1 M} = 10 \text{ ml}$		ER <sub>PE2</sub> : $AgCl_{\downarrow} \rightleftharpoons Ag^+ + Cl^-, K = 10^{-9.8}$

## Precipitación selectiva:

### Valoraciones por precipitación (o gravimétricas):

Para este tipo de valoraciones hay que tener mucho cuidado y hacer comprobaciones extras de otro modo se puede llegar a situaciones absurdas. Comprobemos entonces si el esquema reaccional propuesto es correcto:

#### Cuantitatividad de la RV1:

RV1 / mmol	$Ag^+ +$	$I^- \rightleftharpoons$	$AgI_{\downarrow}, K = 10^{16}$
Inicio	<b>0.5</b> (5ml $\times$ 0.1M)	<b>0.5</b> (50ml $\times$ $10^{-2}$ M)	
Equilibrio	<b>0.5-x</b>	<b>0.5-x</b>	<b>x</b>

$$K = \frac{1}{[Ag^+][I^-]} \quad 10^{16} = \frac{1}{\left(\frac{0.5-x}{55}\right)^2} \quad 10^8 = \frac{55}{0.5-x} \quad x = 0.4999945 \text{ mmol}$$

$$n(AgI_{\downarrow}) = x = 0.4999945 \text{ mmol}$$

$$n(Ag^+) = n(I^-) = (0.5 - x) = 10^{-6.26} \text{ mmol}$$

$$Q = 100 \times \frac{0.4999945}{0.5} = 99.99989\%$$

## Precipitación selectiva:

### Valoraciones por precipitación (o gravimétricas):

Para el PE1, el ER propuesto es:  $AgI_{\downarrow} + Cl^{-} \rightleftharpoons AgCl_{\downarrow} + I^{-}$ ,  $= 10^{-6.2}$

Y para que este equilibrio sea correcto es necesario que precipite AgCl, veamos si esto es posible:

Después de la RV1, queda de  $Ag^{+}$  en solución:

$$n(Ag^{+}) = 10^{-6.26} \text{ mmol} \quad [Ag^{+}] = \frac{10^{-6.26} \text{ mmol}}{55 \text{ ml}} = 10^{-8.0} \text{ M}$$

Y como del cloruro no reaccionó nada hasta este momento, quedaría:

$$[Cl^{-}] = \frac{10^{-2} \text{ M} \times 50 \text{ ml}}{55 \text{ ml}} = 10^{-2.04} \text{ M}$$

Por lo tanto:  $PCI_{AgCl_{\downarrow}} = [Ag^{+}][Cl^{-}] = 10^{-8.0} 10^{-2.04} = 10^{-10.04}$

Y como:  $K_S(AgCl_{\downarrow}) = 10^{-9.8}$

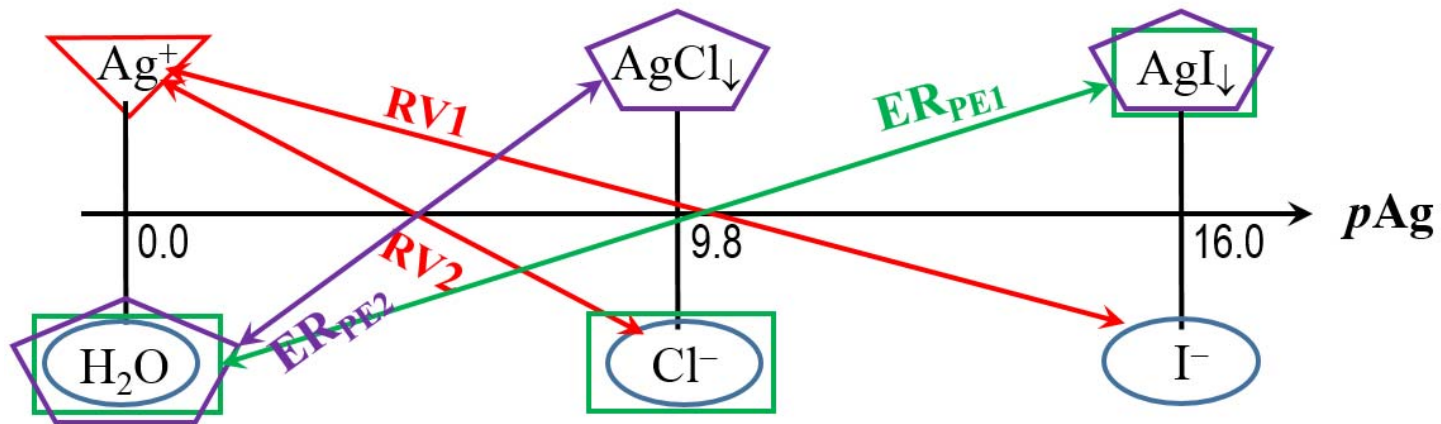
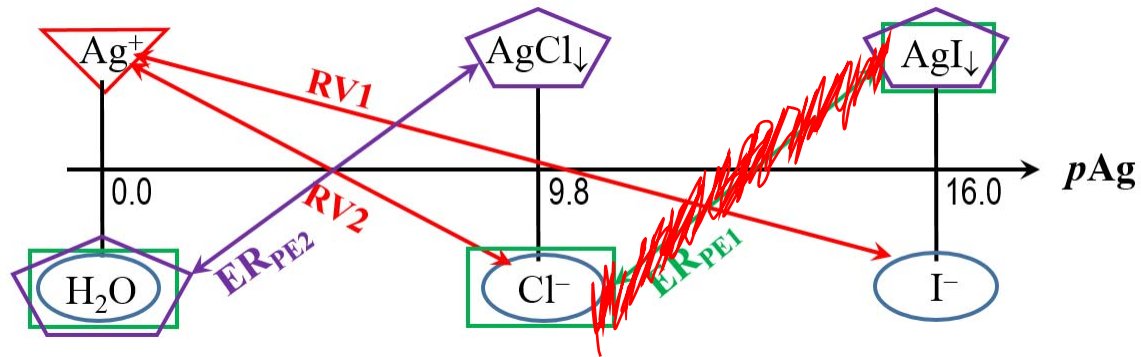
$PCI_{AgCl_{\downarrow}} < K_S(AgCl_{\downarrow})$  O sea, el AgCl no puede precipitar y el ER propuesto no es posible





## Precipitación selectiva:

Valoraciones por precipitación (o gravimétricas):



El ER para el PE1 es:  $\text{AgI}\downarrow \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{I}^-$ ,  $= 10^{-16}$

## Precipitación selectiva:

### Valoraciones por precipitación (o gravimétricas):

Para validar el nuevo esquema reaccional propuesto:

	Reacciones de Valoración	Puntos relevantes / Equilibrios representativos
Inicio		Vaso: $[Na^+] = 2 \times 10^{-2} M$ , $[Cl^-] = [I^-] = 10^{-2} M$ Bureta: 0.1V
APE1 0ml < V < 5ml	RV1: $Ag^+ + I^- \rightleftharpoons AgI_{\downarrow}$ , $K = 10^{16}$	
PE1 $V_{PE1} = \frac{50ml \cdot 10^{-2} M}{0.1M} = 5ml$		ER <sub>PE1</sub> : $AgI_{\downarrow} \rightleftharpoons Ag^+ + I^-$ , $K = 10^{-16}$
APE2 5ml < V < 10ml	RV2: $Ag^+ + Cl^- \rightleftharpoons AgCl_{\downarrow}$ , $K = 10^{9.8}$	
PE2 $V_{PE1} = 5 + \frac{50ml \cdot 10^{-2} M}{0.1M} = 10ml$		ER <sub>PE2</sub> : $AgCl_{\downarrow} \rightleftharpoons Ag^+ + Cl^-$ , $K = 10^{-9.8}$

Todavía nos falta verificar la cuantitatividad de la RV2.

## Precipitación selectiva:

Valoraciones por precipitación (o gravimétricas):

Cuantitatividad de la RV2:

RV2 / mmol	$Ag^+ +$	$Cl^- \rightleftharpoons$	$AgCl_{\downarrow}, K = 10^{9.8}$
Inicio	<b>0.5</b> (5ml $\times$ 0.1M)	<b>0.5</b> (50ml $\times$ $10^{-2}$ M)	
Equilibrio	<b>0.5-x</b>	<b>0.5-x</b>	<b>x</b>

$$K = \frac{1}{[Ag^+][Cl^-]} \quad 10^{9.8} = \frac{1}{\left(\frac{0.5-x}{60}\right)^2} \quad 10^{4.9} = \frac{60}{0.5-x} \quad x = 0.49925 \text{ mmol}$$

$$n(AgCl_{\downarrow}) = x = 0.49925 \text{ mmol}$$

$$n(Ag^+) = n(Cl^-) = (0.5 - x) = 10^{-3.13} \text{ mmol}$$

$$Q = 100 \times \frac{0.49925}{0.5} = 99.85\%$$

Ahora podemos construir la tabla de variación de cantidades.

## Precipitación selectiva:

### Valoraciones por precipitación (o gravimétricas):

Tabla de variación de cantidades:

RV1 / mmol	$Ag^+ +$	$I^- \rightleftharpoons$	$AgI_{\downarrow}, K = 10^{16}$
Inicio (V=0)		0.5 (50ml $\times 10^{-2}$ M)	
Se agrega	0.1V		
APE1 (0<V<5)	$\sim 0$ (0.1S <sub>1</sub> )	0.5-0.1V	0.1V
PE1 (V=5)	0.1S <sub>1</sub>	0.1S <sub>1</sub>	0.1V=0.5
RV2 / mmol	$Ag^+ +$	$Cl^- \rightleftharpoons$	$AgCl_{\downarrow}, K = 10^{9.8}$
DRV1 (V'=0) V <sub>tot</sub> =V+V'		0.5 (50ml $\times 10^{-2}$ M)	
Se agrega	0.1V'		
APE2 (0<V'<5)	$\sim 0$ (0.1S <sub>2</sub> )	0.5-0.1V'	0.1V'
PE2 (V'=5)	0.1S <sub>2</sub>	0.1S <sub>2</sub>	0.1V'=0.5
DPE2	0.1V'-0.5	$\sim 0$ (0.1S <sub>2</sub> )	0.5

Y a partir del esquema reaccional y la tabla de variación de cantidades se pueden obtener las expresiones de pAg necesarias para construir la curva de valoración.

## Precipitación selectiva:

### Valoraciones por precipitación (o gravimétricas):

-Inicio:  $pAg$  no está definido porque aún no hay  $Ag$  en el sistema.

**-APE1:**

RV1 / mmol	$Ag^+$	$I^- \rightleftharpoons$	$AgI_{\downarrow}, K = 10^{16}$
APE1 ( $0 < V < 5$ )	$\sim 0$ ( $0.1S_1$ )	$0.5 - 0.1V$	$0.1V$

$$[Ag^+] = \frac{1}{K[I^-]} = \frac{1}{10^{16} \left( \frac{0.5 - 0.1V}{50 + V} \right)} = \frac{10^{-16} (50 + V)}{(0.5 - 0.1V)}$$

$$pAg = -\log[Ag^+] = 16 + \log \frac{(0.5 - 0.1V)}{(50 + V)}$$

**-PE1:**

RV1 / mmol	$Ag^+$	$I^- \rightleftharpoons$	$AgI_{\downarrow}, K = 10^{16}$
PE1 ( $V=5$ )	$0.1S_1$	$0.1S_1$	$0.1V=0.5$

$$K = 10^{16} = \frac{1}{[Ag^+][I^-]} \quad y \quad [Ag^+] = [I^-]$$

$$\therefore [Ag^+] = [I^-] = 10^{-8} \quad y \quad pAg = 8$$

## Precipitación selectiva:

Valoraciones por precipitación (o gravimétricas):

**-APE2:**

RV2 / mmol	$Ag^+$	$Cl^- \rightleftharpoons$	$AgCl_{\downarrow}, K = 10^{9.8}$
APE2 ( $0 < V' < 5$ )	$\sim 0$ (0.1S <sub>2</sub> )	0.5-0.1V'	0.1V'

$$[Ag^+] = \frac{1}{K[Cl^-]} = \frac{1}{10^{9.8} \left( \frac{0.5 - 0.1V'}{50 + V_{tot}} \right)} = \frac{10^{-9.8} (50 + V_{tot})}{(0.5 - 0.1V')}$$

$$pAg = -\log[Ag^+] = 9.8 + \log \frac{(0.5 - 0.1V')}{(50 + V_{tot})}$$

**-PE2:**

RV2 / mmol	$Ag^+$	$Cl^- \rightleftharpoons$	$AgCl_{\downarrow}, K = 10^{9.8}$
PE2 ( $V'=5$ )	0.1S <sub>2</sub>	0.1S <sub>2</sub>	0.1V'=0.5

$$K = 10^{9.8} = \frac{1}{[Ag^+][Cl^-]} \quad y \quad [Ag^+] = [Cl^-]$$

$$\therefore [Ag^+] = [Cl^-] = 10^{-4.9} \quad y \quad pAg = 4.9$$

## Precipitación selectiva:

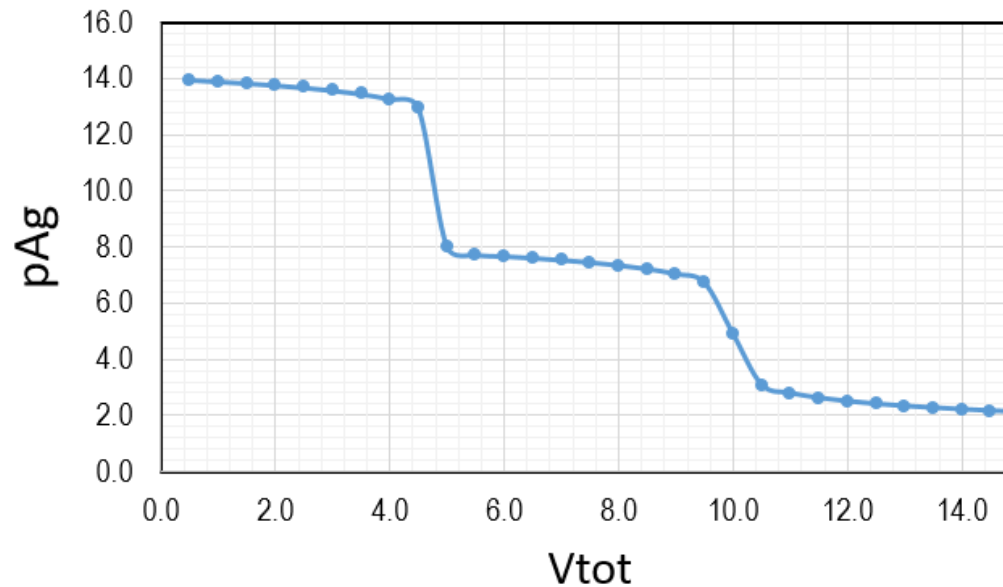
Valoraciones por precipitación (o gravimétricas):

-DPE2:

RV2 / mmol	$Ag^+ +$	$Cl^- \rightleftharpoons$	$AgCl_{\downarrow}, K = 10^{9.8}$
DPE2	$0.1V' - 0.5$	$\sim 0 (0.1S_2)$	0.5

$$[Ag^+] = \frac{(0.1V' - 0.5)}{(50 + V_{tot})} \quad pAg = \log \frac{(50 + V_{tot})}{(0.1V' - 0.5)}$$

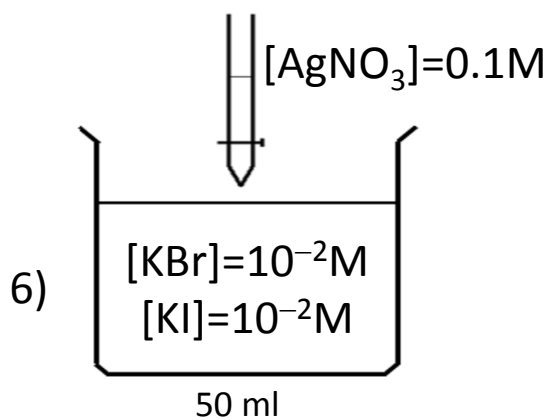
Curva de valoración:



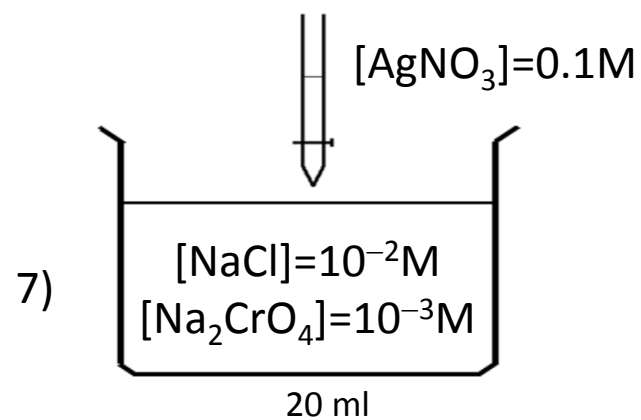
## Precipitación selectiva:

### Ejercicio:

Obtenga las curvas de valoración de:



$$\text{pKs}(\text{AgBr})=12.0$$
$$\text{pKs}(\text{AgI})=16.0$$



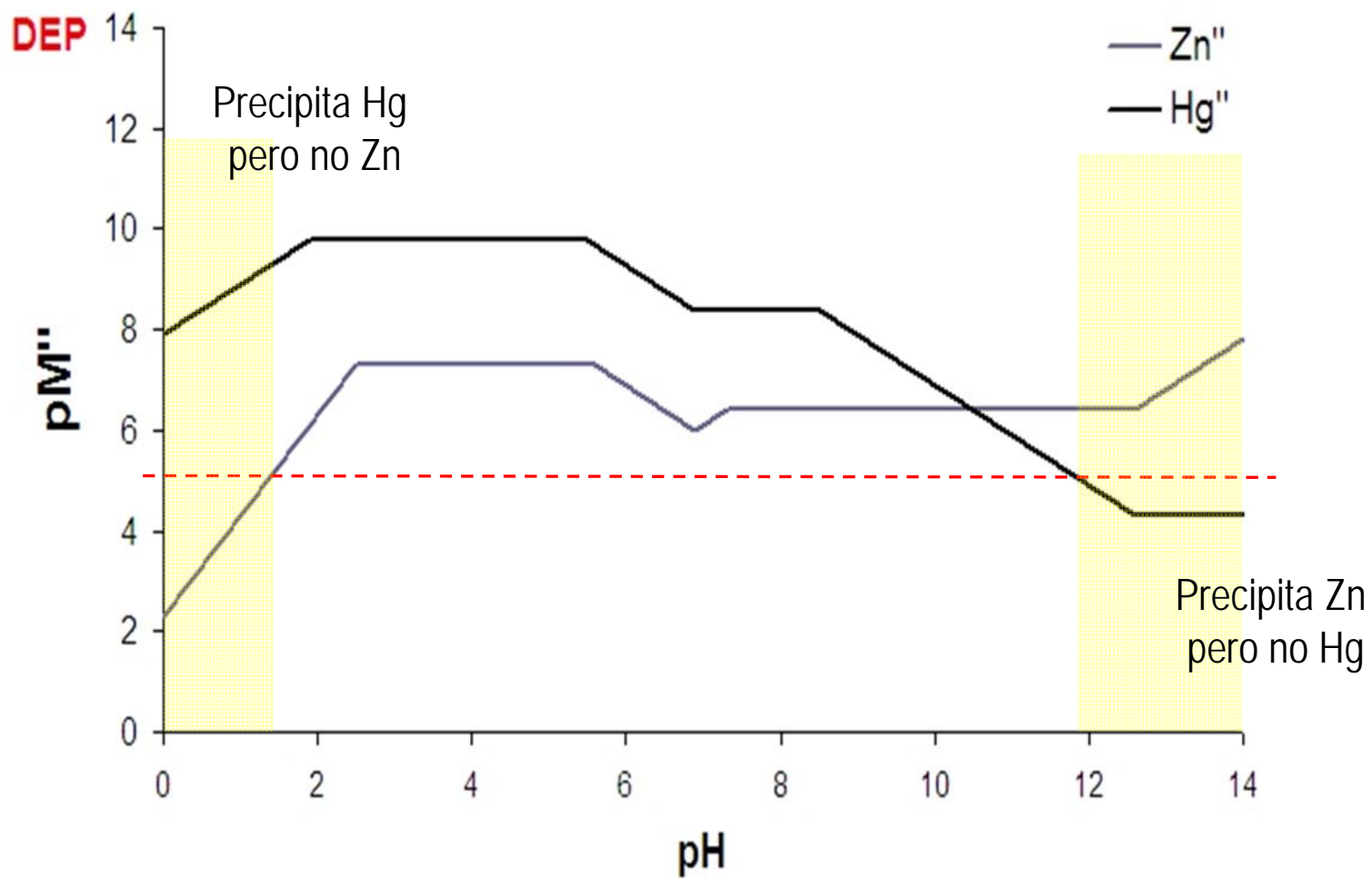
$$\text{pKs}(\text{AgCl})=9.8$$
$$\text{pKs}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)=12.0$$



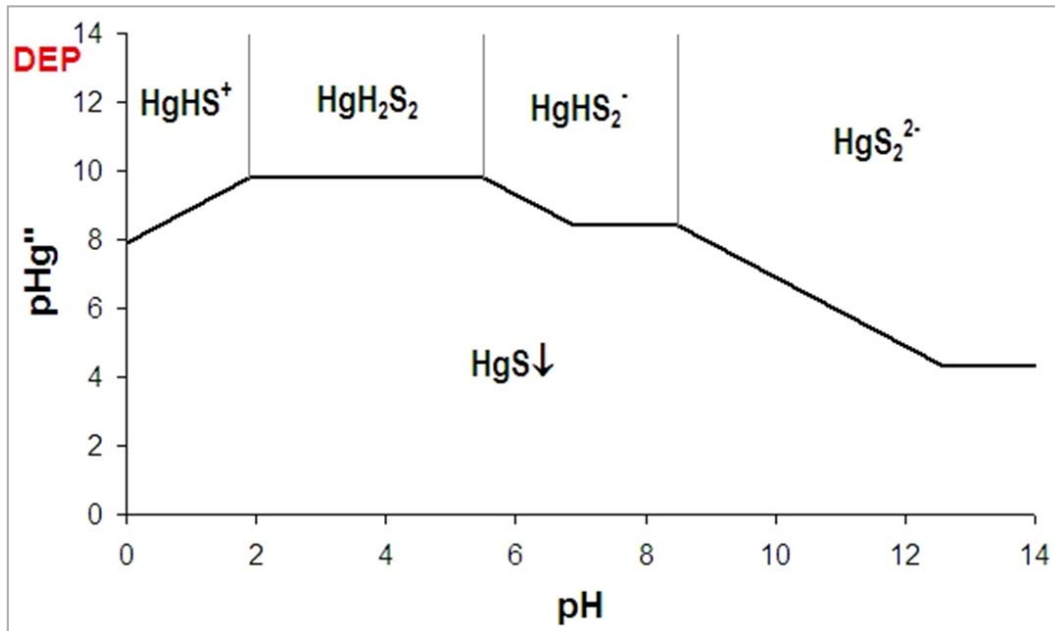
## Precipitación selectiva:

- 1) Utilizando los DEP de Zn(II) y Hg(II) con sulfuros a  $pS=2$ , diga:
  - a) ¿Podrá precipitar selectivamente Zn(II) de una solución mezcla de Zn(II) con Hg(II), ambos de concentración  $10^{-5}$  M, controlando solamente el pH? ¿Por qué y de ser posible a que pH habría que trabajar?
  - b) ¿Podrá precipitar selectivamente Hg(II) de una solución mezcla de Zn(II) con Hg(II), ambos de concentración  $10^{-5}$  M, controlando solamente el pH? ¿Por qué y de ser posible a que pH habría que trabajar?
  - c) ¿Qué % de Zn(II) precipitaría si amortiguamos  $pH=7.0$ ?
  - d) ¿Qué % de Zn(II) precipitaría si amortiguamos  $pH=11.0$ ?
  - e) ¿A qué valor (o rango) de pH habría que trabajar para que precipite la mayor cantidad posible de Hg(II)?
  - f) ¿Qué % de Hg(II) precipita al pH seleccionado en el inciso anterior?

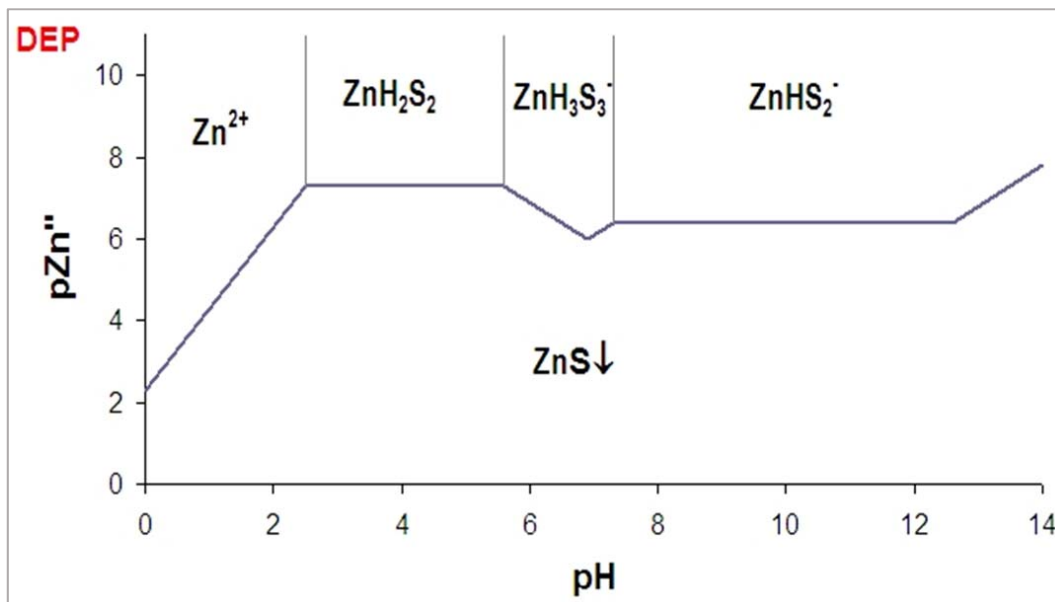
## Precipitación selectiva:



## Precipitación selectiva:



$$\begin{aligned}
 p\text{Hg}''_{(II)} &= 7.9 + pH && \begin{array}{r} 0 \mid 7.9 \\ 1.9 \mid 9.8 \end{array} \\
 &= 7.8 + pS' && \begin{array}{r} 1.9 \mid 9.8 \\ 5.5 \mid 9.8 \end{array} \\
 &= 13.3 + pS' - pH && \begin{array}{r} 5.5 \mid 9.8 \\ 6.9 \mid 8.4 \end{array} \\
 &= 6.4 + pS' && \begin{array}{r} 6.9 \mid 8.4 \\ 8.5 \mid 8.4 \end{array} \\
 &= 14.9 + pS' - pH && \begin{array}{r} 8.5 \mid 8.4 \\ 12.6 \mid 4.3 \end{array} \\
 &= 2.3 + pS' && \begin{array}{r} 12.6 \mid 4.3 \\ 14 \mid 4.3 \end{array}
 \end{aligned}$$



$$\begin{aligned}
 p\text{Zn}''_{(II)} &= 4.3 - pS' + 2pH && \begin{array}{r} 0 \mid 2.3 \\ 2.5 \mid 7.3 \end{array} \\
 &= 5.3 + pS' && \begin{array}{r} 2.5 \mid 7.3 \\ 5.5 \mid 7.3 \end{array} \\
 &= 8.9 + 2pS' - pH && \begin{array}{r} 5.6 \mid 7.3 \\ 6.9 \mid 6.0 \end{array} \\
 &= -4.9 + 2pS' + pH && \begin{array}{r} 6.9 \mid 6.0 \\ 7.3 \mid 6.4 \end{array} \\
 &= 4.4 + pS' && \begin{array}{r} 7.3 \mid 6.4 \\ 12.6 \mid 6.4 \end{array} \\
 &= -8.2 + pS' + pH && \begin{array}{r} 12.6 \mid 6.4 \\ 14 \mid 7.8 \end{array}
 \end{aligned}$$

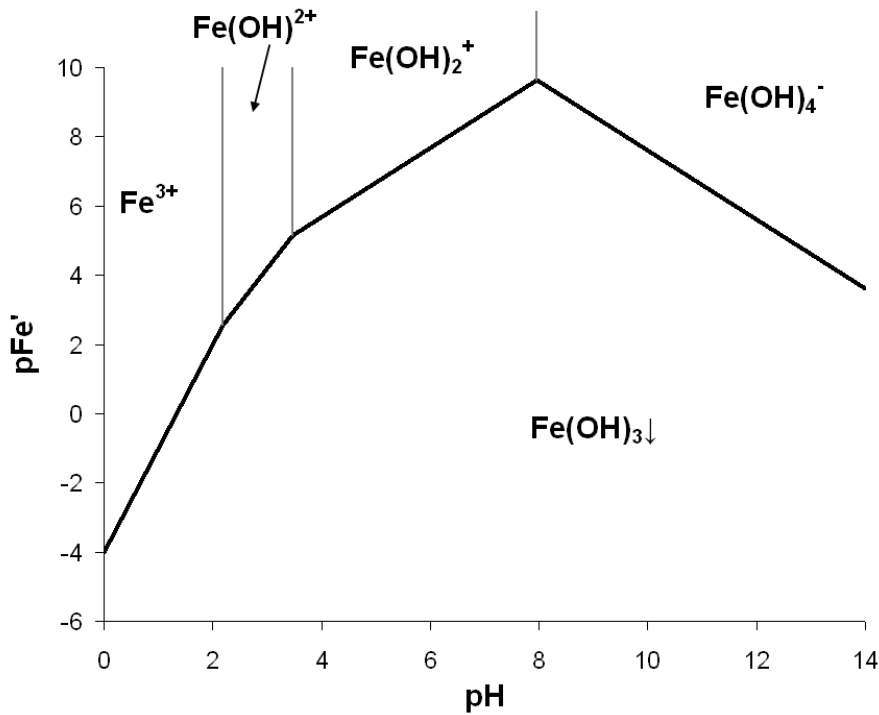
## EJERCICIOS:

8) Utilizando los DEP de Fe(III)-OH y Cu(II)-OH, diga:

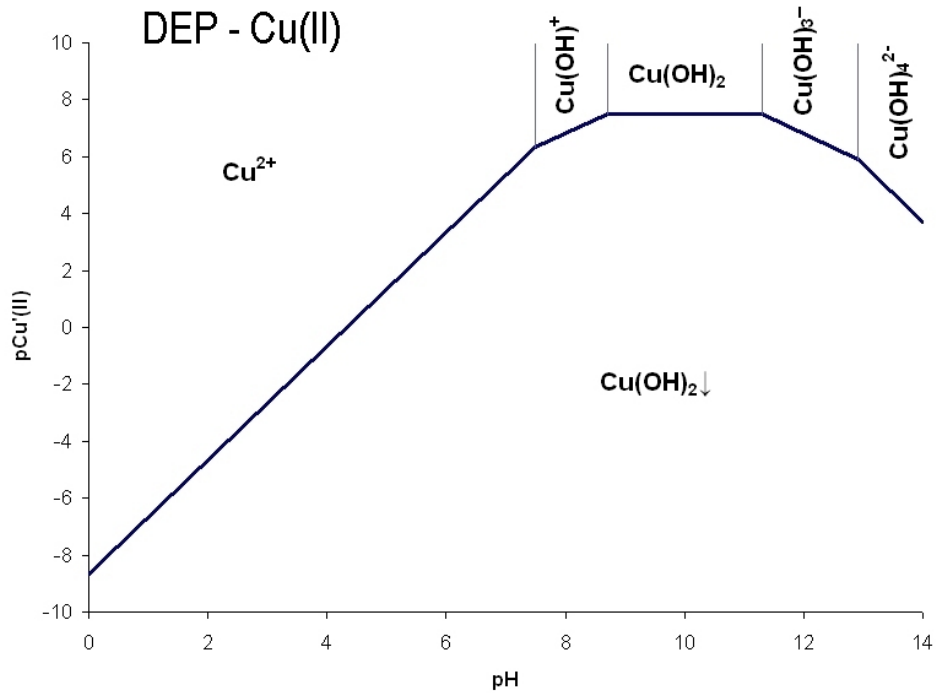
- a) ¿Podrá precipitar selectivamente Cu(II) de una solución mezcla de Cu(II) con Fe(III), ambos de concentración  $10^{-2}$  M, controlando solamente el pH? ¿Por qué y de ser posible a que pH habría que trabajar?
- b) ¿Podrá precipitar selectivamente Fe(III) de una solución mezcla de Cu(II) con Fe(III), ambos de concentración  $10^{-2}$  M, controlando solamente el pH? ¿Por qué y de ser posible a que pH habría que trabajar?
- c) ¿Qué % de Fe(III) precipitaría si amortiguamos pH=2.5?
- d) ¿Qué % de Fe(III) precipitaría si amortiguamos pH=5.0?
- e) ¿A qué valor (o rango) de pH habría que trabajar para que precipite la mayor cantidad posible de Fe(III)?
- f) ¿Qué % de Fe(III) precipita al pH seleccionado en el inciso anterior?
- g) ¿Qué volumen de agua sería necesario agregar para disolver todo el Fe(III) en el sistema amortiguado a pH=1?

9) Responda las mismas preguntas del ejercicio anterior si:

$$[\text{Fe(III)}] = 0.1 \text{ M y } [\text{Cu(II)}] = 0.001 \text{ M.}$$



$$\begin{aligned}
 pFe'_{(III)} &= -4 + 3pH & 0 & | & -4 \\
 & & 2.19 & | & 2.57 \\
 &= -1.91 + 2pH & 2.19 & | & 2.57 \\
 & & 3.48 & | & 5.15 \\
 &= 1.67 + pH & 3.48 & | & 5.15 \\
 & & 7.965 & | & 9.635 \\
 &= 17.6 - pH & 7.965 & | & 9.635 \\
 & & 14 & | & 3.6
 \end{aligned}$$



$$\begin{aligned}
 pCu'_{(II)} &= -8.68 + 2pH & 0 & | & -8.68 \\
 & & 7.5 & | & 6.32 \\
 &= -1.18 + pH & 7.5 & | & 6.32 \\
 & & 8.7 & | & 7.52 \\
 &= 7.52 & 8.7 & | & 7.52 \\
 & & 11.3 & | & 7.52 \\
 &= 18.82 - pH & 11.3 & | & 7.52 \\
 & & 12.9 & | & 5.92 \\
 &= 31.72 - 2pH & 12.9 & | & 5.92 \\
 & & 14 & | & 3.72
 \end{aligned}$$