

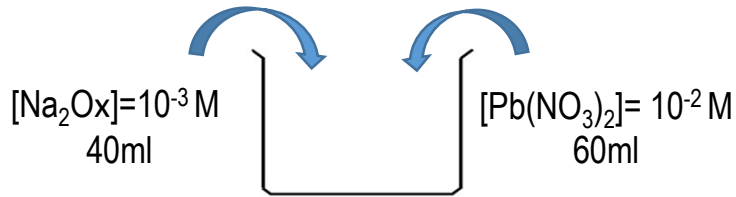
Precipitación selectiva:

1.- Si se mezclan 40 ml de $[Na_2Ox]=10^{-3}M$ con 60 ml de $[Pb(NO_3)_2]=10^{-2}M$:

- ¿Cuántas fases habrá en el sistema?
- ¿Cuál es el número de moles de Pb^{2+} y Ox^{2-} en cada fase?
- ¿Qué porcentaje de iones Pb^{2+} y Ox^{2-} se encuentran en el precipitado?
- ¿Qué volumen de agua se necesita para disolver 1g de oxalato de plomo?

$$pKs_{PbOx\downarrow}=9.24$$

$$MM_{PbOx}=295g/mol$$



Antes de mezclar:

$$[Na_2Ox] = [Ox] = 10^{-3} M$$

$$[Pb(NO_3)_2] = [Pb^{+2}] = 10^{-2} M$$

a)

$$PCI = [Pb^{+2}][Ox^{-2}]$$

$$PCI = 10^{-2.22} \cdot 10^{-3.4}$$

$$PCI = 10^{-5.62}$$

En la mezcla:

$$V = 60 + 40 = 100ml$$

$$[Ox^{2-}] = \frac{10^{-3} M \cdot 40ml}{100ml} = 4 \times 10^{-4} M = 10^{-3.4} M$$

$$[Pb^{2+}] = \frac{10^{-2} M \cdot 60ml}{100ml} = 6 \times 10^{-3} M = 10^{-2.22} M$$

$$Ks = 10^{-9.24}$$

$$PCI = 10^{-5.62}$$

$$PCI > Ks$$

Habrá 2 fases

Precipitación selectiva:

$$pK_{s_{PbOx\downarrow}} = 9.24$$

$$MM_{PbOx} = 295 \text{ g/mol}$$

b) ¿Cuál es el número de moles de Pb^{2+} y Ox^{2-} en cada fase?

RV1 / mmol	$Pb^{+2} +$	$Ox^{-2} \rightleftharpoons$	$PbOx_{\downarrow}, K = 10^{9.24}$
Inicio	0.6 (60ml $\times 10^{-2}M$)	0.04 (40ml $\times 10^{-3} M$)	
Equilibrio	0.6-0.04=0.56	~0	0.04

En solución

Para conocer la cantidad de Ox^{-2} , que es el reactivo limitante:

$$K = \frac{1}{[Pb^{+2}][Ox^{-2}]} \quad 10^{9.24} = \frac{1}{\frac{0.56}{100}[Ox^{-2}]} \quad [Ox^{-2}] = \frac{10^{-9.24} \times 100}{0.56} = 1.03 \times 10^{-7} M$$

$$n(Ox^{-2}) = c(Ox^{-2}) \times V(Ox^{-2}) = 1.03 \times 10^{-7} M \times 100 \text{ ml} = 1.03 \times 10^{-5} \text{ mmol} \quad \text{En solución}$$

En el precipitado:

$$n(Pb^{+2})_{\downarrow} = n(Pb^{+2})_{tot} - n(Pb^{+2}) = 0.6 - 0.56 = 0.04 \text{ mmol}$$

$$n(Ox^{-2})_{\downarrow} = n(Ox^{-2})_{tot} - n(Ox^{-2}) = 0.04 - 1.03 \times 10^{-5} = 0.03999 \text{ mmol}$$

Precipitación selectiva:

$$\begin{aligned} pK_{s_{PbOx\downarrow}} &= 9.24 \\ MM_{PbOx} &= 295 \text{ g/mol} \end{aligned}$$

c) ¿Qué porcentaje de iones Pb^{2+} y Ox^{2-} se encuentran en el precipitado?

Cantidades totales:	En el precipitado:	$\% (Pb^{+2})_{\downarrow} = 100 \times \frac{0.04}{0.6} = 6.6\bar{6}\%$
$n(Pb^{+2})_{tot} = 0.6 \text{ mmol}$	$n(Pb^{+2})_{\downarrow} = 0.04 \text{ mmol}$	
$n(Ox^{-2})_{tot} = 0.04 \text{ mmol}$	$n(Ox^{-2})_{\downarrow} = 0.03999 \text{ mmol}$	$\% (Ox^{-2})_{\downarrow} = 100 \times \frac{0.03999}{0.04} = 99.97\%$

d) ¿Qué volumen de agua se necesita para disolver 1g de oxalato de plomo?

$$\begin{aligned} \frac{1 \text{ mol}}{295 \text{ g}} &= \frac{n}{1 \text{ g}} \\ n &= \frac{1 \text{ mol} \cdot 1 \text{ g}}{295 \text{ g}} \\ n &= 0.00339 \text{ mol} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} K_s &= \frac{1}{[Pb^{+2}][Ox^{-2}]} = \frac{1}{S^2} \\ S &= \sqrt{\frac{1}{K_s}} = \sqrt{\frac{1}{10^{-9.24}}} = 10^{-4.62} \end{aligned}$$

$$\frac{10^{-4.62} \text{ mol}}{1L} = \frac{3.39 \times 10^{-3} \text{ mol}}{x}$$

$$x = 141.3L$$

Precipitación selectiva:

2.- Si se mezclan 10 ml de $[K_2Ox]=10^{-2}$ M con 40 ml de $[Zn(NO_3)_2]=5\times 10^{-3}$ M:

- ¿Cuántas fases habrá en el sistema?
- ¿Cuál es el número de moles de Zn^{2+} y Ox^{2-} en cada fase?
- ¿Qué porcentaje de iones Zn^{2+} y Ox^{2-} se encuentran en el precipitado?
- ¿Qué volumen de agua se necesita para disolver 2g de oxalato de zinc?

$$pKs_{ZnOx\downarrow} = 8.1$$

$$MM_{ZnOx} = 153.4 \text{ g/mol}$$

Precipitación selectiva:

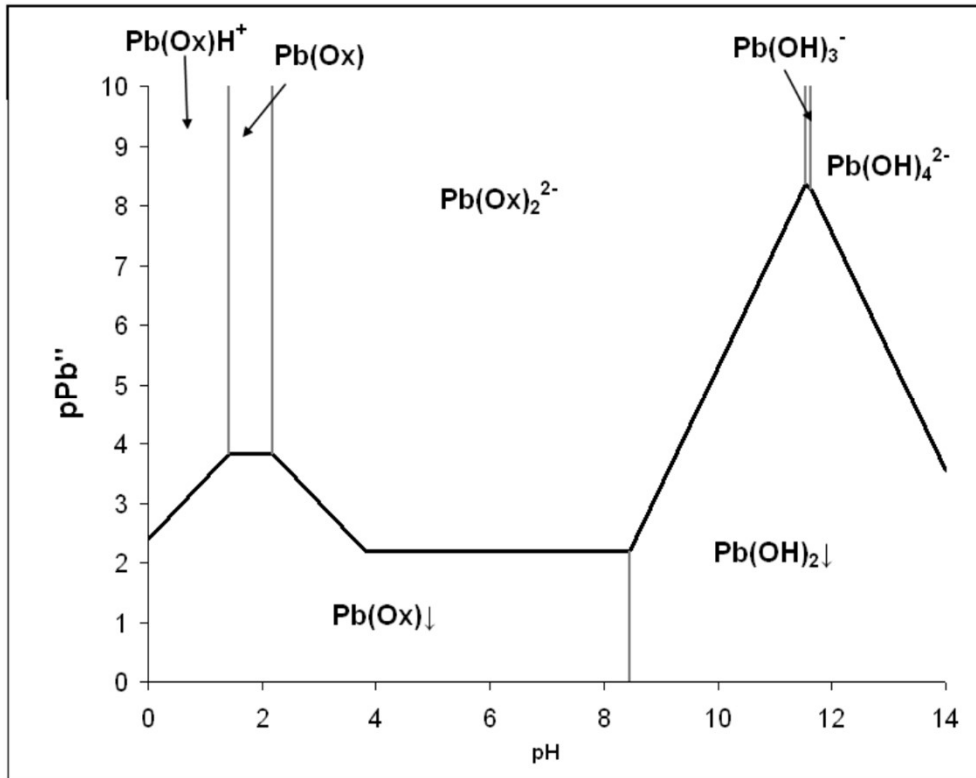
3. Utilizando el DEP de Pb(II) con oxalatos a $pOx=0.5$, diga:

- a) ¿A qué valor (o rango) de pH habría que trabajar para que precipite la mayor cantidad posible de $PbOx$?
- b) ¿A qué valor (o rango) de pH habría que trabajar para que precipite la mayor cantidad posible de $Pb(OH)_2$?

4. Utilizando el DEP de Zn(II) con oxalatos a $pOx=0.5$, diga:

- a) ¿A qué valor (o rango) de pH habría que trabajar para que precipite la mayor cantidad posible de $ZnOx$?
- b) ¿A qué valor (o rango) de pH habría que trabajar para que precipite la mayor cantidad posible de $Zn(OH)_2$?

Precipitación selectiva:

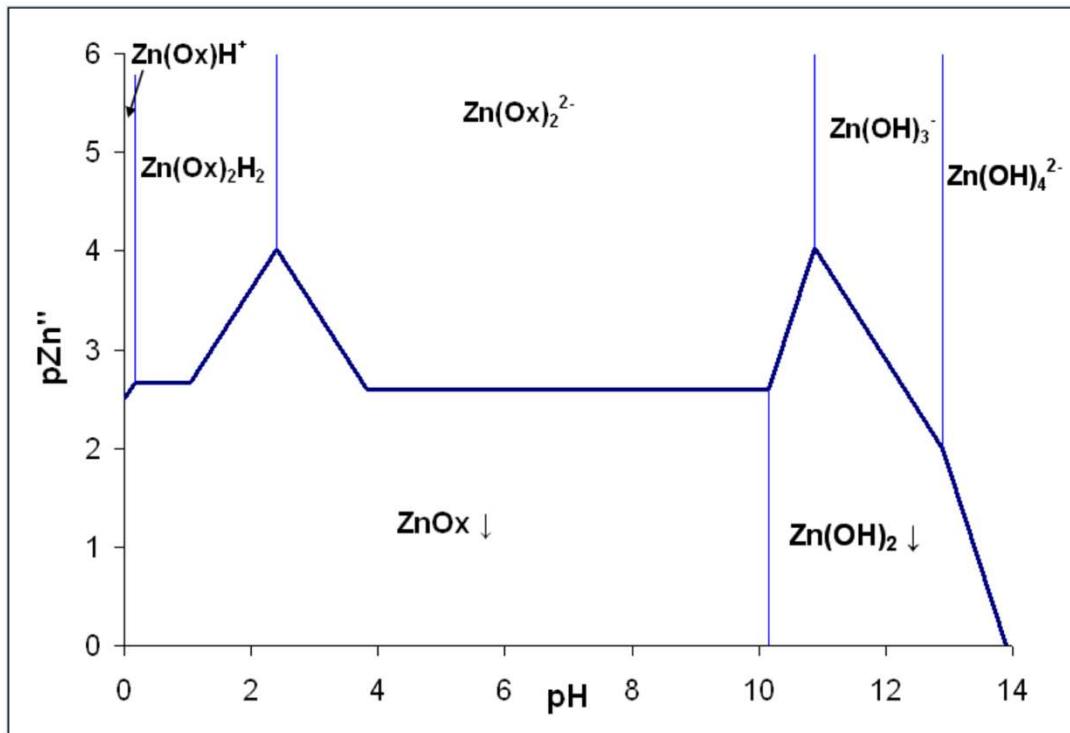


$$\begin{aligned}
 pPb'' &= 2.39 + pH && \begin{array}{l} 0 \\ 1.43 \end{array} \left| \begin{array}{l} 2.39 \\ 3.82 \end{array} \right. \\
 &= 3.82 && \begin{array}{l} 1.43 \\ 2.19 \end{array} \left| \begin{array}{l} 3.82 \\ 3.82 \end{array} \right. \\
 &= 5.51 + pOx' - pH && \begin{array}{l} 2.19 \\ 3.82 \end{array} \left| \begin{array}{l} 3.82 \\ 2.19 \end{array} \right. \\
 &= 1.69 + pOx' && \begin{array}{l} 3.82 \\ 8.445 \end{array} \left| \begin{array}{l} 2.19 \\ 2.19 \end{array} \right. \\
 &= -15.7 + 2pOx' + 2pH && \begin{array}{l} 8.445 \\ 11.53\bar{6} \end{array} \left| \begin{array}{l} 2.19 \\ 8.37\bar{3} \end{array} \right. \\
 &= 19.91 - pH && \begin{array}{l} 11.53\bar{6} \\ 11.64 \end{array} \left| \begin{array}{l} 8.37\bar{3} \\ 8.27 \end{array} \right. \\
 &= 31.55 - 2pH && \begin{array}{l} 11.64 \\ 14 \end{array} \left| \begin{array}{l} 8.27 \\ 3.55 \end{array} \right.
 \end{aligned}$$

$$pKs_{PbOx↓} = 9.24$$

$$pKs_{Pb(OH)_2↓} = 19.85$$

Precipitación selectiva:



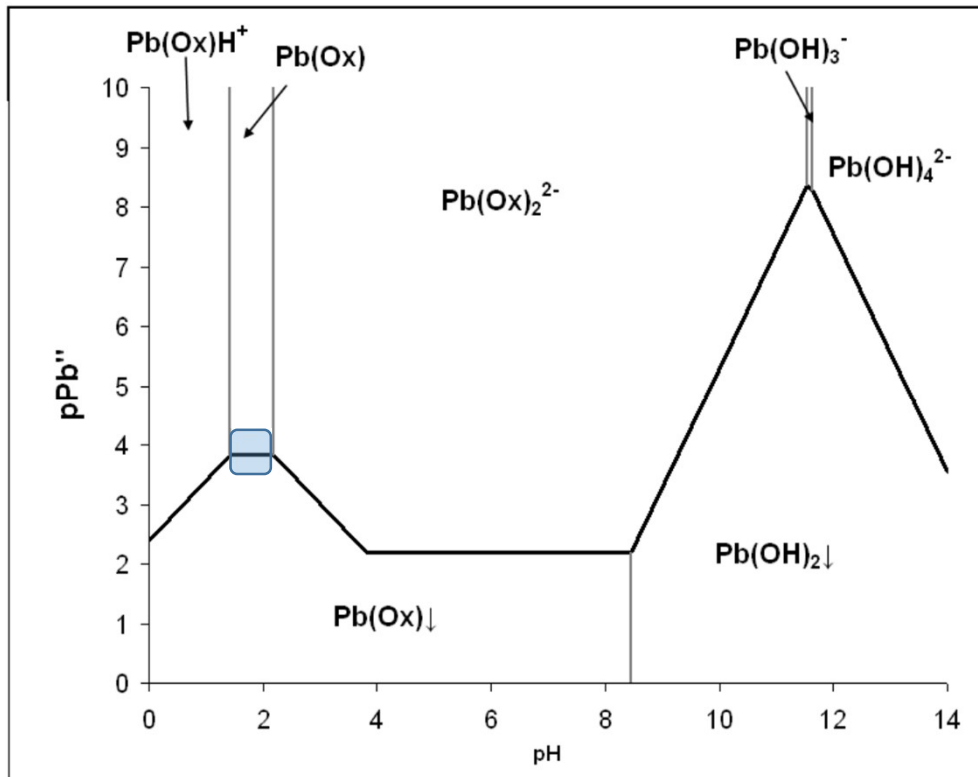
$$\begin{aligned}
 pZn'' &= 2.5 + pH && \begin{array}{l|l} 0 & 2.5 \\ 0.16 & 2.66 \end{array} \\
 &= 2.16 + pOx' && \begin{array}{l|l} 0.16 & 2.66 \\ 1.04 & 2.66 \end{array} \\
 &= 1.12 + pOx' + pH && \begin{array}{l|l} 1.04 & 2.66 \\ 2.4 & 4.02 \end{array} \\
 &= 5.92 + pOx' - pH && \begin{array}{l|l} 2.4 & 4.02 \\ 3.82 & 2.6 \end{array} \\
 &= 2.1 + pOx' && \begin{array}{l|l} 3.82 & 2.6 \\ 10.15 & 2.6 \end{array} \\
 &= -18.7 + 2pOx' + 2pH && \begin{array}{l|l} 10.15 & 2.6 \\ 10.86 & 4.03 \end{array} \\
 &= 14.9 - pH && \begin{array}{l|l} 10.86 & 4.03 \\ 12.9 & 2.0 \end{array} \\
 &= 27.8 - 2pH && \begin{array}{l|l} 12.9 & 2.0 \\ 14 & -0.2 \end{array}
 \end{aligned}$$

$$pKs_{ZnOx\downarrow} = 8.1$$

$$pKs_{Zn(OH)_2\downarrow} = 15.3$$

Precipitación selectiva:

3. a) ¿A qué valor (o rango) de pH habría que trabajar para que precipite la mayor cantidad posible de PbOx?

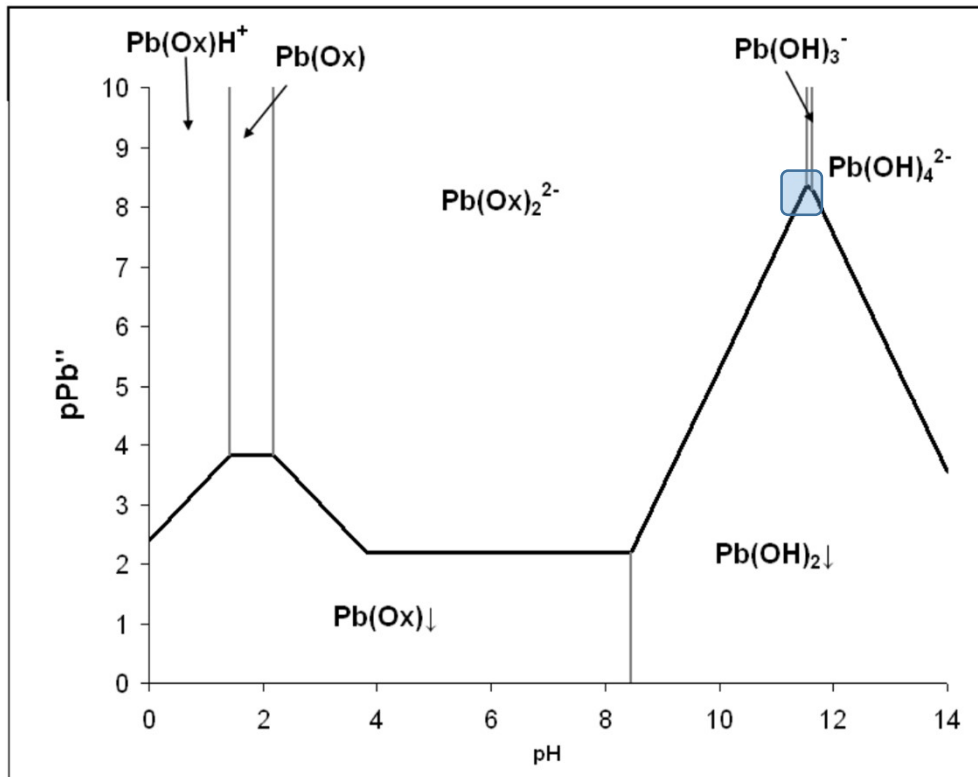


$$\begin{aligned}
 pPb'' &= 2.39 + pH && \begin{array}{l} 0 \mid 2.39 \\ 1.43 \mid 3.82 \end{array} \\
 &= 3.82 && \begin{array}{l} 1.43 \mid 3.82 \\ 2.19 \mid 3.82 \end{array} \\
 &= 5.51 + pOx' - pH && \begin{array}{l} 2.19 \mid 3.82 \\ 3.82 \mid 2.19 \end{array} \\
 &= 1.69 + pOx' && \begin{array}{l} 3.82 \mid 2.19 \\ 8.445 \mid 2.19 \end{array} \\
 &= -15.7 + 2pOx' + 2pH && \begin{array}{l} 8.445 \mid 2.19 \\ 11.53\bar{6} \mid 8.37\bar{3} \end{array} \\
 &= 19.91 - pH && \begin{array}{l} 11.53\bar{6} \mid 8.37\bar{3} \\ 11.64 \mid 8.27 \end{array} \\
 &= 31.55 - 2pH && \begin{array}{l} 11.64 \mid 8.27 \\ 14 \mid 3.55 \end{array}
 \end{aligned}$$

En el rango $1.43 \leq \text{pH} \leq 2.19$

Precipitación selectiva:

3. b) ¿A qué valor (o rango) de pH habría que trabajar para que precipite la mayor cantidad posible de Pb(OH)_2 ?



$$\begin{aligned}
 p\text{Pb}'' &= 2.39 + \text{pH} && \begin{array}{l} 0 \mid 2.39 \\ 1.43 \mid 3.82 \end{array} \\
 &= 3.82 && \begin{array}{l} 1.43 \mid 3.82 \\ 2.19 \mid 3.82 \end{array} \\
 &= 5.51 + p\text{Ox}' - \text{pH} && \begin{array}{l} 2.19 \mid 3.82 \\ 3.82 \mid 2.19 \end{array} \\
 &= 1.69 + p\text{Ox}' && \begin{array}{l} 3.82 \mid 2.19 \\ 8.445 \mid 2.19 \end{array} \\
 &= -15.7 + 2p\text{Ox}' + 2\text{pH} && \begin{array}{l} 8.445 \mid 2.19 \\ 11.536 \mid 8.373 \end{array} \\
 &= 19.91 - \text{pH} && \begin{array}{l} 11.536 \mid 8.373 \\ 11.64 \mid 8.27 \end{array} \\
 &= 31.55 - 2\text{pH} && \begin{array}{l} 11.64 \mid 8.27 \\ 14 \mid 3.55 \end{array}
 \end{aligned}$$

En el rango $11.536 \leq \text{pH} \leq 11.64$

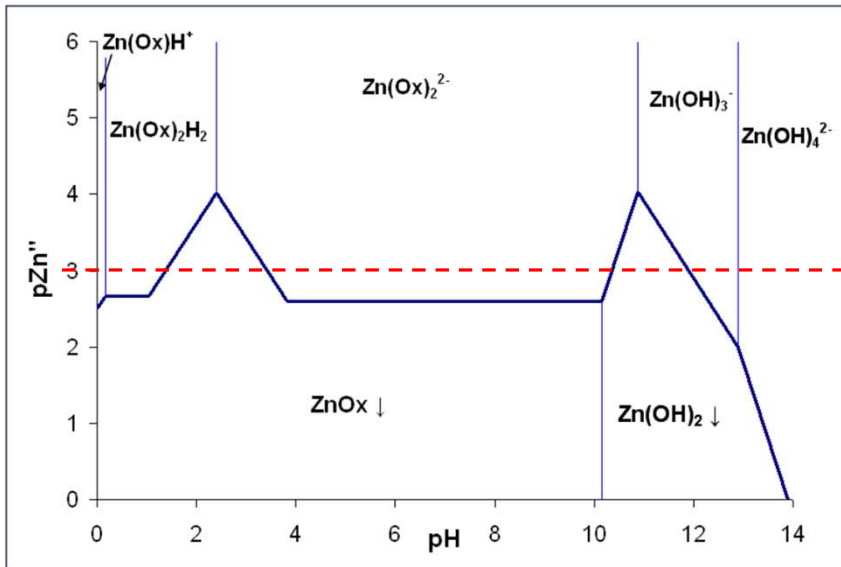
Precipitación selectiva:

5. Utilizando los DEP de Zn(II) y Pb(II) con oxalatos a $pOx=0.5$, imponiendo $pOx'=0.5$ y con $[Zn^{2+}]=[Pb^{2+}]=10^{-3}$ M diga:
- a) ¿Se podrán separar Zn y Pb por precipitación selectiva?
 - b) ¿Se podrán separar Zn(II) y Pb(II) al 95%? ¿En qué condiciones?
 - c) Si se amortigua $pH=2$, ¿cuántas fases habrá en el sistema?
 - d) ¿Cuál será la composición de la fase condensada a $pH=2$ si se tienen 100ml de solución, en cantidades y en porcentaje?
 - e) ¿Cuánto habrá precipitado de Zn y cuánto de Pb en estas condiciones en cantidades y en porcentaje?

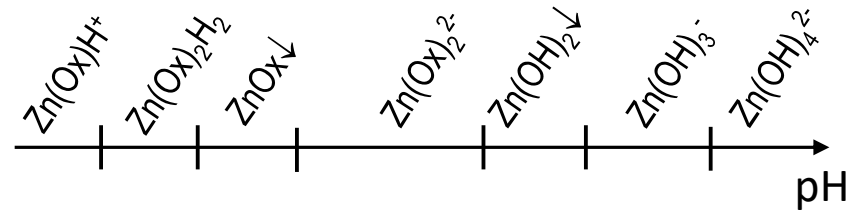
6. Responda las preguntas de la (b) a la (e) para concentraciones totales $[Zn^{2+}] = 10^{-2}$ M y $[Pb^{2+}] = 10^{-4}$ M y $pH=9$.

Precipitación selectiva:

5. a) ¿Se podrán separar Zn y Pb por precipitación selectiva?

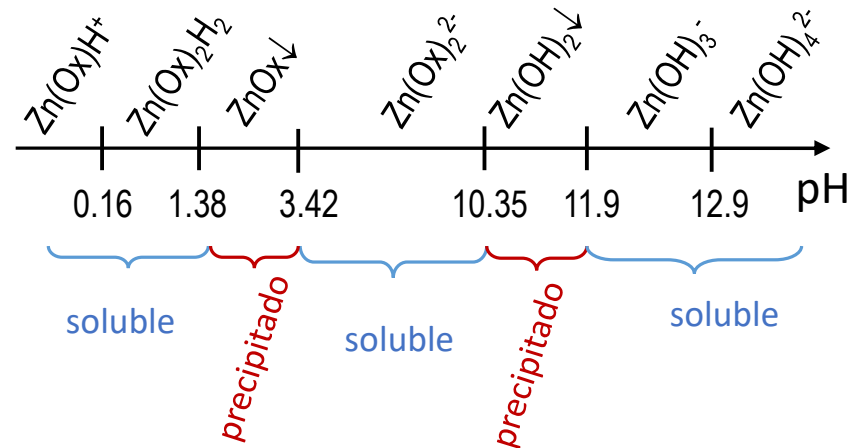


$$\begin{aligned}
 pZn'' &= 2.5 + pH && \begin{array}{l} 0 \quad | \quad 2.5 \\ 0.16 \quad | \quad 2.66 \end{array} \\
 &= 2.16 + pOx' && \begin{array}{l} 0.16 \quad | \quad 2.66 \\ 1.04 \quad | \quad 2.66 \end{array} \\
 &= 1.12 + pOx' + pH && \begin{array}{l} 1.04 \quad | \quad 2.66 \\ 2.4 \quad | \quad 4.02 \end{array} \\
 &= 5.92 + pOx' - pH && \begin{array}{l} 2.4 \quad | \quad 4.02 \\ 3.82 \quad | \quad 2.6 \end{array} \\
 &= 2.1 + pOx' && \begin{array}{l} 3.82 \quad | \quad 2.6 \\ 10.15 \quad | \quad 2.6 \end{array} \\
 &= -18.7 + 2pOx' + 2pH && \begin{array}{l} 10.15 \quad | \quad 2.6 \\ 10.86 \quad | \quad 4.03 \end{array} \\
 &= 14.9 - pH && \begin{array}{l} 10.86 \quad | \quad 4.03 \\ 12.9 \quad | \quad 2.0 \end{array} \\
 &= 27.8 - 2pH && \begin{array}{l} 12.9 \quad | \quad 2.0 \\ 14 \quad | \quad -0.2 \end{array}
 \end{aligned}$$



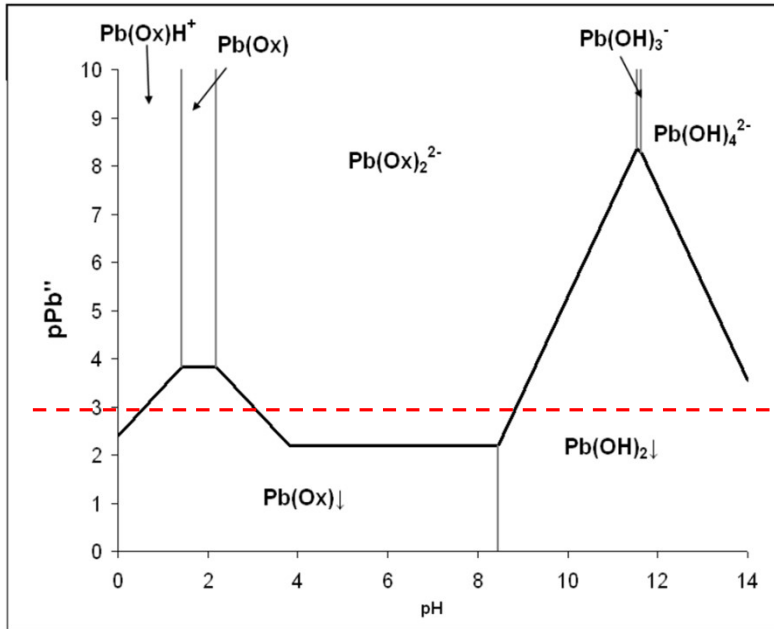
$$\begin{aligned}
 pZn'' &= 1.12 + 0.5 + pH && pZn'' &= 5.92 + 0.5 - pH \\
 pH &= pZn'' - 1.62 && pH &= 6.42 - pZn'' \\
 pH &= 3 - 1.62 = 1.38 && pH &= 6.42 - 3 = 3.42
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 pZn'' &= -18.7 + 2(0.5) + 2pH && pZn'' &= 14.9 - pH \\
 pH &= 1/2(pZn'' + 18.7 - 1) && pH &= 14.9 - pZn'' \\
 pH &= 1/2(3 + 18.7 - 1) = 10.35 && pH &= 14.9 - 3 = 11.9
 \end{aligned}$$

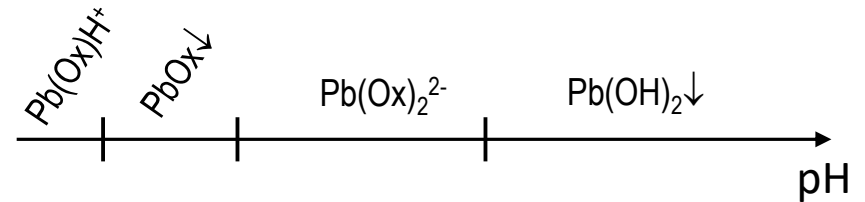


Precipitación selectiva:

5. a) ¿Se podrán separar Zn y Pb por precipitación selectiva?



$$\begin{aligned}
 pPb'' &= 2.39 + pH && \begin{array}{l} 0 \\ 1.43 \end{array} \left| \begin{array}{l} 2.39 \\ 3.82 \end{array} \right. \\
 &= 3.82 && \begin{array}{l} 1.43 \\ 2.19 \end{array} \left| \begin{array}{l} 3.82 \\ 3.82 \end{array} \right. \\
 &= 5.51 + pOx' - pH && \begin{array}{l} 2.19 \\ 3.82 \end{array} \left| \begin{array}{l} 3.82 \\ 2.19 \end{array} \right. \\
 &= 1.69 + pOx' && \begin{array}{l} 3.82 \\ 8.445 \end{array} \left| \begin{array}{l} 2.19 \\ 2.19 \end{array} \right. \\
 &= -15.7 + 2pOx' + 2pH && \begin{array}{l} 8.445 \\ 11.53\bar{6} \end{array} \left| \begin{array}{l} 2.19 \\ 8.37\bar{3} \end{array} \right. \\
 &= 19.91 - pH && \begin{array}{l} 11.53\bar{6} \\ 11.64 \end{array} \left| \begin{array}{l} 8.37\bar{3} \\ 8.27 \end{array} \right. \\
 &= 31.55 - 2pH && \begin{array}{l} 11.64 \\ 14 \end{array} \left| \begin{array}{l} 8.27 \\ 3.55 \end{array} \right.
 \end{aligned}$$



$$pPb'' = 2.39 + pH$$

$$pH = pPb'' - 2.39$$

$$pH = 3 - 2.39 = 0.61$$

$$pPb'' = 5.51 + 0.5 - pH$$

$$pH = 6.01 - pPb''$$

$$pH = 6.01 - 3 = 3.01$$

$$pPb'' = -15.7 + 2pOx' + 2pH$$

$$pH = 1/2(pPb'' + 15.7 - 1)$$

$$pH = 1/2(3 + 15.7 - 1) = 8.85$$

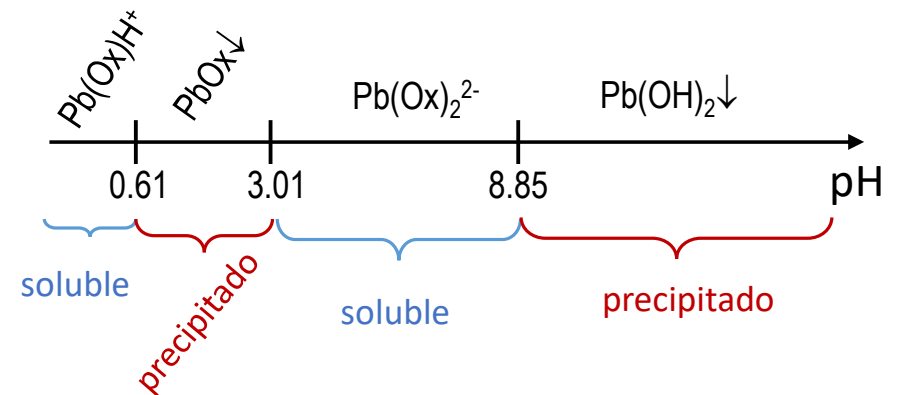
$$pPb'' = 31.55 - 2pH$$

$$pH = 0.5(31.55 - pPb'')$$

$$pH = 0.5(31.55 - 3)$$

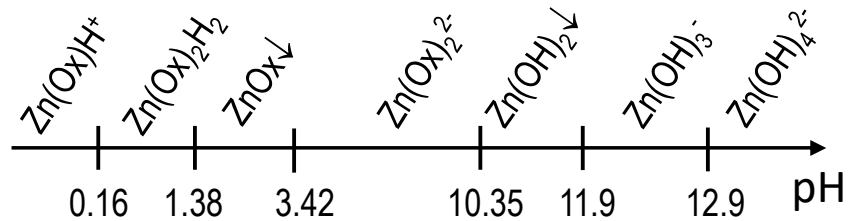
$$pH = 14.275$$

Fuera del rango de interés

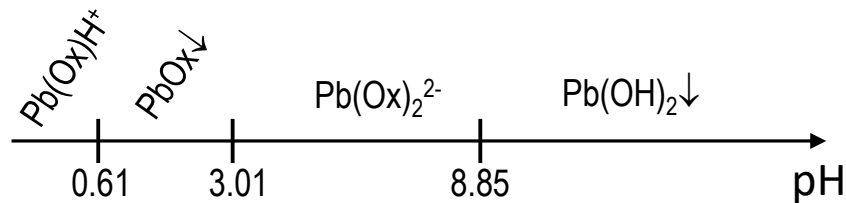


Precipitación selectiva:

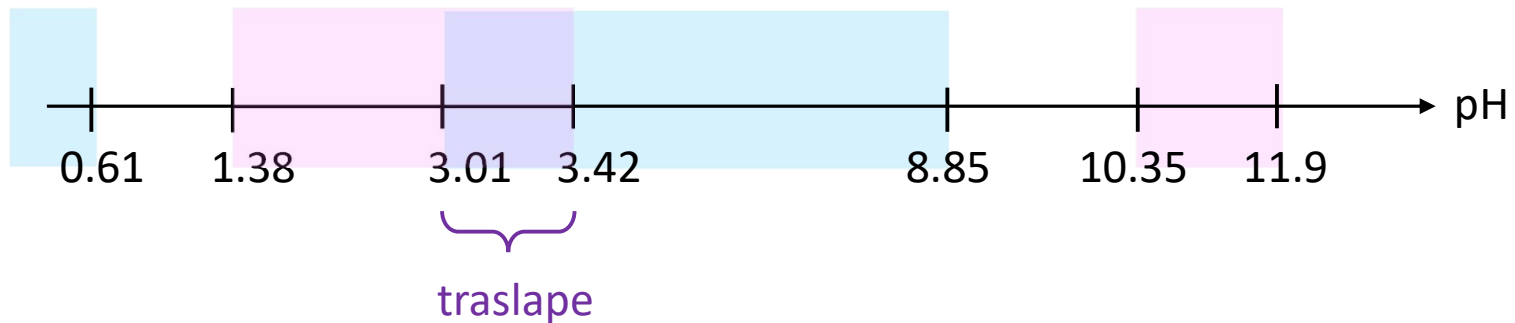
5. a) ¿Se podrán separar Zn y Pb por precipitación selectiva?



Precipitado: $1.38 \leq pH \leq 3.42$
 $10.35 \leq pH \leq 11.9$



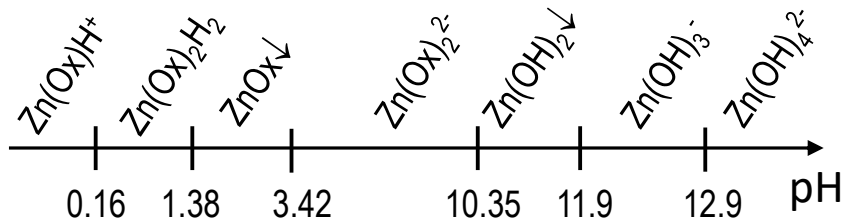
Soluble: $pH \leq 0.61$
 $3.01 \leq pH \leq 8.85$



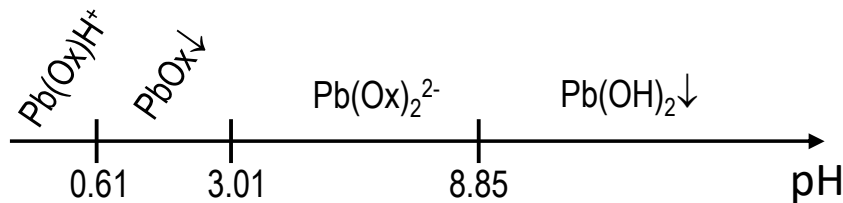
Precipita Zn, pero no Pb, en el rango $3.01 \leq pH \leq 3.42$

Precipitación selectiva:

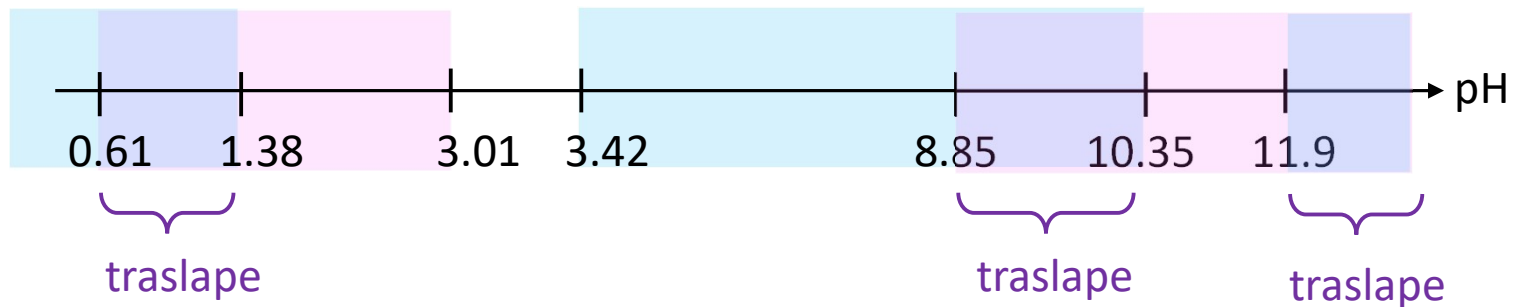
5. a) ¿Se podrán separar Zn y Pb por precipitación selectiva?



Soluble: $pH \leq 1.38$
 $3.42 \leq pH \leq 10.35$
 $pH \geq 11.9$



Precipitado: $0.61 \leq pH \leq 3.01$
 $8.85 \leq pH \leq 14$



Precipita Pb, pero no Zn, en los rangos:

$0.61 \leq pH \leq 1.38$

$8.85 \leq pH \leq 10.35$

$11.9 \leq pH \leq 14$



Precipitación selectiva:

5. b) ¿Se podrán separar Zn(II) y Pb(II) al 95% imponiendo $pOx' = 0,5$, si $[Zn^{''}] = [Pb^{''}] = 10^{-3}$ M?
¿En qué condiciones?

Precipita Zn, pero no Pb

$$3.01 \leq pH \leq 3.42$$

(caso 1)

Precipita Pb, pero no Zn:

$$0.61 \leq pH \leq 1.38 \quad (\text{caso 1})$$

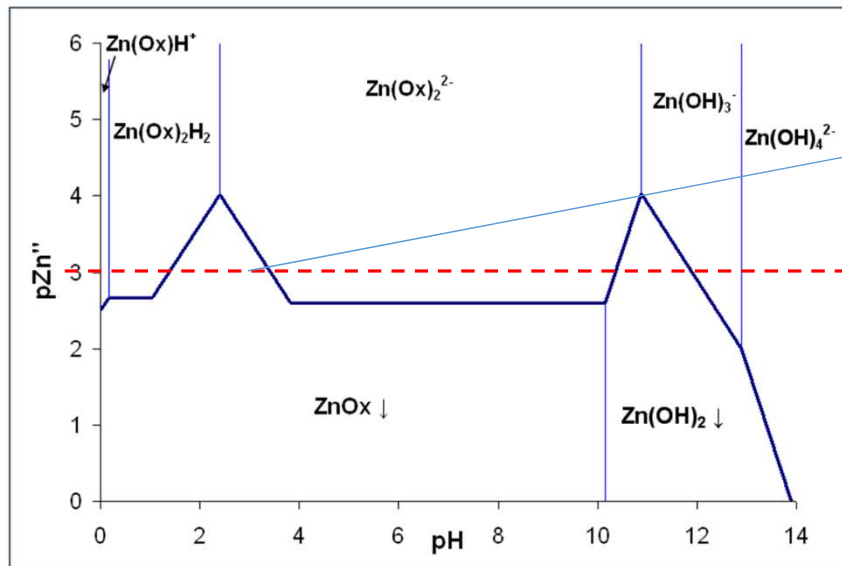
$$8.85 \leq pH \leq 10.35 \quad (\text{caso 2})$$

$$11.9 \leq pH \leq 14 \quad (\text{caso 3})$$

caso 1: $3.01 \leq pH \leq 3.42$

Para que precipite al menos 95% de Zn(II) necesito que $S_{Zn^{''}\downarrow} \leq 0.05 [Zn^{''}]_{\max}$

$$pZn^{''} \geq -\log(0.05 [Zn^{''}]_{\max}) \quad pZn^{''} \geq -\log(0.05 \times 10^{-3}) \quad pZn^{''} \geq 4.3$$



$$5.92 + pOx' - pH \geq 4.3$$

$$pH \leq 5.92 + 0.5 - 4.3$$

$$pH \leq 2.12$$

No hay traslape con:

$$3.01 \leq pH \leq 3.42$$



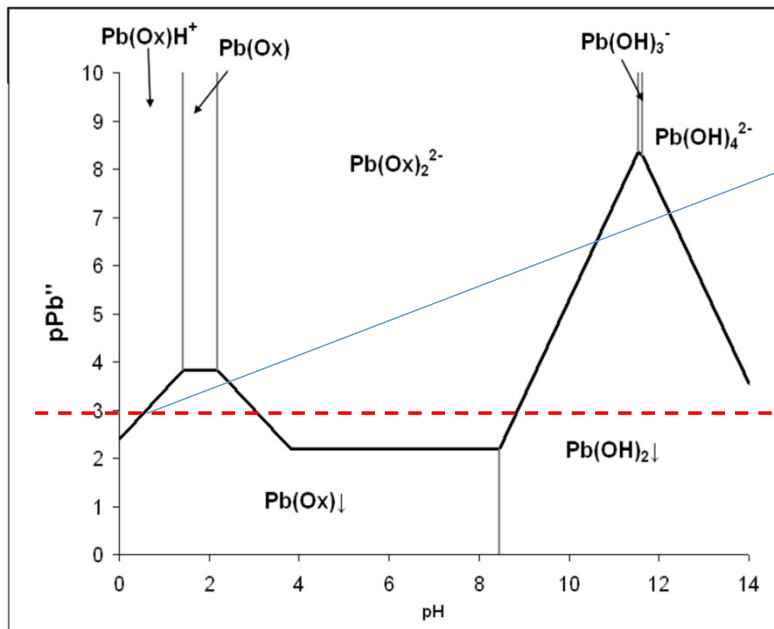
En este rango de pH puedo separar Zn por precipitación selectiva, pero no al 95% o más.

Precipitación selectiva:

5. b) ¿Se podrán separar Zn(II) y Pb(II) al 95% imponiendo $pOx' = 0,5$, si $[Zn^{II}] = [Pb^{II}] = 10^{-3}$ M?
¿En qué condiciones?

caso 2: $0.61 \leq pH \leq 1.38$

Para que precipite al menos 95% de Pb(II) necesito que $S_{Pb^{II}\downarrow} \leq 0.05 [Pb^{II}]_{\max}$
 $pPb^{II} \geq -\log(0.05 [Pb^{II}]_{\max}) \quad pPb^{II} \geq -\log(0.05 \times 10^{-3}) \quad pPb^{II} \geq 4.3$



$$2.39 + pH \geq 4.3$$

$$pH \geq 4.3 - 2.39$$

$$pH \geq 1.91$$

No hay traslape con:

$$0.61 \leq pH \leq 1.38$$



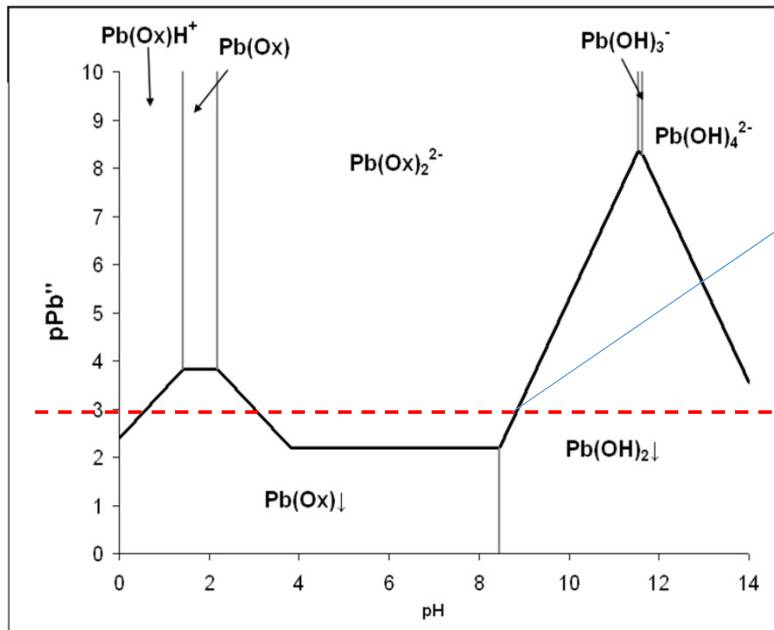
En este rango de pH puedo separar Pb por precipitación selectiva, pero no al 95% o más.

Precipitación selectiva:

5. b) ¿Se podrán separar Zn(II) y Pb(II) al 95% imponiendo $pOx' = 0,5$, si $[Zn^{2+}] = [Pb^{2+}] = 10^{-3} M$?
¿En qué condiciones?

caso 3: $8.85 \leq pH \leq 10.35$

Para que precipite al menos 95% de Pb(II) necesito que $S_{Pb^{2+} \downarrow} \leq 0.05 [Pb^{2+}]_{\max}$
 $pPb^{2+} \geq -\log(0.05 [Pb^{2+}]_{\max}) \quad pPb^{2+} \geq -\log(0.05 \times 10^{-3}) \quad pPb^{2+} \geq 4.3$



$$-15.7 + 2pOx' + 2pH \geq 4.3$$

$$pH \geq \frac{1}{2}(4.3 + 15.7 - 2 * 0.5)$$

$$pH \geq 9.5$$

Hay traslape con:

$$8.85 \leq pH \leq 10.35$$



Puedo separar Zn y Pb por precipitación selectiva de Pb, al 95% o más en el rango:

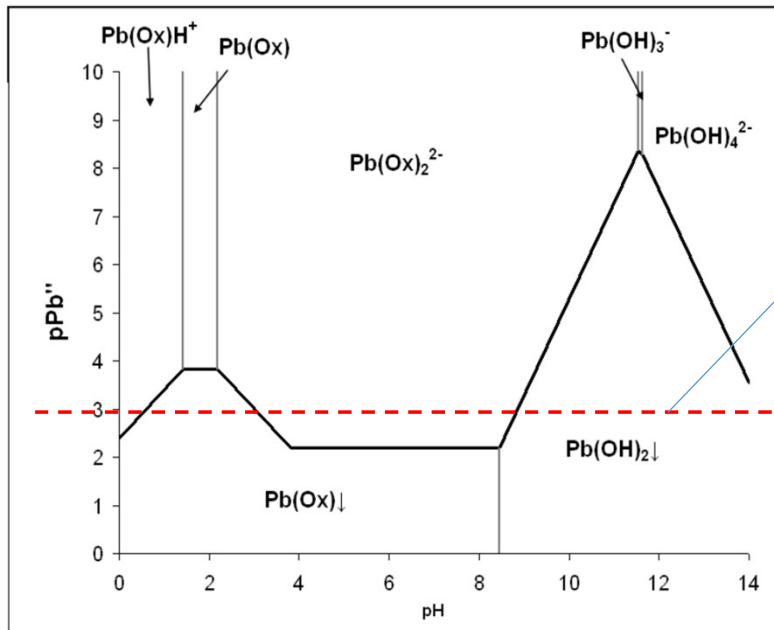
$$9.5 \leq pH \leq 10.35$$

Precipitación selectiva:

5. b) ¿Se podrán separar Zn(II) y Pb(II) al 95% imponiendo $pOx' = 0,5$, si $[Zn^{II}] = [Pb^{II}] = 10^{-3}$ M?
¿En qué condiciones?

caso 4: $11.9 \leq pH \leq 14$

Para que precipite al menos 95% de Pb(II) necesito que $S_{Pb^{II} \downarrow} \leq 0.05 [Pb^{II}]_{\max}$
 $pPb^{II} \geq -\log(0.05 [Pb^{II}]_{\max}) \quad pPb^{II} \geq -\log(0.05 \times 10^{-3}) \quad pPb^{II} \geq 4.3$



$$31.55 - 2pH \geq 4.3$$

$$pH \leq \frac{1}{2}(31.55 - 4.3)$$

$$pH \leq 13.625$$

Hay traslape con:

$$11.9 \leq pH \leq 14$$

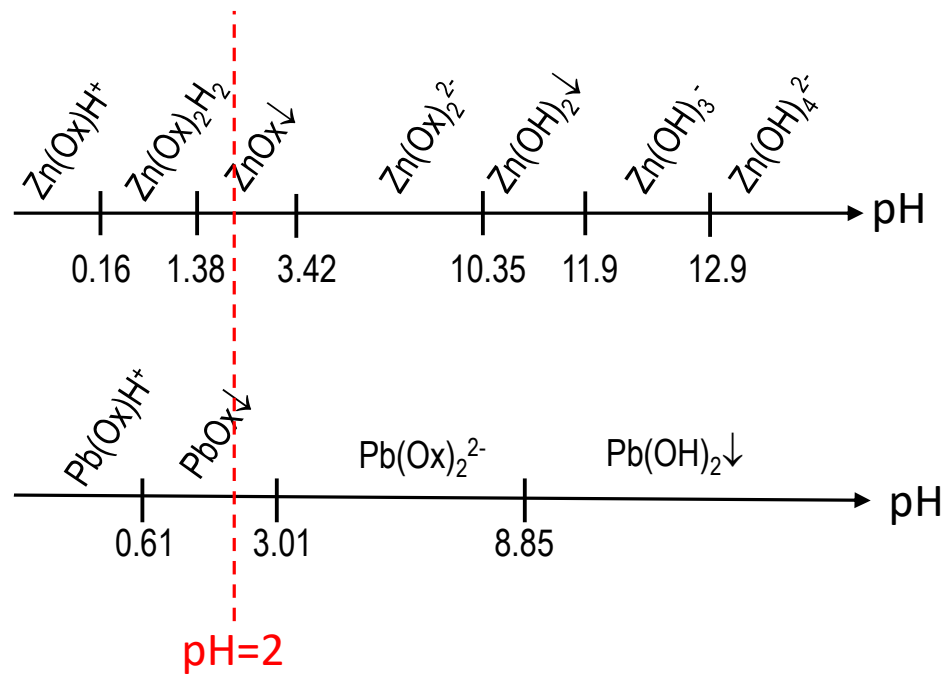


Puedo separar Zn y Pb por precipitación selectiva de Pb, al 95% o más en el rango:

$$11.9 \leq pH \leq 13.625$$

Precipitación selectiva:

c) Si se amortigua $\text{pH}=2$, ¿cuántas fases habrá en el sistema?

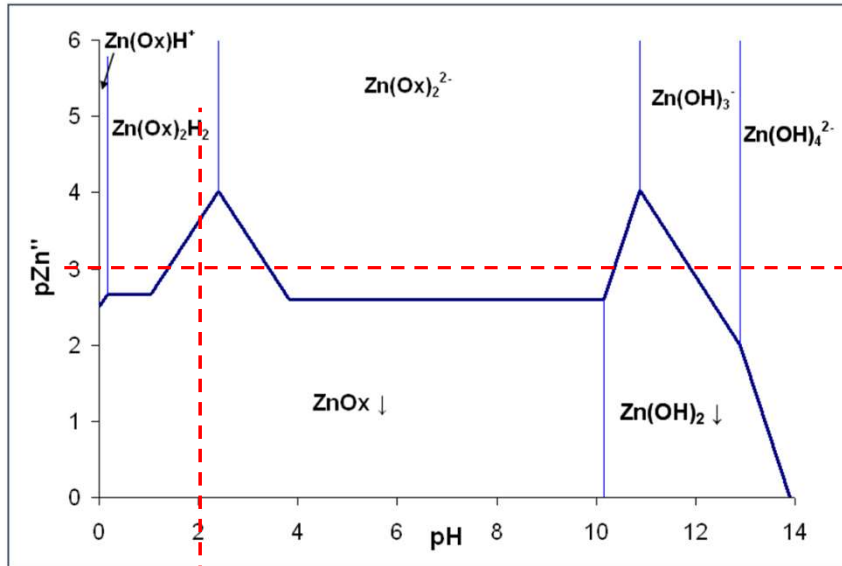


A $\text{pH}=2$, habrá 3 fases:

- la solución
- $\text{ZnOx}\downarrow$
- $\text{PbOx}\downarrow$

Precipitación selectiva:

d) ¿Cuál será la composición de la fase condensada a pH=2 si se tienen 100ml de solución, en cantidades y en porcentaje?
 $pOx'=0,5$, si $[Zn^{II}]=[Pb^{II}]=10^{-3} M$



$$pZn'' = 1.12 + pOx' + pH$$

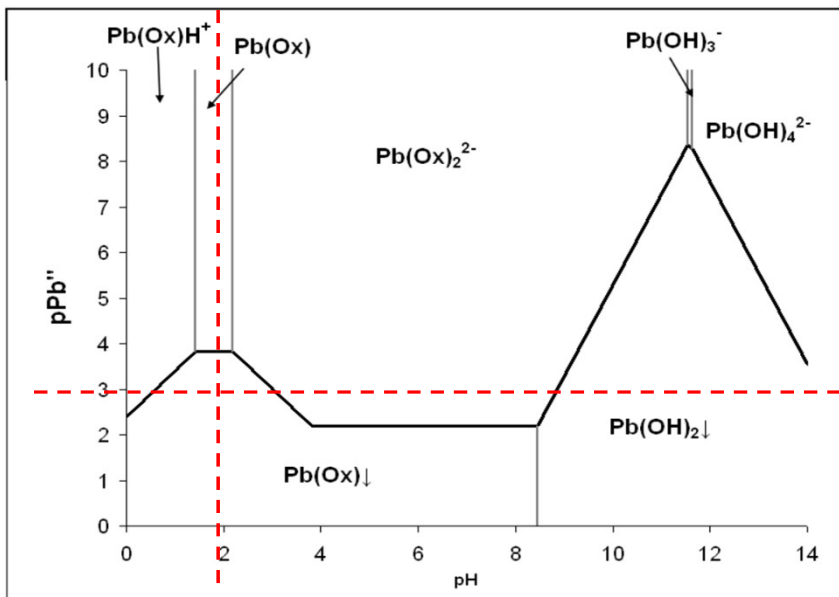
$$pZn'' = 1.12 + 0.5 + 2 \quad \therefore [Zn'']_{sat} = 10^{-3.62} M$$

$$pZn'' = 3.62$$

$$n(Zn)_{tot} = 10^{-3} M \times 100ml = 0.1mmol$$

$$n(Zn)_{sat} = 10^{-3.62} M \times 100ml = 0.024mmol$$

$$n(Zn)_{\downarrow} = 0.1 - 0.024 = 0.076mmol$$



$$pPb'' = 3.82 \quad \therefore [Pb'']_{sat} = 10^{-3.82} M$$

$$n(Pb)_{tot} = 10^{-3} M \times 100ml = 0.1mmol$$

$$n(Pb)_{sat} = 10^{-3.82} M \times 100ml = 0.015mmol$$

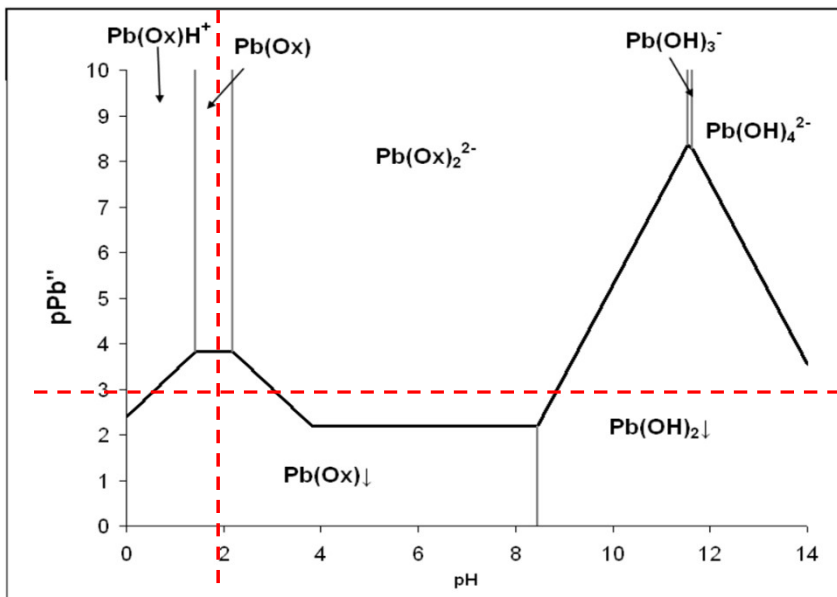
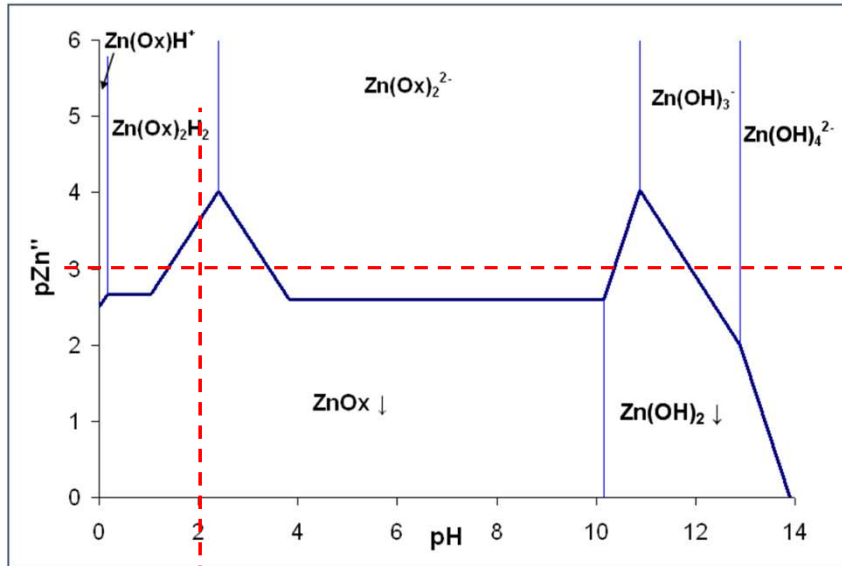
$$n(Pb)_{\downarrow} = 0.1 - 0.015 = 0.085mmol$$

En cantidades la composición de la fase condensada sería:

0.076 mmol de ZnOx y 0.085 mmol de PbOx

Precipitación selectiva:

d) ¿Cuál será la composición de la fase condensada a pH=2 si se tienen 100ml de solución, en cantidades y en porcentaje?
 $pOx'=0,5$, si $[Zn^{2+}]=[Pb^{2+}]=10^{-3}$ M



En cantidades la composición de la fase condensada sería:

0.076 mmol de ZnOx y 0.085 mmol de PbOx

$$n_{\downarrow tot} = 0.076 + 0.086 = 0.161 \text{ mmol}$$

$$\%ZnOx = 100 \times \frac{0.076}{0.161} = 47.2\%$$

$$\%PbOx = 100 \times \frac{0.085}{0.161} = 52.8\%$$

En porcentaje la composición de la fase condensada sería:

47.2 % de ZnOx y 52.8 % de PbOx

Precipitación selectiva:

e) ¿Cuánto habrá precipitado de Zn y cuánto de Pb en estas condiciones, en porcentaje?

pH=2, 100ml pOx'=0,5, si $[Zn^{2+}] = [Pb^{2+}] = 10^{-3} M$

$$n(Zn)_{tot} = 10^{-3} M \times 100ml = 0.1mmol$$

$$n(Zn)_{sat} = 10^{-3.62} M \times 100ml = 0.024mmol$$

$$n(Zn)_{\downarrow} = 0.1 - 0.024 = 0.076mmol$$

$$n(Pb)_{tot} = 10^{-3} M \times 100ml = 0.1mmol$$

$$n(Pb)_{sat} = 10^{-3.82} M \times 100ml = 0.015mmol$$

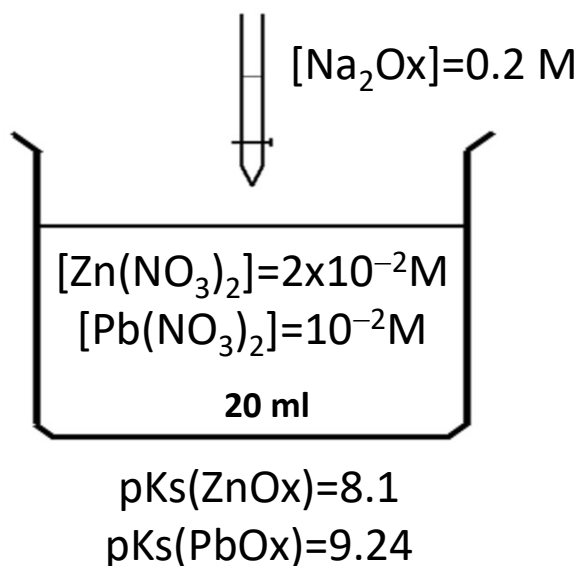
$$n(Pb)_{\downarrow} = 0.1 - 0.015 = 0.085mmol$$

$$\%Zn_{\downarrow} = 100 \times \frac{0.076}{0.1} = 76\%$$

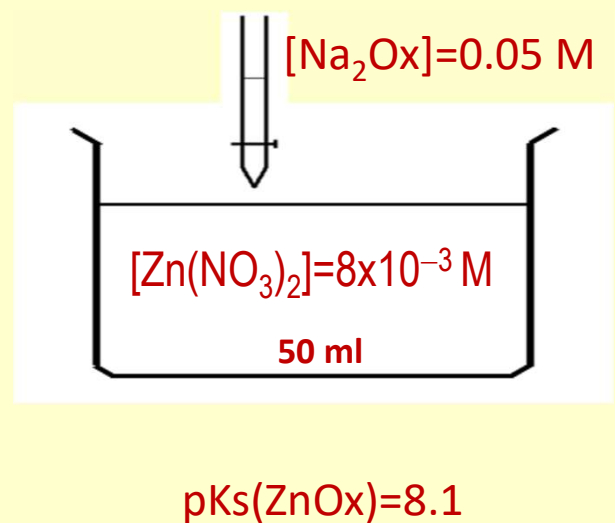
$$\%Pb_{\downarrow} = 100 \times \frac{0.085}{0.1} = 85\%$$

Precipitación selectiva:

7. Obtenga la curva de valoración de:

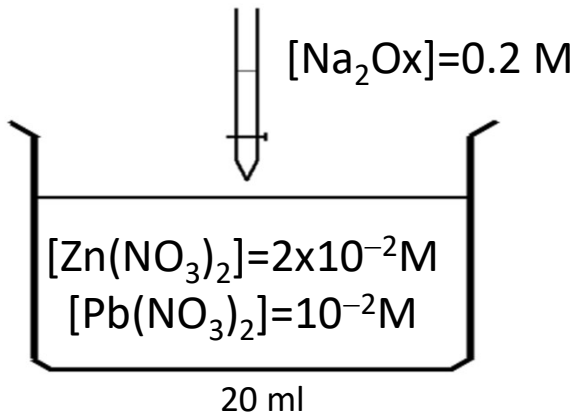


8. Obtenga la curva de valoración de:



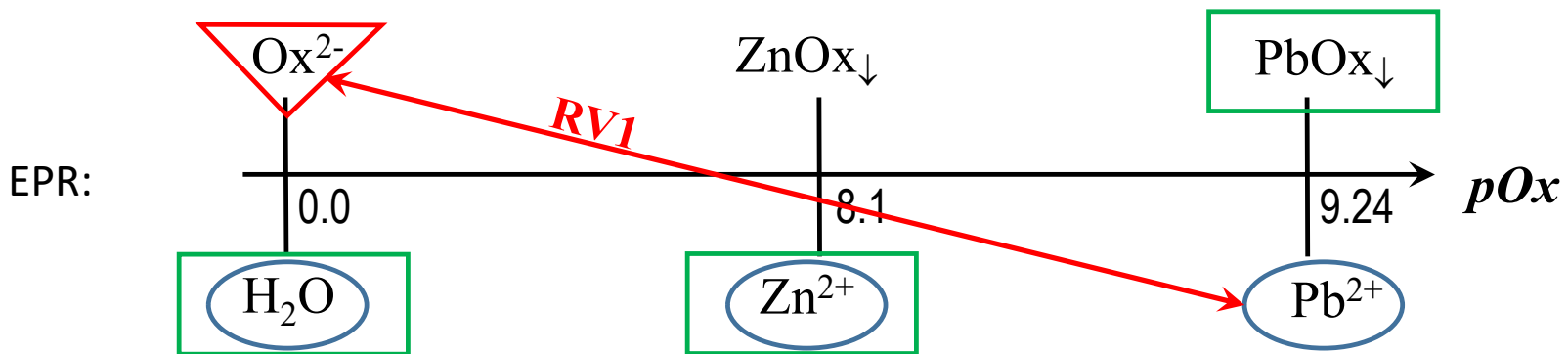
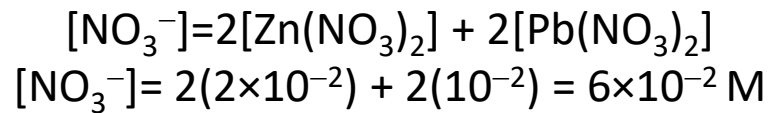
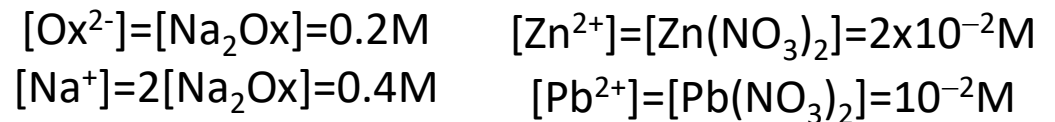
Precipitación selectiva:

7. Obtenga la curva de valoración de:



$\text{pKs}(\text{ZnOx}) = 8.1$, $\text{pKs}(\text{PbOx}) = 9.24$

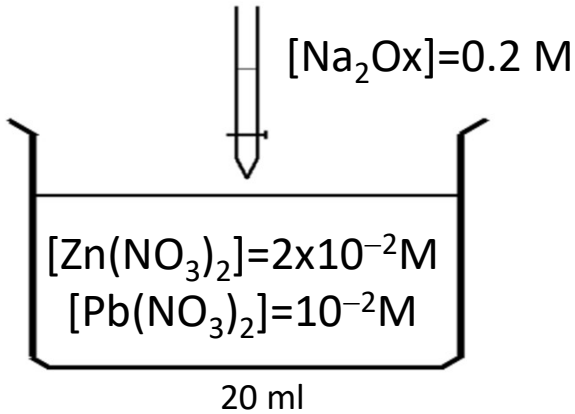
Considerando que todas las sales se comportan como electrolitos fuertes, o sea que disocian completamente:



La sustancia más insoluble precipita primero

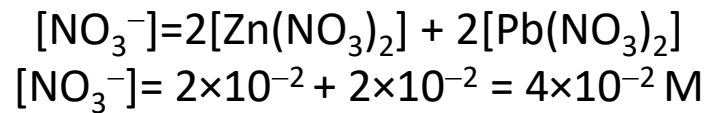
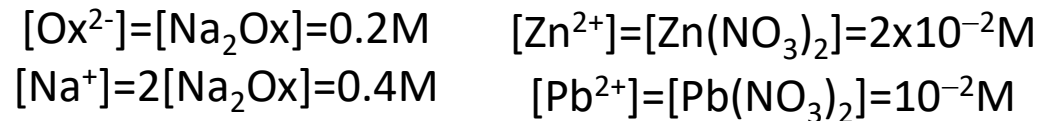
Precipitación selectiva:

7. Obtenga la curva de valoración de:



$\text{pKs}(\text{ZnOx}) = 8.1$, $\text{pKs}(\text{PbOx}) = 9.24$

Considerando que todas las sales se comportan como electrolitos fuertes, o sea que disocian completamente:

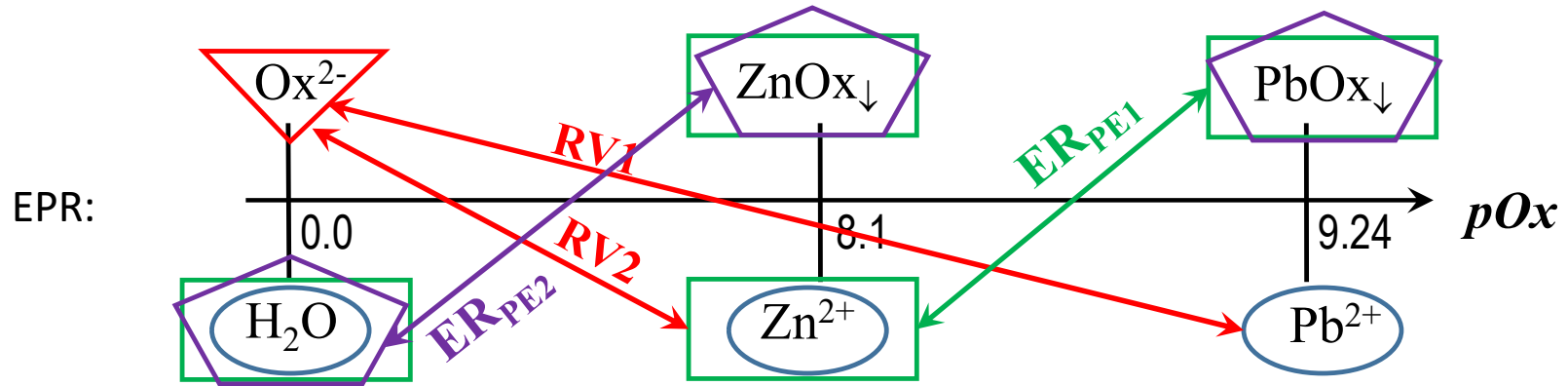


Volúmenes de puntos de equivalencia:

$$\begin{aligned}
 n_{(\text{Ox}^{2-})} &= n_{(\text{Pb}^{2+})} \\
 C_{(\text{Ox}^{2-})} V_{PE1} &= C_{(\text{Pb}^{2+})} V_{(\text{Pb}^{2+})} \\
 V_{PE1} &= \frac{C_{(\text{Pb}^{2+})} V_{(\text{Pb}^{2+})}}{C_{(\text{Ox}^{2-})}} = \frac{(10^{-2} \text{ M})(20 \text{ ml})}{0.2 \text{ M}} \\
 V_{PE1} &= 1 \text{ ml}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 n_{(\text{Ox}^{2-})} &= n_{(\text{Zn}^{2+})} \\
 C_{(\text{Ox}^{2-})} V'_{PE1} &= C_{(\text{Zn}^{2+})} V_{(\text{Zn}^{2+})} \\
 V'_{PE1} &= \frac{C_{(\text{Zn}^{2+})} V_{(\text{Zn}^{2+})}}{C_{(\text{Ox}^{2-})}} = \frac{(2 \times 10^{-2} \text{ M})(20 \text{ ml})}{0.2 \text{ M}} \\
 V_{PE1} &= 2 \text{ ml}
 \end{aligned}$$

Precipitación selectiva:



A primera vista parece que el ER del PE1 sería: $PbOx_{\downarrow} + Zn^{2+} \rightleftharpoons ZnOx_{\downarrow} + Pb^{2+}$

Para eso sería necesario que en el PE1 hubiera empezado a precipitar el ZnOx, veamos si es posible:

$$10^{-9.24} = [Pb^{+2}][Ox^{-2}]$$

$$[Pb^{+2}] = [Ox^{-2}] = S$$

$$S^2 = 10^{-9.24} \therefore S = 10^{-4.62}$$

$$[Ox^{-2}] = 10^{-4.62} M$$

$$PCI = [Zn^{+2}][Ox^{-2}]$$

$$PCI = (10^{-4.62} M) \left(\frac{2 \times 10^{-2} M \times 20 ml}{21 ml} \right)$$

$$PCI = 10^{-6.34}$$

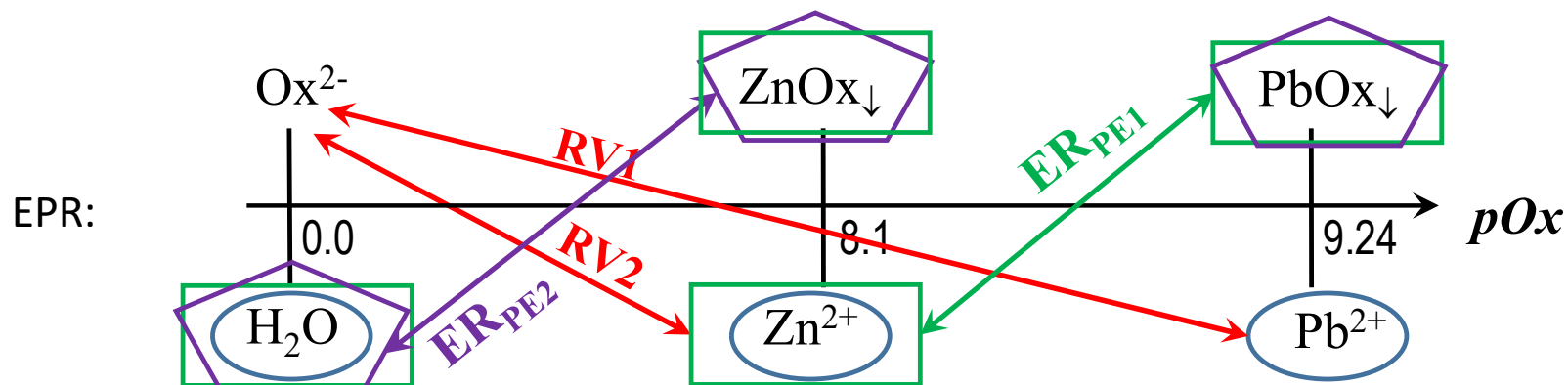
$$K_s = 10^{-8.1}$$

$$PCI = 10^{-6.34}$$

$$\therefore PCI > K_s$$

Ya empezó a precipitar el ZnOx
El ER puede incluirlo

Precipitación selectiva:



Esquema reaccional:

	Reacciones de Valoración	Puntos relevantes / Equilibrios representativos
Inicio		Vaso: $[Pb^{+2}] = 10^{-2}M$, $[Zn^{2+}] = 2 \times 10^{-2}M$ Bureta: $[Ox^{-2}] = 0.2M$
APE1 $0ml < V < 1ml$	RV1: $Pb^{+2} + Ox^{-2} \rightleftharpoons PbOx_{\downarrow}$, $K = 10^{9.24}$	
PE1 $V_{PE1} = 1ml$		ER _{PE1} : $PbOx_{\downarrow} + Zn^{+2} \rightleftharpoons ZnOx_{\downarrow} + Pb^{+2}$, $K = 10^{-1.14}$
APE2 $1ml < V < 3ml$	RV2: $Zn^{+2} + Ox^{-2} \rightleftharpoons ZnOx_{\downarrow}$, $K = 10^{8.1}$	
PE2 $V_{PE2} = 3ml$, $V'_{PE2} = 2ml$		ER _{PE2} : $ZnOx_{\downarrow} \rightleftharpoons Zn^{+2} + Ox^{-2}$, $K = 10^{-8.1}$

Precipitación selectiva:

$$pK_s(\text{ZnOx})=8.1, \quad pK_s(\text{PbOx})=9.24$$

Cuantitatividad:

$$Q_{PE1} = 100 \times \left(\frac{n_{Pb^{+2}}^0 - n_{Pb^{+2}}^{PE1}}{n_{Pb^{+2}}^0} \right)$$

$$n_{Pb^{+2}}^0 = 10^{-2} M \times 20ml = 0.2mmol$$

$$n_{Pb^{+2}}^{PE1} = S \times 21ml = 10^{-4.62} M \times 21ml$$

$$n_{Pb^{+2}}^{PE1} = 0.0005mmol$$

$$Q_{PE1} = 100 \times \left(\frac{0.2 - 0.0005}{0.2} \right)$$

$$Q_{PE1} = 99.75\%$$

Se puede usar oxalatos para valorar iones Pb^{+2} con buena cuantitatividad

$$Q_{PE2} = 100 \times \left(\frac{n_{Zn^{+2}}^0 - n_{Zn^{+2}}^{PE2}}{n_{Zn^{+2}}^0} \right)$$

$$n_{Zn^{+2}}^0 = 2 \times 10^{-2} M \times 20ml = 0.4mmol$$

$$n_{Zn^{+2}}^{PE2} = S \times 23ml = 10^{-4.05} M \times 23ml$$

$$n_{Zn^{+2}}^{PE2} = 0.002mmol$$

$$Q_{PE2} = 100 \times \left(\frac{0.4 - 0.002}{0.4} \right)$$

$$Q_{PE2} = 99.49\%$$

Se puede usar oxalatos para valorar iones Zn^{+2} con buena cuantitatividad

Precipitación selectiva:

Tabla de variación de cantidades:

RV1 / mmol	$Ox^{-2} +$	$Pb^{+2} \rightleftharpoons$	$PbOx_{\downarrow}, K = 10^{9.24}$
Inicio (V=0)		0.2 (20ml $\times 10^{-2}$ M)	
Se agrega	0.2V		
APE1 (0<V<1)	~ 0 (0.2S ₁)	0.2-0.2V	0.2V
PE1 (V=1)	0.2S ₁	0.2S ₁	0.2V=0.2
RV2 / mmol	$Ox^{-2} +$	$Zn^{+2} \rightleftharpoons$	$ZnOx_{\downarrow}, K = 10^{8.1}$
DRV1 (V'=0) $V_{tot}=V+V'$		0.4 (20ml $\times 2 \times 10^{-2}$ M)	
Se agrega	0.2V'		
APE2 (0<V'<2)	~ 0 (0.2S ₂)	0.4-0.2V'	0.2V'
PE2 (V'=2), $V_{tot}=3$	0.2S ₂	0.2S ₂	0.2V'=0.4
DPE2	0.2V'-0.4	~ 0 (0.2S ₂)	0.4

Precipitación selectiva:

Valoraciones por precipitación (o gravimétricas):

-Inicio: pOx no está definido porque aún no hay Ox^{-2} en el sistema.

-APE1:

RV1 / mmol	$Ox^{-2} +$	$Pb^{+2} \rightleftharpoons$	$PbOx_{\downarrow}, K = 10^{9.24}$
APE1 ($0 < V < 1$)	~ 0 ($0.2S_1$)	$0.2 - 0.2V$	$0.2V$

$$K = \frac{1}{[Ox^{-2}][Pb^{+2}]}$$

$$[Ox^{-2}] = \frac{1}{K[Pb^{+2}]} = \frac{1}{10^{9.24} \left(\frac{0.2 - 0.2V}{20 + V} \right)} = \frac{10^{-9.24} (20 + V)}{(0.2 - 0.2V)}$$

$$K = 10^{9.24}$$

$$pOx = -\log [Ox^{-2}] = 9.24 + \log \frac{(0.2 - 0.2V)}{(20 + V)}$$

-PE1:

RV1 / mmol	$Ox^{-2} +$	$Pb^{+2} \rightleftharpoons$	$PbOx_{\downarrow}, K = 10^{9.24}$
PE1 ($V=1$)	$0.2S_1$	$0.2S_1$	$0.2V=0.2$

$$K = 10^{9.24} = \frac{1}{[Ox^{-2}][Pb^{+2}]}$$

$$y \quad [Ox^{-2}] = [Pb^{+2}]$$

$$\therefore [Ox^{-2}] = [Pb^{+2}] = \sqrt{10^{-9.24}} = 10^{-4.62} \quad \therefore pOx = 4.62$$

Precipitación selectiva:

Valoraciones por precipitación (o gravimétricas):

	RV2 / mmol	$Ox^{-2} +$	$Zn^{+2} \rightleftharpoons$	$ZnOx_{\downarrow}, K = 10^{8.1}$
-APE2:	APE2 ($0 < V' < 2$)	~ 0 ($0.2S_2$)	$0.4 - 0.2V'$	$0.2V'$

$$K = \frac{1}{[Ox^{-2}][Zn^{+2}]} \quad [Ox^{-2}] = \frac{1}{K[Zn^{+2}]} = \frac{1}{10^{8.1} \left(\frac{0.4 - 0.2V'}{20 + V_{tot}} \right)} = \frac{10^{-8.1} (20 + V_{tot})}{(0.4 - 0.2V')}$$

$$K = 10^{8.1}$$

$$pOx = -\log [Ox^{-2}] = 8.1 + \log \left(\frac{0.4 - 0.2(V_{tot} - 1)}{20 + V_{tot}} \right)$$

	RV2 / mmol	$Ox^{-2} +$	$Zn^{+2} \rightleftharpoons$	$ZnOx_{\downarrow}, K = 10^{8.1}$
-PE2:	PE2 ($V'=2$), $V_{tot}=3$	$0.2S_2$	$0.2S_2$	$0.2V'=0.4$

$$K = 10^{8.1} = \frac{1}{[Ox^{-2}][Zn^{+2}]} \quad y \quad [Ox^{-2}] = [Zn^{+2}]$$

$$\therefore [Ox^{-2}] = [Zn^{+2}] = \sqrt{10^{-8.1}} = 10^{-4.05} \quad \therefore pOx = 4.05$$

Precipitación selectiva:

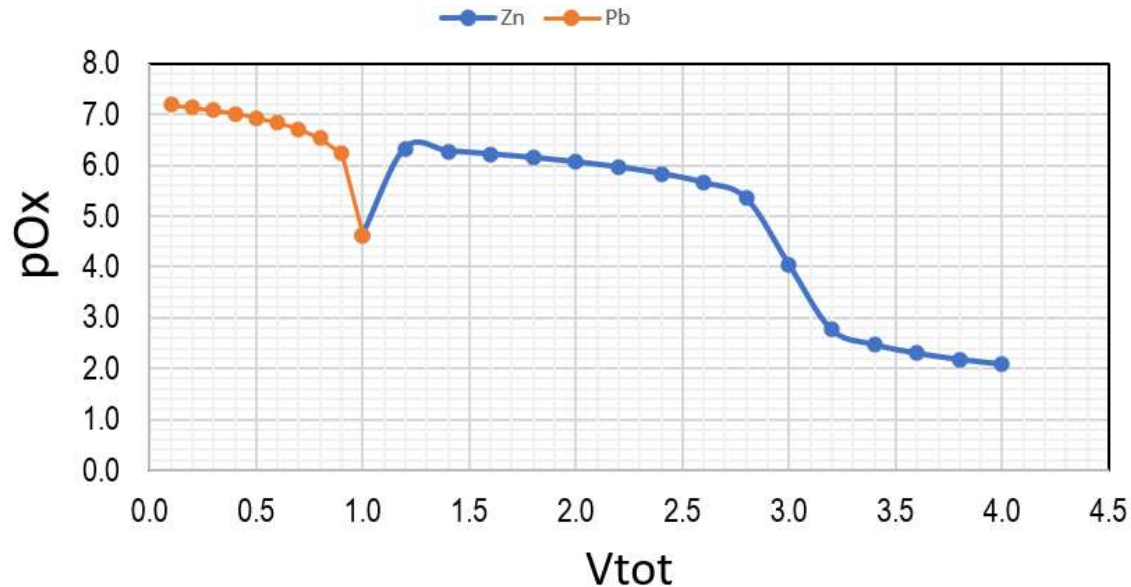
Valoraciones por precipitación (o gravimétricas):

	RV2 / mmol	$Ox^{-2} +$	$Zn^{+2} \rightleftharpoons$	$ZnOx_{\downarrow}, K = 10^{8.1}$
-DPE2:	DPE2	$0.2V' - 0.4$	$\sim 0 (0.2S_2)$	0.4

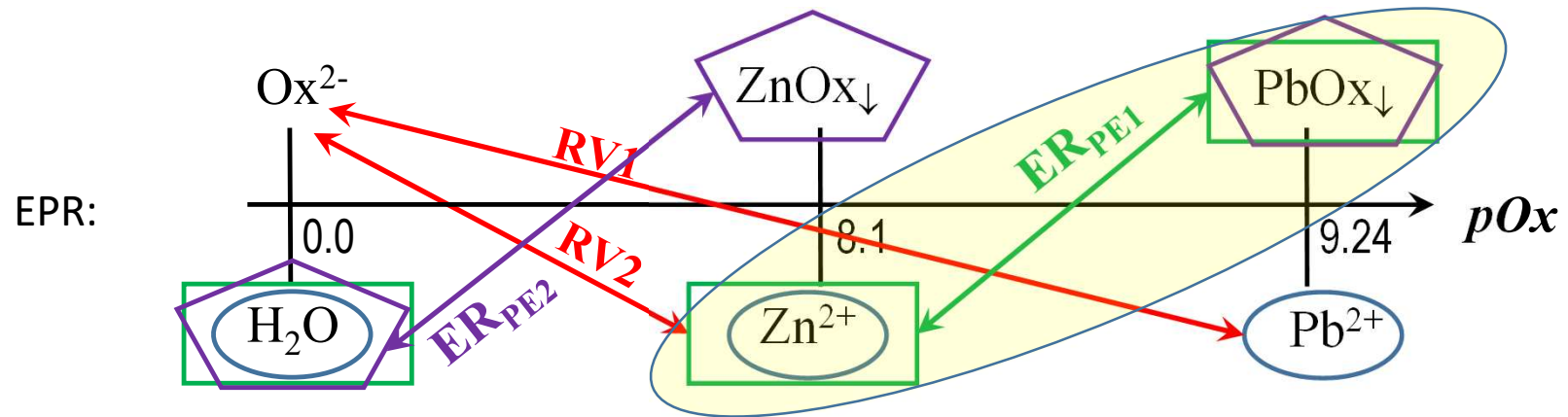
$$[Ox^{-2}] = \frac{(0.2V' - 0.4)}{(20 + V_{tot})} \quad pOx = \log\left(\frac{20 + V_{tot}}{0.2V' - 0.4}\right)$$

$$pOx = \log\left(\frac{20 + V_{tot}}{0.2(V_{tot} - 1) - 0.4}\right)$$

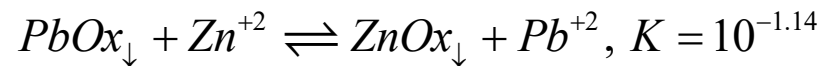
Curva de valoración:



Precipitación selectiva:



En el PE1 ya ha comenzado a precipitar el $ZnOx$, a través de la reacción



Las reacciones de valoración no son independientes

Pero puedo valorar Pb y Zn con oxalatos en soluciones que contengan uno solo de estos componentes

Precipitación selectiva:

