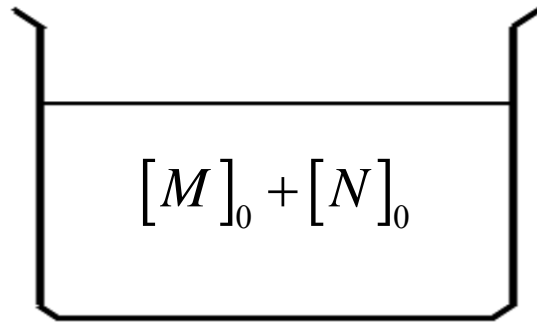


Precipitación selectiva:



V_0

Inicio

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

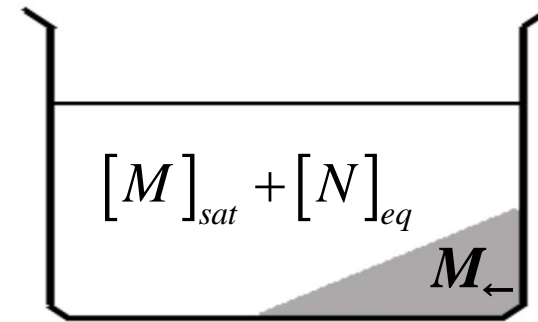
$$[N]_{Total} = [N]_0$$

% de solubilidad límite:

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

% de precipitación límite:

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



V_F

Equilibrio

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

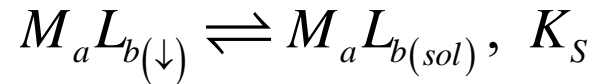
$$[N]_{eq} = [N]_0 \frac{V_0}{V_F} \left. \vphantom{[N]_{eq}} \right\} \begin{array}{l} \text{Si logramos} \\ \text{que no precipite} \\ \text{nada de N} \end{array}$$

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

En la industria: compromiso vs. costo

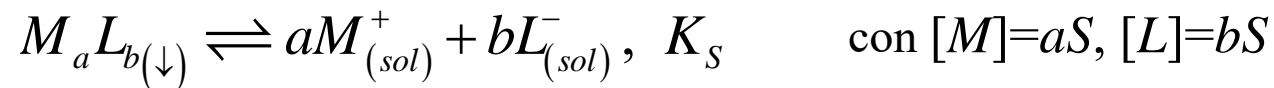
Precipitación selectiva:

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.

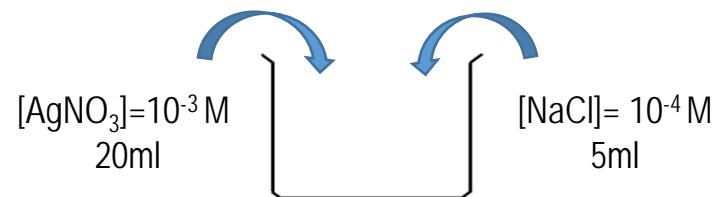
Ejemplo: Se tienen soluciones de $[AgNO_3]=0.001M$ y $[NaCl]=0.0001M$. Si se toman 20 ml de la solución de nitrato de plata y se mezclan con 5 ml de la solución de cloruro de sodio:

- ¿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 pK_s 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 AgNO₃ y NaCl disocian completamente:

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

Luego necesitamos calcular el PCI y compararlo con K_s:

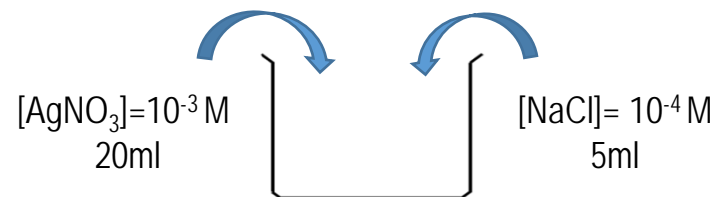
$$PCI = [Ag^+][Cl^-] = 10^{-3.1} \times 10^{-4.7} = 10^{-7.8}$$

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

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 | 0.02 (20 ml $\times 10^{-3} M$) | 0.0005 (5 ml $\times 10^{-4} M$) | |
| Equilibrio | 0.02 - 0.0005 = 0.0195 | ε (~0) | ~0.0005 |

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

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

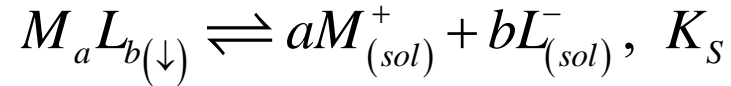
$$n(Cl^-) = c(Cl^-) \times V(Cl^-) = 2.032 \times 10^{-7} M \times 25 ml = 5.08 \times 10^{-6} mmol$$

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

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

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?

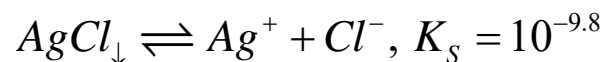
$$MM_{AgCl} = 143.4 \text{ g/mol}, \text{ pKs}(AgCl) = 9.8$$

Precipitación selectiva:

Ejemplo: Se agrega 1g de 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 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 ₂ CrO ₄ | 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.

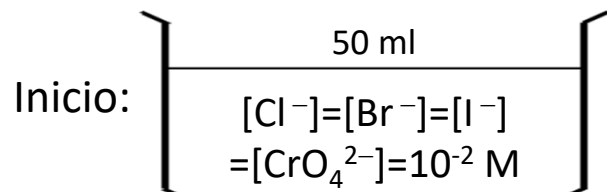
$$K_{S(AgCl)} = K_{S(AgBr)} = K_{S(AgI)} = [Ag][L] \quad K_{S(Ag_2CrO_4)} = [Ag]^2 [L]$$

| | | | | |
|--------------------|----------------------|---------------------|---------------------|--------------------------------|
| | Cl ⁻ | Br ⁻ | I ⁻ | CrO ₄ ²⁻ |
| [Ag ⁺] | 10 ^{-7.8} M | 10 ⁻¹⁰ M | 10 ⁻¹⁴ M | 10 ⁻⁵ M |

Orden de precipitación: I⁻, Br⁻, Cl⁻, CrO₄²⁻

Precipitación selectiva:

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



| | Cl^- | Br^- | I^- | CrO_4^{2-} |
|------------------------------|-----------------------|----------------------|----------------------|---------------------|
| $[\text{Ag}^+]_{\text{min}}$ | $10^{-7.8} \text{ M}$ | 10^{-10} M | 10^{-14} M | 10^{-5} M |
| pKs | 9.8 | 12.0 | 16.0 | 12.0 |

Cuando se ha añadido suficiente AgNO_3 para alcanzar $[\text{Ag}^+] = 10^{-14} \text{ M}$, la solución está saturada en 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 AgNO_3 para alcanzar $[\text{Ag}^+] = 10^{-10} \text{ M}$, ya precipitó parte de AgI , la solución está saturada en 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 ioduro queda en solución y cuánto precipitó:

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

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

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

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

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

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

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

Precipitado: AgI con pureza del 100%

Precipitación selectiva:

Cuando se ha añadido suficiente AgNO_3 para alcanzar $[\text{Ag}^+] = 10^{-7.8} \text{ M}$, ya precipitó AgI y AgBr , la solución está saturada en AgCl y por debajo de saturación para 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:

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

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

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

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

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

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 $Ag_2Cr_2O_4$? Asumiendo que $[AgNO_3]$ es suficientemente alta como para ignorar la dilución y que se filtró en el paso anterior.

EJERCICIOS:

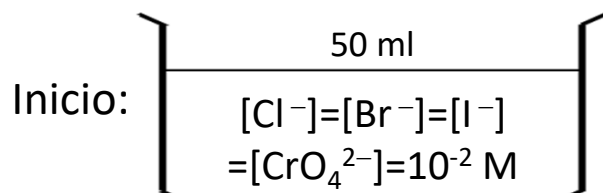
3) Determine el número de fases, las concentraciones en solución, milimoles en cada una de las fases de las especies para los siguientes datos.

| Especie | pKs | Reactivo 1 | Reactivo 2 |
|--------------------------|-------|---------------------------------|------------------------------|
| $\text{Cu}(\text{OH})_2$ | 18.59 | Cu^{2+} , 10 ml 0.005M | OH^- , 10 ml 0.03M |
| $\text{Co}(\text{OH})_2$ | 14.2 | Co^{2+} , 5 ml 0.0002M | OH^- , 7 ml 0.0005M |

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 Ag^+ ? Asumiendo que $[\text{AgNO}_3] = 0.1 \text{ M}$.



| | | | | |
|------------------------------|-----------------------|----------------------|----------------------|---------------------|
| | Cl^- | Br^- | I^- | CrO_4^{2-} |
| $[\text{Ag}^+]_{\text{min}}$ | $10^{-7.8} \text{ M}$ | 10^{-10} M | 10^{-14} M | 10^{-5} M |
| pKs | 9.8 | 12.0 | 16.0 | 12.0 |

Tarea:

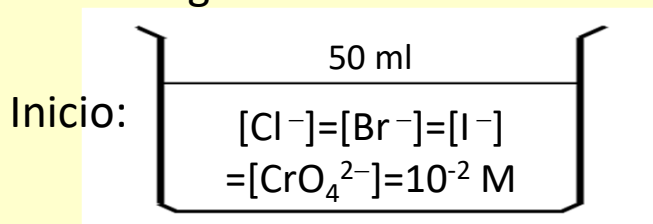
3) Determine el número de fases, las concentraciones en solución, milimoles en cada una de las fases para:

| Especie | pKs | Reactivo 1 | Reactivo 2 |
|---------------------------------------|------|---------------------------------|---|
| $\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ | 25.4 | Ce^{3+} , 30 ml 0.075M | $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, 25 ml 0.0001M |

4) Para el 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 cuando se ha añadido suficiente Ag^+ de concentración 0.2 M para que precipite todo el cromato?



| | | | | |
|------------------------------|-----------------------|----------------------|----------------------|---------------------|
| | Cl^- | Br^- | I^- | CrO_4^{2-} |
| $[\text{Ag}^+]_{\text{min}}$ | $10^{-7.8} \text{ M}$ | 10^{-10} M | 10^{-14} M | 10^{-5} M |
| pKs | 9.8 | 12.0 | 16.0 | 12.0 |

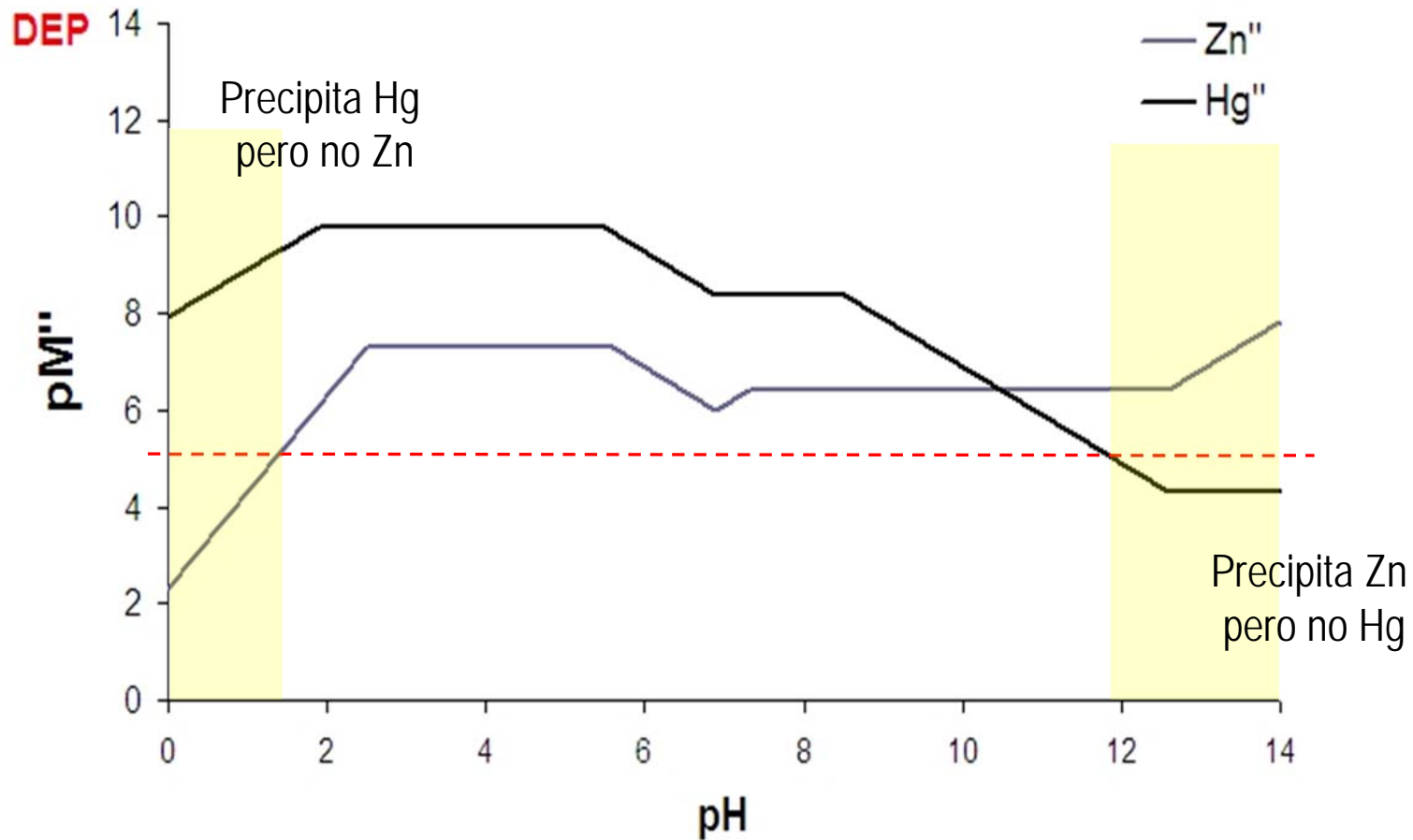
Precipitación selectiva:

- 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 Hg(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?
 - g) ¿Se puede lograr que precipite al menos 95% de Hg(II) y nada de Zn(II)? De ser así, ¿a qué pH?
 - h) ¿Se puede lograr que precipite al menos 98% de Zn(II) y nada de Hg(II)? De ser así, ¿a qué pH?

Precipitación selectiva:

- 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?

$$p\text{Hg}=p\text{Zn}=5, pS=2$$

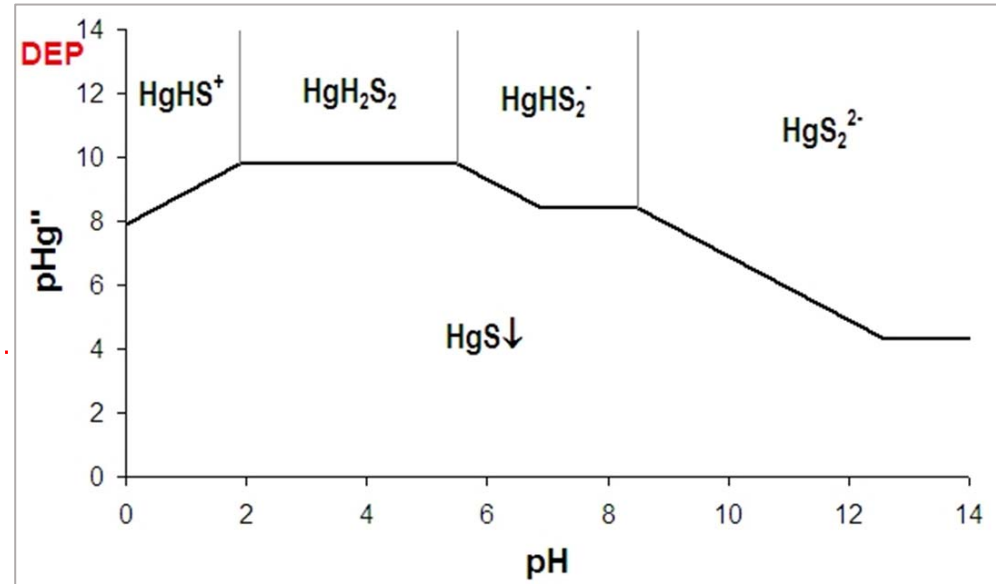
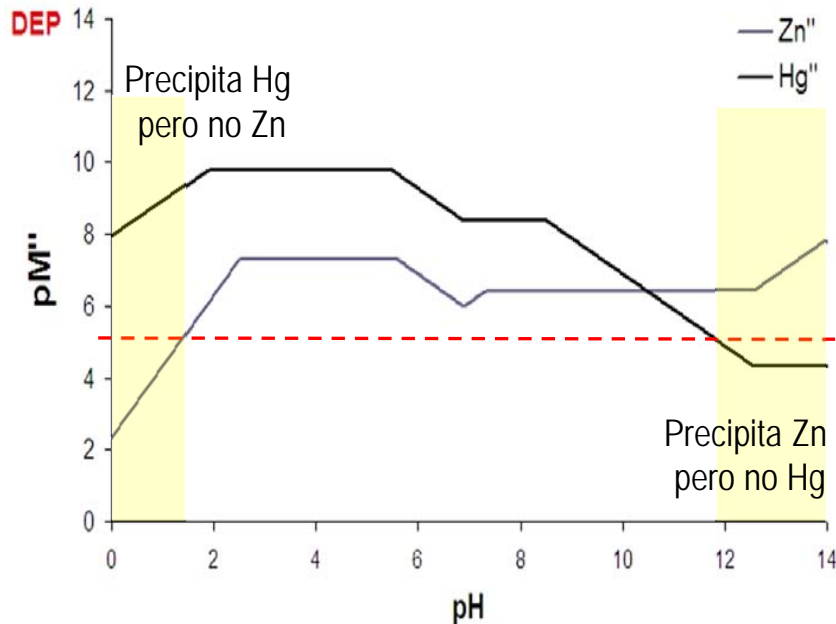


Es posible la precipitación selectiva

Precipitación selectiva:

$$pHg = pZn = 5, pS = 2$$

- 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?



$$pHg''_{(II)} \geq 14.9 + pS' - pH$$

$$pH \geq 14.9 + pS' - pHg''_{(II)}$$

$$pH \geq 14.9 + 2 - 5$$

$$pH \geq 11.9$$

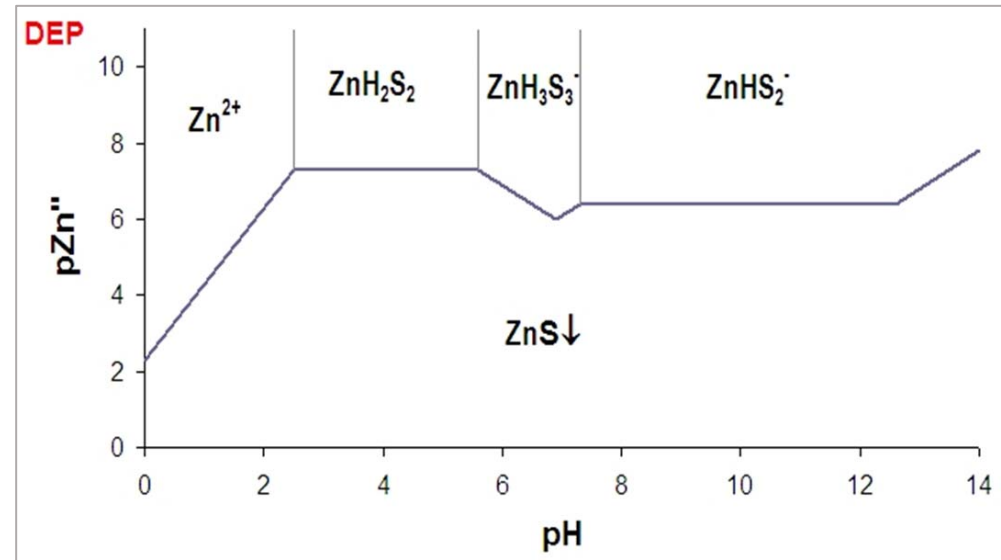
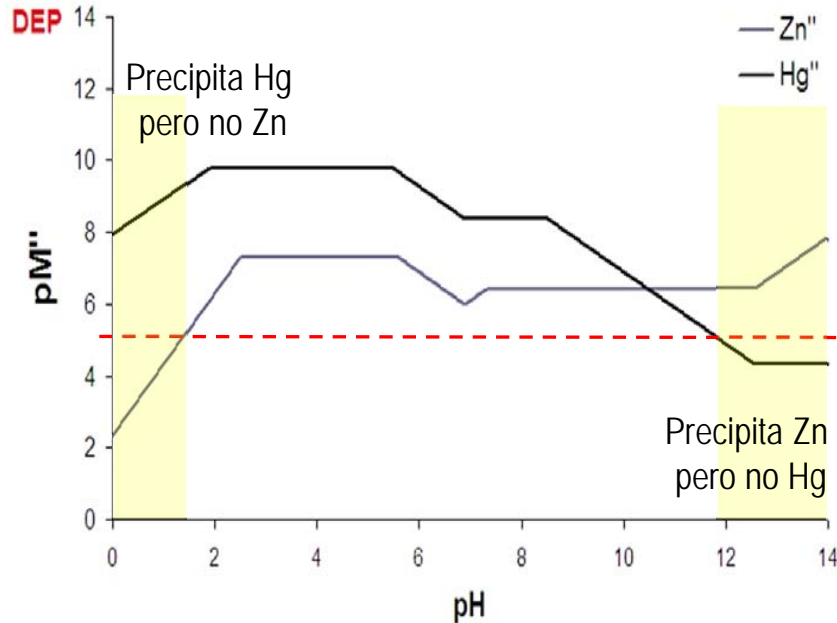
Precipita Zn y no Hg

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

Precipitación selectiva:

$$pH_g = pZn = 5, pS = 2$$

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?



$$pZn''_{(II)} \geq 4.3 - pS' + 2pH$$

$$pH \leq \frac{1}{2}(pZn''_{(II)} - 4.3 + pS')$$

$$pH \leq \frac{1}{2}(5 - 4.3 + 2)$$

$$pH \leq 1.35$$

Precipita Hg y no Zn

$$pZn''_{(II)} = 4.3 - pS' + 2pH$$

$$= 5.3 + pS'$$

$$= 8.9 + 2pS' - pH$$

$$= -4.9 + 2pS' + pH$$

$$= 4.4 + pS'$$

$$= -8.2 + pS' + pH$$

| | |
|------|-----|
| 0 | 2.3 |
| 2.5 | 7.3 |
| 2.5 | 7.3 |
| 5.5 | 7.3 |
| 5.6 | 7.3 |
| 6.9 | 6.0 |
| 6.9 | 6.0 |
| 7.3 | 6.4 |
| 7.3 | 6.4 |
| 12.6 | 6.4 |
| 12.6 | 6.4 |
| 14 | 7.8 |

Precipitación selectiva:

c) ¿Qué % de Zn(II) precipitaría si amortiguamos $\text{pH}=7.0$?

$\text{pHg}=\text{pZn}=5$, $\text{pS}=2$

Nota: Asumimos 1L (o cualquier otro volumen) de solución porque el % de precipitación no depende del volumen.

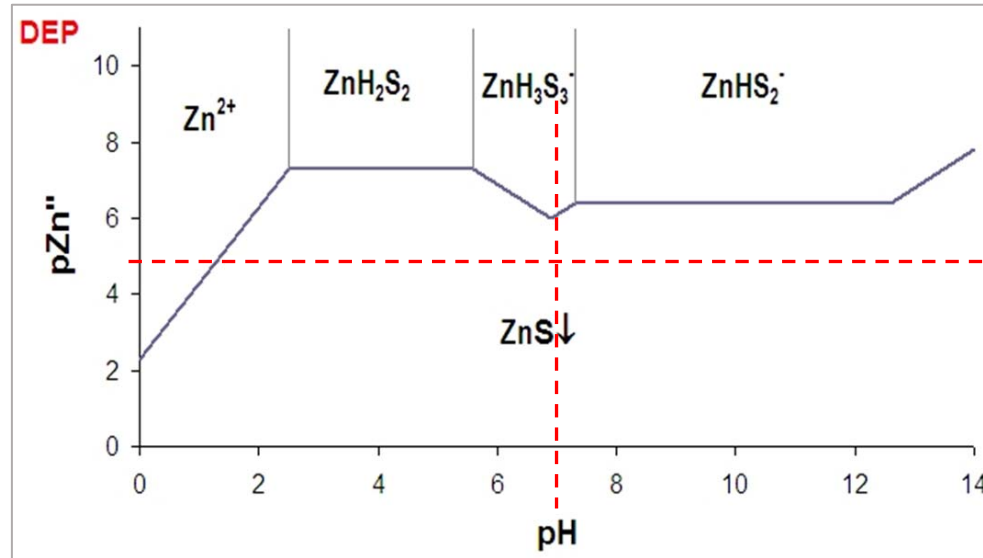
Si nos preguntaran la masa o cantidad precipitada, entonces tendríamos que conocer el volumen exacto de solución.

Recordamos: Las líneas (fronteras de predominio) representan la solución saturada.

Precipitación selectiva:

c) ¿Qué % de Zn(II) precipitaría si amortiguamos pH=7.0?

pHg=pZn=5, pS=2



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

$$\begin{aligned}
 pZn''_{(II)} &= -4.9 + 2pS' + pH \\
 &= -4.9 + 2(2) + 7 = 6.1
 \end{aligned}$$

$$\therefore [Zn_{(II)}]_{sat} = 10^{-6.1} M$$

$$n_{Zn(II)} = 10^{-6.1} mol$$

Disueltos en la solución saturada

$$n^*_{Zn(II)} = 10^{-5} mol$$

$$n_{Zn(II)\downarrow} = 10^{-5} - 10^{-6.1} = 9.2 \times 10^{-6} mol$$

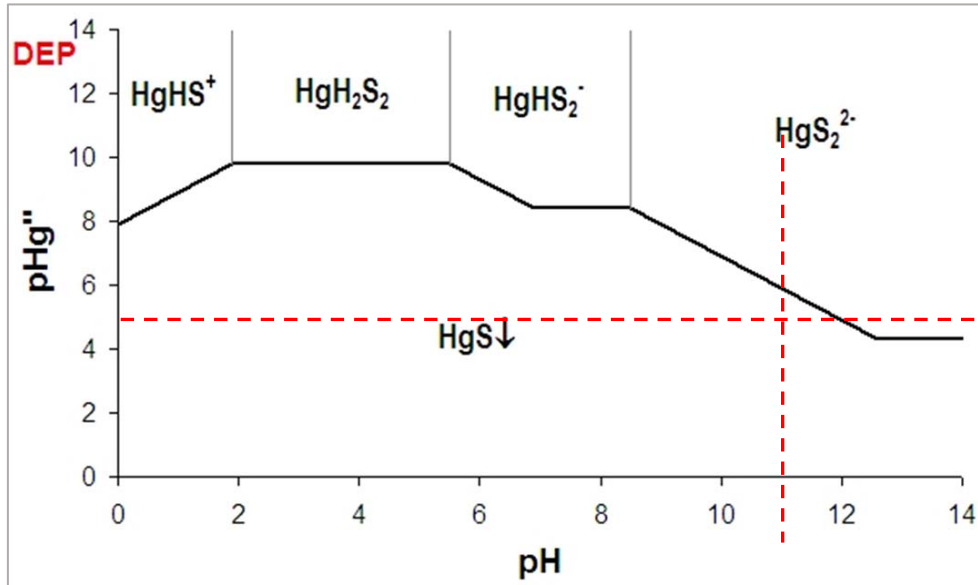
$$\%Zn_{sol} = 100 \frac{n_{Zn(II)}}{n^*_{Zn(II)}} = 100 \frac{10^{-6.1}}{10^{-5}} = 7.94\%$$

$$\%Zn_{\downarrow} = 100 \frac{n_{Zn(II)\downarrow}}{n^*_{Zn(II)}} = 100 \frac{9.2 \times 10^{-6}}{10^{-5}} = 92.06\%$$

Precipitación selectiva:

d) ¿Qué % de Hg(II) precipitaría si amortiguamos pH=11.0?

pHg=pZn=5, pS=2



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

$$\begin{aligned}
 pHg''_{(II)} &= 14.9 + pS' - pH \\
 &= 14.9 + 2 - 11 = 5.9
 \end{aligned}$$

$$\therefore [Hg_{(II)}]_{sat} = 10^{-5.9} M$$

$$n_{Hg(II)} = 10^{-5.9} mol$$

Disueltos en la solución saturada

$$n^*_{Hg(II)} = 10^{-5} mol$$

$$n_{Hg(II)\downarrow} = 10^{-5} - 10^{-5.9} = 8.74 \times 10^{-6} mol$$

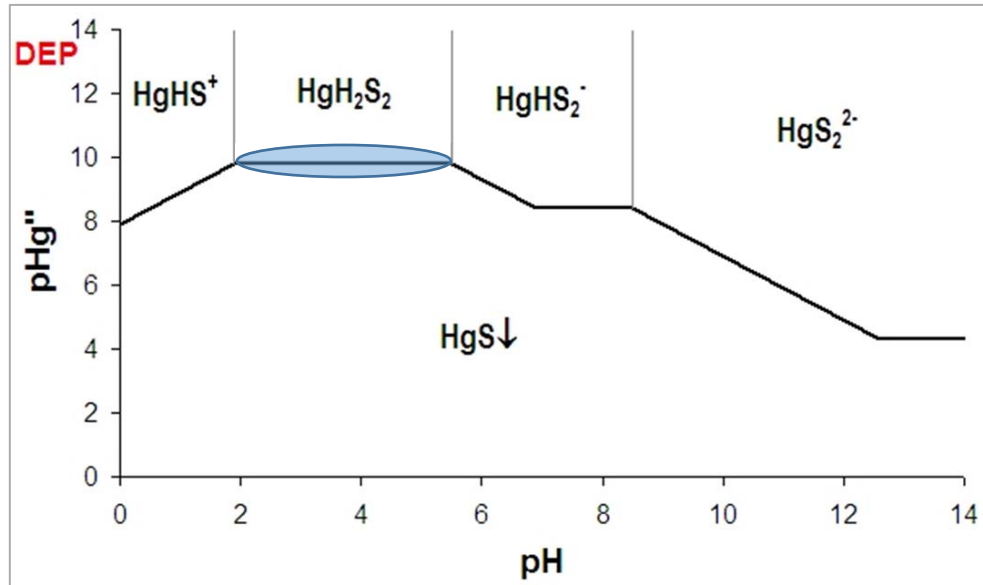
$$\%Hg_{sol} = 100 \frac{n_{Hg(II)}}{n^*_{Hg(II)}} = 100 \frac{10^{-5.9}}{10^{-5}} = 12.59\%$$

$$\%Hg_{\downarrow} = 100 \frac{n_{Hg(II)\downarrow}}{n^*_{Hg(II)}} = 100 \frac{8.74 \times 10^{-6}}{10^{-5}} = 87.41\%$$

Precipitación selectiva:

$$pHg = pZn = 5, pS = 2$$

- e) ¿A qué valor (o rango) de pH habría que trabajar para que precipite la mayor cantidad posible de Hg(II)?



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

$$1.9 \leq pH \leq 5.5$$

- f) ¿Qué % de Hg(II) precipita al pH seleccionado en el inciso anterior? $pZn = 5, pS = 2$

$$pHg''_{(II)} = 7.8 + pS' = 9.8$$

$$n^*_{Hg(II)} = 10^{-5} \text{ mol}$$

$$\therefore [Hg_{(II)}]_{sat} = 10^{-9.8} \text{ M}$$

$$n_{Hg(II)\downarrow} = 10^{-5} - 10^{-9.8} = 9.9998 \times 10^{-6} \text{ mol}$$

$$n_{Hg(II)} = 10^{-9.8} \text{ mol}$$

$$\%Hg_{\downarrow} = 100 \frac{n_{Hg(II)\downarrow}}{n^*_{Hg(II)}} = 100 \frac{9.9998 \times 10^{-6}}{10^{-5}} = 99.998\%$$

Disueltos en la solución saturada

Precipitación selectiva:

$$pH_g = pZn = 5, pS = 2$$

- g) ¿Se puede lograr que precipite al menos 95% de Hg(II) y nada de Zn(II)?
De ser así, ¿a qué pH?

Para que precipite al menos 95% de Hg(II) necesito que $S_{Hg^{2+}} \leq 0.05 [Hg^{2+}]_{\max}$

O lo que es lo mismo, que $pHg^{2+} \geq -\log(0.05 [Hg^{2+}]_{\max})$

En este caso: $pHg^{2+} \geq -\log(0.05 \times 10^{-5})$

$pHg^{2+} \geq 6.3$

$$\begin{aligned} pHg^{2+}_{(II)} &= 7.9 + pH \\ &= 7.8 + pS' \\ &= 13.3 + pS' - pH \\ &= 6.4 + pS' \\ &= 14.9 + pS' - pH \\ &= 2.3 + pS' \end{aligned}$$

| | | |
|------|--|-----|
| 0 | | 7.9 |
| 1.9 | | 9.8 |
| 1.9 | | 9.8 |
| 5.5 | | 9.8 |
| 5.5 | | 9.8 |
| 6.9 | | 8.4 |
| 6.9 | | 8.4 |
| 8.5 | | 8.4 |
| 8.5 | | 8.4 |
| 8.5 | | 8.4 |
| 12.6 | | 4.3 |

Se cumple siempre

$$\begin{aligned} 14.9 + pS' - pH &\geq 6.3 \\ pH &\leq 14.9 + pS' - 6.3 \\ pH &\leq 14.9 + 2 - 6.3 \\ pH &\leq 10.6 \end{aligned}$$

A $pH \leq 10.6$ se cumple entonces la primera condición: que precipite al menos 95% de Hg(II)

| | | |
|------|--|-----|
| 12.6 | | 4.3 |
| 14 | | 4.3 |

No se cumple

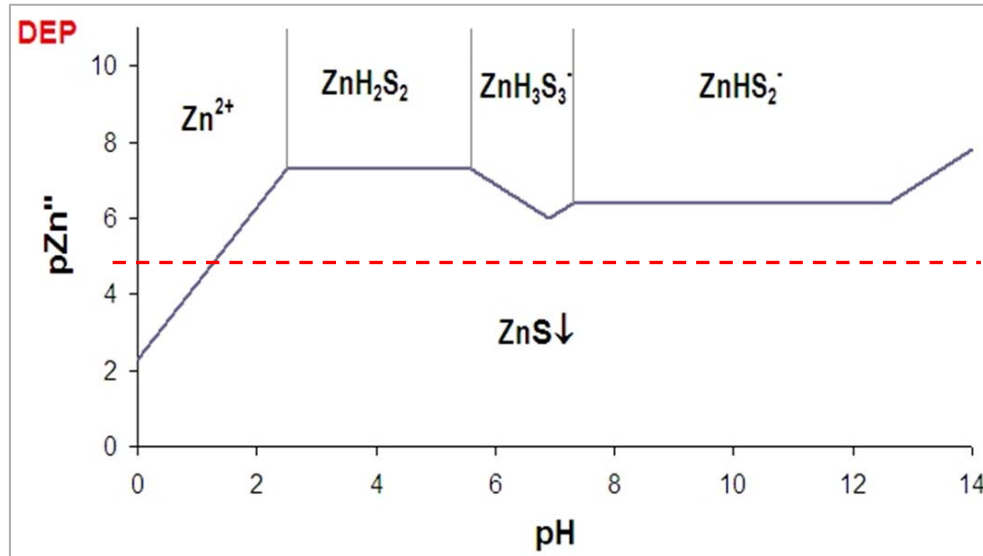
Veamos ahora en que pH se cumple la segunda, o sea que todo el Zn esté disuelto

Precipitación selectiva:

$$pH_g = pZn = 5, pS = 2$$

- g) ¿Se puede lograr que precipite al menos 95% de Hg(II) y nada de Zn(II)?
De ser así, ¿a qué pH?

Para identificar el rango en el que no precipita nada de Zn



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

$$pZn''_{(II)} \geq 4.3 - pS' + 2pH$$

$$pH \leq \frac{1}{2}(pZn''_{(II)} - 4.3 + pS')$$

$$pH \leq \frac{1}{2}(5 - 4.3 + 2)$$

$$pH \leq 1.35$$

Veamos ahora si se pueden cumplir simultáneamente las dos condiciones:

$$pH \leq 1.35 \quad \text{y} \quad pH \leq 10.6$$

Hay traslape para **pH ≤ 1.35**

Entonces, se puede en este rango de pH

Precipitación selectiva:

h) ¿Se puede lograr que precipite al menos 98% de Zn(II) y nada de Hg(II)?

De ser así, ¿a qué pH?

$$pH_{Hg} = pZn = 5, pS = 2$$

Para que precipite al menos 98% de Zn(II) necesito que $S_{Zn^{2+}} \leq 0.02 [Zn^{2+}]_{max}$

O lo que es lo mismo, que $pZn^{2+} \geq -\log(0.02 [Zn^{2+}]_{max})$

En este caso: $pZn^{2+} \geq -\log(0.02 \times 10^{-5})$

$$pZn^{2+} \geq 6.7$$

$$pZn^{2+}_{(II)} = 4.3 - pS' + 2pH$$

$$= 5.3 + pS'$$

$$= 8.9 + 2pS' - pH$$

$$= -4.9 + 2pS' + pH$$

$$= 4.4 + pS'$$

$$= -8.2 + pS' + pH$$

| | |
|-----|-----|
| 0 | 2.3 |
| 2.5 | 7.3 |

siempre

| | |
|-----|-----|
| 2.5 | 7.3 |
| 5.5 | 7.3 |

| | |
|-----|-----|
| 5.6 | 7.3 |
| 6.9 | 6.0 |

| | |
|-----|-----|
| 6.9 | 6.0 |
| 7.3 | 6.4 |

nunca

| | |
|------|-----|
| 7.3 | 6.4 |
| 12.6 | 6.4 |

| | |
|------|-----|
| 12.6 | 6.4 |
| 14 | 7.8 |

$$4.3 - pS' + 2pH \geq 6.7$$

$$pH \geq \frac{1}{2}(6.7 - 4.3 + pS')$$

$$pH \geq 2.2$$

$$8.9 + 2pS' - pH \geq 6.7$$

$$pH \leq -6.7 + 8.9 + 2pS'$$

$$pH \leq 6.2$$

$$-8.2 + pS' + pH \geq 6.7$$

$$pH \geq 6.7 + 8.2 - pS'$$

$$pH \geq 12.9$$

A $2.2 \leq pH \leq 6.2$ o $pH \geq 12.9$ se cumple entonces la primera condición: que precipite al menos 98% de Zn(II)

Para el resto no siempre se cumple

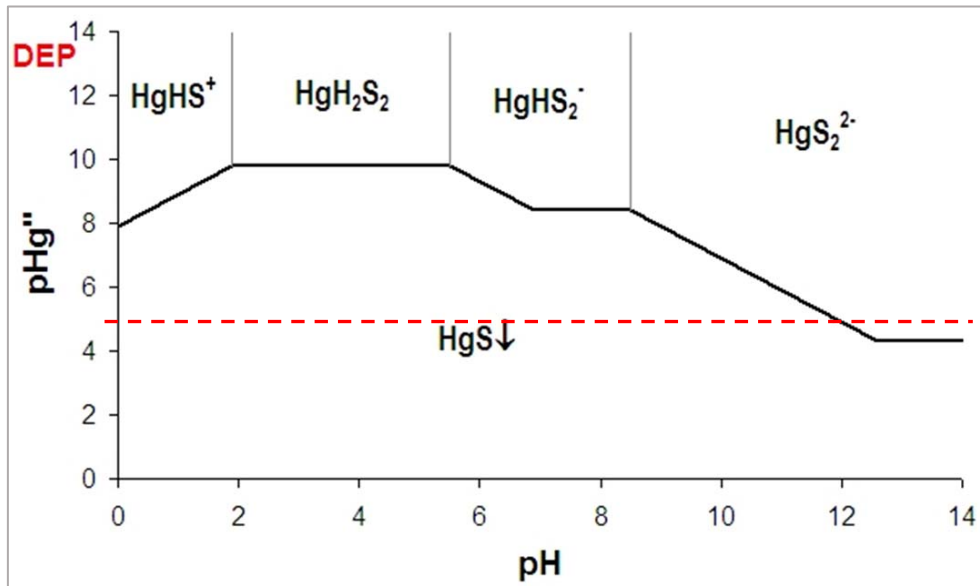
Precipitación selectiva:

h) ¿Se puede lograr que precipite al menos 98% de Zn(II) y nada de Hg(II)?

De ser así, ¿a qué pH?

$$pH_{Hg} = pZn = 5, pS = 2$$

Veamos ahora que se cumpla la segunda condición: que no precipite nada de Hg(II)



$$pHg''_{(II)} = 7.9 + pH$$

$$= 7.8 + pS'$$

$$= 13.3 + pS' - pH$$

$$= 6.4 + pS'$$

$$= 14.9 + pS' - pH$$

$$= 2.3 + pS'$$

| | | |
|------|--|-----|
| 0 | | 7.9 |
| 1.9 | | 9.8 |
| | | |
| 1.9 | | 9.8 |
| 5.5 | | 9.8 |
| | | |
| 5.5 | | 9.8 |
| 6.9 | | 8.4 |
| | | |
| 6.9 | | 8.4 |
| 8.5 | | 8.4 |
| | | |
| 8.5 | | 8.4 |
| 12.6 | | 4.3 |
| | | |
| 12.6 | | 4.3 |
| 14 | | 4.3 |

$$pHg''_{(II)} = 14.9 + pS' - pH$$

$$pH \geq 14.9 + pS' - pHg$$

$$pH \geq 14.9 + 2 - 5$$

$$pH \geq 11.9$$

Para que todo el Hg esté disuelto

Veamos entonces si se pueden cumplir simultáneamente las dos condiciones:

$(2.2 \leq pH \leq 6.2$ o $pH \geq 12.9)$ y $pH \geq 11.9$

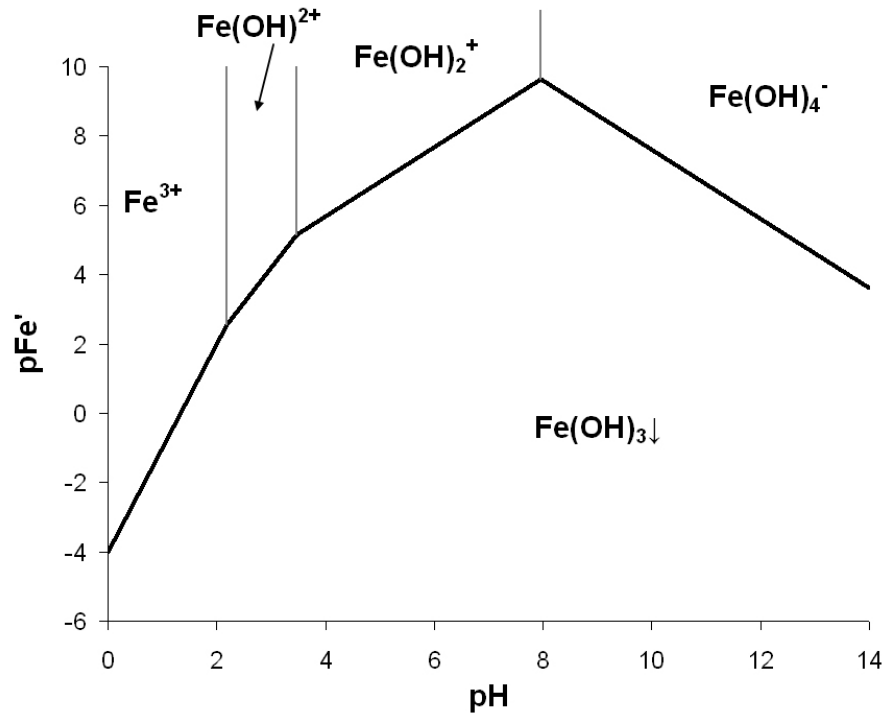
Hay traslape para $pH \geq 12.9$

Entonces, se puede en este rango de pH

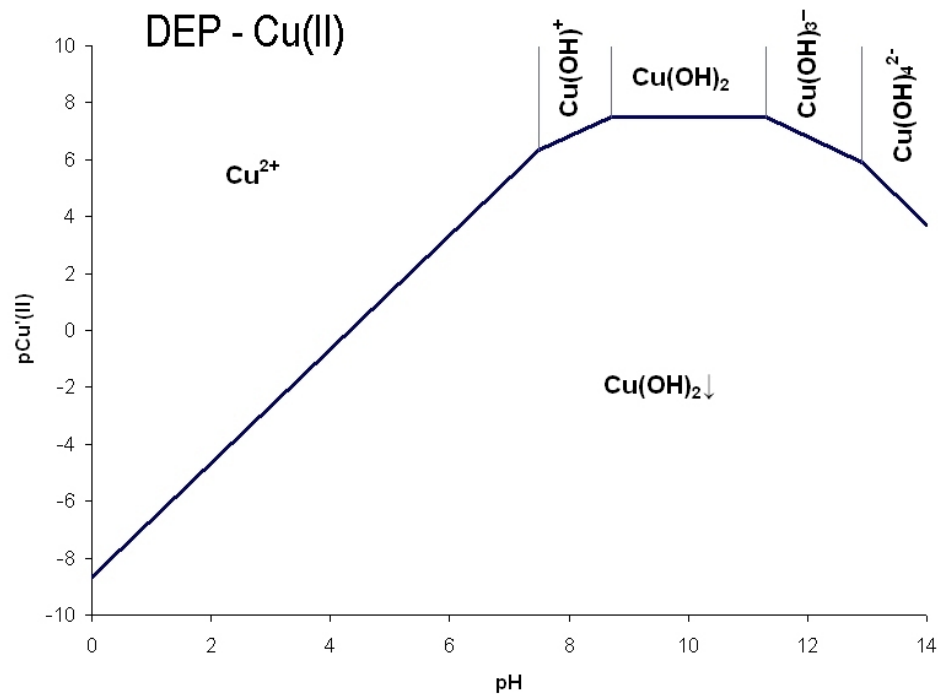
EJERCICIOS:

- 8) Utilizando los DEP de Fe(III)-OH y Cu(II)-OH, diga:
- ¿Podrá precipitar selectivamente Cu(II) de una solución mezcla de $[Cu(II)] = 10^{-4}$ M y $[Fe(III)] = 10^{-5}$ M, controlando solamente el pH? ¿Por qué y de ser posible a que pH habría que trabajar?
 - ¿Podrá precipitar selectivamente Fe(III) de una solución mezcla de $[Cu(II)] = 10^{-4}$ M y $[Fe(III)] = 10^{-5}$ M, controlando solamente el pH? ¿Por qué y de ser posible a que pH habría que trabajar?
 - ¿Qué % de Fe(III) precipitaría si amortiguamos pH=2.5?
 - ¿Qué % de Cu(II) precipitaría si amortiguamos pH=8.0?
 - ¿A qué valor (o rango) de pH habría que trabajar para que precipite la mayor cantidad posible de Fe(III)?
 - ¿Qué % de Fe(III) precipita al pH seleccionado en el inciso anterior?
 - ¿Qué volumen de agua sería necesario agregar para disolver todo el Fe(III) en el sistema amortiguado a pH=1? Considere $V=1$ L y $K_s=10^{-38}$.
 - ¿Se puede lograr que precipite al menos 98% de Fe(III) y nada de Cu(II)? De ser así, ¿a qué pH?
 - ¿Se puede lograr que precipite al menos 95% de Cu(II) y nada de Fe(III)? De ser así, ¿a qué pH?

Tarea: Responda las mismas preguntas del ejercicio anterior si: $[Fe(III)] = 0.1$ M y $[Cu(II)] = 0.001$ M.

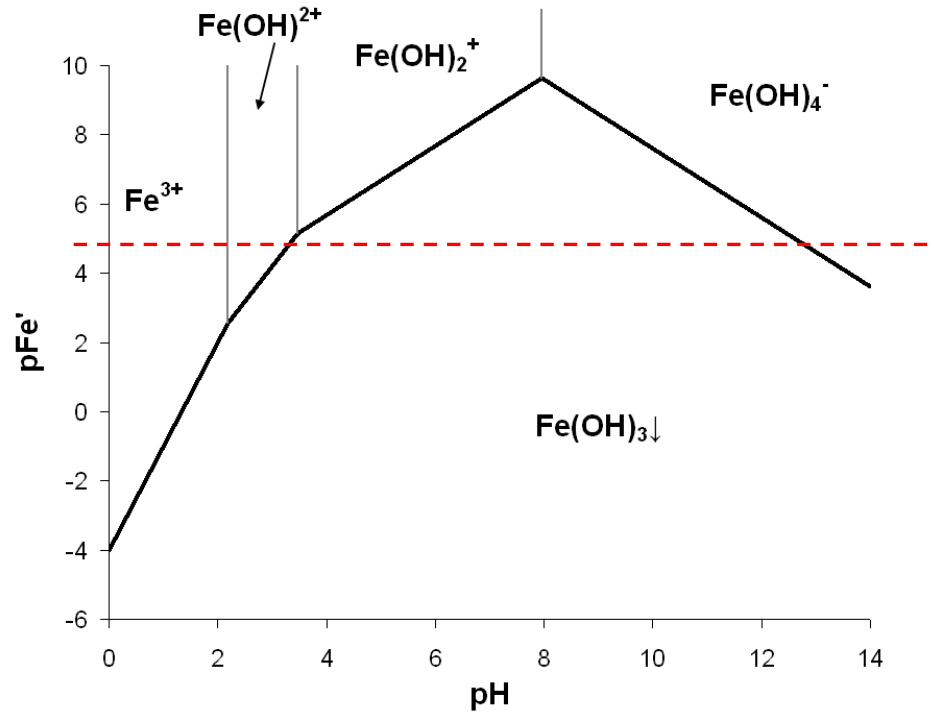


$$\begin{aligned}
 pFe'_{(III)} &= -4 + 3pH & \begin{array}{l|l} 0 & -4 \\ 2.19 & 2.57 \end{array} \\
 &= -1.81 + 2pH & \begin{array}{l|l} 2.19 & 2.57 \\ 3.48 & 5.15 \end{array} \\
 &= 1.67 + pH & \begin{array}{l|l} 3.48 & 5.15 \\ 7.965 & 9.635 \end{array} \\
 &= 17.6 - pH & \begin{array}{l|l} 7.965 & 9.635 \\ 14 & 3.6 \end{array}
 \end{aligned}$$

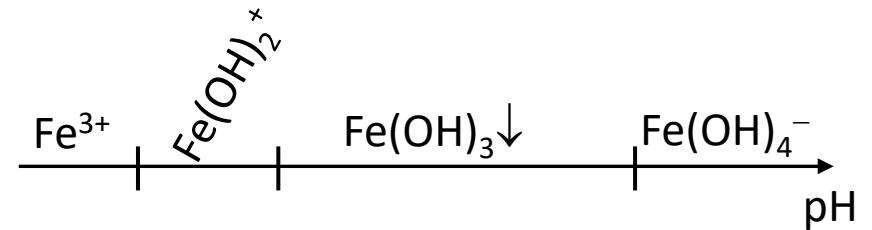


$$\begin{aligned}
 pCu'_{(II)} &= -8.68 + 2pH & \begin{array}{l|l} 0 & -8.68 \\ 7.5 & 6.32 \end{array} \\
 &= -1.18 + pH & \begin{array}{l|l} 7.5 & 6.32 \\ 8.7 & 7.52 \end{array} \\
 &= 7.52 & \begin{array}{l|l} 8.7 & 7.52 \\ 11.3 & 7.52 \end{array} \\
 &= 18.82 - pH & \begin{array}{l|l} 11.3 & 7.52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

a) ¿Podrá precipitar selectivamente **Cu(II)** de una solución de $[Cu(II)] = 10^{-4}$ M y $[Fe(III)] = 10^{-5}$ M, controlando solamente el pH? ¿Por qué y de ser posible a que pH habría que trabajar?



$$\begin{aligned}
 pFe'_{(III)} &= -4 + 3pH & 0 & -4 \\
 & & 2.19 & 2.57 \\
 &= -1.81 + 2pH & 2.19 & 2.57 \\
 &= 1.67 + pH & 3.48 & 5.15 \\
 &= 17.6 - pH & 3.48 & 5.15 \\
 & & 7.965 & 9.635 \\
 & & 7.965 & 9.635 \\
 & & 14 & 3.6
 \end{aligned}$$



$$pFe'_{(III)} = -1.81 + 2pH$$

$$pH = \frac{1}{2}(pFe'_{(III)} + 1.81)$$

$$pH = \frac{1}{2}(5 + 1.81)$$

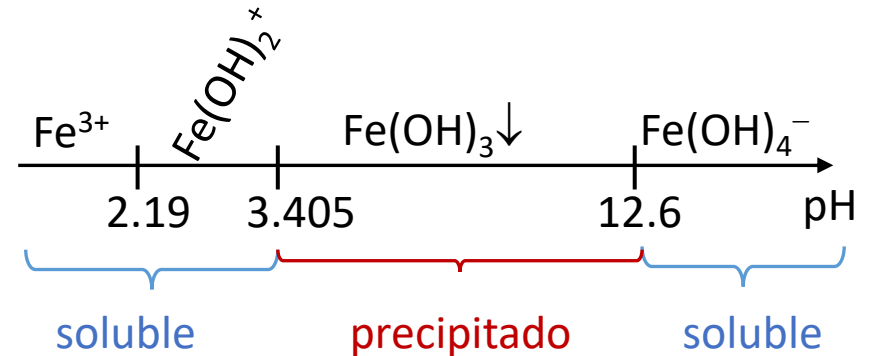
$$pH = 3.405$$

$$pFe'_{(III)} = 17.6 - pH$$

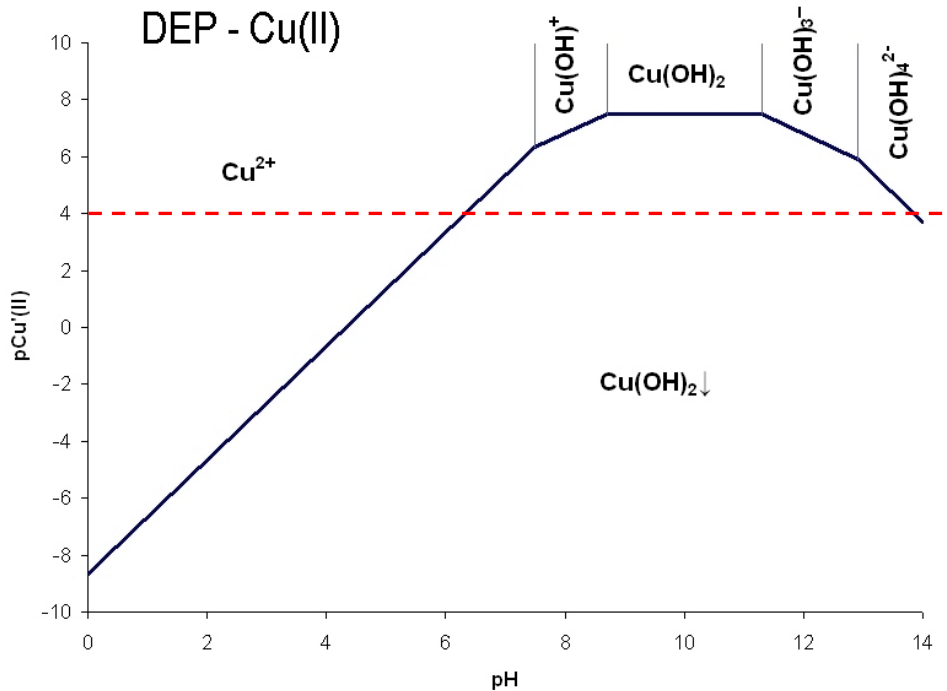
$$pH = 17.6 - pFe'_{(III)}$$

$$pH = 17.6 - 5$$

$$pH = 12.6$$



a) ¿Podrá precipitar selectivamente **Cu(II)** de una solución de $[Cu(II)] = 10^{-4}$ M y $[Fe(III)] = 10^{-5}$ M, controlando solamente el pH? ¿Por qué y de ser posible a que pH habría que trabajar?



$$pCu'_{(II)} = -8.68 + 2pH$$

| | | |
|-----|--|-------|
| 0 | | -8.68 |
| 7.5 | | 6.32 |

$$= -1.18 + pH$$

| | | |
|-----|--|------|
| 7.5 | | 6.32 |
| 8.7 | | 7.52 |

$$= 7.52$$

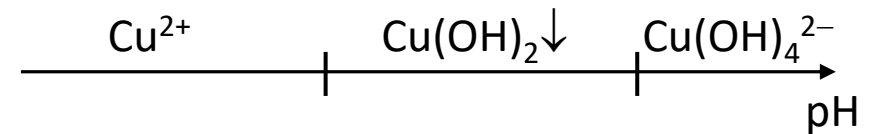
| | | |
|------|--|------|
| 8.7 | | 7.52 |
| 11.3 | | 7.52 |

$$= 18.82 - pH$$

| | | |
|------|--|------|
| 11.3 | | 7.52 |
| 12.9 | | 5.92 |

$$= 31.72 - 2pH$$

| | | |
|------|--|------|
| 12.9 | | 5.92 |
| 14 | | 3.72 |



$$pCu'_{(II)} = -8.68 + 2pH$$

$$pH = \frac{1}{2}(pCu'_{(II)} + 8.68)$$

$$pH = \frac{1}{2}(4 + 8.68)$$

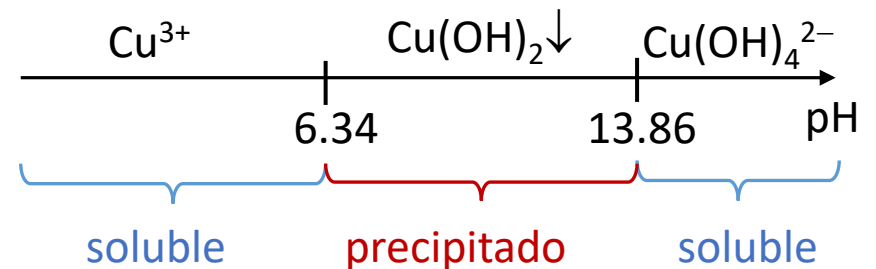
$$pH = 6.34$$

$$pCu'_{(II)} = 31.72 - pH$$

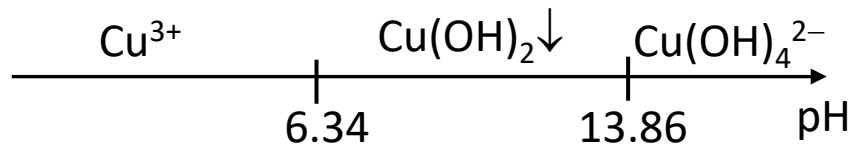
$$pH = 31.72 - pCu'_{(II)}$$

$$pH = 31.72 - 4$$

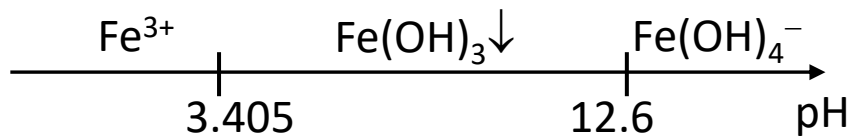
$$pH = 13.86$$



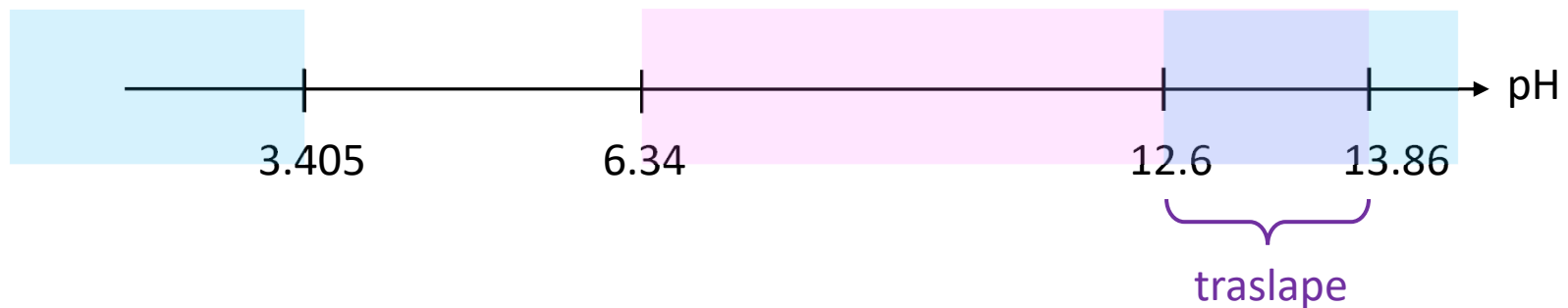
a) ¿Podrá precipitar selectivamente **Cu(II)** de una solución de $[Cu(II)] = 10^{-4} M$ y $[Fe(III)] = 10^{-5} M$, controlando solamente el pH? ¿Por qué y de ser posible a que pH habría que trabajar?



Precipitado: $6.34 \leq pH \leq 13.86$

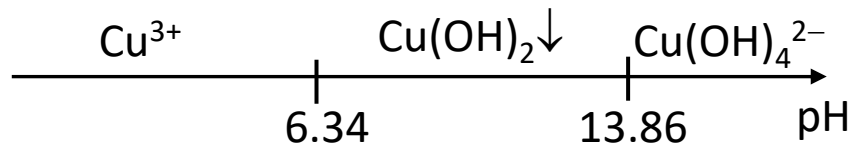


Soluble: $pH \leq 3.405$ o $pH \geq 12.6$

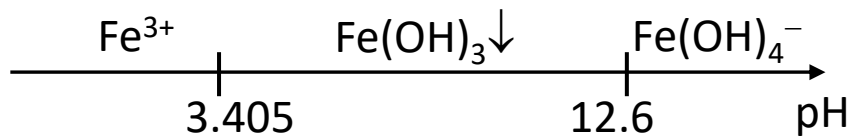


Respuesta: Sí, se puede, en el rango $12.6 \leq pH \leq 13.86$

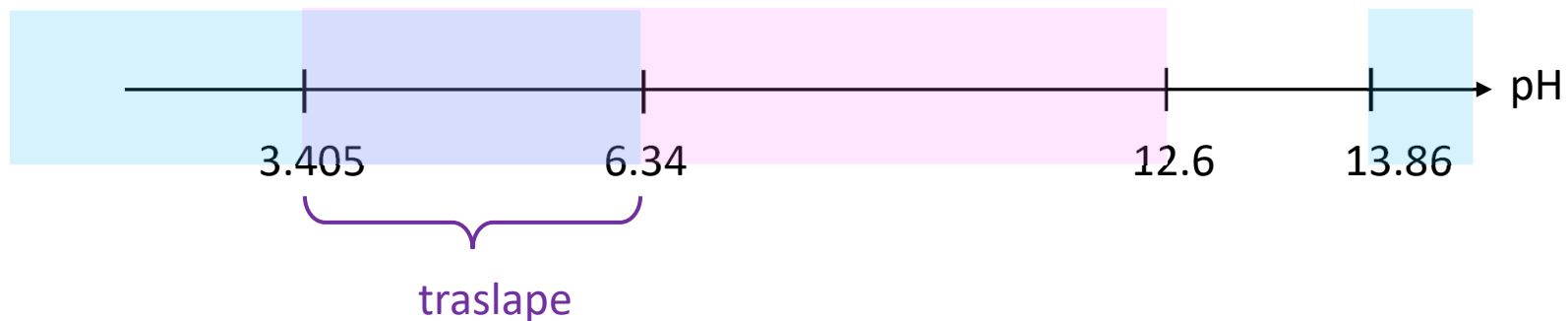
b) ¿Podrá precipitar selectivamente **Fe(III)** de una solución mezcla de $[\text{Cu(II)}] = 10^{-4} \text{ M}$ y $[\text{Fe(III)}] = 10^{-5} \text{ M}$, controlando solamente el pH? ¿Por qué y de ser posible a que pH habría que trabajar?



Soluble: $\text{pH} \leq 6.34$ o $\text{pH} \geq 13.86$

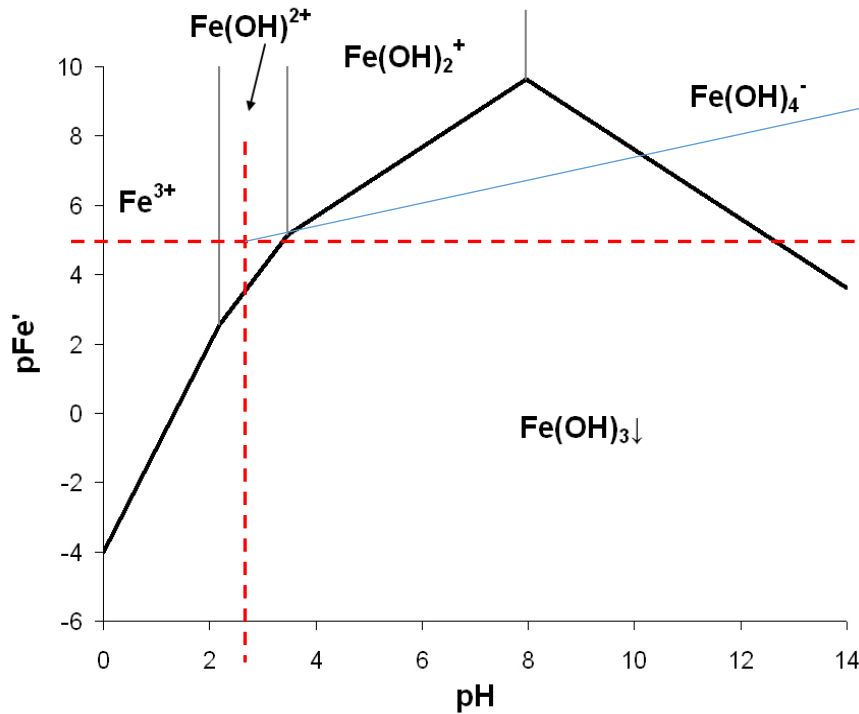


Precipitado: $3.405 \leq \text{pH} \leq 12.6$



Respuesta: Sí, se puede, en el rango $3.405 \leq \text{pH} \leq 6.34$

c) ¿Qué % de Fe(III) precipitaría si amortiguamos pH=2.5?



No precipitaría nada de Fe(III), todo estaría disuelto

Si intento hacer cálculos llego a un absurdo:

$$pFe''_{(III)} = -1.81 + 2pH$$

$$= -1.81 + 2(2.5) = 3.19$$

$$\therefore [Fe_{(III)}]_{sat} = 10^{-3.19} M$$

$$n_{Fe(III)} = 10^{-3.19} mol \quad (\text{para } V=1L)$$

Disueltos en la solución saturada

$$n^*_{Fe(III)} = 10^{-5} mol$$

La cantidad disuelta > que la total:
ABSURDO

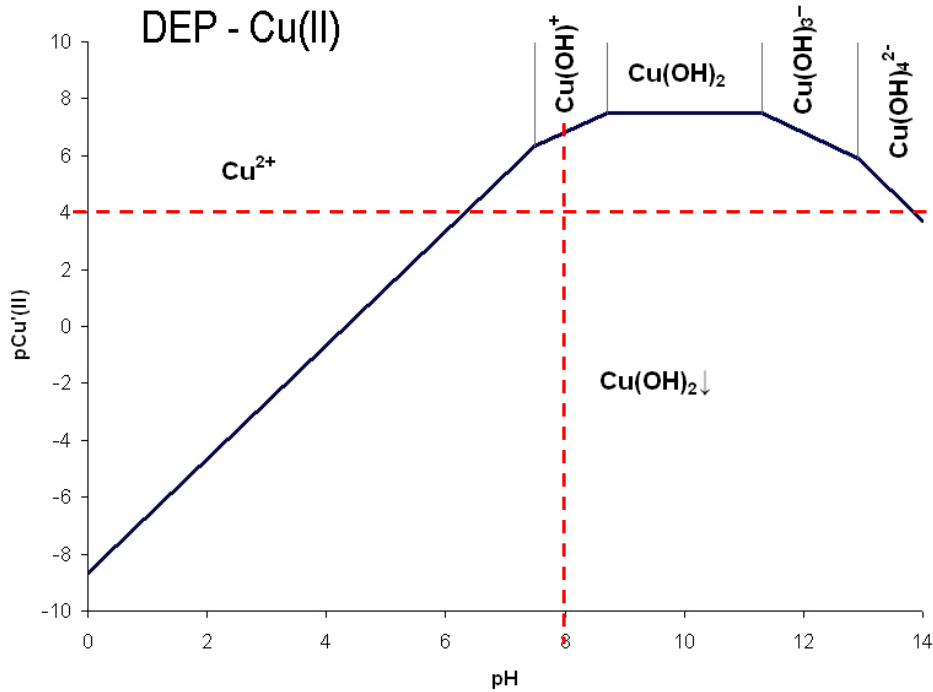
$$pFe'_{(III)} = -4 + 3pH \quad \begin{array}{l|l} 0 & -4 \\ 2.19 & 2.57 \end{array}$$

$$= -1.81 + 2pH \quad \begin{array}{l|l} 2.19 & 2.57 \\ 3.48 & 5.15 \end{array}$$

$$= 1.67 + pH \quad \begin{array}{l|l} 3.48 & 5.15 \\ 7.965 & 9.635 \end{array}$$

$$= 17.6 - pH \quad \begin{array}{l|l} 7.965 & 9.635 \\ 14 & 3.6 \end{array}$$

d) ¿Qué % de Cu(II) precipitaría si amortiguamos pH=8.0?



$$pCu''_{(II)} = -1.18 + pH$$

$$= -1.18 + 8 = 6.82$$

$$\therefore [Cu_{(II)}]_{sat} = 10^{-6.82} M$$

$$n_{Cu(II)} = 10^{-6.82} mol$$

Disueltos en la solución saturada (V=1L)

$$n^*_{Cu(II)} = 10^{-4} mol$$

$$n_{Cu(II)\downarrow} = 10^{-4} - 10^{-6.82} = 9.98 \times 10^{-5} mol$$

$$\%Cu_{\downarrow} = 100 \frac{n_{Cu(II)\downarrow}}{n^*_{Cu(II)}} = 100 \frac{9.98 \times 10^{-5}}{10^{-4}}$$

$$\%Cu_{\downarrow} = 99.85\%$$

$$pCu'_{(II)} = -8.68 + 2pH$$

| | |
|-----|-------|
| 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 |

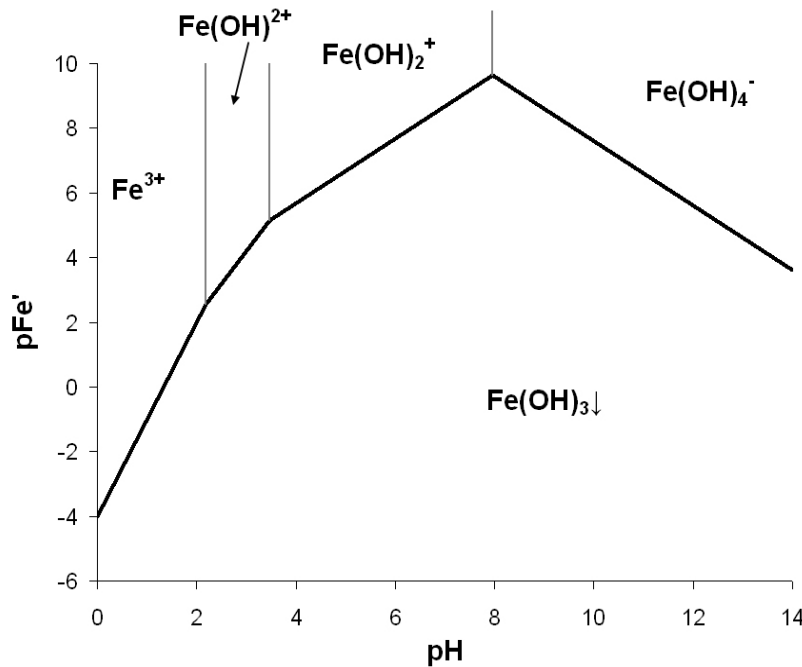
$$= 18.82 - pH$$

| | |
|------|------|
| 11.3 | 7.52 |
| 12.9 | 5.92 |

$$= 31.72 - 2pH$$

| | |
|------|------|
| 12.9 | 5.92 |
| 14 | 3.72 |

e) ¿A qué valor (o rango) de pH habría que trabajar para que precipite la mayor cantidad posible de Fe(III)?



$$\begin{aligned}
 pFe'_{(III)} &= -4 + 3pH & 0 & | & -4 \\
 & & 2.19 & | & 2.57 \\
 &= -1.81 + 2pH & 2.19 & | & 2.57 \\
 & & 3.48 & | & 5.15 \\
 &= 1.67 + pH & 3.48 & | & 5.15 \\
 & & 7.965 & | & 9.635 \\
 &= 17.6 - pH & 7.965 & | & 9.635 \\
 & & 14 & | & 3.6
 \end{aligned}$$

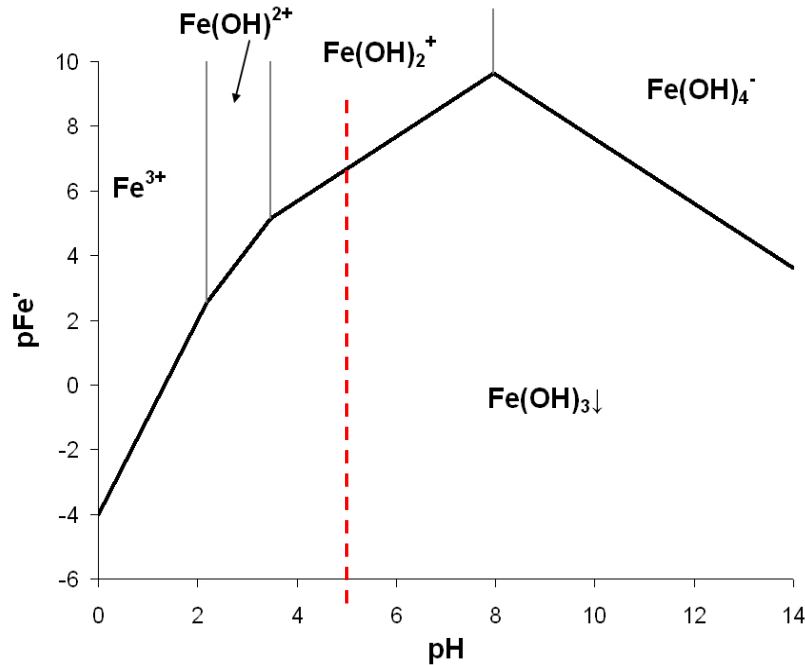
A pH=7.965

f) ¿Qué % de Fe(III) precipita al pH seleccionado en el inciso anterior?

$$\begin{aligned}
 pFe''_{(III)} &= 9.635 & n^*_{Fe(III)} &= 10^{-5} \text{ mol} \\
 \therefore [Fe_{(III)}]_{sat} &= 10^{-9.635} \text{ M} & n_{Fe(III)\downarrow} &= 10^{-5} - 10^{-9.635} = 9.9998 \times 10^{-6} \text{ mol} \\
 n_{Fe(III)} &= 10^{-9.635} \text{ mol} & \%Hg_{\downarrow} &= 100 \frac{n_{Fe(III)\downarrow}}{n^*_{Fe(III)}} = 100 \frac{9.9998 \times 10^{-6}}{10^{-5}} = 99.998\%
 \end{aligned}$$

Disueltos en la solución saturada

g) ¿Qué volumen de agua sería necesario agregar para disolver todo el Fe(III) en el sistema amortiguado a pH=5? Considere V=10mL y $K_s=10^{-38}$.



$$\begin{aligned}
 pFe'_{(III)} &= -4 + 3pH & 0 & | & -4 \\
 & & 2.19 & | & 2.57 \\
 &= -1.81 + 2pH & 2.19 & | & 2.57 \\
 & & 3.48 & | & 5.15 \\
 &= 1.67 + pH & 3.48 & | & 5.15 \\
 & & 7.965 & | & 9.635 \\
 &= 17.6 - pH & 7.965 & | & 9.635 \\
 & & 14 & | & 3.6
 \end{aligned}$$

$$pFe'_{(III)} = 1.67 + pH$$

$$pFe'_{(III)} = 1.67 + (5) = 6.67$$

$$\therefore [Fe_{(III)}]_{sat} = 10^{-6.67} M$$

$$n^*_{Fe(III)} = 10^{-5} \left(\frac{10}{1000} \right) = 10^{-7} mol$$

$$n_{Fe(III)} = 10^{-6.67} \left(\frac{10}{1000} \right) = 10^{-8.67} mol$$

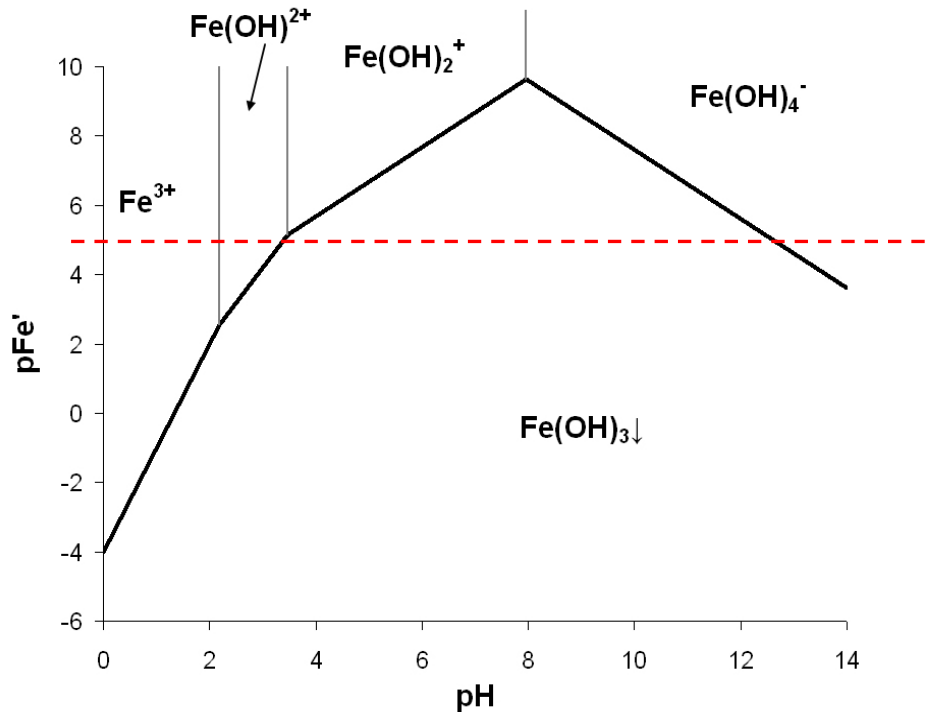
$$n_{Fe(III)\downarrow} = 10^{-7} - 10^{-8.67} \cong 10^{-7} mol$$

$$S = 10^{-38} M$$

$$\frac{10^{-38} mol}{1L} = \frac{10^{-7} mol}{x}$$

$$x = 10^{31} L$$

h) ¿Se puede lograr que precipite al menos 98% de Fe(III) y nada de Cu(II)?
De ser así, ¿a qué pH?



$$\begin{aligned}
 pFe'_{(III)} &= -4 + 3pH \\
 &= -1.81 + 2pH \\
 &= 1.67 + pH \\
 &= 17.6 - pH
 \end{aligned}$$

| | |
|-------|-------|
| 0 | -4 |
| 2.19 | 2.57 |
| 2.19 | 2.57 |
| 3.48 | 5.15 |
| 3.48 | 5.15 |
| 7.965 | 9.635 |
| 7.965 | 9.635 |
| 14 | 3.6 |

nunca

Para que precipite al menos 98% de Fe(III) necesito que:

$$S_{Fe^{\downarrow}} \leq 0.02 [Fe^{\prime\prime}]_{\max}$$

$$pFe^{\prime\prime} \geq -\log(0.02 [Fe^{\prime\prime}]_{\max})$$

$$pFe^{\prime\prime} \geq -\log(0.02 \times 10^{-5})$$

$$pFe^{\prime\prime} \geq 6.7$$

$$1.67 + pH \geq 6.7$$

$$pH \geq 6.7 - 1.67$$

$$pH \geq 5.03$$

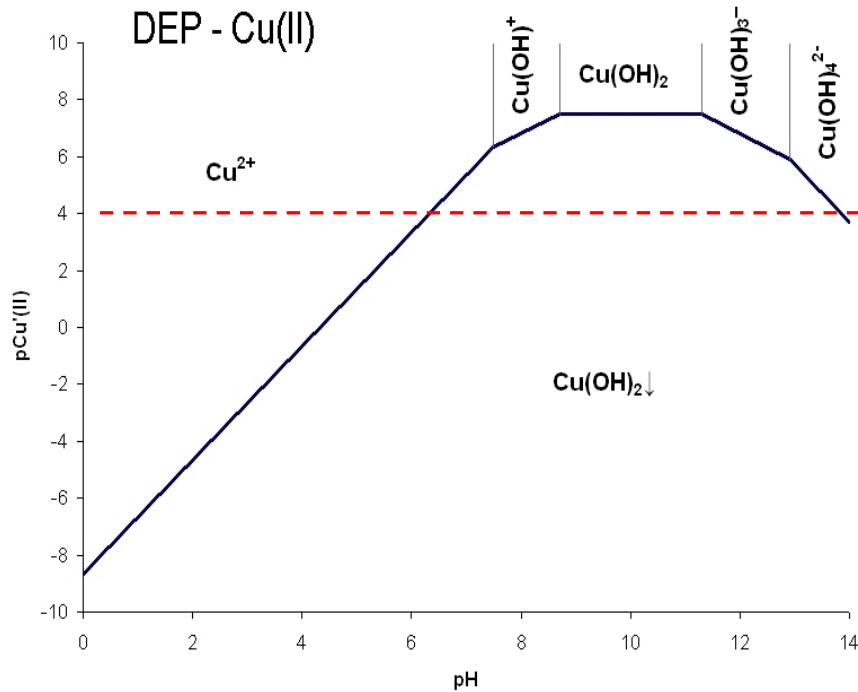
$$17.6 - pH \geq 6.7$$

$$pH \leq 17.6 - 6.7$$

$$pH \leq 10.9$$

Para $5.03 \leq pH \leq 10.9$ se cumple entonces la primera condición: que precipite al menos 98% de Fe(III)

h) ¿Se puede lograr que precipite al menos 98% de Fe(III) y nada de Cu(II)?
De ser así, ¿a qué pH?



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

Veamos ahora que se cumpla la segunda condición: que no precipite nada de Cu(II)

$$\begin{aligned}
 pCu''_{(II)} &\geq -8.68 + 2pH && pCu''_{(II)} \geq 31.72 - 2pH \\
 pH &\leq \frac{1}{2}(8.68 + pCu''_{(II)}) && pH \geq \frac{1}{2}(31.72 - pCu''_{(II)})
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 pH &\leq \frac{1}{2}(8.68 + 4) && pH \geq \frac{1}{2}(31.72 - 4)
 \end{aligned}$$

$$\boxed{pH \leq 6.34} \qquad \boxed{pH \geq 13.86}$$

Para que todo el Cu(II) esté disuelto

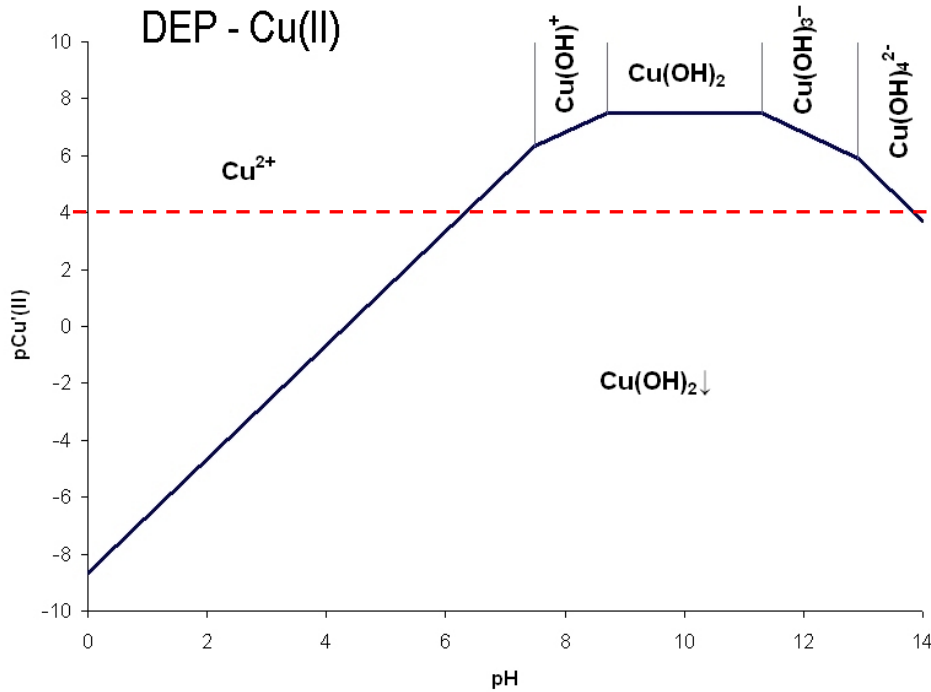
Veamos entonces si se pueden cumplir simultáneamente las dos condiciones:

$$\begin{aligned}
 & (5.03 \leq pH \leq 10.9) \text{ y} \\
 & (pH \leq 6.34 \text{ o } pH \geq 13.86)
 \end{aligned}$$

Hay traslape para $5.03 \leq pH \leq 6.34$

Entonces, se puede en este rango de pH

i) ¿Se puede lograr que precipite al menos 95% de Cu(II) y nada de Fe(III)?
De ser así, ¿a qué pH?



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

Para que precipite al menos 95% de Cu(II) necesito que:

$$S_{Cu^{\downarrow}} \leq 0.05 [Cu'']_{\max}$$

$$pCu'' \geq -\log(0.05 [Cu'']_{\max})$$

$$pCu'' \geq -\log(0.05 \times 10^{-4})$$

$$pCu'' \geq 5.3$$

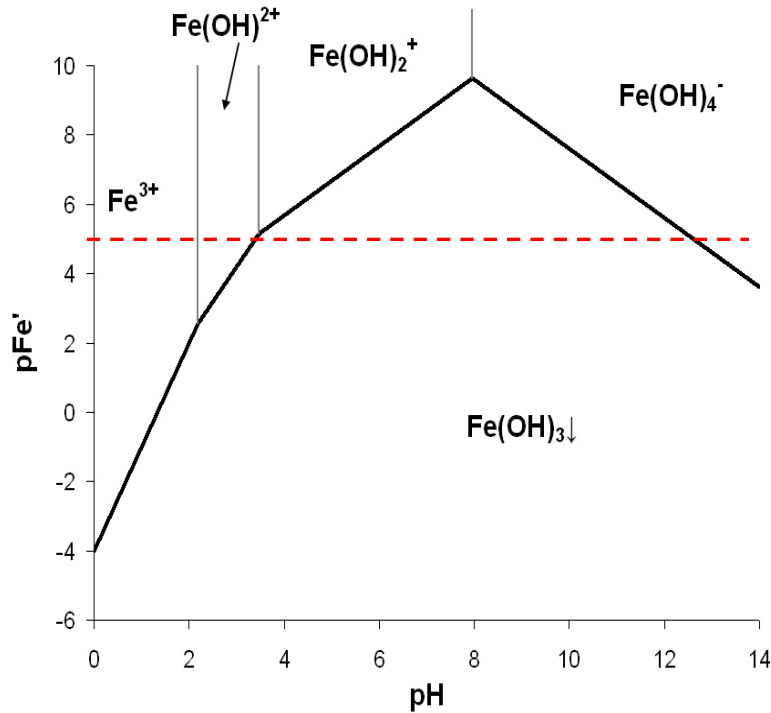
$$-8.68 + 2pH \geq 5.3 \quad 31.72 - 2pH \geq 5.3$$

$$pH \geq \left(\frac{5.3 + 8.68}{2} \right) \quad pH \leq \frac{1}{2} \left(\frac{31.72 - 5.3}{2} \right)$$

$$pH \geq 6.99 \quad pH \leq 13.21$$

Para $6.99 \leq pH \leq 13.21$ se cumple entonces la primera condición: que precipite al menos 98% de Fe(III)

i) ¿Se puede lograr que precipite al menos 95% de Cu(II) y nada de Fe(III)?
De ser así, ¿a qué pH?



$$\begin{aligned}
 pFe'_{(III)} &= -4 + 3pH & \begin{array}{c|c} 0 & -4 \\ \hline 2.19 & 2.57 \end{array} \\
 &= -1.81 + 2pH & \begin{array}{c|c} 2.19 & 2.57 \\ \hline 3.48 & 5.15 \end{array} \\
 &= 1.67 + pH & \begin{array}{c|c} 3.48 & 5.15 \\ \hline 7.965 & 9.635 \end{array} \\
 &= 17.6 - pH & \begin{array}{c|c} 7.965 & 9.635 \\ \hline 14 & 3.6 \end{array}
 \end{aligned}$$

Veamos ahora que se cumpla la segunda condición: que no precipite nada de Fe(III)

$$pFe''_{(III)} \geq -1.81 + 2pH$$

$$pH \leq \frac{1}{2}(1.81 + pFe''_{(III)})$$

$$pH \leq \frac{1}{2}(1.81 + 5)$$

$$pH \leq 3.405$$

$$pFe''_{(III)} \geq 17.6 - pH$$

$$pH \geq 17.6 - pFe''_{(III)}$$

$$pH \geq 17.6 - 5$$

$$pH \geq 12.6$$

Para que todo el Fe(III) esté disuelto

Veamos entonces si se pueden cumplir simultáneamente las dos condiciones:

$$(6.99 \leq pH \leq 13.21) \text{ y}$$

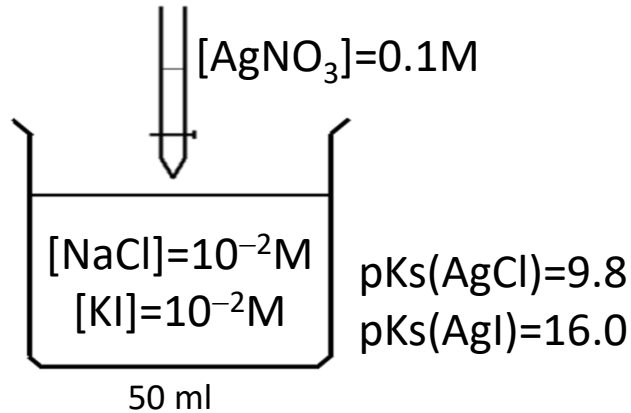
$$(pH \leq 3.405 \text{ o } pH \geq 12.6)$$

Hay traslape para $12.6 \leq pH \leq 13.21$

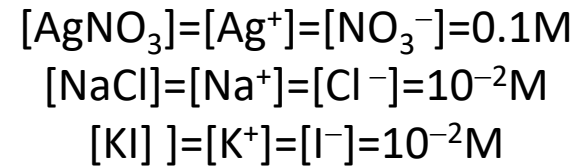
Entonces, se puede en este rango de pH

Precipitación selectiva:

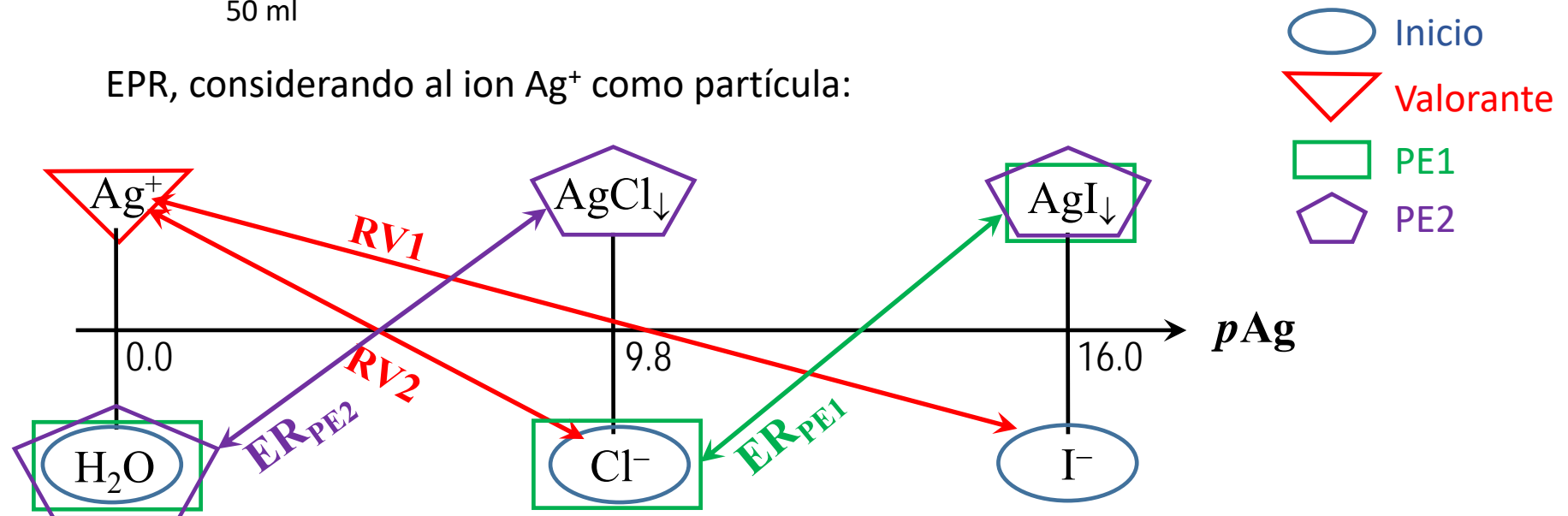
Valoraciones por precipitación (o gravimétricas):



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



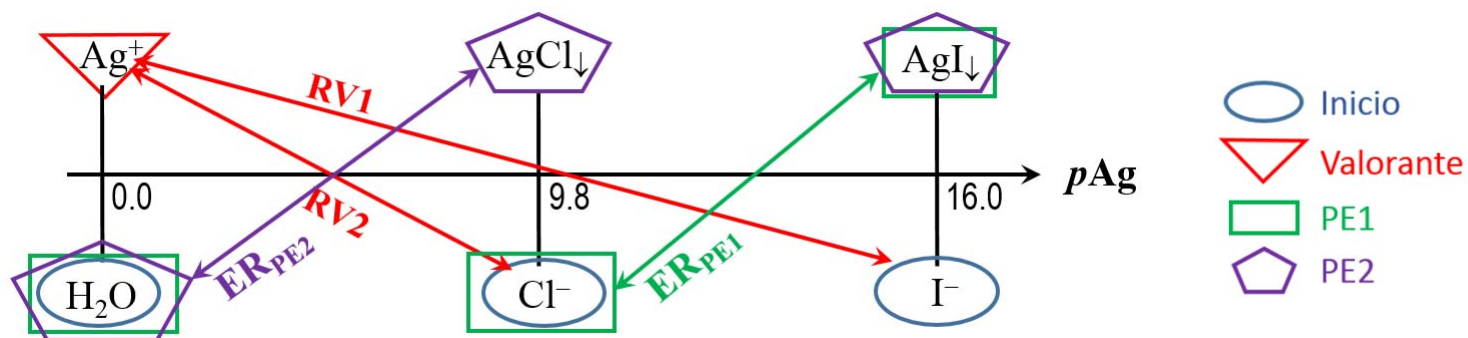
EPR, considerando al ion Ag^+ como partícula:



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: $[Cl^-]=[I^-]=10^{-2}M$ Bureta: $[Ag^+] = 0.1M$ |
| 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 _{PE1} : $AgI_{\downarrow} + Cl^- \rightleftharpoons AgCl_{\downarrow} + I^-, K = 10^{-(16-9.8)} = 10^{-6.2}$ |
| 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 _{PE2} : $AgCl_{\downarrow} \rightleftharpoons Ag^+ + Cl^-, K = 10^{-9.8}$ |

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 | 0.5 (5ml \times 0.1M) | 0.5 (50ml \times 10^{-2} M) | |
| Equilibrio | 0.5-x | 0.5-x | x |

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

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

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

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

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

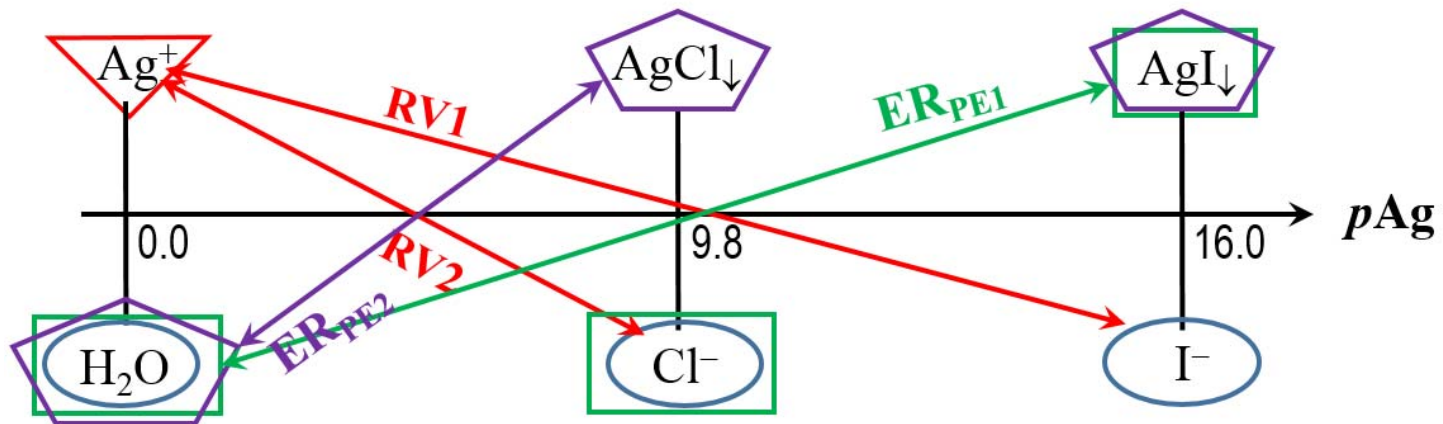
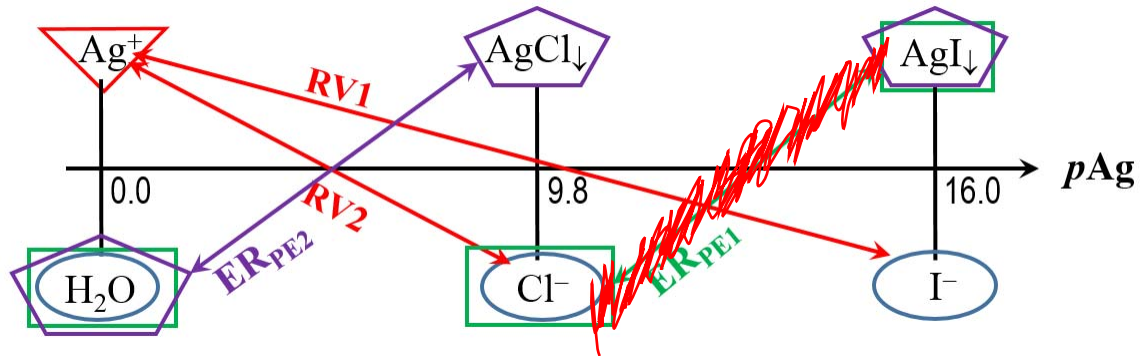
Y como: $K_s(AgCl_{\downarrow}) = 10^{-9.8}$

$PCI_{AgCl_{\downarrow}} < K_s(AgCl_{\downarrow})$ 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: $AgI_{\downarrow} \rightleftharpoons Ag^+ + I^-$, $= 10^{-16}$

Precipitación selectiva:

Valoraciones por precipitación (o gravimétricas):

Para validar el nuevo esquema reaccional propuesto:

| | Reacciones de Valoración | Puntos relevantes / Equilibrios representativos |
|---|--|--|
| Inicio | | Vaso: $[Cl^-]=[I^-]=10^{-2}M$ Bureta: $[Ag^+]=0.1M$ |
| 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 _{PE1} : $AgI_{\downarrow} \rightleftharpoons Ag^+ + I^-, K = 10^{-16}$ |
| 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 _{PE2} : $AgCl_{\downarrow} \rightleftharpoons Ag^+ + Cl^-, K = 10^{-9.8}$ |

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 | 0.5 (5ml \times 0.1M) | 0.5 (50ml \times 10^{-2} M) | |
| Equilibrio | 0.5-x | 0.5-x | x |

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

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

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

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

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) | ~ 0 (0.1S ₁) | 0.5-0.1V | 0.1V |
| PE1 (V=5) | 0.1S ₁ | 0.1S ₁ | 0.1V=0.5 |
| RV2 / mmol | $Ag^+ +$ | $Cl^- \rightleftharpoons$ | $AgCl_{\downarrow}, K = 10^{9.8}$ |
| DRV1 (V'=0) V _{tot} =V+V' | | 0.5 (50ml $\times 10^{-2}$ M) | |
| Se agrega | 0.1V' | | |
| APE2 (0<V'<5) | ~ 0 (0.1S ₂) | 0.5-0.1V' | 0.1V' |
| PE2 (V'=5) | 0.1S ₂ | 0.1S ₂ | 0.1V'=0.5 |
| DPE2 | 0.1V'-0.5 | ~ 0 (0.1S ₂) | 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) | ~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 ($0 < V' < 5$) | ~ 0 ($0.1S_2$) | $0.5 - 0.1V'$ | $0.1V'$ |

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

$$pAg = -\log [Ag^+] = 9.8 + \log \frac{(0.5 - 0.1V')}{(50 + V_{tot})} = 9.8 + \log \left(\frac{0.5 - 0.1(V_{tot} - 5)}{50 + V_{tot}} \right)$$

-PE2:

| RV2 / mmol | $Ag^+ +$ | $Cl^- \rightleftharpoons$ | $AgCl_{\downarrow}, K = 10^{9.8}$ |
|----------------|----------|---------------------------|-----------------------------------|
| PE2 ($V'=5$) | $0.1S_2$ | $0.1S_2$ | $0.1V'=0.5$ |

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

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

Precipitación selectiva:

Valoraciones por precipitación (o gravimétricas):

-DPE2:

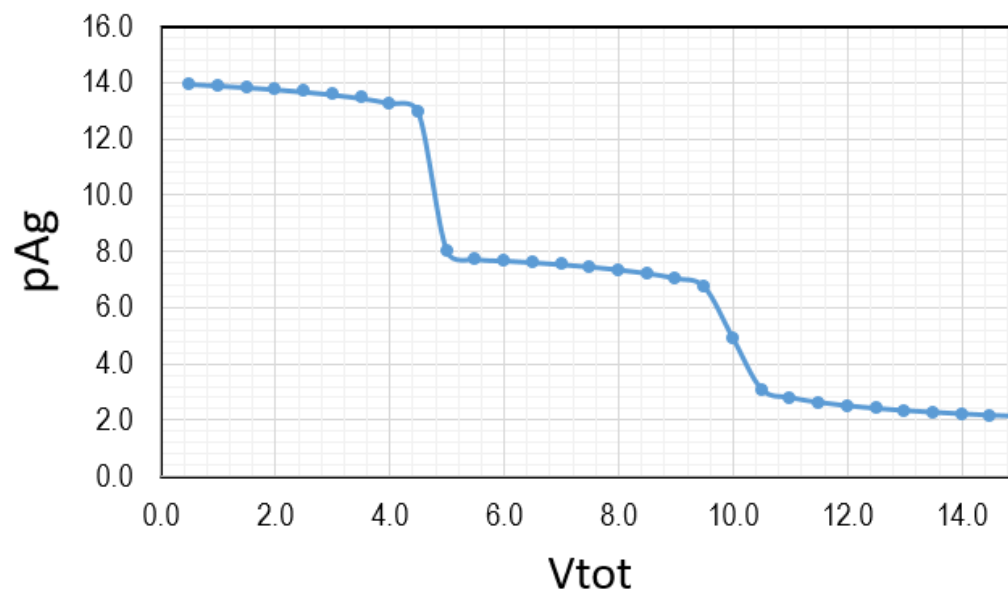
| RV2 / mmol | Ag^+ | $Cl^- \rightleftharpoons$ | $AgCl_{\downarrow}, K = 10^{9.8}$ |
|------------|---------------|---------------------------|-----------------------------------|
| DPE2 | $0.1V' - 0.5$ | $\sim 0 (0.1S_2)$ | 0.5 |

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

$$pAg = \log\left(\frac{50 + V_{tot}}{0.1V' - 0.5}\right)$$

$$pAg = \log\left(\frac{50 + V_{tot}}{0.1(V_{tot} - 5) - 0.5}\right)$$

Curva de valoración:



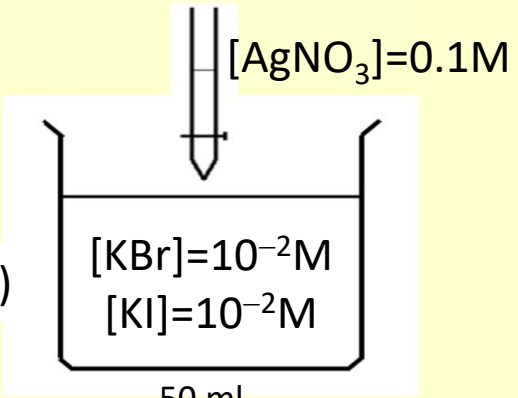
Precipitación selectiva:

Ejercicio:

Obtenga las curvas de valoración de:

Tarea

6)



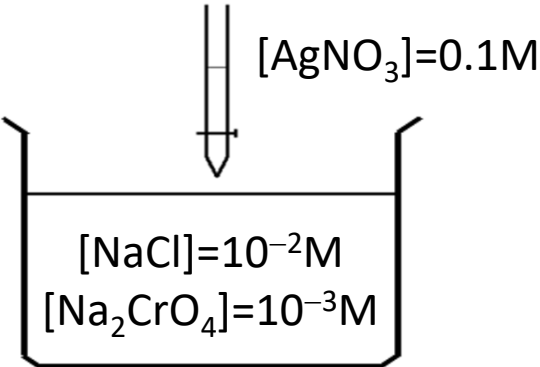
[AgNO₃]=0.1M

[KBr]=10⁻²M
[KI]=10⁻²M

50 ml

pKs(AgBr)=12.0
pKs(AgI)=16.0

7)



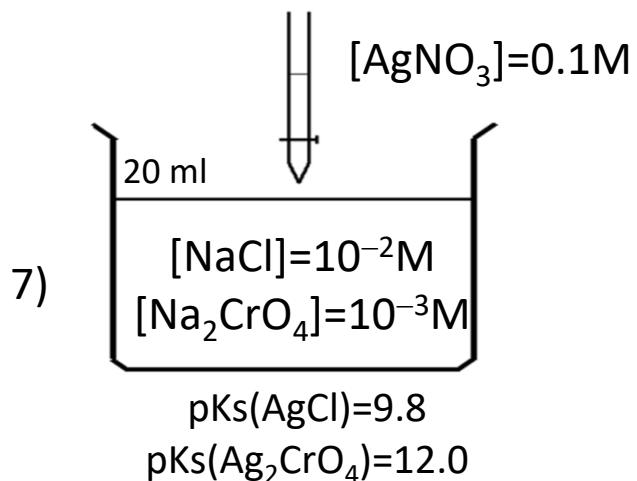
[AgNO₃]=0.1M

[NaCl]=10⁻²M
[Na₂CrO₄]=10⁻³M

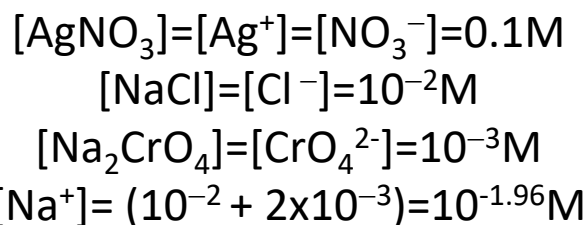
20 ml

pKs(AgCl)=9.8
pKs(Ag₂CrO₄)=12.0

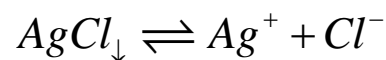
Precipitación selectiva:



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



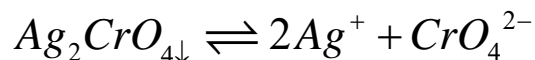
Estequiometrías diferentes, usamos S para la EPR:



$$K_s = [Ag^+][Cl^-] = S^2$$

$$S = \sqrt{K_s} = \sqrt{10^{-9.8}} = 10^{-4.9}$$

$$[Ag^+] = 10^{-4.9}$$

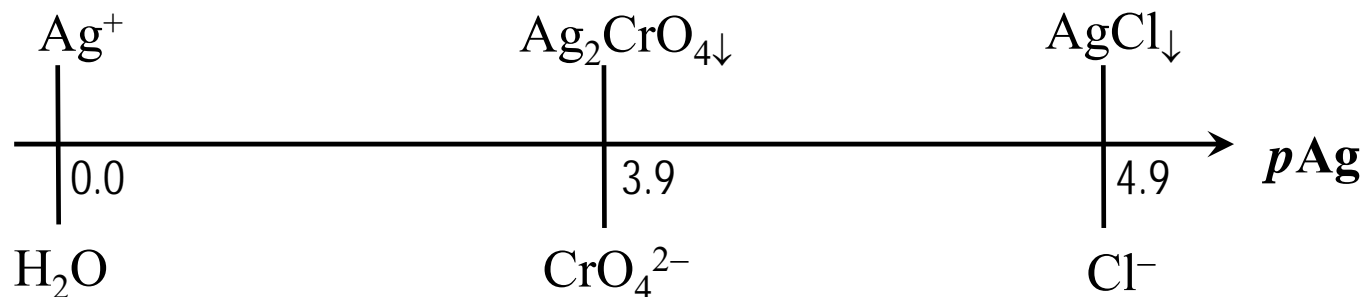


$$K_s = [Ag^+]^2 [CrO_4^{2-}]$$

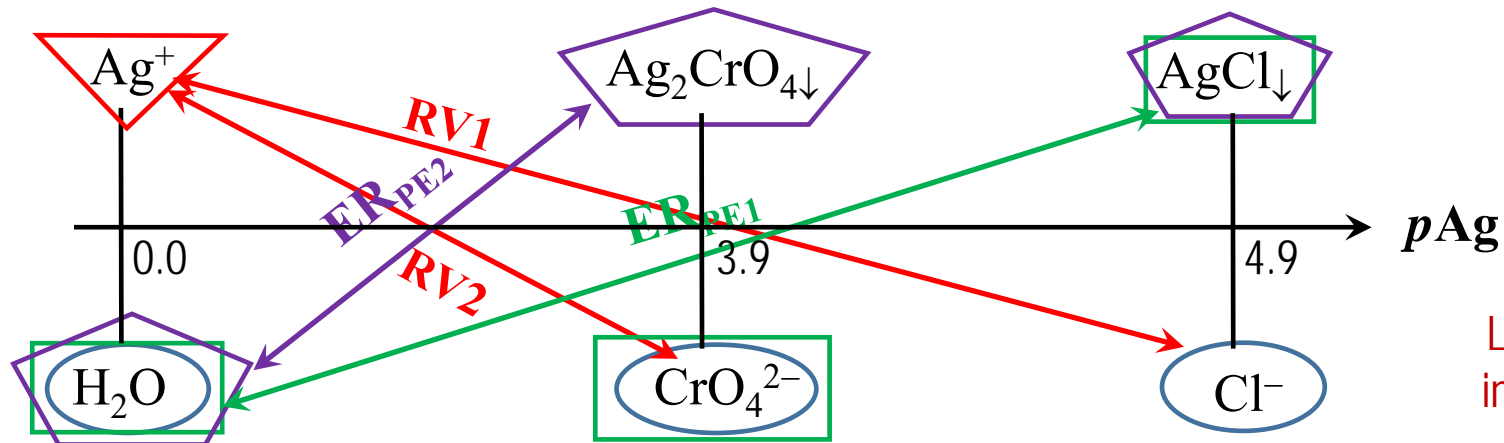
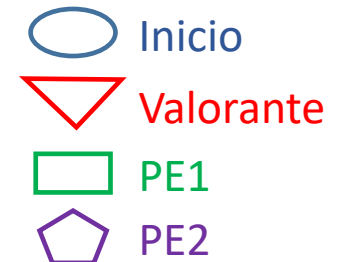
$$K_s = (2S)^2 S = 4S^3$$

$$S = \sqrt[3]{\frac{K_s}{4}} = \sqrt[3]{\frac{10^{-12}}{4}} = 10^{-4.2}$$

$$[Ag^+] = 2S = 10^{-3.9}$$



Precipitación selectiva:



La sustancia más insoluble precipita primero

Para identificar el ER del PE1:

$$10^{-9.8} = [Ag^+][Cl^-]$$

$$[Ag^+] = [Cl^-] = S$$

$$S^2 = 10^{-9.8} \therefore S = 10^{-4.9}$$

$$[Ag^+] = 10^{-4.9} M$$

Checo si precipita Ag_2CrO_4 :

$$PCI = [Ag^+]^2 [CrO_4^{2-}]$$

$$PCI = (10^{-4.9} M)^2 \left(\frac{10^{-3} M \times 20ml}{22ml} \right)$$

$$PCI = 10^{-12.84}$$

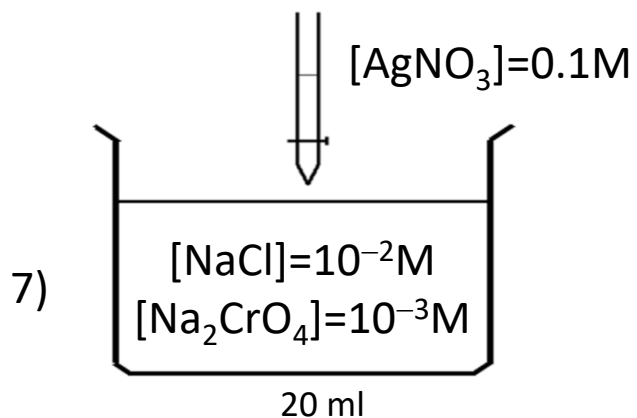
$$K_s = 10^{-12}$$

$$PCI = 10^{-12.84}$$

$$\therefore PCI < K_s$$

No ha empezado a precipitar el Ag_2CrO_4
El ER no puede incluirlo

Precipitación selectiva:



$$pK_s(AgCl) = 9.8$$

$$pK_s(Ag_2CrO_4) = 12.0$$

Volúmenes de puntos de equivalencia:

$$n_{(Cl^-)} = n_{(Ag^+)}$$

$$C_{(Cl^-)} V_{(Cl^-)} = C_{(Ag^+)} V_{PE1}$$

$$V_{PE1} = \frac{C_{(Cl^-)} V_{(Cl^-)}}{C_{(Ag^+)}} = \frac{(10^{-2} M)(20 ml)}{10^{-1} M}$$

$$V_{PE1} = 2 ml$$

$$[AgNO_3] = [Ag^+] = [NO_3^-] = 0.1 M$$

$$[NaCl] = [Cl^-] = 10^{-2} M$$

$$[Na_2CrO_4] = [CrO_4^{2-}] = 10^{-3} M$$

$$[Na^+] = (10^{-2} + 2 \times 10^{-3}) = 10^{-1.96} M$$

$$n_{(Ag^+)} = 2 n_{(CrO_4^{2-})}$$

$$C_{(Ag^+)} V'_{PE2} = 2 C_{(CrO_4^{2-})} V_{(CrO_4^{2-})}$$

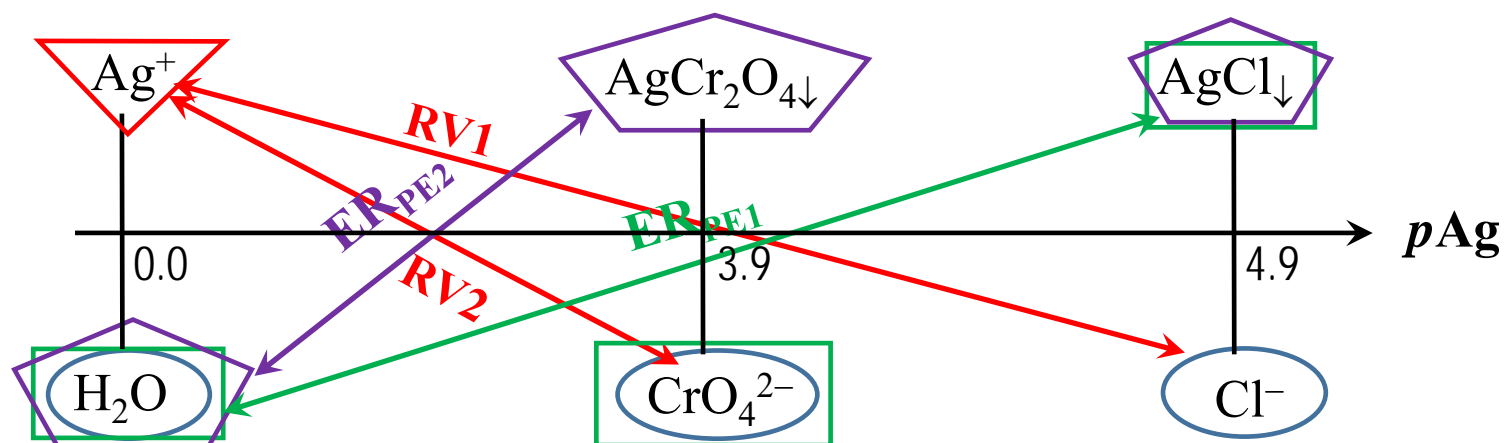
$$V'_{PE2} = \frac{2 C_{(CrO_4^{2-})} V_{(CrO_4^{2-})}}{C_{(Ag^+)}} = \frac{2 \left(10^{-3} M \frac{20 ml}{22 ml} \right) (22 ml)}{10^{-1} M}$$

$$V'_{PE2} = \frac{2 (10^{-3.04} M) (22 ml)}{10^{-1} M}$$

$$V'_{PE2} = 0.4 ml$$

$$V_{PE2} = V_{PE1} + V'_{PE2} = 2.4 ml$$

Precipitación selectiva:



Esquema reaccional:

| | Reacciones de Valoración | Puntos relevantes / Equilibrios representativos |
|---|---|---|
| Inicio | | Vaso: $[Cl^-]=10^{-2}M$, $[CrO_4^{2-}]=10^{-3}M$ Bureta: $[Ag^+]=0.1M$ |
| APE1 $0ml < V < 2ml$ | RV1: $Ag^+ + Cl^- \rightleftharpoons AgCl_{\downarrow}$, $K = 10^{9.8}$ | |
| PE1 $V_{PE1} = 2ml$ | | ER _{PE1} : $AgCl_{\downarrow} \rightleftharpoons Ag^+ + Cl^-$, $K = 10^{-9.8}$ |
| APE2 $2ml < V < 2.4ml$ | RV2: $2Ag^+ + CrO_4^{2-} \rightleftharpoons Ag_2CrO_{4\downarrow}$, $K = 10^{12}$ | |
| PE2 $V_{PE2} = 2.4ml$, $V'_{PE2} = 0.4ml$ | | ER _{PE2} : $Ag_2CrO_{4\downarrow} \rightleftharpoons 2Ag^+ + CrO_4^{2-}$, $K = 10^{-12}$ |

Precipitación selectiva:

Tabla de variación de cantidades:

| | | | |
|-----------------------------------|--------------------------------|---------------------------------|--------------------------------------|
| RV1 / mmol | $Ag^+ +$ | $Cl^- \rightleftharpoons$ | $AgCl_{\downarrow}, K = 10^{-9.8}$ |
| Inicio ($V=0$) | | 0.2 (20ml $\times 10^{-2}$ M) | |
| Se agrega | 0.1V | | |
| APE1 ($0 < V < 2$) | ~ 0 (0.1S ₁) | 0.2-0.1V | 0.1V |
| PE1 ($V=2$) | 0.1S ₁ | 0.1S ₁ | 0.1V=0.2 |
| RV2 / mmol | $2Ag^+ +$ | $CrO_4^{2-} \rightleftharpoons$ | $Ag_2CrO_{4\downarrow}, K = 10^{12}$ |
| DRV1 ($V'=0$) $V_{tot}=V+V'$ | | 0.02 (20ml $\times 10^{-3}$ M) | |
| Se agrega | 0.1V' | | |
| APE2 ($2 < V' < 2.4$) | ~ 0 ($2 \times 0.1S_2$) | 0.02-(0.1V'/2) | 0.1V'/2 |
| PE2 ($V'=0.4$) | $2 \times 0.1S_2$ | 0.1S ₂ | 0.1V'/2 = 0.02 |
| DPE2 ($V_{tot} > 2.4$) | 0.1V'-0.02 | ~ 0 (0.1S ₂) | 0.02 |

Precipitación selectiva:

Valoraciones por precipitación (o gravimétricas):

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

-APE1:

| RV1 / mmol | $Ag^+ +$ | $Cl^- \rightleftharpoons$ | $AgCl_{\downarrow}, K = 10^{-9.8}$ |
|----------------------|-----------------------|---------------------------|------------------------------------|
| APE1 ($0 < V < 2$) | ~ 0 ($0.1S_1$) | $0.2 - 0.1V$ | $0.1V$ |

$$K = \frac{1}{[Ag^+][Cl^-]} \quad [Ag^+] = \frac{1}{K[Cl^-]} = \frac{1}{10^{9.8} \left(\frac{0.2 - 0.1V}{20 + V} \right)} = \frac{10^{-9.8} (20 + V)}{(0.2 - 0.1V)}$$

$$K = 10^{9.8}$$

$$pAg = -\log[Ag^+] = 9.8 + \log \frac{(0.2 - 0.1V)}{(20 + V)}$$

-PE1:

| RV1 / mmol | $Ag^+ +$ | $Cl^- \rightleftharpoons$ | $AgCl_{\downarrow}, K = 10^{-9.8}$ |
|-----------------|----------|---------------------------|------------------------------------|
| PE1 ($V=2ml$) | $0.1S_1$ | $0.1S_1$ | $0.1V=0.2$ |

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

$$\therefore [Ag^+] = [Cl^-] = \sqrt{10^{-9.8}} = 10^{-4.9} \quad y \quad pAg = 4.9$$

Precipitación selectiva:

Valoraciones por precipitación (o gravimétricas):

-APE2:

| | | | |
|-------------------------|----------------------------|---------------------------------|-------------------------------------|
| RV2 / mmol | $2Ag^+ +$ | $CrO_4^{2-} \rightleftharpoons$ | $Ag_2CrO_4 \downarrow, K = 10^{12}$ |
| APE2 ($2 < V' < 2.4$) | $\sim 0 (2 \times 0.1S_2)$ | $0.02 - (0.1V'/2)$ | $0.1V'/2$ |

$$K = \frac{1}{[Ag^+]^2 [CrO_4^{2-}]}$$

$$[Ag^+] = \sqrt{\frac{1}{K [CrO_4^{2-}]}} = \sqrt{\frac{1}{10^{12} \left(\frac{0.02 - 0.05V'}{20 + V_{tot}} \right)}} = 10^{-6} \sqrt{\frac{(20 + V_{tot})}{(0.02 - 0.05V')}}$$

$$K = 10^{12} \quad pAg = -\log [Ag^+] = 6 + \frac{1}{2} \log \left(\frac{0.02 - 0.05V'}{(20 + V_{tot})} \right) = 6 + \frac{1}{2} \log \left(\frac{0.02 - 0.05(V_{tot} - 2)}{20 + V_{tot}} \right)$$

-PE2:

| | | | |
|------------------|-------------------|---------------------------------|-------------------------------------|
| RV2 / mmol | $2Ag^+ +$ | $CrO_4^{2-} \rightleftharpoons$ | $Ag_2CrO_4 \downarrow, K = 10^{12}$ |
| PE2 ($V'=0.4$) | $2 \times 0.1S_2$ | $0.1S_2$ | $0.1V'/2 = 0.02$ |

$$K = 10^{12} = \frac{1}{[Ag^+]^2 [CrO_4^{2-}]} \quad y \quad [Ag^+] = 2S, \quad [CrO_4^{2-}] = S$$

$$10^{12} = \frac{1}{[2S]^2 [S]} = \frac{1}{4S^3} \quad S = \sqrt[3]{\frac{10^{-12}}{4}} = 10^{-4.2}$$

$$\therefore [Ag^+] = 2S = 10^{-3.9} \quad y \quad pAg = 3.9$$

Precipitación selectiva:

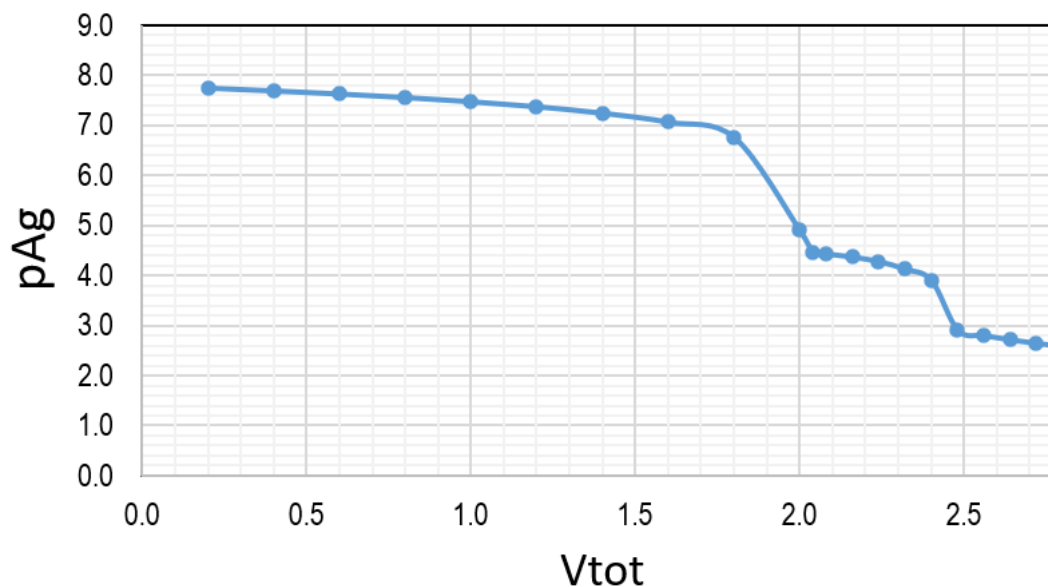
Valoraciones por precipitación (o gravimétricas):

| | | | | |
|--------|--------------------------|----------------|---------------------------------|-------------------------------------|
| -DPE2: | RV2 / mmol | $2Ag^+ +$ | $CrO_4^{2-} \rightleftharpoons$ | $Ag_2CrO_4 \downarrow, K = 10^{12}$ |
| | DPE2 ($V_{tot} > 2.4$) | $0.1V' - 0.02$ | $\sim 0 (0.1S_2)$ | 0.02 |

$$[Ag^+] = \frac{(0.1V' - 0.02)}{(20 + V_{tot})} \quad pAg = \log\left(\frac{20 + V_{tot}}{0.1V' - 0.02}\right)$$

$$pAg = \log\left(\frac{20 + V_{tot}}{0.1(V_{tot} - 2) - 0.02}\right)$$

Curva de valoración:



Sin comprobar cuantitatividad

Precipitación selectiva:

Cuantitatividad:

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

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

$$n_{Cl^-}^{PE1} = S \times 22ml = 10^{-4.9} M \times 22ml$$

$$n_{Cl^-}^{PE1} = 0.00028mmol$$

$$Q_{PE1} = 100 \times \left(\frac{0.2 - 0.00028}{0.2} \right)$$

$$Q_{PE1} = 99.86\%$$

Se puede usar Ag para valorar iones cloruros con buena cuantitatividad

$$Q_{PE2} = 100 \times \left(\frac{n_{CrO_4^{2-}}^0 - n_{CrO_4^{2-}}^{PE2}}{n_{CrO_4^{2-}}^0} \right)$$

$$n_{CrO_4^{2-}}^0 = 10^{-3} M \times 20ml = 0.02mmol$$

$$n_{CrO_4^{2-}}^{PE2} = S \times 22.4ml = 10^{-4.2} M \times 22.4ml$$

$$n_{CrO_4^{2-}}^{PE2} = 0.0014mmol$$

$$Q_{PE2} = 100 \times \left(\frac{0.02 - 0.0014}{0.02} \right)$$

$$Q_{PE2} = 92.93\%$$

Ag para no es la mejor opción para valorar iones cromatos

*** Importante comprobar cuantitatividad antes ***

Precipitación selectiva:

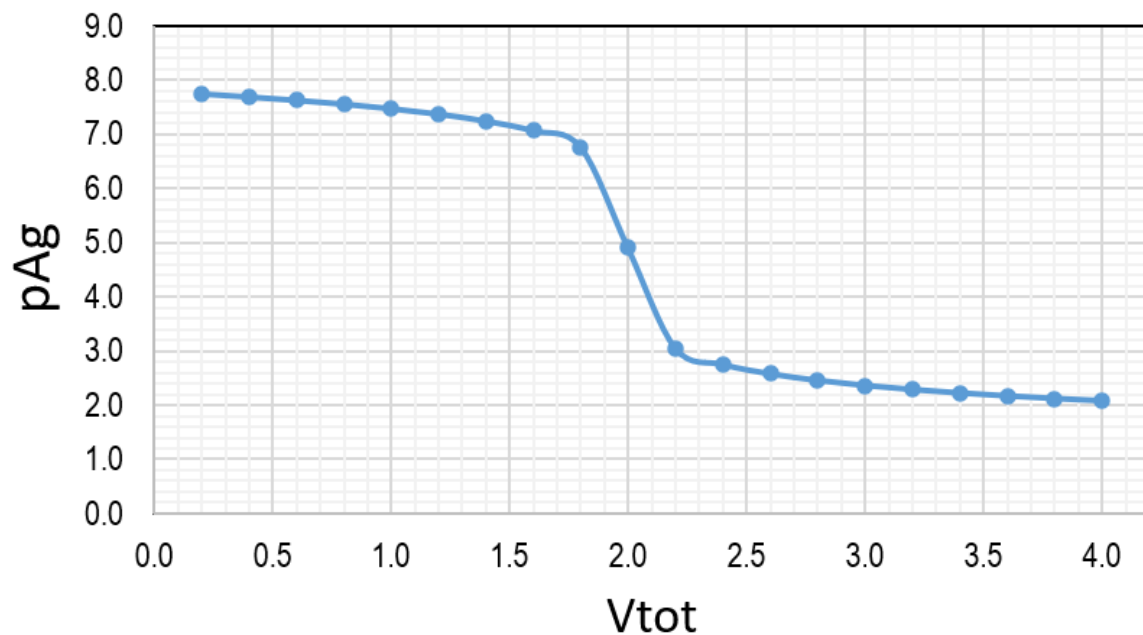
Hagamos el análisis entonces solo para cloruros, sin incluir cromatos

| RV1 / mmol | $Ag^+ +$ | $Cl^- \rightleftharpoons$ | $AgCl_{\downarrow}, K = 10^{-9.8}$ |
|--|-------------------------------|-------------------------------|------------------------------------|
| Inicio (V=0) | | 0.2 (20ml $\times 10^{-2}$ M) | |
| Se agrega | 0.1V | | |
| APE1 (0 < V < 2) | ~ 0 (0.1S ₁) | 0.2-0.1V | 0.1V |
| PE1 (V=2) | 0.1S ₁ | 0.1S ₁ | 0.1V=0.2 |
| DPE1 (V_{tot} > 2.0) | 0.1V-0.2 | ~ 0 (0.1S ₁) | 0.2 |

DPE1:

$$[Ag^+] = \frac{(0.1V - 0.2)}{(20 + V_{tot})}$$

$$pAg = \log\left(\frac{20 + V_{tot}}{0.1V - 0.2}\right)$$



Precipitación selectiva:

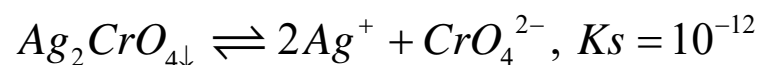


AgCl

Ag₂CrO₄

¿Podré usar el Ag₂CrO₄ como indicador en la valoración gravimétrica de cloruros?

pAg de inicio de precipitación de Ag₂CrO₄:



$$K_s = [Ag^+]^2 [CrO_4^{2-}]$$

$$[Ag^+] = \sqrt{\frac{K_s}{[CrO_4^{2-}]}} = \sqrt{\frac{10^{-12}}{10^{-3}}} = \sqrt{10^{-9}} = 10^{-4.5}$$

| RV1 / mmol | Ag ⁺ + |
|-------------------------------|-------------------|
| DPE1 (V _{tot} > 2.0) | 0.1V' - 0.2 |

$$10^{-4.5} = \frac{0.1V - 0.2}{20 + V}$$

$$V = 2.007 \text{ ml}$$

% de error, en volumen:

$$\%E_v = 100 \left(\frac{2.007 - 2}{2} \right) = 0.35\%$$

% de error, en pAg:

$$\%E_{pAg} = 100 \left(\frac{4.9 - 4.5}{4.9} \right) = 8.2\%$$

Precipitación selectiva:

Ejercicio:

