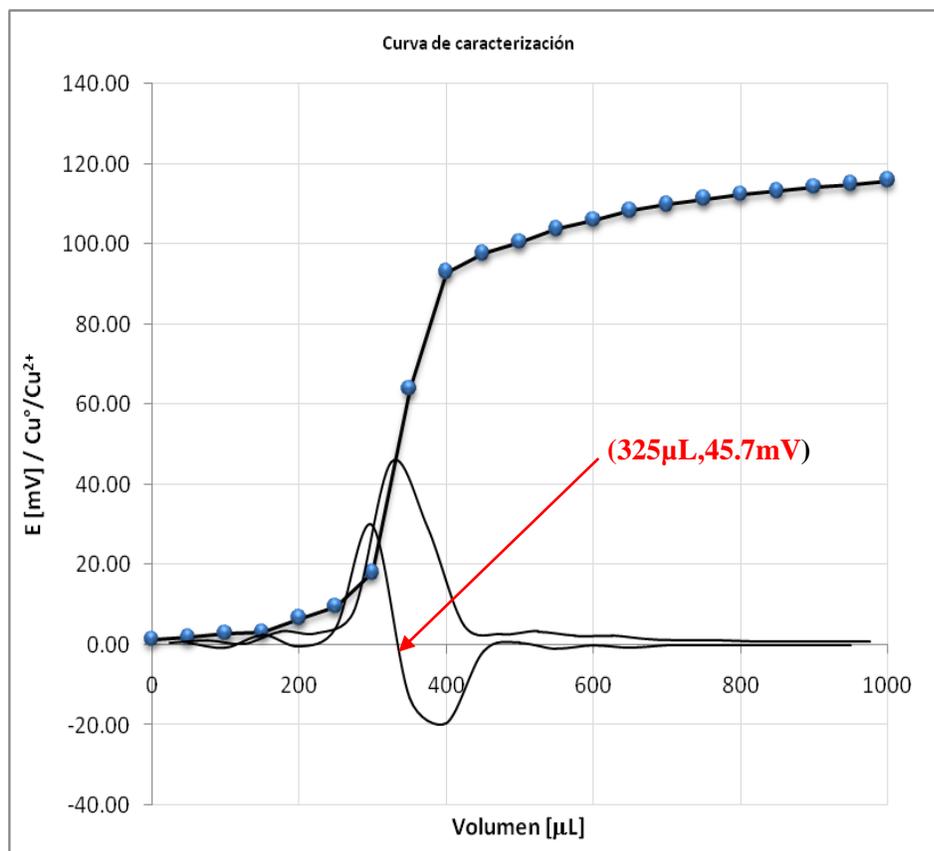


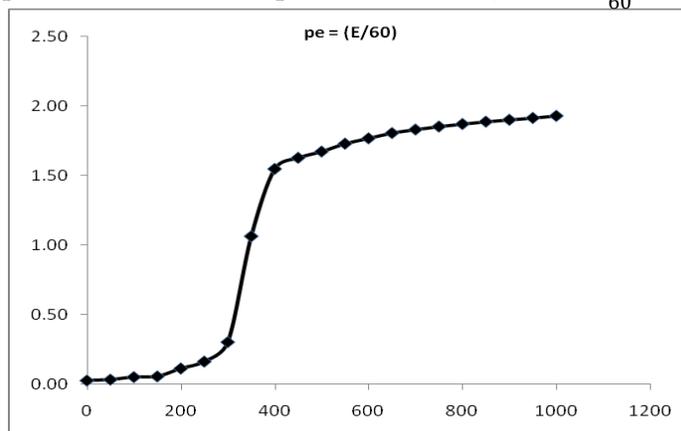
Se ejemplifica con la precipitación de AgCl.

La gráfica experimental obtenida así como su primera y segunda derivadas es la siguiente:

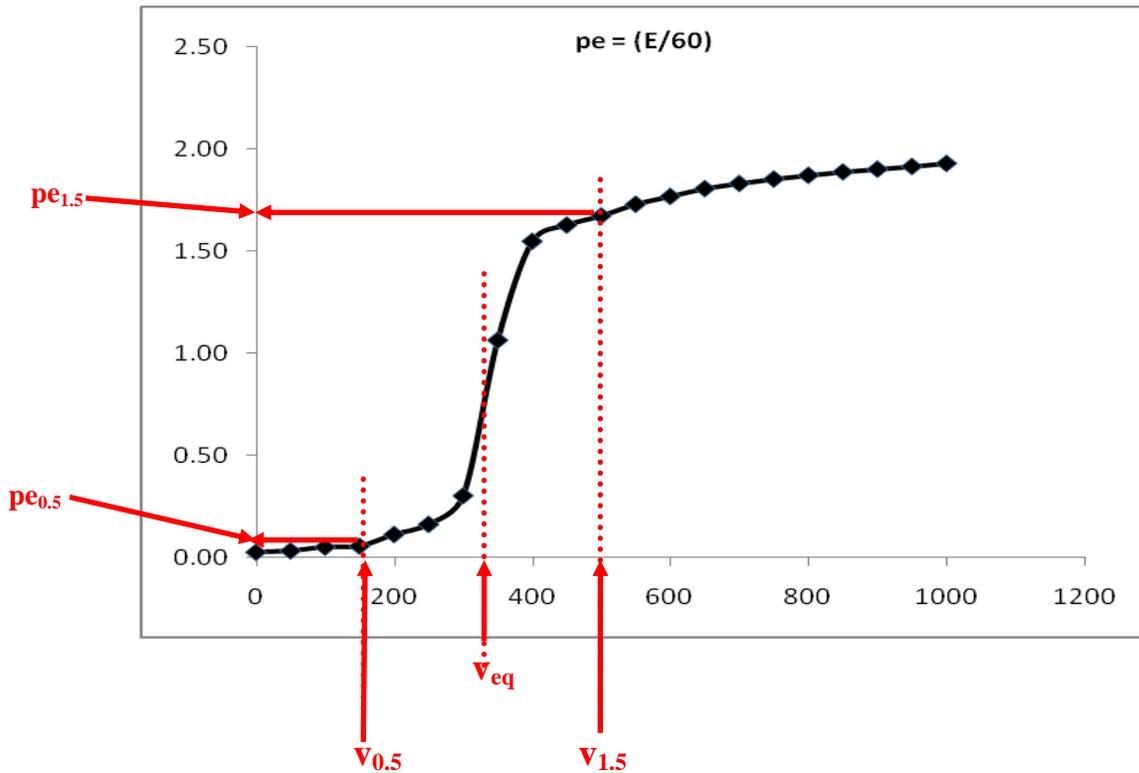


1.0 Primero se calcula el pe a partir de los valores de potencial medido: $pe = \frac{E_{medido} \text{ mV}}{60}$

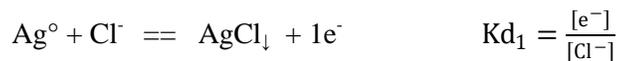
La gráfica obtenida es la siguiente:



- 2.0 Se localizan los datos de **pe** y de **volumen** para la mitad y para el doble del volumen a la equivalencia determinado de la primera gráfica:



- 3.0 El par redox responsable del potencial y su ecuación de pe al 50% titulado son:



$$pe = pKd_1 - \log[\text{Cl}^-]$$

Al 50% titulado la concentración de cloruros es: $[\text{Cl}^-]_{0.5} = \left[\frac{CoVo - v_{0.5}(0.1M)}{Vo + v_{0.5}} \right]$, por lo tanto al 50% la ecuación de pe es:

$$pe_{0.5} = pKd_1 - \log \left[\frac{CoVo - v_{0.5}(0.1M)}{Vo + v_{0.5}} \right]$$

- 4.0 El par redox responsable del potencial y su ecuación de pe al 150% titulado son:



$$pe = pKd_2 + \log[\text{Ag}^+]$$

Al 150% titulado la concentración de Ag^+ en exceso es: $[\text{Ag}^+]_{1.5} = \left[\frac{v_{1.5}(0.1M) - CoVo}{Vo + v_{1.5}} \right]$, por lo tanto al 150% la ecuación de pe es:

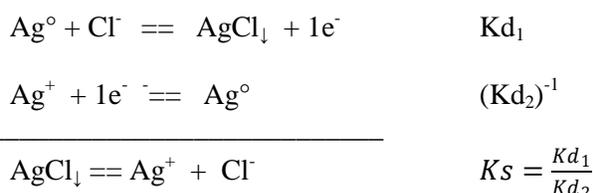
$$pe_{1.5} = pKd_2 + \log \left[\frac{v_{1.5}(0.1M) - CoVo}{Vo + v_{1.5}} \right]$$

5.0 Si se restan las ecuaciones de pe para el 105% y el 50% titulado se obtiene:

$$(pe_{1.5} - pe_{0.5}) = \left[pKd_2 + \log \left[\frac{v_{1.5} (0.1M) - CoVo}{Vo + v_{1.5}} \right] - pKd_1 - \log \left[\frac{CoVo - v_{0.5} (0.1M)}{Vo + v_{0.5}} \right] \right]$$

$$(pe_{1.5} - pe_{0.5}) = \left[(pKd_2 - pKd_1) + \log \left[\frac{v_{1.5} (0.1M) - CoVo}{Vo + v_{1.5}} \right] - \log \left[\frac{CoVo - v_{0.5} (0.1M)}{Vo + v_{0.5}} \right] \right]$$

6.0 La relación entre pKd₂ y pKd₁ es la siguiente:



pKs = pKd₁ - pKd₂, por lo tanto pKd₁ = pKs + pKd₂, al sustituir en la ecuación del inciso anterior:

$$(pe_{1.5} - pe_{0.5}) = \left[(pKd_2 - (pKs + pKd_2)) + \log \left[\frac{v_{1.5} (0.1M) - CoVo}{Vo + v_{1.5}} \right] - \log \left[\frac{CoVo - v_{0.5} (0.1M)}{Vo + v_{0.5}} \right] \right]$$

$$(pe_{1.5} - pe_{0.5}) = \left[-pKs + \log \left[\frac{v_{1.5} (0.1M) - CoVo}{Vo + v_{1.5}} \right] - \log \left[\frac{CoVo - v_{0.5} (0.1M)}{Vo + v_{0.5}} \right] \right]$$

7.0 De la expresión anterior se despeja el pKs del AgCl_↓ y se sustituyen los datos experimentales de pe y v al 50 y 150 titulados:

$$pKs_{AgCl} = \left[-(pe_{1.5} - pe_{0.5}) + \log \left[\frac{v_{1.5} (0.1M) - CoVo}{Vo + v_{1.5}} \right] - \log \left[\frac{CoVo - v_{0.5} (0.1M)}{Vo + v_{0.5}} \right] \right]$$

$$pKs_{AgCl} = \left[(pe_{0.5} - pe_{1.5}) + \log \left[\frac{v_{1.5} (0.1M) - CoVo}{Vo + v_{1.5}} \right] - \log \left[\frac{CoVo - v_{0.5} (0.1M)}{Vo + v_{0.5}} \right] \right]$$

8.0 De igual manera se calculan los valores de pKs_{AgBr} y pKs_{AgI}.

9.0 De la curva de titulación de la mezcla de haluros se identifican las especies responsables de cada zona característica de la curva.

10. Con los valores de pKs determinados se elabora una escala de reactividad de los tres haluros en función de pAg.