

QUÍMICA ANALÍTICA I
Solubilidad
Separación de cationes con un ligante en común, empleando funciones
 $\log s = f(pL)_{(pM=cte)}$
Semestre 2009-II
Q. Arturo de Jesús García Mendoza
Facultad de Química, UNAM.

Problema 2 (RESUELTO)

Planteamiento del problema

Se tiene una mezcla de sales de cromatos de Pb(II), Ag(I) y Ba(II) provenientes de una muestra de la cual se quiere recuperar plata. Para separar estos cationes se disminuye la concentración de cromato con ácidos convenientes para transformarlo en dicromato.

Se conocen los siguientes datos:

Compuesto	pK_s	C_{M^+} [mM]
Ag ₂ CrO ₄	12	1
PbCrO ₄	14	50
BaCrO ₄	10	100

Preguntas

- Encontrar una función genérica del tipo $\log(M^{z+}) = f(pCrO_4^{2-})$.
- Trazar los diagramas $\log s = f(pCrO_4^{2-})$ para los tres metales juntos.
- Diseñar un esquema de separación en etapas para tener los cationes separados en medio ácido.
- Calcular con el diagrama el número de mol de cada componente en cada fase.
- Tras la separación, señalar el porcentaje de cada metal en la solución.

Solución

- Si M_nL_x es un compuesto insoluble en disolución acuosa, capaz de realizar el siguiente equilibrio de producto de solubilidad (K_s):



Es posible expresar la variación de la concentración molar efectiva del metal libre en función del pL impuesto, de acuerdo al siguiente razonamiento:

$$K_s = [M^{z+}]^n [L^{y-}]^x$$

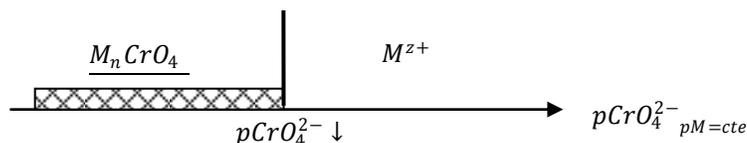
$$\log K_s = n \log[M^{z+}] + x \log[L^{y-}]$$

$$pK_s = -n \log[M^{z+}] + x pL^{y-}$$

$$\log[M^{z+}] = \frac{-1}{n} pK_s + \frac{x}{n} pL^{y-}$$

La ecuación anterior describe una línea recta, con $b = \frac{-pK_s}{n}$ y con $m = \frac{x}{n}$ y es válida hasta su intersección con la recta $\log(C_0)$.

- b) Se considera que la fracción soluble corresponde a la concentración molar efectiva del metal libre. De esta forma, para cada uno de los centros metálicos, se tienen el siguiente DUPE.



El valor de $pCrO_4^{2-} \downarrow$ está condicionado a la concentración del metal en disolución y se determina por medio del producto de solubilidad. Se ilustra el siguiente ejemplo con el caso de la plata:

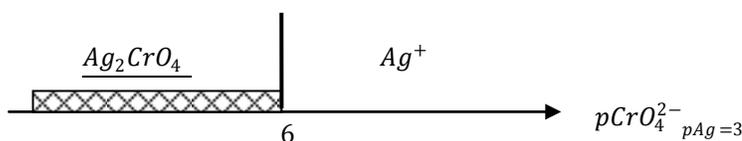
$$K_s = [Ag^+]^2 [CrO_4^{2-}]$$

$$10^{-12} = [10^{-3}]^2 [CrO_4^{2-}]$$

$$[CrO_4^{2-}] = \frac{10^{-12}}{[10^{-3}]^2} = 0.001 \text{ mol/L}$$

$$pCrO_4^{2-} \downarrow = -\log[CrO_4^{2-}] = -\log(0.000001) = 6$$

El DUPE para este metal es:



De manera general, para valores de $0 \leq pCrO_4^{2-} \leq pCrO_4^{2-} \downarrow$, predomina el equilibrio de solubilidad iónica. La variación de la solubilidad queda descrita por la siguiente ecuación:

$$\log s = \log[M^{z+}] = \frac{-1}{n} pK_s + \frac{1}{n} pCrO_4^{2-}$$

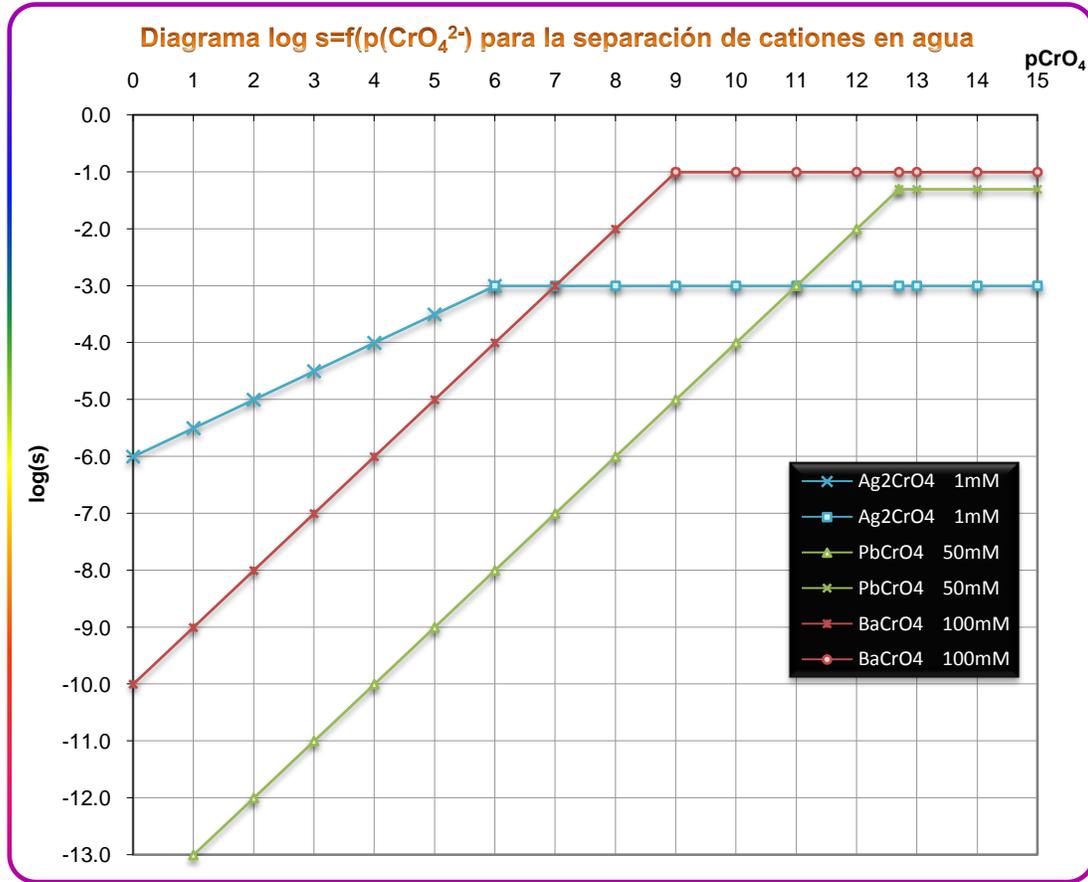
Para $pCrO_4^{2-} > pCrO_4^{2-} \downarrow$, predomina el catión libre:

$$\log s = \log(C_0)$$

En la siguiente tabla se muestra un condensado con las rectas asignadas a cada catión.

Compuesto	pK_s	C_{M^+} [mM]	$pCrO_4^{2-} \downarrow$	$\log s$	$\log(C_0)$
Ag_2CrO_4	12	1	6.0	$\frac{-12}{2} + \frac{1}{2} pCrO_4^{2-}$	-3.0
$PbCrO_4$	14	50	12.7	$-14 + pCrO_4^{2-}$	-1.3
$BaCrO_4$	10	100	9.0	$-10 + pCrO_4^{2-}$	-1.0

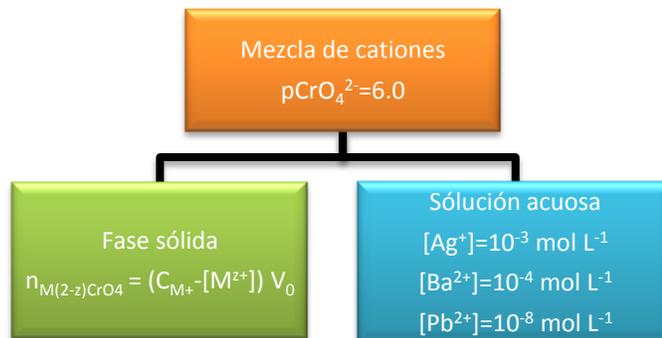
En la siguiente página se presenta el diagrama al aplicar las funciones correspondientes.



Existen diferencias significativas sobre la distribución de la fracción soluble de cada analito para un mismo valor de $p\text{CrO}_4^{2-}$ impuesto.

- c) Cuando $p\text{CrO}_4^{2-} = 0$ todos los metales se encuentran precipitados. Conforme se acidifica el medio de reacción, el cromato se transforma en dicromato que resulta un ligante no coordinante.

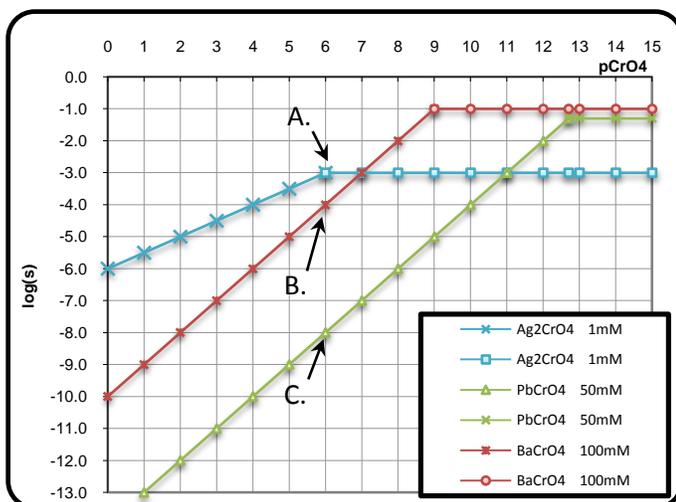
La plata se puede separar en $p\text{CrO}_4^{2-} = 6$, de acuerdo al siguiente esquema:



Se observa, de manera general, el número de mol de precipitado generado para cada metal.

d) El valor de cada recta en $pCrO_4^{2-} = 6$ permite determinar de forma directa la concentración molar efectiva de cada metal libre.

- A. $[Ag^+] = 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$
- B. $[Ba^{2+}] = 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$
- C. $[Pb^{2+}] = 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$



El número de mol de precipitado formado queda descrito por:

$$n_{M_{2-z}CrO_4} = (C_{M^{z+}} - [M^{z+}])V_0$$

De esta manera, suponiendo que volumen de la solución inicial es de 1L y que éste no cambia ante la adición de los ácidos, la cantidad formada de cada precipitado es:

- D. $n_{Ag_2CrO_4} = (10^{-3} \text{ mol/L} - [10^{-3} \text{ mol/L}]) 1L \cong 0 \text{ mol}$
- E. $n_{BaCrO_4} = (10^{-1} \text{ mol/L} - [10^{-4} \text{ mol/L}]) 1L \cong 9.99 \times 10^{-2} \text{ mol}$
- F. $n_{PbCrO_4} = (10^{-1.3} \text{ mol/L} - [10^{-8} \text{ mol/L}]) 1L \cong 0.05 \text{ mol}$

En la condición de $pCrO_4^{2-}$ descrita, se logra mantener un máximo de plata en solución, mientras que se maximiza la producción de los precipitados de los otros metales.

e) De manera general, el porcentaje de cada metal en solución queda expresado por la siguiente ecuación:

$$M^{z+}\% = \frac{n_{M^{z+}}}{n_{M^{z+} \text{ total}}} \times 100 = \frac{([M^{z+}])V_0}{(C_{M^{z+}})V_0} \times 100$$

Donde el término $n_{M^{z+}}$ se refiere al número de mol de cada metal en solución cuando $pCrO_4^{2-} = 6$, El término $n_{M^{z+} \text{ total}}$ se refiere al número de mol asociado a la concentración inicial de cada analito.

Al evaluar la fórmula anterior se tiene que:

- G. $Ag^+\% = 100\%$
- H. $Ba^{2+}\% = 0.1\%$
- I. $Pb^{2+}\% = 2 \times 10^{-5}\%$

El grado de contaminación de los otros metales sugiere que la separación propuesta es exitosa.

Referencias:

- [1]. Baeza Reyes Alejandro. **Química analítica. Expresión Gráfica de las Reacciones Químicas.** S. y G. editores. México (2006). Pág. 220-335.
- [2]. Miguel Valcárcel Cases, M. Gomez Valcarcel, A. Gómez Henz. **Técnicas Analíticas de Separación.** España (1988). Pág. 270-282.
- [3]. Harris Daniel. **Análisis Químico Cuantitativo.** 2ª edición. España, 2001. Reverté. Anexo 1.