

QUÍMICA ANALÍTICA III.

Experiencia de Cátedra: Solubilidad-complejos-acidez. Diagramas DPE $p_e=f(\text{pH})_{p_{\text{Ag}},p_{\text{NH}_3}}$.

$\log [i]=f(\text{pCl})_{p_{\text{Ag}},p_{\text{NH}_3}}$.

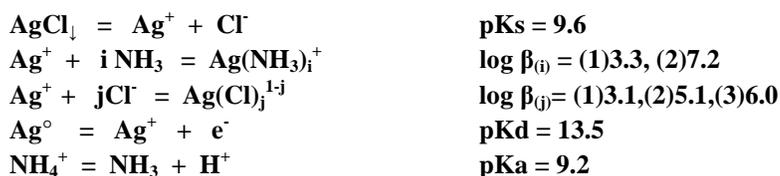
Dr. Alejandro Baeza (UNAM), Lic. Pamela Urra M. (UMCE).

2009-I

Planteamiento del sistema en estudio

El amoníaco es un ligante utilizado para modificar la solubilidad de los haluros de Ag(I) lo cual puede aprovecharse en operaciones analíticas de separaciones a pCl y pH controlados o en procesos de electroseparación selectiva en reciclado de plata.

Con respecto a la solubilidad del AgCl_l los equilibrios químicos involucrados son^[1]:



En esta experiencia de cátedra se aprovecha la micropotenciometría selectiva sin puente salino^[2] para estudiar el equilibrio de precipitación del AgCl en medio amoniacal a pH impuesto (ABS).

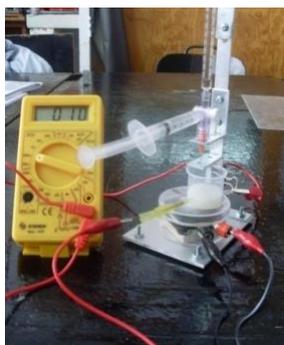
[1] Stanislav Kotrlý and Ladislav Šůcha
“Handbook of Chemical Equilibria in Analytical Chemistry”
Ellis Horwood Limited, John Wiley & Sons. 1985.

[2] A. Baeza. A. de Santiago, E. Galicia
“Titulación de Halogenuros a Microescala Total con Microsensores de Ag° y de Microreferencia de Bajo Costo sin Puente Salino”.
Rev. Chil. Educ. Cient. 3[1](2004)22-15

[3] A. Baeza. Química Analítica III. TEMAS EXPERIMENTALES. <http://depa.fquim.unam.mx/amyd>

Operaciones analíticas a realizar

- 1.0 En una microcelda potenciométrica, $\text{Ag}|\text{solución}||\text{KNO}_3|\text{AgCl}_l|\text{H}_2\text{O}|\text{Ag}^\circ$, introducir 0.5 mL de solución nominal de AgNO_3 0.1 mol/L, 4.5 mL de H_2O . Adicionar con una microbureta de 1 mL solución 0.1 mol/L de NaCl. Mantener la disolución bajo microagitación magnética constante. Medir el potencial entre adiciones de 20 μL hasta adicionar 1 mL de NaCl.
- 2.0 Repetir el experimento anterior pero en presencia de a) 1 mL de amortiguador de amonio-amoniaco 0.1 mol/L pH = 9.2, ABS, y b) 2 mL de ABS.



Preguntas

I/ Estudio teórico previo:

- 1.0 Trazar los diagramas $\log [i] = f(\text{pCl})$ para los sistemas del $\text{AgCl}\downarrow/(\text{AgCl}_j)^{1-j}$.
- 2.0 Trazar el diagrama $\text{pNH}_3 = f(\text{pCl})_{\text{pAg, pH}}$ para $\text{pAg} = 2$.
- 3.0 Trazar el diagrama $\text{pe} = f(\text{pCl})_{\text{pAg, pH, pNH}_3}$
- 4.0 Calcular el $\text{pKs}' = f(\text{pNH}_3)_{\text{pH}=\text{pKa}}$.
- 5.0 Trazar los diagramas acoplados $\log [i] = f(\text{Ag}) = f(f)$ donde $f = (n_{\text{agr}}/n_0)$ para:
a) Sin ABS; en presencia de b) 1 mL de ABS, c) 2 mL de ABS.

II/ Procesamiento de datos experimentales:

- 6.0 Del experimento en ausencia de ABS determinar v_{eq} con una función de Gran conveniente.
- 7.0 Del experimento en ausencia de ABS y con el valor de E para $v_{\text{agr}} = 0$ y $v_{\text{agr}} = 1/2v_{\text{eq}}$, determinar la ecuación $\text{pAg} = f(E)$. La relación es lineal (*Ecuación de Nikolsky*).
- 8.0 Con la ecuación anterior calcular los valores de pAg de sendos datos experimentales de potencial en los tres experimentos.
- 9.0 Sobre una misma hoja efectuar los gráficos de $\text{pAg} = f(\text{volumen agregado de NaCl})$ de los tres experimentos.
- 10.0 De las gráficas anteriores determinar los valores de pKs' de solubilidad condicional del $(\text{AgCl}\downarrow)'$, en medio amoniacal al pH de trabajo.

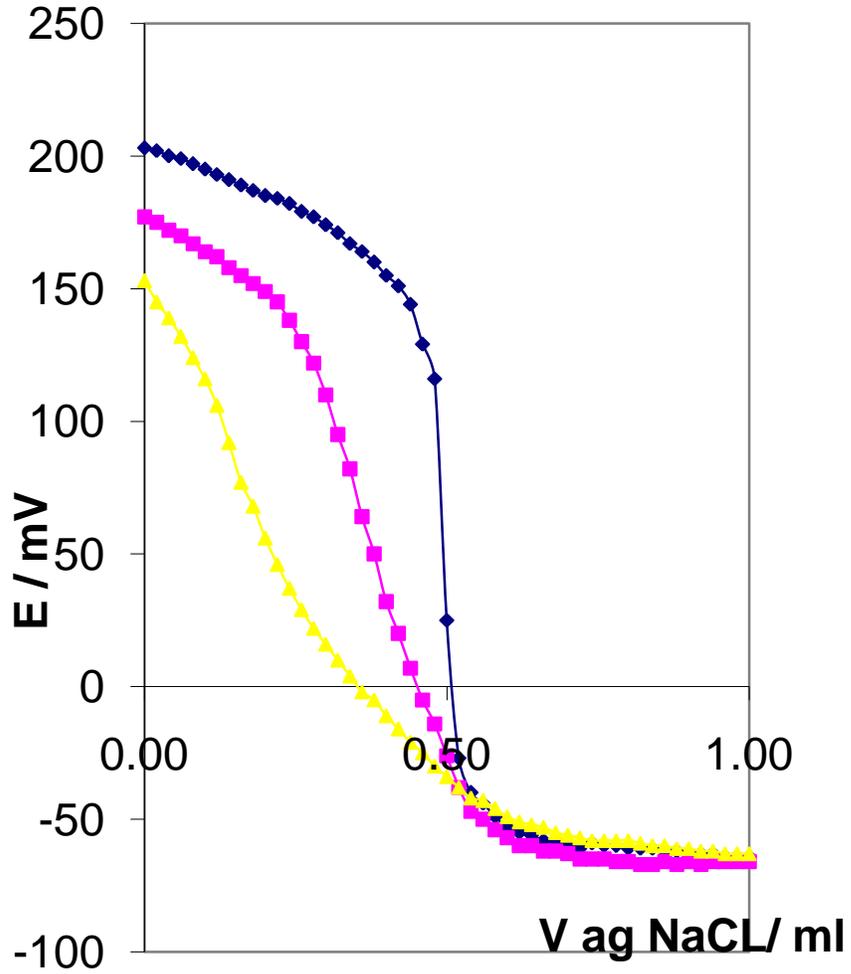
III/ Conclusiones

Comparar los valores obtenidos experimentalmente con los valores del estudio teórico. Comentar.

E sin

| | E 1mlBS | E 2mlBS | Vag NaCl |
|-----|------------|------------|-------------|
| 203 | 177 | 153 | 0.00 |
| 202 | 175 | 145 | 0.02 |
| 200 | 172 | 139 | 0.04 |
| 199 | 170 | 132 | 0.06 |
| 197 | 167 | 124 | 0.08 |
| 195 | 164 | 116 | 0.10 |
| 193 | 162 | 106 | 0.12 |
| 191 | 158 | 92 | 0.14 |
| 189 | 155 | 77 | 0.16 |
| 187 | 152 | 68 | 0.18 |
| 185 | 149 | 56 | 0.20 |
| 184 | 145 | 46 | 0.22 |
| 182 | 138 | 37 | 0.24 |
| 179 | 130 | 29 | 0.26 |
| 177 | 122 | 22 | 0.28 |
| 174 | 110 | 16 | 0.30 |
| 171 | 95 | 10 | 0.32 |
| 167 | 82 | 4 | 0.34 |
| 164 | 64 | -2 | 0.36 |
| 160 | 50 | -5 | 0.38 |
| 155 | 32 | -11 | 0.40 |
| 151 | 20 | -16 | 0.42 |
| 144 | 7 | -21 | 0.44 |
| 129 | -5 | -25 | 0.46 |
| 116 | -14 | -30 | 0.48 |
| 25 | -26 | -34 | 0.50 |
| -27 | -38 | -38 | 0.52 |
| -40 | -47 | -42 | 0.54 |
| -44 | -50 | -43 | 0.56 |
| -49 | -54 | -46 | 0.58 |
| -53 | -57 | -49 | 0.60 |
| -55 | -60 | -51 | 0.62 |
| -56 | -60 | -52 | 0.64 |
| -58 | -62 | -53 | 0.66 |
| -59 | -62 | -55 | 0.68 |
| -60 | -63 | -56 | 0.70 |
| -61 | -65 | -57 | 0.72 |
| -59 | -65 | -58 | 0.74 |
| -60 | -65 | -58 | 0.76 |
| -60 | -66 | -58 | 0.78 |
| -61 | -66 | -58 | 0.80 |
| -61 | -67 | -59 | 0.82 |
| -61 | -67 | -60 | 0.84 |
| -62 | -66 | -60 | 0.86 |
| -62 | -67 | -61 | 0.88 |
| -63 | -66 | -61 | 0.90 |
| -63 | -67 | -62 | 0.92 |
| -63 | -66 | -62 | 0.94 |
| -64 | -66 | -63 | 0.96 |
| -64 | -66 | -63 | 0.98 |
| -64 | -66 | -63 | 1.00 |

AgNO₃ v/s NaCl



- ◆— Sin amortiguador
- 1ml de amortiguador
- ▲— 2ml de amortiguador