



Universidad Nacional Autónoma de México
Facultad de Química
Química analítica III



Dr. Alejandro Baeza Reyes

Tarea 04. Diagramas generalizados $pe = f(pH)_{pM.pL}$. Mezcla de Ni(II) y Cu (II).

Se pretende separar una mezcla de cationes metálicos en disolución: níquel(II) y cobre(II), por medio de la imposición de pH y pL, siendo el ligante la trietanolamina. Para esto, se sabe que la trietanolamina (L) forma complejos con el níquel(II) y cobre(II), dichos compuestos forman complejos mixtos con el ión hidróxido del tipo $M(HO)_iL_j$ *Tabla1*.

	$\log\beta_1$	$\log K_{M(HO)L}^{HO}$	$\log K_{M(HO)_2L}^{HO}$	$\log K_{M(HO)_3L}^{HO}$	pK_S
Cu^{2+}	4,4	8,3	6,7	2,7	18
Ni^{2+}	2,7	5,3	1,6	1,3	14
$pK_{a(HL+L)} = 7,8$					

Tabla1. Logaritmos de las constantes de formación acumulativas (β_j), formación sucesiva de complejos mixtos ($K_{M(HO)_iL_j}^{HO}$), solubilidad del hidróxido metálico (K_S) y acidez para la trietanolamina (K_a).

Dichos complejos mixtos funcionan como pares ácido base, por tal pueden ordenarse en un DUZP¹ en función del pH. Para la cual necesitamos calcular las constantes de acidez de cada par ácido base *Ecuación1*.

$$K_{M(HO)_iL^{z-i}}^{HO} = \frac{[M(HO)_iL^{z-i}]}{[M(HO)_{i-1}L^{z-i+1}] \cdot [HO^-]} = \frac{[M(HO)_iL^{z-i}] \cdot [H^+]}{[M(HO)_{i-1}L^{z-i+1}] \cdot K_w}$$

$$K_{M(HO)_iL^{z-i}}^{HO} \cdot K_w = \frac{[M(HO)_iL^{z-i}] \cdot [H^+]}{[M(HO)_{i-1}L^{z-i+1}]} = K_{a(M(HO)_{i-1}L^{z-i+1})}$$

$$pK_{a(M(HO)_{i-1}L^{z-i+1})} = pK_w - \log K_{M(HO)_iL^{z-i}}^{HO}$$

Ecuación1.

De la deducción anterior y los valores de las constantes (*Tabla1*) se obtuvieron los pK_a 's (*Tabla2*) usados elaborar los DUZP de los complejos mixtos del níquel(II) y cobre(II) *Figura1*.

¹ Diagrama unidimensional de zonas de predominio.



	Cu^{2+}	Ni^{2+}
$\text{pK}_{a(\text{ML}^{z+})}$	5,7	8,7
$\text{pK}_{a(\text{M}(\text{HO})_1\text{L}^{z-1})}$	7,3	12,4
$\text{pK}_{a(\text{M}(\text{HO})_2\text{L}^{z-2})}$	11,3	12,7

Tabla2. Logaritmos negativos de las constantes de acidez para los pares ácido base de los complejos mixtos del níquel(II) y cobre(II).

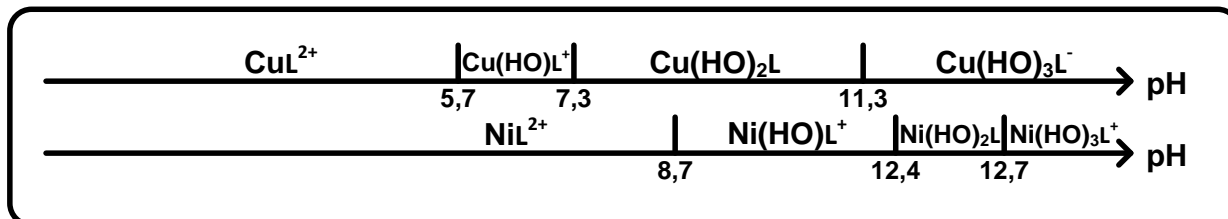


Figura1. DUZP's de los complejos mixtos el níquel(II) y cobre(II) en función del pH.

Se sabe que la concentración inicial de los cationes metálicos mencionados es: 0,10 M para el níquel(II) y 0,01 mol/L para el cobre(II), con lo cual podemos calcular el pH de inicio de precipitación con el ión hidróxido y elaborar el respectivo DUZP para cada catión *Figura2*.

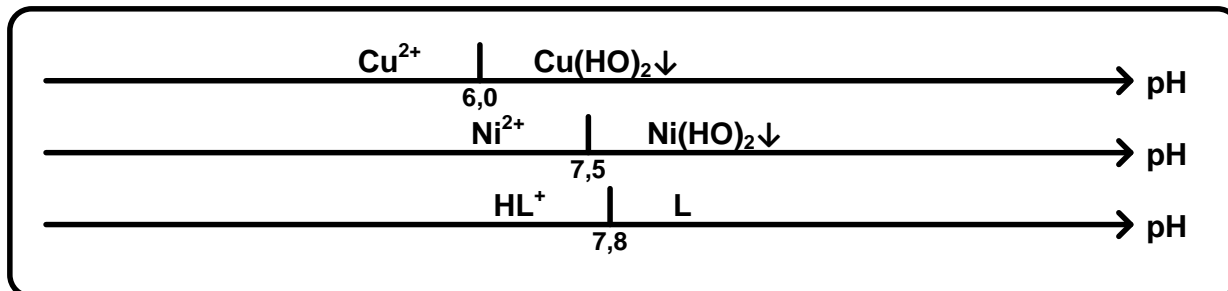


Figura2. DUZP's de los precipitados de hidróxido del níquel(II) y cobre(II) en función del pH de acuerdo al C_0 correspondiente, y las especies con propiedades ácido base del ligante.

Además de los equilibrios ácido base correspondientes a los DUZP antes realizados, se tiene la formación de los complejos a partir del catión libre expresada en un DUZP en función del pL *Figura3*.

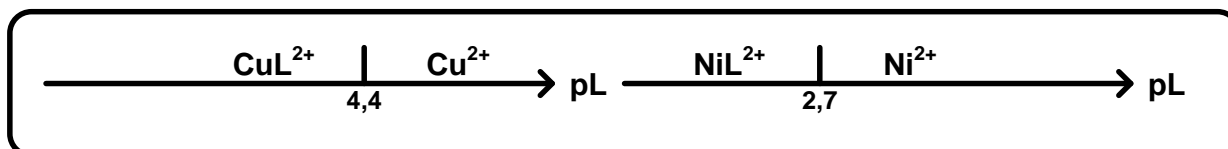


Figura3. DUZP's de los complejos con L del níquel(II) y cobre(II) en función del pL.



A partir de los DUZP antes elaborados y aplicando la estrategia de trazo rápido se obtuvo el DPE² $pL' = f(\text{pH})$ para el níquel(II) y cobre(II) *Figura4*.

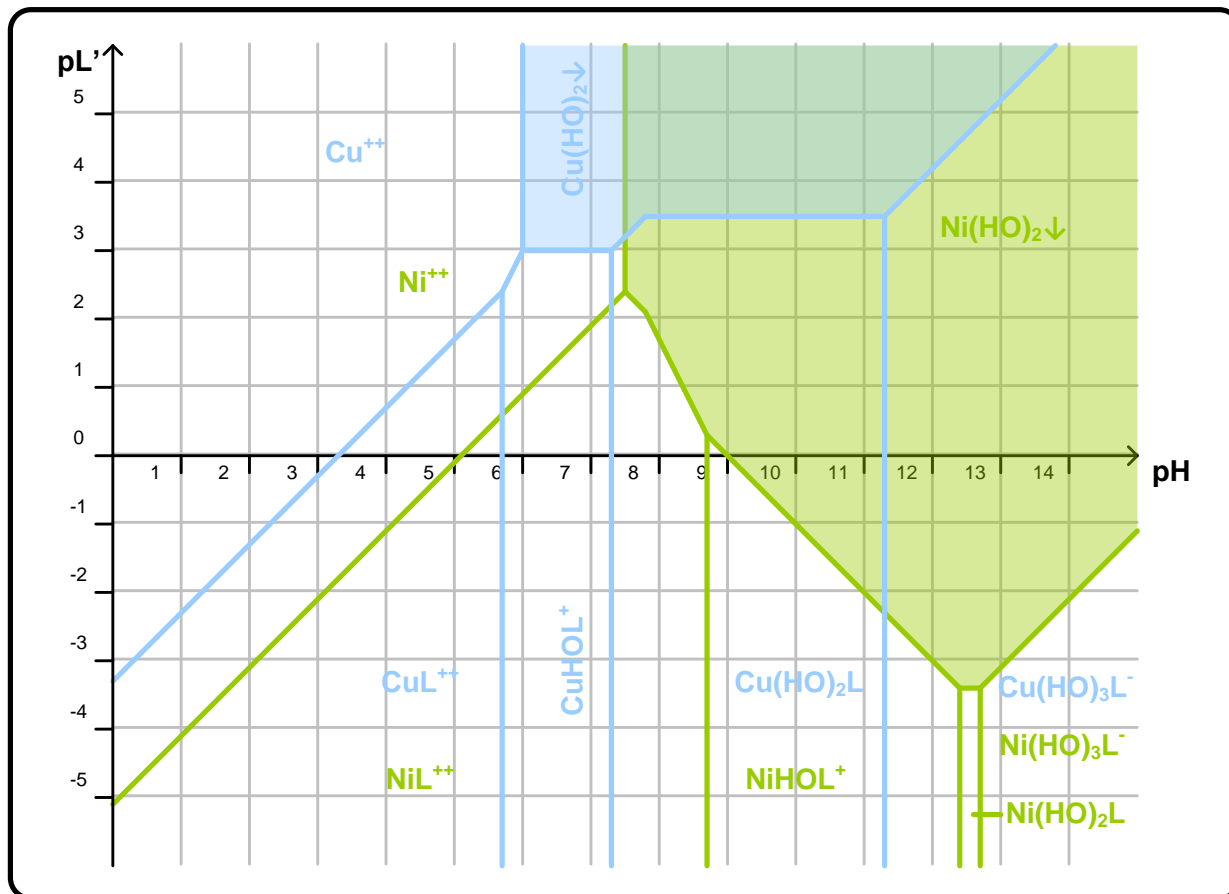


Figura4. DPE del níquel(II), cobre(II) y sus complejos mixtos con trietanolamina (L) y el ión hidróxido.

Una vez que se tiene el DPE se puede diseñar el esquema de separación *Figura5*.

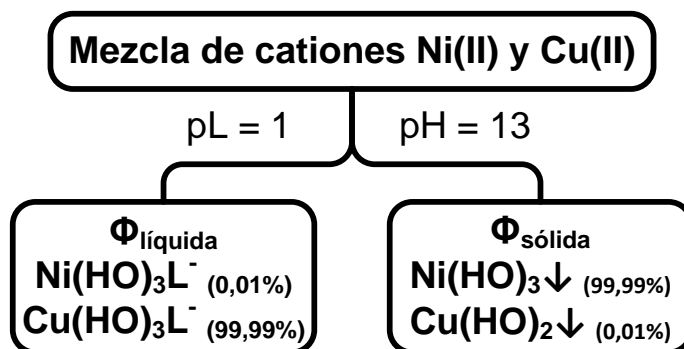


Figura5. Esquema de separación para una mezcla de Ni(II) y Cu(II), por imposición de pL y pH.

² Diagrama de predominio de especies.