

Construcción y aplicaciones del DEP para el sistema de Cu(II)' amortiguado con un $pOx'=1.0$

Este ejercicio ha sido resuelto y digitalizado con fines didácticos, se entiende que las condiciones presentadas en los incisos son teóricas e improbables en la práctica.

Se tiene una solución de Cu(II) a la cual posteriormente se le impone un $pOx'=1.0$, construye el DEP correspondiente y resuelve los siguientes incisos:

a) Establece el sólido predominante a $pH=6$ cuando el $pCu''=-2$

b) Sólo observando el diagrama y las EZP, establece los intervalos de pH para el predominio de cada uno de los precipitados, considerando un $pCu''=-1$

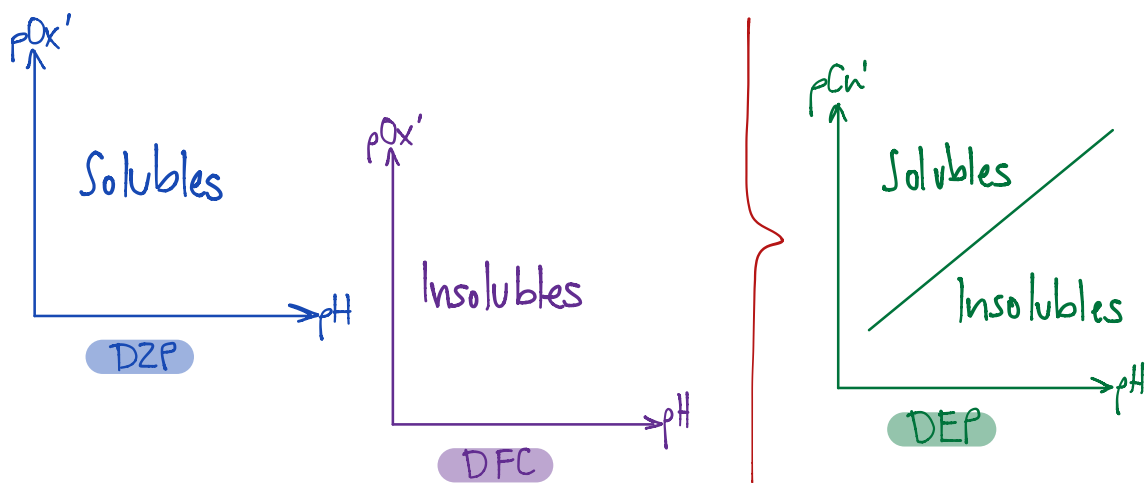
c) Considerando un $pCu''=-3$, ¿Existe precipitado? ¿En qué porcentaje? Considera un $pH=4$ y 12

*El ácido Oxálico ($C_2H_2O_4$), es representado como H_2Ox , al disociarse por primera vez ($pKa1=1.25$) se considera como HOx^- y para la segunda disociación ($pKa2=4.29$) tenemos la especie que representamos como Ox^{2-}

Se presentan a continuación las constantes de equilibrio que utilizaremos a lo largo del ejercicio

$CuOx \downarrow$ $pKs = 7.54$	$Cu(OH)^+$ $\log k = 6.0$	H_2O $pKw = 14$
$Cu(OH)_2 \downarrow$ $pKs = 18.59$	$CuHOx$ $\log k = 6.25$	H_2Ox $pKa1 = 1.25$
	$Cu(Ox)_2^{2-}$ $\log k = 8.9$	$pKa2 = 4.29$

Para responder las preguntas anteriores es necesaria la construcción del Diagrama de Existencia Predominio, partiendo del DZP y el DFC para el mismo sistema

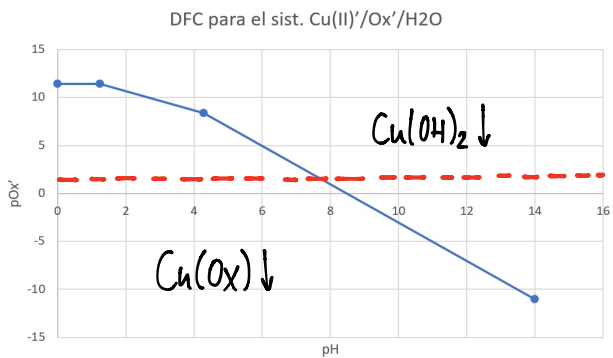
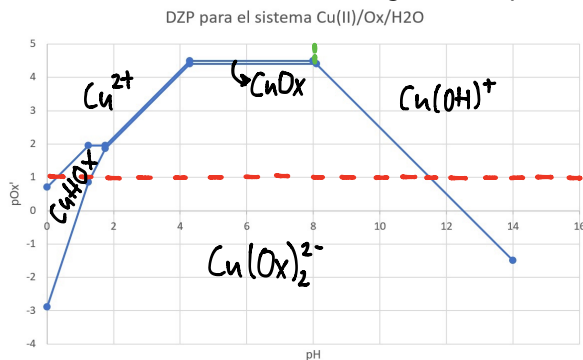


Dirígete al siguiente video para revisar la "Construcción del DZP para el sistema de Cu(II) amortiguado con Oxalato"

<https://youtu.be/5zyNOyaF2OY>



Se realiza un corte en ambos diagramas a $pOx' = 1.0$



El **corte en el DZP** intersecta con 3 trayectorias, a las cuales les corresponde una función trayectoria, cada una de estas se iguala al $pOx' = 1.0$ y posteriormente se despeja el valor del pH de cruce

1ra Intersección
 $0.71 + pH = 1.0$
 $pH = 1.0 - 0.71$
 $pH = 0.29$

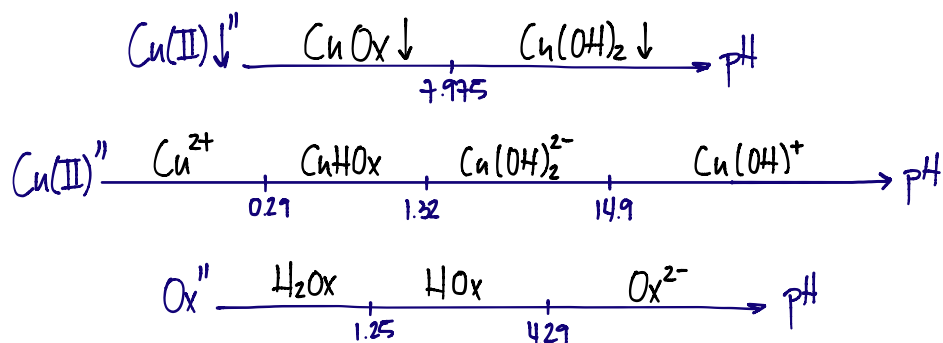
2da Intersección
 $-1.64 + 2pH = 1.0$
 $pH = \frac{1.0 + 1.64}{2}$
 $pH = 1.32$

3ra Intersección
 $\frac{16.9 - pH}{2} = 1.0$
 $16.9 - pH = (1 \times 2)$
 $-pH = 2 - 16.9$
 $(-pH = -14.9) - 1$
 $pH = 14.9$

El **corte en el DFC** intersecta con una trayectoria, la función correspondiente se iguala también al $pOx' = 1.0$, posteriormente se despeja el valor del pH de cruce

1ra Intersección
 $16.95 - 2pH = 1.0$
 $-2pH = 1.0 - 16.95$
 $-2pH = -15.95$
 $pH = \frac{-15.95}{-2}$
 $pH = 7.975$

Posteriormente, se construyen nuevas EZP con estos nuevos valores de pH



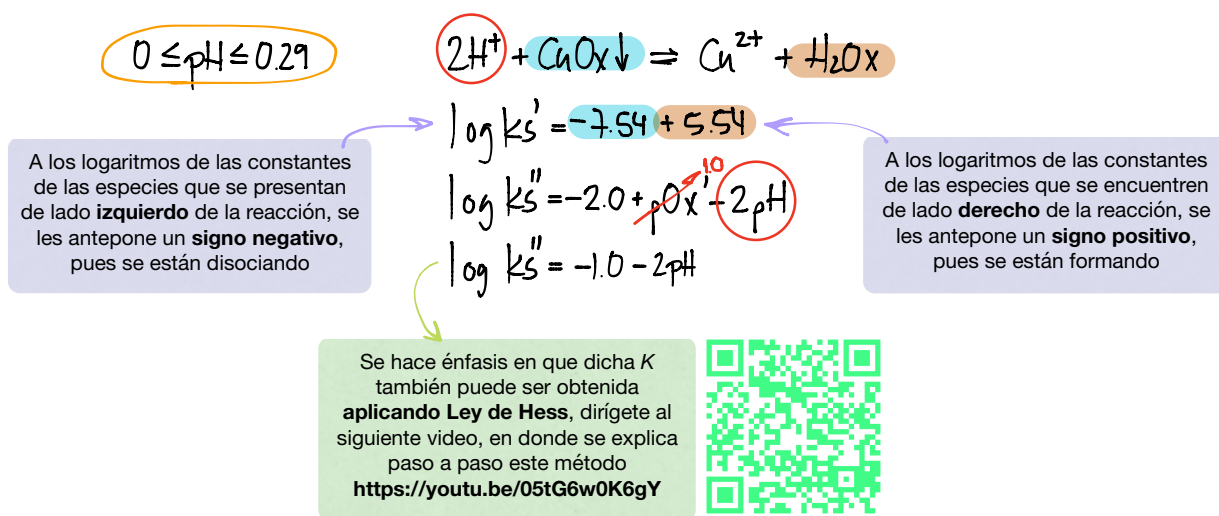
Recordando que se pretende construir el DEP, proponemos un **Equilibrio GENERALIZADO de solubilidad**:



Dirígete al video “Elección del Equilibrio Generalizado para la construcción del DEP”, en donde explicamos cómo se obtiene la misma función trayectoria si se elige ya sea un equilibrio generalizado de Precipitación o de Solubilidad
<https://youtu.be/SLI6ZRnbmvM>



De acuerdo con esto y con las EZP anteriores, se plantean los **Equilibrios REPRESENTATIVOS** a cada intervalo de pH y se calcula la constante de solubilidad termodinámica de una forma simplificada, considerando las constantes de equilibrio mencionadas al inicio.



Considerando que se tienen dos amortiguamientos (pH y $\text{pOx}' = 1.0$) se obtiene la siguiente función trayectoria

Función trayectoria $\rightarrow \text{pCu}^{2+} = 1.0 + 2\text{pH}$

Dirígete al video “Construcción del DEP para Níquel en medio acuoso” donde se explica la obtención de la función trayectoria por medio de ley de acción de masas y aplicando leyes de los logaritmos
<https://youtu.be/ZHTVazuj-Gc>

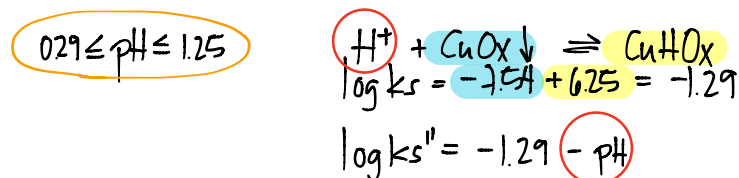


Se evalúa dicha función en los dos puntos que especifica el intervalo de pH

pH (eje X)	pCu ²⁺ (eje Y)
0	1.0
0.29	1.58

El procedimiento antes descrito se repite para cada uno de los equilibrios representativos en cada intervalo de pH.

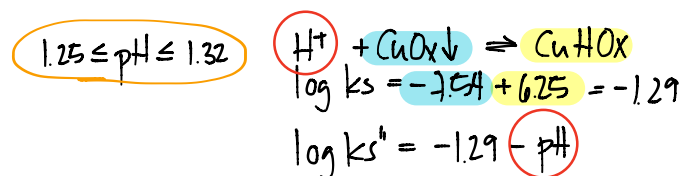
Se entiende que la escala de pH va desde 0 hasta 14, pero en esta ocasión, por tratarse de un ejercicio teórico, se evalúa la función hasta pH=18 para observar el caso hipotético del predominio del complejo hidroxilado



Función-traectoria $\rightarrow \text{pCu}'' = 1.29 + \text{pH}$

Evaluación de la Función $\rightarrow$

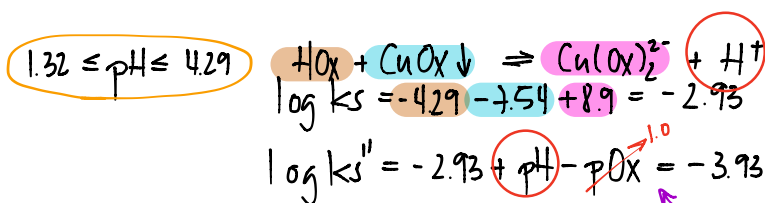
pH (eje X)	pCu'' (eje Y)
0.29	1.58
1.25	2.54



Función-traectoria $\rightarrow \text{pCu}'' = 1.29 + \text{pH}$

Evaluación de la Función $\rightarrow$

pH (eje X)	pCu'' (eje Y)
1.25	2.54
1.32	2.61



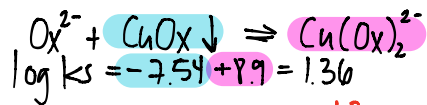
Función-traectoria $\rightarrow \text{pCu}'' = 3.93 - \text{pH}$

Evaluación de la Función $\rightarrow$

pH (eje X)	pCu'' (eje Y)
1.32	2.61
4.29	-0.36

Este equilibrio representativo al intervalo de pH dado, está afectado por el pH y el oxalato, por lo que debe sustituirse el valor de pOx= 1.0

$$4.29 \leq \text{pH} \leq 7.975$$



$$\log K_s = -7.54 + 8.9 = 1.36$$

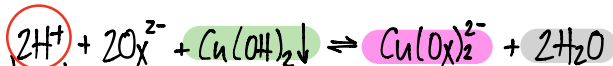
$$\log K_s'' = 1.36 - \cancel{\text{pOx}}^{1.0} = 0.36$$

$$\text{Función trayectoria} \rightarrow \text{pCu}'' = -0.36$$

Evaluación de la
Función

pH (eje X)	pCu'' (eje Y)
4.29	-0.36
7.975	-0.36

$$7.975 \leq \text{pH} \leq 14.9$$



$$\log K_s = -18.59 + 8.9 + (2 \times 14) = 18.31$$

$$\log K_s'' = 18.31 - \cancel{2\text{pOx}}^{1.0 \times 2} - \cancel{2\text{pH}} = 16.31$$

$$\text{Función trayectoria} \rightarrow \text{pCu}'' = -16.31 + 2\text{pH}$$

Evaluación de la
Función

pH (eje X)	pCu'' (eje Y)
7.975	-0.36
14.9	13.49

$$14.9 \leq \text{pH} \leq 18$$



$$\log K_s = -18.59 + 6.0 + 14 = 1.41$$

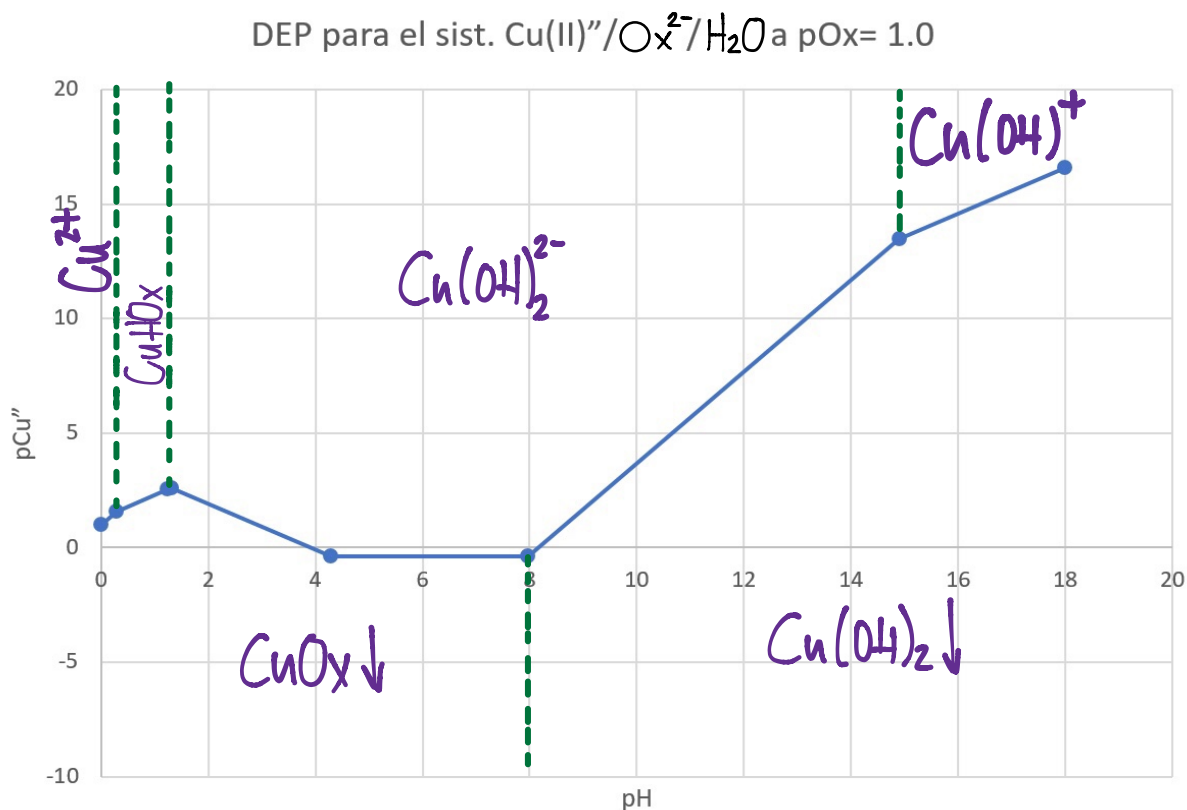
$$\log K_s'' = 1.41 - \text{pH}$$

$$\text{Función trayectoria} \rightarrow \text{pCu}'' = -1.41 + \text{pH}$$

Evaluación de la
función

pH (eje X)	pCu'' (eje Y)
14.9	13.49
18	16.59

Se grafica $pCu''=f(pH)$ para el $Cu(II)''$ a $pOx=1.0$ y se acomodan las especies en cada zona



Se observa una línea sólida que une a todos los puntos, ésta se define como la función trayectoria del Equilibrio Generalizado de Solubilidad

Las líneas punteadas dividen las zonas en las que predominan las especies

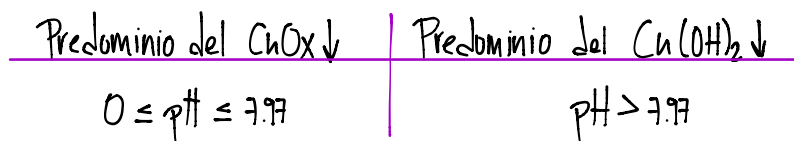
Una vez que construimos el DEP, es posible contestar las preguntas iniciales

a) Establece cuál es el sólido predominante a $pH=6$ cuando el $pCu''=-2$

En el DEP se observa que tanto mayor es la concentración del metal, la posibilidad de obtener algún precipitado también aumenta. La especie sólida que se obtenga dependerá del pH impuesto.

Considerando las condiciones teóricas, el sólido que predominaría sería el $CuOx↓$

b) Sólo observando el diagrama y las EZP, establece los intervalos de pH para el predominio de cada uno de los precipitados, considerando un $pCu'' = -1$



c) Considerando un $pCu'' = -3$, ¿Existe precipitado? ¿En qué porcentaje? Considera los siguientes pH= 4 y 12

c.1) pH= 4

Nos posicionamos en $pCu'' = -3$, observamos que cruzamos con la función trayectoria #4, en esta función sustituimos el valor de pH condicional= 4

$$\begin{aligned} \text{Función trayectoria de cruce \#4} &\rightarrow pCu'' = 3.93 - pH \\ pCu'' &= 3.93 - 4 \\ pCu'' &= -0.07 \end{aligned}$$

Esta concentración de saturación se compara contra el pCu'' impuesto ($pCu'' = -3$)

$$10^{0.07} < 10^{3.0}$$

Ya que la concentración de saturación es menor, Sí hay pp.

El porcentaje de precipitado se calcula realizando una diferencia entre la concentración de saturación y la impuesta por el pH

$$\% pp = \left(\frac{[M'']_{ini} - [M'']_{sat}}{[M'']_{ini}} \right) \times 100$$

$$\% pp = \left(\frac{10^{3.0} - 10^{0.07}}{10^{3.0}} \right) \times 100$$

$$\% pp = 99.88\%$$

c.2) pH = 12

Nos posicionamos nuevamente en $pCu'' = -3$, observamos que cruzamos con la función trayectoria #6, en esta función sustituimos el valor de pH condicional = 12

$$\begin{aligned}\text{Función trayectoria de cruce \# 6} &\rightarrow pCu'' = -16.31 + 2pH \\ pCu'' &= -16.31 + 2(12) \\ pCu'' &= 7.69\end{aligned}$$

Comparación : $10^{-7.69} < 10^{-3.0}$ Ya que la concentración de saturación es menor, Sí hay pp.

El porcentaje de precipitado se calcula realizando una diferencia entre la concentración de saturación y la impuesta por el pH

$$\% pp = \left(\frac{[M'']_{ini} - [M'']_{sat}}{[M'']_{ini}} \right) \times 100$$

$$\% pp = \left(\frac{10^{-3.0} - 10^{-7.69}}{10^{-3.0}} \right) \times 100$$

$$\% pp = 99.997\%$$