

Construcción y aplicaciones del DEP para Zn(II)' amortiguado con un $pNH_3 = 1.0$

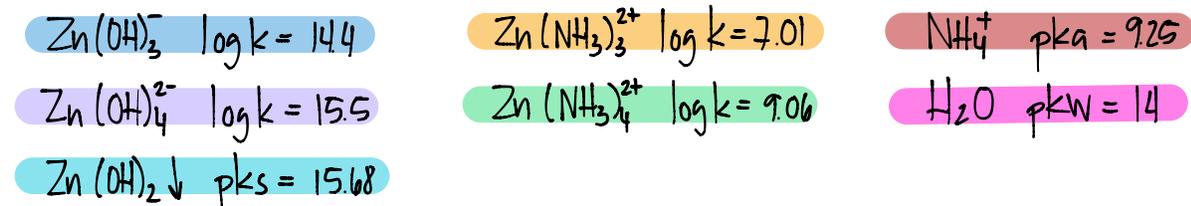
Este ejercicio ha sido resuelto y digitalizado con fines didácticos, se entiende que las condiciones presentadas en los incisos son teóricas e improbables en la práctica.

Se tiene una solución de Zn(II) a la cual posteriormente se le impone un $pNH_3 = 1.0$, construye el DEP correspondiente y resuelve los siguientes incisos:

- Si se tiene una solución de Zinc [$10^{-2.5} M$], establecer si existe precipitado y de ser así, en ¿Qué porcentaje? Cuando se tiene un $pH = 7, 10$ y 13.5
- Encuentre el valor o intervalo de pH donde es posible precipitar al Zinc en un mínimo del 97%
- ¿En qué intervalo de pH es posible mantener al Zinc soluble en al menos un 98%?

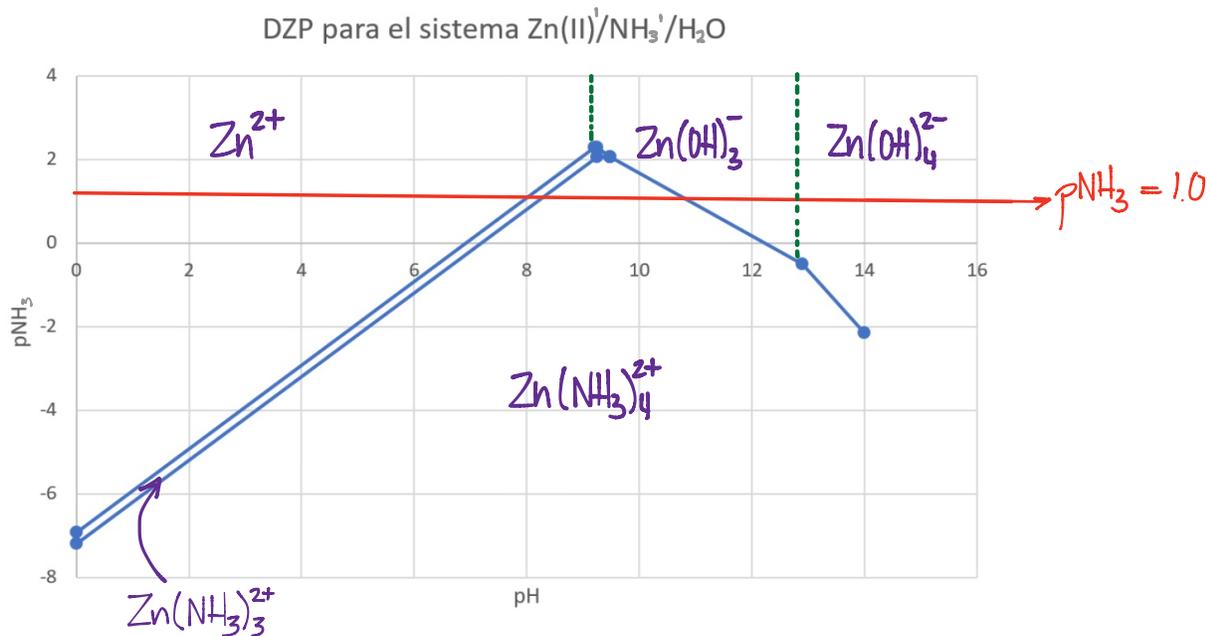
*(NH_3) hace referencia al par conjugado (NH_4^+/NH_3) $pK_a = 4.65$

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



Como se observa en los datos anteriores, el Zinc en solución acuosa forma dos complejos y una especie insoluble ($Zn(OH)_2 \downarrow$), pero al agregar amonio no se forman precipitados, sólo complejos, por lo que partimos únicamente del DZP para construir el DEP

Para iniciar, en el DZP se realiza un corte a $pNH_3 = 1.0$



El corte en el DZP intercepta con 3 funciones trayectoria y una barrera de zona de predominio, las funciones se igualan a $p\text{NH}_3 = 1.0$ y posteriormente se despeja el valor del pH de cruce

1ra Intersección

$$\frac{-20.74 + 3\text{pH}}{3} = 1.0$$

$$-20.74 + 3\text{pH} = (1.0 \times 3)$$

$$3\text{pH} = 3 + 20.74$$

$$\text{pH} = \frac{23.74}{3}$$

$$\text{pH} = 7.913$$

2da Intersección

$$-7.2 + \text{pH} = 1.0$$

$$\text{pH} = 1.0 + 7.2$$

$$\text{pH} = 8.2$$

3ra Intersección

$$\frac{36.66 - 3\text{pH}}{4} = 1.0$$

$$36.66 - 3\text{pH} = (1.0 \times 4)$$

$$3\text{pH} = 4 - 36.66$$

$$\text{pH} = \frac{-32.66}{3}$$

$$|\text{pH} = -10.886|$$

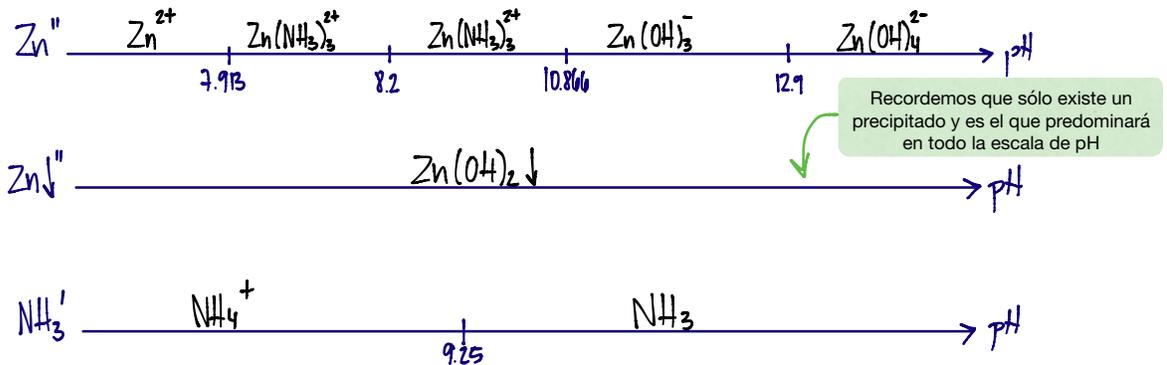
$$\text{pH} = 10.886$$

4ta Intersección

$$\text{pH} = 12.9$$

Cruce con una línea que divide las zonas de predominio en $\text{pH} = 12.9$

Se construyen nuevas EZP con los pH de cruce que se han calculado anteriormente



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/SLI6ZRnbnvM>



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

$0 \leq \text{pH} \leq 7.913$ $2\text{H}^+ + \text{Zn}(\text{OH})_2 \downarrow \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$

$\log K_s = -15.68 + (2 \times 14)$
 $\log K_s = 12.32$

A los logaritmos de las constantes de las especies que se presentan de lado **izquierdo** de la reacción, se les antepone un **signo negativo**, pues se están disociando

A los logaritmos de las constantes de las especies que se encuentran de lado **derecho** de la reacción, se les antepone un **signo positivo**, pues se están formando

Se hace énfasis en que dicha K también puede ser obtenida aplicando **Ley de Hess**, dirígete al siguiente video, en donde se explica paso a paso este método
<https://youtu.be/05tG6w0K6gY>



Considerando que se tienen dos amortiguamientos (pH y $\text{pNH}_3 = 1.0$) se obtiene la siguiente constante bicondicional y función trayectoria

$\log K_s'' = 12.32 - 2\text{pH}$

Función trayectoria $\rightarrow \text{pZn}'' = -12.32 + 2\text{pH}$

Este equilibrio representativo al intervalo de pH dado, sólo está afectado por el pH, no se ve afectado por el amonio

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)	pZn'' (eje Y)
0	-12.32
7.913	3.506

El procedimiento antes descrito se repite para cada uno de los equilibrios representativos en cada intervalo de pH, desde 0 hasta 14

$$7.913 \leq \text{pH} \leq 8.2$$



$$\log K_s = (3 \times (-9.25)) - 15.68 + 7.01 + (2 \times 14) = -8.42$$

$$\log K_s'' = -8.42 + \text{pH} - 3\text{pNH}_3 \xrightarrow{1.0 \times 3} = -11.42$$

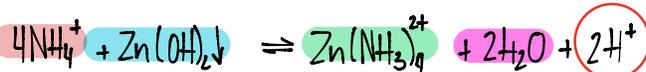
Función trayectoria $\rightarrow \text{pZn}'' = 11.42 - \text{pH}$

Evaluación de la función

pH (eje X)	pZn'' (eje Y)
7.913	3.506
8.2	3.22

Este equilibrio representativo al intervalo de pH dado, está afectado por el pH y el amonio, por lo que debe sustituirse el valor de $\text{pNH}_3 = 1.0$

$$8.2 \leq \text{pH} \leq 9.25$$



$$\log K_s = (4 \times (-9.25)) - 15.68 + 9.06 + (2 \times 14) = -15.62$$

$$\log K_s'' = -15.62 + 2\text{pH} - 4\text{pNH}_3 \xrightarrow{4.0} = -19.62$$

Función trayectoria $\rightarrow \text{pZn}'' = 19.62 - 2\text{pH}$

evaluación de la función

pH (eje X)	pZn'' (eje Y)
8.2	3.22
9.25	1.12

$$9.25 \leq \text{pH} \leq 10.886$$



$$\log K_s = -15.68 + 9.06 + (2 \times 14) = 21.38$$

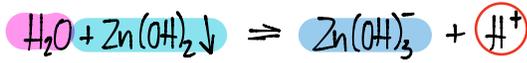
$$\log K_s'' = 21.38 - 2\text{pH} + 4\text{pNH}_3 \xrightarrow{4.0} = 17.38$$

Función trayectoria $\rightarrow \text{pZn}'' = -17.38 + 2\text{pH}$

Evaluación de la función

pH (eje X)	pZn'' (eje Y)
9.25	1.12
10.886	4.393

$$10.886 \leq \text{pH} \leq 12.9$$



$$\log K_s = -14 - 15.68 + 14.4 = -15.28$$

$$\log K_s'' = -15.28 + \text{pH}$$

Función trayectoria $\rightarrow \text{pZn}'' = 15.28 - \text{pH}$

Evaluación de la función \rightarrow

pH (eje X)	pZn'' (eje Y)
10.886	4.393
12.9	2.38

$$12.9 \leq \text{pH} \leq 14$$



$$\log K_s = -(2 \times 14) - 15.68 + 15.5 = -28.18$$

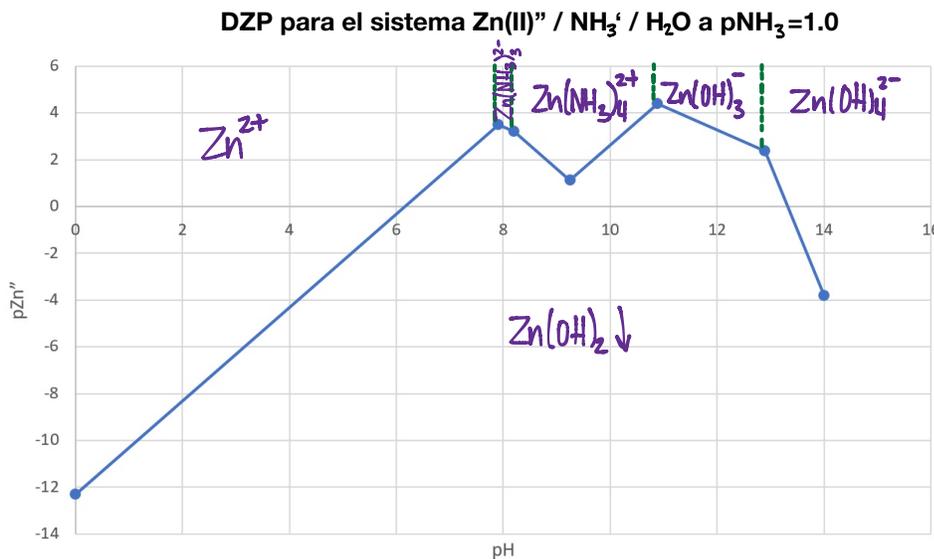
$$\log K_s'' = -28.18 + 2\text{pH}$$

Función trayectoria $\rightarrow \text{pZn}'' = 28.18 - 2\text{pH}$

Evaluación de la función \rightarrow

pH (eje X)	pZn'' (eje Y)
12.9	2.38
14	0.18

Se grafica $\text{pM}'' = f(\text{pH})$ para el $\text{Zn}(\text{II})''$ a $\text{pNH}_3 = 1.0$



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 distintas especies

Una vez obtenido el DZP, es posible resolver los incisos iniciales:

a) Si se tiene una solución de Zinc [$10^{-2.5}$ M], establecer si existe precipitado y de ser así, en ¿Qué porcentaje? Cuando se tiene un pH= 7, 10 y 13.5

a.1) pH = 7

Nos posicionamos en $pZn''=2.5$, observamos que cruzamos con la función trayectoria #1, en esta función sustituimos el valor de pH condicional= 7

$$\begin{aligned} \text{Función trayectoria} &\longrightarrow pZn'' = -12.32 + 2pH \\ \text{de cruce \#1} & \\ & pZn'' = -12.32 + 2(7) \\ & pZn'' = 1.68 \end{aligned}$$

Esta concentración de saturación se compara contra el pZn'' impuesto ($pZn''=2.5$)

$$10^{-1.68} > 10^{-2.5}$$

Ya que la concentración de saturación es mayor, No hay pp.

a.2) pH = 10

Nos posicionamos en $pZn''=2.5$, observamos que cruzamos con la función trayectoria #4, en esta función sustituimos el valor de pH condicional= 10

$$\begin{aligned} \text{Función trayectoria} &\longrightarrow pZn'' = -17.38 + 2pH \\ \text{de cruce \#4} & \\ & pZn'' = -17.38 + 2(10) \\ & pZn'' = 2.62 \end{aligned}$$

Esta concentración de saturación se compara contra el pZn'' impuesto ($pZn''=2.5$)

$$10^{-2.62} < 10^{-2.5}$$

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

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

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

$$\% \text{ pp} = \left(\frac{10^{-2.5} - 10^{-2.62}}{10^{-2.5}} \right) \times 100$$

$$\% \text{ pp} = 20.56 \%$$

a.3) pH = 13.5

Nos posicionamos en $pZn^{n+}=2.5$, observamos que cruzamos con la función trayectoria #6, en esta función sustituimos el valor de pH condicional= 13.5

Función trayectoria de cruce #6 \rightarrow

$$pZn^{n+} = 28.18 - 2pH$$
$$pZn^{n+} = 28.18 - 2(13.5)$$
$$pZn^{n+} = 1.18$$

Esta concentración de saturación se compara contra el pZn^{n+} impuesto ($pZn^{n+}=2.5$)

$$10^{-1.18} > 10^{-2.5}$$

Ya que la concentración de saturación es mayor, No hay pp.

b) Encuentre el valor o intervalo de pH donde es posible precipitar al Zinc en un mínimo del 97%

Se considera que la solución de Zinc de concentración $[10^{-2.5} \text{ M}]$ es 100% soluble, por tanto, calculamos la concentración necesaria para que el Níquel precipite en un 97%, es decir, que sea 3% soluble

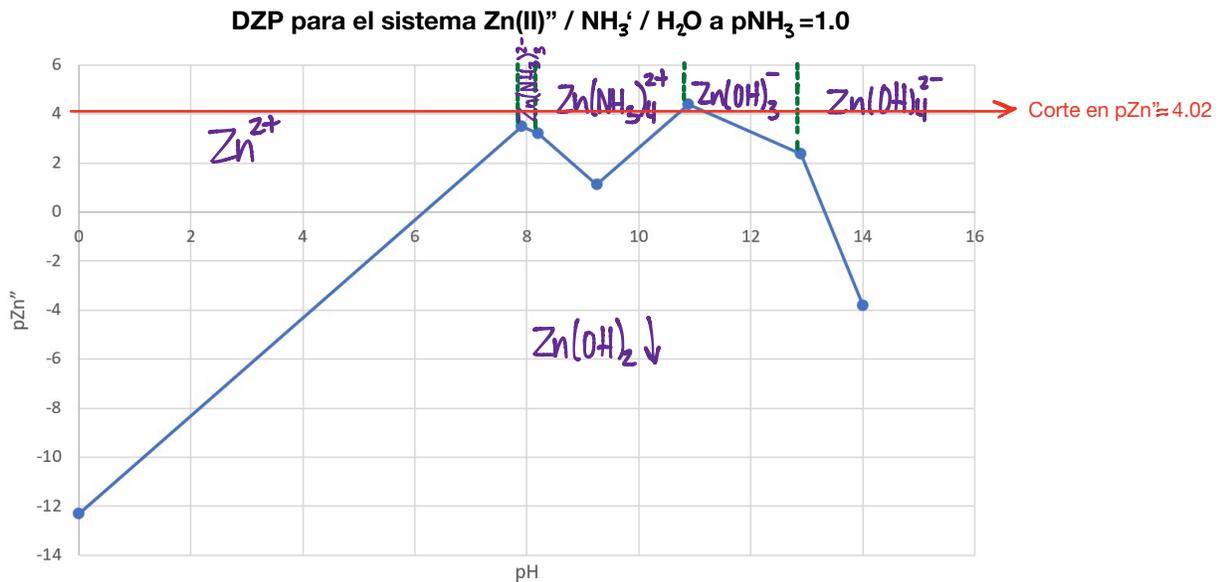
$$10^{-2.5} \text{ M} \rightarrow 100\% \text{ soluble}$$

$$X \leftarrow 3\% \text{ soluble}$$

$$X = 10^{-4.02} \text{ M}$$

Se obtiene el $(-\log)$ de la concentración anterior y se realiza un corte sobre el gráfico en el eje Y

$$-\log(10^{-4.02}) = 4.02$$



El corte intercepta con las trayectorias #4 y #5, por lo tanto, en ambas funciones se sustituye el valor del $pZn'' = 4.02$ para despejar los valores del intervalo de pH

Función-trayectoria #4

$$pZn'' = -17.38 + 2pH$$

$$4.02 = -17.38 + 2pH$$

$$4.02 + 17.38 = 2pH$$

$$21.4 = 2pH$$

$$pH = \frac{21.4}{2}$$

$$pH = 10.7$$

Función-trayectoria #5

$$pZn'' = -15.28 + pH$$

$$4.02 = -15.28 + pH$$

$$-pH = -15.28 + 4.02$$

$$-pH = -11.26$$

$$pH = 11.26$$

Por lo tanto, el intervalo de pH en el que es posible precipitar al Zinc en al menos un 97% es el siguiente

$$10.7 \leq pH \leq 11.26$$

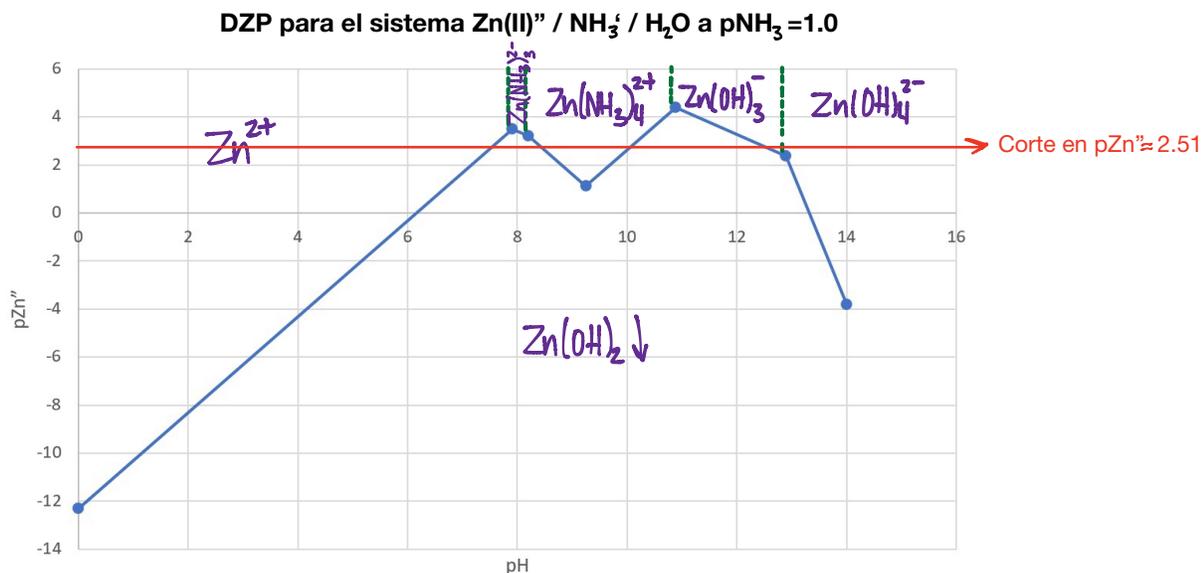
c) ¿En qué intervalo de pH es posible mantener al Zinc soluble en al menos un 98%?

Se considera que la solución de Zinc de concentración $[10^{-2.5} M]$ es 100% soluble, por lo tanto, calculamos la concentración necesaria para que el Zinc sea un 98% soluble, es decir, 2% insoluble

$$\begin{array}{l} 10^{-2.5} M \longrightarrow 100\% \text{ soluble} \\ X \longleftarrow 98\% \text{ soluble} \\ \boxed{X = 10^{-2.508} M} \end{array}$$

Se obtiene el $(-\log)$ de la concentración anterior y se realiza un corte sobre el gráfico en el eje Y

$$-\log(10^{-2.508}) \approx 2.51$$



El corte intercepta con las trayectorias #1, #3, #4 y #5, por lo tanto, en cada función se sustituye el valor del $pZn'' = 2.51$, para despejar los valores de pH

Función trayectoria #1

$$pZn'' = -12.32 + 2pH$$

$$2.51 = -12.32 + 2pH$$

$$2.51 + 12.32 = 2pH$$

$$14.83 = 2pH$$

$$pH = \frac{14.83}{2}$$

$$pH = 7.4$$

Función trayectoria #3

$$pZn'' = 19.62 - 2pH$$

$$2.51 = 19.62 - 2pH$$

$$2.51 - 19.62 = -2pH$$

$$-17.11 = -2pH$$

$$pH = \frac{-17.11}{-2}$$

$$pH = 8.5$$

Función trayectoria #4

$$pZn'' = -17.38 + 2pH$$

$$2.51 = -17.38 + 2pH$$

$$2.51 + 17.38 = 2pH$$

$$19.89 = 2pH$$

$$pH = \frac{19.89}{2}$$

$$pH = 9.9$$

Función trayectoria #5

$$pZn'' = 15.28 - pH$$

$$2.51 = 15.28 - pH$$

$$2.51 - 15.28 = -pH$$

$$-12.77 = -pH$$

$$pH = 12.77$$

Por lo tanto, los valores e intervalo de pH en el que es posible mantener soluble al Zinc en al menos un 98% son los siguientes

$$pH < 7.4$$

$$8.5 < pH < 9.9$$

$$pH > 12.7$$