

Construcción y aplicaciones del DEP para el sistema de Ni(II)' amortiguado con un pAc'=-1.0

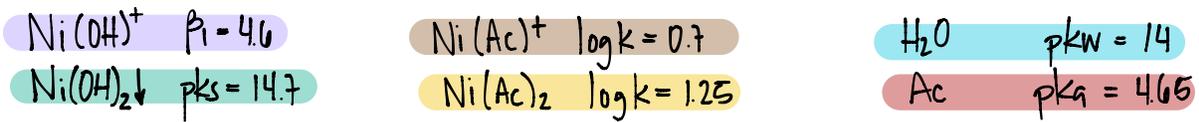
Este ejercicio ha sido resuelto y digitalizado con fines didácticos, se entiende que las condiciones presentadas en los incisos son teóricas e improbables en la práctica.

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

- Si se tiene una solución de Níquel [$10^{-2.5} M$], establecer si existe precipitado y de ser así, en ¿Qué porcentaje? Cuando se tiene un pH = 2, 5 y 11
- Encuentre el valor o intervalo de pH donde es posible precipitar al Níquel en un mínimo del 97%
- ¿En qué intervalo de pH es posible mantener al Níquel soluble en al menos un 97%?

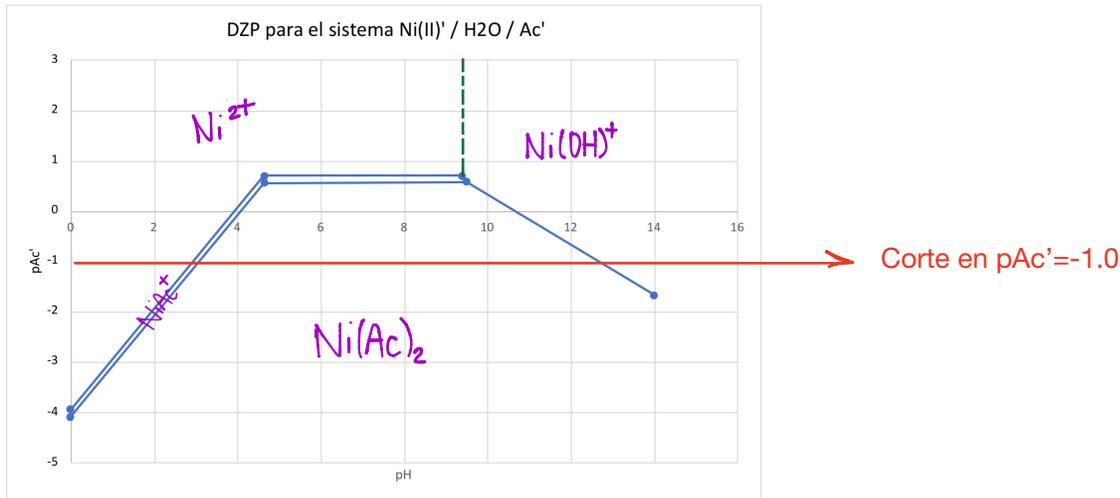
*(Ac) hace referencia al Ácido acético (CH_3COOH) pKa = 4.65

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



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

Para iniciar, se realiza un corte en el DZP, a un pAc' = -1.0



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

1ra Intersección

$$-3.95 + pH = -1.0$$

$$pH = -1.0 + 3.95$$

$$pH = 2.95$$

2da Intersección

$$-4.1 + pH = -1.0$$

$$pH = -1.0 + 4.1$$

$$pH = 3.1$$

3ra Intersección

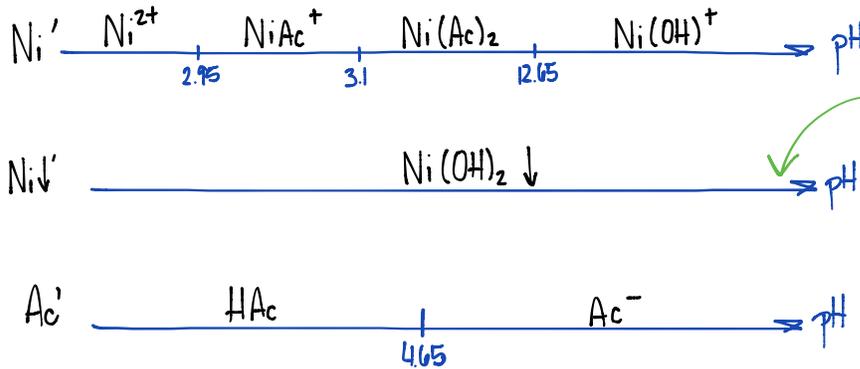
$$\frac{10.65 - pH}{2} = -1.0$$

$$10.65 - pH = -2$$

$$(-pH = -2 - 10.65) \times -1$$

$$pH = 12.65$$

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



Recordemos que sólo existe un precipitado y es el que predominará en toda la escala de pH

Recordando que se pretende construir el DEP, proponemos el siguiente **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 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.

$0 \leq pH \leq 2.95$

$2H^+ + Ni(OH)_2\downarrow \rightleftharpoons Ni^{2+} + 2H_2O$

$\log K_s = -14.7 + (2 \times 14)$

$\log K_s = 13.3$

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 pAc' = -1.0) se obtiene la siguiente constante bicondional y función trayectoria

$$\log k_s'' = 13.3 - 2pH$$

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

Función trayectoria → $pNi'' = -13.3 + 2pH$

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)	pNi'' (eje Y)
0	-13.3
2.95	-7.4

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

$2.95 \leq pH \leq 3.1$



$$\log k_s = -4.65 - 14.7 + 0.7 + (2 \times 14) = 9.35$$

$$\log k_s' = 9.35 - pH - pAc = 10.35$$

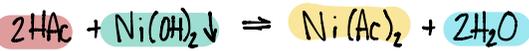
Este equilibrio representativo al intervalo de pH dado, esta afectado por el pH y el Acetato, por lo que debe sustituirse el valor de pAc = -1.0

Función trayectoria → $pNi'' = -10.35 + pH$

Evaluación de la función →

pH (eje X)	pNi'' (eje Y)
2.95	-7.4
3.1	-7.25

$$3.1 \leq \text{pH} \leq 4.65$$



$$\log K_s = -(2 \times 4.65) - 14.7 + 1.25 + (2 \times 14) = 5.25$$

$$\log K_s'' = 5.25 - 2\text{pAc} \xrightarrow{-2.0} = 7.25$$

$$\text{Función trayectoria} \rightarrow \text{pNi}'' = -7.25$$

$$\begin{array}{c} \text{Evaluación de} \\ \text{la función} \end{array} \rightarrow \begin{array}{c|c} \text{pH (eje X)} & \text{pNi}'' \text{ (eje Y)} \\ \hline 3.1 & -7.25 \\ 4.65 & -7.25 \end{array}$$

$$4.65 \leq \text{pH} \leq 12.65$$



$$\log K_s = -14.7 + 1.25 + (2 \times 14) = 14.55$$

$$\log K_s'' = 14.55 - 2\text{pH} \xrightarrow{-2.0} = 16.55$$

$$\text{Función trayectoria} \rightarrow \text{pNi}'' = -16.55 + 2\text{pH}$$

$$\begin{array}{c} \text{Evaluación de} \\ \text{la función} \end{array} \rightarrow \begin{array}{c|c} \text{pH (eje X)} & \text{pNi}'' \text{ (eje Y)} \\ \hline 4.65 & -7.25 \\ 12.65 & 8.75 \end{array}$$

$$12.65 \leq \text{pH} \leq 14$$



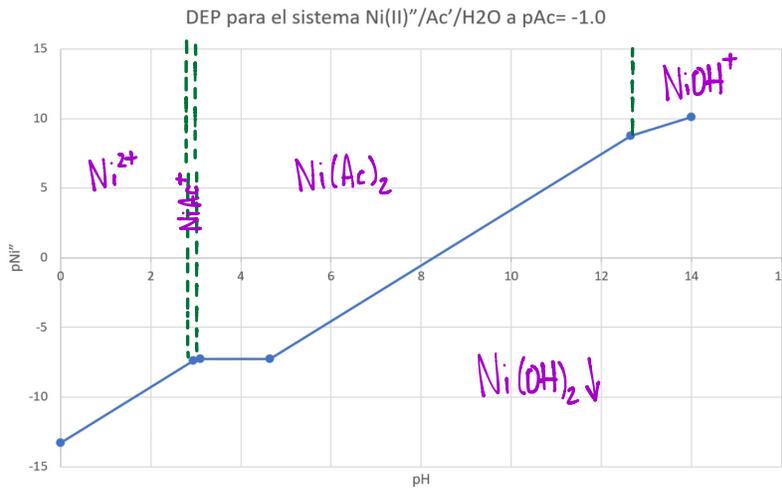
$$\log K_s = -14.7 + 4.6 + 14 = 3.9$$

$$\log K_s'' = 3.9 - \text{pH}$$

$$\text{Función trayectoria} \rightarrow \text{pNi}'' = -3.9 + \text{pH}$$

$$\begin{array}{c} \text{Evaluación de} \\ \text{la función} \end{array} \rightarrow \begin{array}{c|c} \text{pH (eje X)} & \text{pNi}'' \text{ (eje Y)} \\ \hline 12.65 & 8.75 \\ 14 & 10.1 \end{array}$$

Se grafica $pNi''=f(pH)$ para el $Ni(II)''$ a $pAc' = -1.0$ 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 distintas especies

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

a) Si se tiene una solución de Níquel [$10^{2.5} M$] establecer si existe precipitado y de ser así, en ¿Qué porcentaje? Cuando se tiene un $pH = 2, 5$ y 11

a.1) $pH = 2$

Nos posicionamos en $pNi'' = 2.5$, observamos que cruzamos con la función trayectoria #1, en esta función sustituimos el valor de pH condicional = 2

Función trayectoria de cruce #1 $\rightarrow pNi'' = -13.3 + 2pH$

$$pNi'' = -13.3 + 2(2)$$

$$pNi'' = -9.3$$

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

$$10^{9.3} > 10^{-2.5}$$

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

a.2) pH = 5

Nos posicionamos en $pNi^{II}=2.5$, observamos que cruzamos con la función trayectoria #4, en esta función sustituimos el valor de pH condicional= 5

Función trayectoria de cruce #4 \rightarrow

$$pNi^{II} = -16.55 + 2pH$$
$$pNi^{II} = -16.55 + 2(5)$$
$$pNi^{II} = -6.55$$

Esta concentración de saturación se compara contra el pNi^{II} impuesto ($pNi^{II}=2.5$)

$$10^{-6.55} > 10^{-2.5}$$

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

a.3) pH = 11

Nos posicionamos en $pNi^{II}=2.5$, observamos que cruzamos con la función trayectoria #4, en esta función sustituimos el valor de pH condicional= 11

Función trayectoria de cruce #4 \rightarrow

$$pNi^{II} = -16.55 + 2pH$$
$$pNi^{II} = -16.55 + 2(11)$$
$$pNi^{II} = 5.45$$

Esta concentración de saturación se compara contra el pNi^{II} impuesto ($pNi^{II}=2.5$)

$$10^{-5.45} < 10^{-2.5}$$

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

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

$$\% \text{ pp} = \left(\frac{10^{-25} - 10^{-5.45}}{10^{-25}} \right) \times 100$$

$$\% \text{ pp} = 99.88\%$$

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

Se considera que la solución de Níquel de concentración $[10^{-25} \text{ M}]$ es 100% soluble, por tanto calculamos la concentración necesaria para que el Níquel precipite en un 97%, es decir, que sea 3% soluble

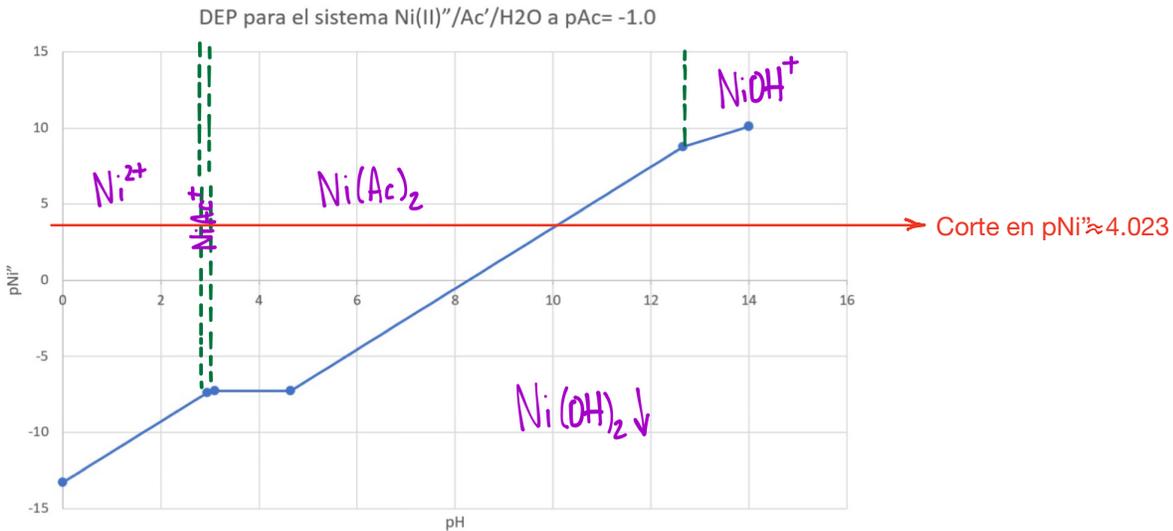
$$10^{-25} \text{ M} \rightarrow 100\% \text{ soluble}$$

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

$$X = 10^{-4.023} \text{ M} \rightarrow$$

Se obtiene el (-log) de esta concentración y se realiza un corte en el gráfico sobre el eje Y

$$\rightarrow -\log(10^{-4.023}) = 4.023$$



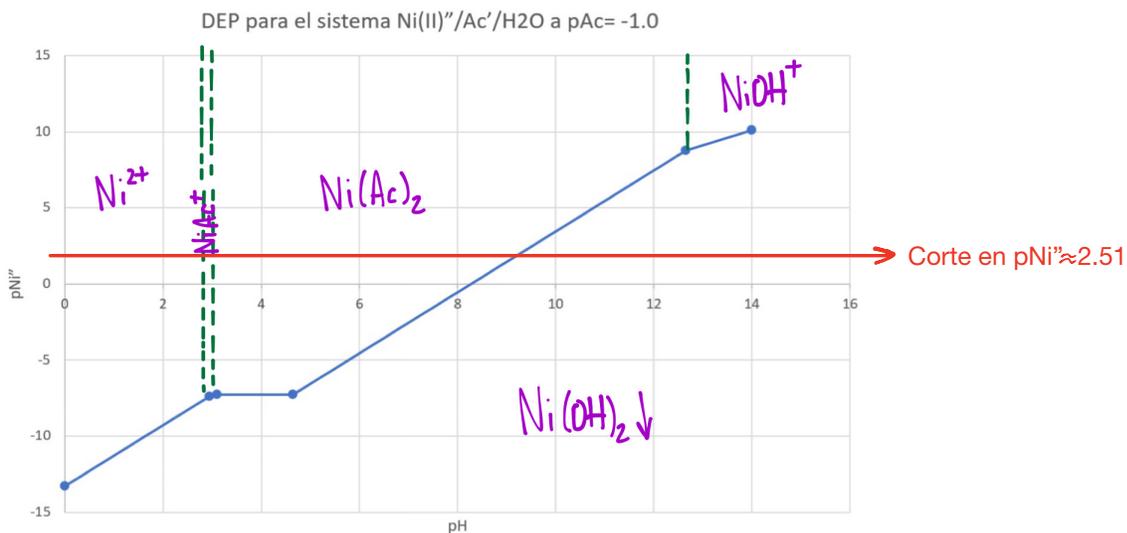
El corte intercepta con la función trayectoria #4, en dicha función se sustituye el valor del $pNi^{2+} = 4.023$ y se despeja el valor de pH donde el Níquel precipita en un 97%

$$\begin{aligned} \text{Función-trayectoria} \quad \#4 \quad &\rightarrow \quad pNi^{2+} = -16.55 + 2pH \\ 4.023 &= -16.55 + 2pH \\ 4.023 + 16.55 &= 2pH \\ \frac{4.023 + 16.55}{2} &= pH \\ pH &= 10.3 \end{aligned}$$

c) ¿En qué intervalo de pH es posible mantener al Níquel soluble en al menos un 97%?

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

$$\begin{aligned} 10^{-2.5} M &\rightarrow 100\% \text{ soluble} \\ X &\rightarrow 97\% \text{ soluble} \\ X = 10^{-2.509} M &\rightarrow \text{Se obtiene el } (-\log) \text{ de esta concentración y se realiza un corte en el gráfico sobre el eje Y} \rightarrow -\log(10^{-2.509}) \approx \boxed{2.51} \end{aligned}$$



El corte ha intersectado con la función trayectoria #4, en dicha función se sustituye el valor del $pNi^{II} = 2.51$ y se despeja el valor de pH donde el Níquel es soluble al 97%

$$\begin{aligned} \text{Función trayectoria} &\rightarrow pNi^{II} = -16.55 + 2pH \\ \text{\# 4} & \\ 2.51 &= -16.55 + 2pH \\ 2.51 + 16.55 &= 2pH \\ \frac{2.51 + 16.55}{2} &= pH \\ pH &= 9.53 \end{aligned}$$