

Tema 8. Volumetrías de precipitación**Grupo D. Curso 2016/17**

(Estos contenidos se completarán con los apuntes de clase)

Contenidos

Introducción

Curvas de valoración.

Efecto del medio sobre las curvas de valoración.

Detección del punto final.

Error de valoración.

Aplicaciones.

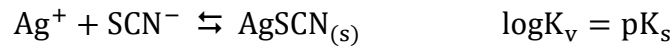
1. Introducción

Las volumetrías de precipitación hacen uso de una reacción volumétrica en la que se forma un precipitado suficientemente insoluble. Las aplicaciones de este tipo de volumetrías son menores que las basadas en reacciones ácido-base, formación de complejos y redox. Esto es debido a que pocas reacciones de precipitación cumplen los requisitos necesarios para su utilización en análisis volumétrico, muchas reacciones no son suficientemente cuantitativas, otras son muy lentas, otras no proporcionan un producto de composición bien definida (debido a la adsorción y contaminación del precipitado) y, para algunas reacciones que podrían ser útiles, no se dispone de un indicador adecuado. Estos inconvenientes dan lugar a que las volumetrías de precipitación estén limitadas al análisis de unos pocos compuestos. Los ejemplos más sobresalientes son la determinación argentimétrica de haluros, la de Ag^+ con SCN^- , la de SO_4^{2-} con Ba^{2+} y la de Zn^{2+} con $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$.

2. Curvas de valoración

Durante una volumetría de precipitación se produce la combinación de un anión y un catión para dar lugar a una especie insoluble. La curva de valoración puede definirse como la representación de la concentración del catión o del anión (pM o pA) en función del volumen de valorante, que puede ser tanto el metal como el anión.

El caso más sencillo y representativo lo constituye una reacción de estequiometría 1:1. Por ejemplo, en la valoración de plata con tiocianato:



Este equilibrio está gobernado por el producto de solubilidad:

$$K_s = [\text{Ag}^+][\text{SCN}^-] = 10^{-12}$$

Para resolver el equilibrio, dado que tenemos dos incógnitas, necesitamos un balance que podemos obtener del grado de avance de la reacción o de la combinación de los balances de masa para la plata y el tiocianato:

$$C_{\text{Ag}} - [\text{Ag}^+] = C_{\text{SCN}} - [\text{SCN}^-]$$

Si valoramos un volumen conocido, V_o , de plata con una disolución de tiocianato, tendremos:

$$C_{\text{Ag}}^o \frac{V_o}{V_o + v} - [\text{Ag}^+] = C_{\text{SCN}}^o \frac{v}{V_o + v} - [\text{SCN}^-]$$

Finalmente, despejando tendremos:

$$v = V_o \frac{C_{\text{Ag}}^o - [\text{Ag}^+] + [\text{SCN}^-]}{C_{\text{SCN}}^o + [\text{Ag}^+] - [\text{SCN}^-]}$$

Esta ecuación puede ponerse en función de la plata o del tiocianato sustituyendo del producto de solubilidad:

$$v = V_o \frac{C_{\text{Ag}}^o - [\text{Ag}^+] + \frac{K_s}{[\text{Ag}^+]}}{C_{\text{SCN}}^o + [\text{Ag}^+] - \frac{K_s}{[\text{Ag}^+]}} = V_o \frac{C_{\text{Ag}}^o - \frac{K_s}{[\text{SCN}^-]} + [\text{SCN}^-]}{C_{\text{SCN}}^o + \frac{K_s}{[\text{SCN}^-]} - [\text{SCN}^-]}$$

Veamos ahora un ejemplo de cómo construir gráficamente una curva de valoración.

Problema 1. Construir la curva de la valoración de 50 mL de KCl 0.0400 M con AgNO_3 0.0500 M ($pK_s(\text{AgCl}) = 9.75$)

Necesitamos el volumen de equivalencia:

$$v_{\text{eq}} = \frac{C_{\text{Cl}}^o \times V_o}{C_{\text{Ag}}^o} = \frac{0.04 \times 50}{0.05} = 40 \text{ mL}$$

1) **Punto inicial** ($v = 0$): No hay ion plata, solo cloruro
 $p\text{Cl} = -\log C_{\text{Cl}}^o = -\log(0.04) = 1.40$

Sin embargo, la adición de un volumen muy pequeño de disolución de plata producirá una concentración de plata en el equilibrio:

$$[\text{Ag}^+] \cong \frac{K_s}{[\text{Cl}^-]} = \frac{10^{-9.75}}{0.04} = 10^{-8.35}$$

que es cuando empieza a precipitar el AgCl. Por lo tanto, $p\text{Cl} = 1.40$ y $p\text{Ag} \approx 8.35$

2) **Punto de semiequivalencia:** $v = v_{eq}/2 = 20 \text{ mL}$

Antes del punto de equivalencia el reactivo limitante es la plata, por lo que la concentración de cloruro en exceso será:

$$[\text{Cl}^-] = C_{\text{Cl}} - C_{\text{Ag}}$$

Justo en el punto de punto de semiequivalencia habrá reaccionado la mitad del cloruro, por lo que quedará en exceso la otra mitad:

$$[\text{Cl}^-] = \frac{1 \cdot 0.04 \times 50}{2 \cdot 50 + 20} = 0.01429 \text{ M}$$

Como la reacción es cuantitativa podemos suponer que esta concentración es igual a la de equilibrio y obtener la concentración de plata libre a partir del producto de solubilidad:

$$[\text{Ag}^+] = \frac{K_s}{[\text{Cl}^-]} = \frac{10^{-9.75}}{0.01429} = 10^{-7.91}$$

Por lo tanto, $p\text{Cl} = 1.84$ y $p\text{Ag} = 7.91$

2) **Punto de equivalencia:** $v = v_{eq} = 40 \text{ mL}$

En este punto hay una relación estequiométrica entre el cloruro y la plata en equilibrio:

$$[\text{Cl}^-] = [\text{Ag}^+]$$

Considerando el producto de solubilidad:

$$s = [\text{Cl}^-] = [\text{Ag}^+] = \sqrt{K_s} = 10^{-4.88}$$

Por lo tanto, $p\text{Cl} = p\text{Ag} = 4.88$

2) **Punto de exceso de valorante:** $v = 3/2 v_{eq} = 60 \text{ mL}$

Se ha añadido un exceso de $1/2 v_{eq} = 20 \text{ mL}$ de valorante:

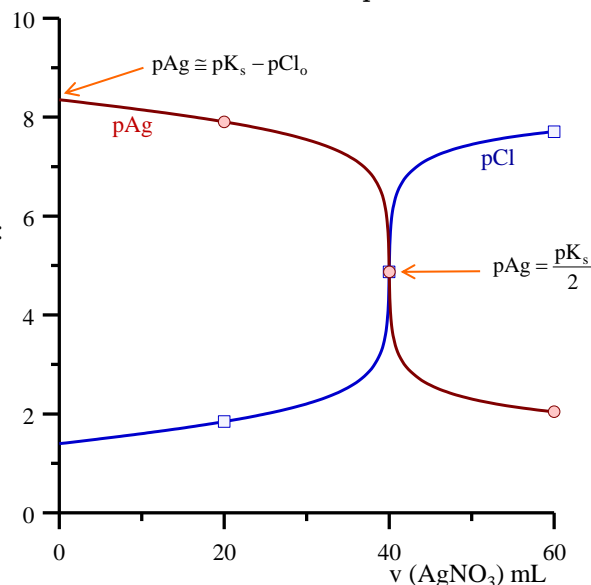
$$[\text{Ag}^+] = \frac{0.05 \times 20}{50 + 60} = 0.009091 \text{ M}$$

Como la reacción es cuantitativa podemos suponer que esta concentración es igual a la de equilibrio y obtener la concentración de cloruro del producto de solubilidad:

$$[\text{Cl}^-] = \frac{K_s}{[\text{Ag}^+]} = \frac{10^{-9.75}}{0.009091} = 10^{-7.71}$$

Por lo tanto, $p\text{Cl} = 7.71$ y $p\text{Ag} = 2.04$

Finalmente, la curva de valoración será:



Cuando se valora cloruro con plata, la curva de valoración pAg es sigmoideal descendente, y la de pCl sigmoideal ascendente y casi simétricas (la pequeña discrepancia se debe a la dilución) alrededor de:

$$pCl = pAg = \frac{pK_s}{2}$$

puesto que en el punto de equivalencia se cumple que:

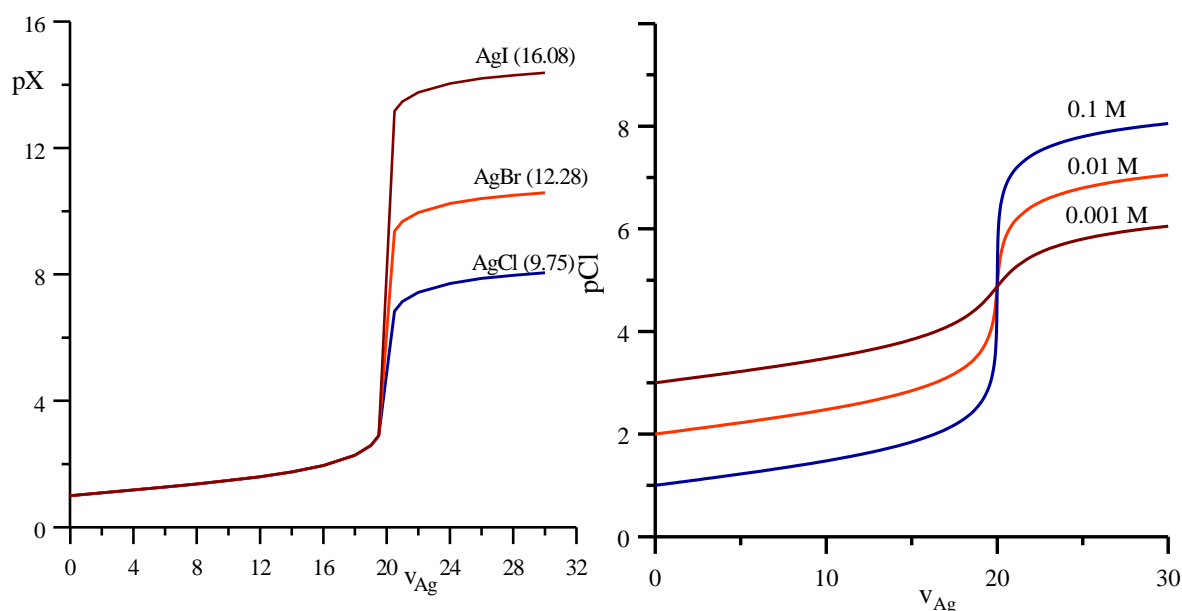
$$[Ag^+] = [Cl^-] = (K_s)^{1/2}$$

que es independiente de las concentraciones o volúmenes iniciales de valorado y valorante. Las curvas son similares para cualquier precipitado de estequiometría 1:1, como $AgSCN$.

Ejercicio 1. Dibuja la curva de valoración (pAg vs v) y la curva de valoración ($pSCN$ vs v) de la valoración de 20 mL de Ag^+ 0.05 M con SCN^- 0.1 M. ($pK_s=12$)

Extensión del salto

Al igual que en el resto de las valoraciones el salto de la curva de valoración se ve afectado por la constante de la reacción volumétrica (en este caso $\log K_v = pK_s$) y la concentración total de la sustancia valorada en el punto de equivalencia. Al aumentar pK_s (disminuir la solubilidad del precipitado) y al aumentar la concentración, aumenta el salto.



El comportamiento de estas curvas es similar al de la valoración de un ácido fuerte con una base fuerte, dada la similitud formal entre el producto de solubilidad del $AgCl$ y la constante de autoprotólisis del agua.

Para evaluar la extensión del salto podemos cuantificar la variación de pCl dentro de la zona de errores entre -1% y $+1\%$ respecto a la concentración total en el punto de equivalencia, suponiendo que la precipitación es cuantitativa:

$$-1\% \quad \text{queda un 1\% de cloruro sin valorar:} \quad pCl_{-1\%} = -\log(0.01C_{eq}) = 2 + pC_{eq}$$

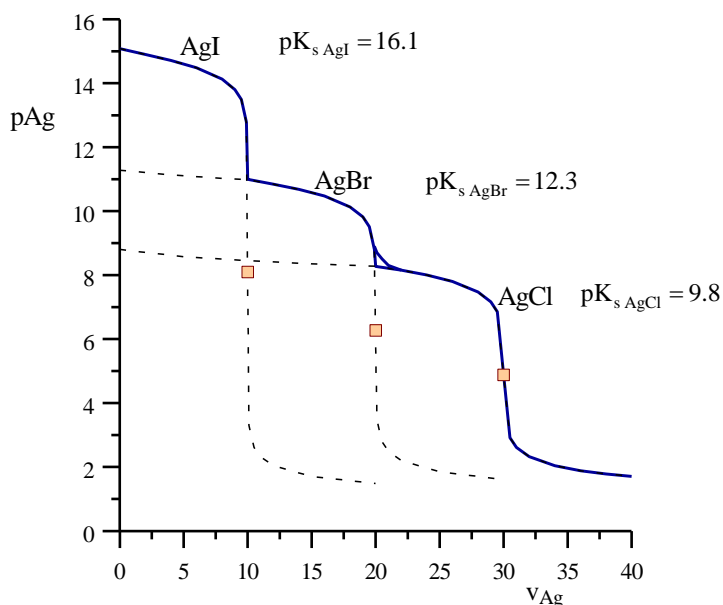
$+1\%$ se ha añadido un exceso de un 1% de valorante:

$$pCl_{+1\%} = pK_s + \log(0.01C_{eq}) = pK_s - 2 - pC_{eq}$$

$$\text{Finalmente:} \quad \text{Salto} = pCl_{+1\%} - pCl_{-1\%} = pK_s - 4 - 2pC_{eq}$$

Valoración de mezclas

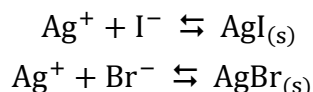
El tratamiento de equilibrios de precipitación múltiples tiene la complicación de que los productos de solubilidad solo se cumplen cuando la disolución está saturada, por lo tanto las sales más solubles no pueden incluirse en el tratamiento hasta que no empiezan a precipitar. Así, el precipitado más insoluble se formará en primer lugar y el más soluble en último lugar, dando lugar a una precipitación fraccionada delimitada por los valores del reactivo precipitante en los que empieza a precipitar cada sustancia. Por ejemplo, en la valoración de 20 mL de una mezcla de I^- , Br^- y Cl^- , los tres en concentración 0.1 M, con Ag^+ 0.1 M ($pK_{sAgI}=16.1$, $pK_{sAgBr}=12.3$ y $pK_{sAgCl}=9.75$), tendremos tres tramos en la curva de valoración.



Puede verse como el salto debido a la formación de AgI se interrumpe antes de alcanzarse el primer punto de equivalencia, lo que ocurre para un $pAg=11.3$ (aproximadamente el inicio de precipitación del $AgBr$ sin considerar la dilución), mientras el punto de equivalencia para el yoduro estaría en 8.05. Como el salto del AgI es muy vertical, este punto puede tomarse como punto final si la valoración se sigue potenciométricamente. Para el bromuro ocurre lo mismo, se inicia la precipitación del

AgCl a un $pAg=8.75$, antes de alcanzar el punto de equivalencia del bromuro a $pAg=6.15$. El punto de inicio de precipitación del cloruro no es tan abrupto debido a la coprecipitación del cloruro con el AgBr, lo que da un el punto final tardío, obteniéndose un error por exceso para Br^- , y por defecto para Cl^- .

La curva de valoración de cada tramo se obtiene considerando los equilibrios de solubilidad que tienen lugar, por ejemplo, en el segundo tramo tienen lugar los siguientes equilibrios:



A partir de los balances de masa:

$$\begin{aligned} C_{Ag} &= [Ag^+] + [AgI_{(s)}] + [AgBr_{(s)}] \\ C_I &= [I^-] + [AgI_{(s)}] \\ C_{Br} &= [Br^-] + [AgBr_{(s)}] \end{aligned}$$

Donde $[AgI_{(s)}]$ y $[AgBr_{(s)}]$ indican los moles por litro de cada precipitado que se han formado. Despejando estas cantidades en el balance de la plata tendremos:

$$C_{Ag} = [Ag^+] + C_I - [I^-] + C_{Br} - [Br^-]$$

Teniendo en cuenta que el valorante es la disolución de plata:

$$C_{Ag}^o \frac{v}{V_o + v} = [Ag^+] + (C_I^o + C_{Br}^o) \frac{V_o}{V_o + v} - [I^-] - [Br^-]$$

Considerando los productos de solubilidad y operando tendremos:

$$v = V_o \frac{C_I^o + C_{Br}^o + [Ag^+] - \frac{K_{sAgI}}{[Ag^+]} - \frac{K_{sAgBr}}{[Ag^+]}}{C_{Ag}^o - [Ag^+] + \frac{K_{sAgI}}{[Ag^+]} + \frac{K_{sAgBr}}{[Ag^+]}}$$

3. Efecto del medio sobre las curvas de valoración.

Al igual que los equilibrios de formación de complejos, los equilibrios de solubilidad se ven afectados por las condiciones a las que se realiza la precipitación pues el anión podría sufrir reacciones de protonación y el metal de formación de complejos. También puede ocurrir que el metal forme complejos solubles con el anión precipitante. Para tener en cuenta las reacciones laterales, cuando sea necesario, se evalúa el producto de solubilidad condicional

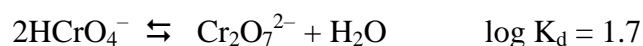
$$K'_s = [M']^m [A']^a = K_s \alpha_M^m \alpha_A^a$$

También es importante considerar la influencia del medio sobre la reacción indicadora. Por todo ello, el pH suele ser una variable a tener en cuenta.

4. Detección del punto final.

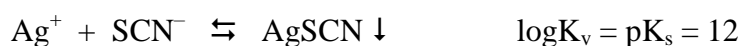
Se aplican diversas estrategias vinculadas a las características propias de cada reacción volumétrica

- **Autoindicación:** No se añade indicador. En principio, este procedimiento podría ser factible en las reacciones de precipitación cuantitativas cuyos precipitados floculan bien, dado que en el punto de equivalencia ya no se formaría más turbidez (método de Gay-Lussac o del punto claro). En precipitados más solubles como AgCl, en el punto de equivalencia sigue formándose una ligera turbidez. El punto final puede mejorarse tomando dos porciones de la disolución sobrenadante en sendos tubos de ensayo y añadiendo valorante y valorado respectivamente a cada uno, en el punto final se producirá igual turbidez en ambos tubos ya que en el punto de equivalencia las concentraciones de Ag^+ y Cl^- coinciden (método de Mulder o de igual turbidez).
- **Formación de un producto insoluble coloreado:** Por ejemplo, en el **método de Mohr** para determinar Cl^- y Br^- con Ag^+ , se añade CrO_4^{2-} que en el punto final produce un precipitado rojo de Ag_2CrO_4 . Se trabaja entre pH 7 y 10 para evitar la protonación del cromato y la precipitación del hidróxido de plata.



Para corregir el error debido al indicador se valora un blanco consistente en una suspensión de carbonato de calcio sin cloruro que simula al AgCl.

- **Formación de un complejo soluble coloreado:** Por ejemplo en el **método de Volhard** para determinación de Ag^+ con SCN^- , se añade Fe^{3+} como indicador que forma un complejo rojo, FeSCN^{2+} , con el primer exceso de tiocianato. La valoración debe efectuarse en medio suficientemente ácido para evitar la hidrólisis del ion férrico, Fe^{3+} . La reacción volumétrica es:



y la reacción indicadora:



Este procedimiento no puede utilizarse en la valoración inversa (tiocianato con plata) pues el complejo rojo coprecipita con el AgSCN lo que impide ver la desaparición del color en el punto final.

- **Formación de un compuesto de adsorción (Método de Fajans):** Se forma una laca por adsorción de un colorante en la superficie del precipitado. Por ejemplo, en la valoración de cloruro con plata, la fluoresceína en su forma aniónica, se adsorbe sobre el precipitado alrededor del punto de equivalencia debido al cambio de carga

que se produce en la superficie del precipitado al pasar de exceso de cloruro a exceso de plata:

Antes pto. de equivalencia	$\text{AgCl}_{(s)}, \text{Cl}^{-}, \text{In}^{-}$	repulsión
En el pto. de equivalencia:	$\text{AgCl}_{(s)}, \text{In}^{-}$	floculación
Después pto equivalencia:	$\text{AgCl}_{(s)}, \text{Ag}^{+} \text{In}^{-}$	adsorción y cambio de color del precipitado

Para que el método funcione, es necesario que el precipitado posea una naturaleza coloidal para ofrecer una gran área superficial pues los cambios de color son tanto más intensos cuanto mayor es el área del precipitado. La elección del colorante es importante para que se adsorba justo en el punto de equivalencia. Así, la eosina no se puede utilizar para determinar cloruro ya que se adsorbe demasiado fuertemente sobre el AgCl , dando lugar a puntos finales prematuros. Este indicador proporciona buenos resultados con precipitados más insolubles como Br^{-} , I^{-} y SCN^{-} . La mayoría de los colorantes utilizados como indicadores de adsorción experimentan reacciones de protonación y el pH debe controlarse pues es la forma aniónica la que se adsorbe. Este procedimiento no puede adaptarse directamente para la valoración inversa pues la desorción del colorante por el anión no suele ser suficientemente rápida y se ve dificultada por la floculación del precipitado.

- **Otros procedimientos:** En la determinación de Zn^{2+} con $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ se utiliza un *indicador redox* que interacciona con el par ferricianuro/ferrocianuro. Finalmente también puede aplicarse la detección instrumental potenciométrica mediante un electrodo de plata, este procedimiento es utilizado en los valoradores automáticos.

5.- Error de valoración.

El cálculo del error debido al indicador depende del sistema de indicación empleado. Además, como el indicador suele consumir una cantidad de valorante que no puede despreciarse, este debe incluirse en la curva de valoración.

Problema 2. Calcula el error asociado al indicador en la valoración de 25 mL de Cl^{-} 10^{-2} M con AgNO_3 10^{-2} M por el método de Mohr a pH 8, teniendo en cuenta que la concentración de CrO_4^{2-} en el punto final es 0.02 M. El límite de apreciación del precipitado de Ag_2CrO_4 es 10^{-5} moles/litro.

El punto de equivalencia será:

$$v_{\text{eq}} = \frac{0.01 \times 25}{0.01} = 25 \text{ mL}$$

A pH=8 no hay reacciones laterales del cromato. Por lo tanto del balance de masas del cromato obtenemos el cromato libre en el punto final:

$$[\text{CrO}_4^{2-}] = C_{\text{CrO}_4^{2-}} - [\text{Ag}_2\text{CrO}_4(s)] = 0.02 - 0.00001 \cong 0.02 \text{ M}$$

Del producto de solubilidad del cromato de plata se obtiene la concentración de plata libre en el punto final:

$$[\text{Ag}^+]_{\text{pf}} = \sqrt{\frac{K_s}{[\text{CrO}_4^{2-}]}} = \sqrt{\frac{10^{-11.95}}{0.02}} = 10^{-5.13} \text{ M}$$

Para obtener la curva de valoración se parte de los balances de masas del cloruro y la plata:

$$C_{\text{Cl}} = [\text{Cl}^-] + [\text{AgCl}_{(s)}]$$

$$C_{\text{Ag}} = [\text{Ag}^+] + [\text{AgCl}_{(s)}] + 2[\text{Ag}_2\text{CrO}_4_{(s)}]$$

En el balance de la plata se ha incluido el precipitado de cromato para considerar la cantidad de plata necesaria para formar una cantidad apreciable de cromato de plata. Sustituyendo y despejando se tiene:

$$v = V_0 \frac{C_{\text{Cl}}^0 + [\text{Ag}^+] + 2[\text{Ag}_2\text{CrO}_4_{(s)}] - \frac{K_{s\text{AgCl}}}{[\text{Ag}^+]}}{C_{\text{Ag}}^0 - [\text{Ag}^+] - 2[\text{Ag}_2\text{CrO}_4_{(s)}] + \frac{K_{s\text{AgCl}}}{[\text{Ag}^+]}}$$

Sustituyendo los datos en el punto final se tiene:

$$v_{\text{pf}} = 25.017 \text{ mL}$$

Y el error será:

$$E_r(\%) = \frac{v_{\text{pf}} - v_{\text{eq}}}{v_{\text{eq}}} 100 = 0.07 \%$$

Ejercicio 2. Calcula el error debido a un nuevo indicador en la valoración de 20 mL de Ag^+ 0.05 M con SCN^- 0.04 M. ($\text{p}K_s=12$) sabiendo que en el punto final $\text{pAg} = 7.5$ y que la concentración de indicador es despreciable.

6.- Aplicaciones.

Disoluciones patrón: Se suelen utilizar las siguientes sustancias patrón tipo primario:

Fuente de iones Ag^+ : AgNO_3 . No es higroscópica. Las disoluciones deben protegerse de la luz. Como patrón secundario puede estandarizarse frente a NaCl o KSCN sftp.

Fuente de iones Cl^- : NaCl y KCl . No son apreciablemente higroscópicas. Como patrón secundario puede estandarizarse frente a AgNO_3 sftp.

Fuente de iones SCN^- : KSCN . No es apreciablemente higroscópica. Proteger de la luz. Como patrón secundario puede estandarizarse frente a AgNO_3 sftp.

Aplicaciones seleccionadas

Determinación de Cl^- y Br^- por el método de Mohr. No puede utilizarse para I^- ni SCN^- , pues los precipitados adsorben cromato. Tampoco puede aplicarse a disoluciones que contienen metales que precipitan con CrO_4^{2-} , como Pb^{2+} o Ba^{2+} . Por último, la **valoración inversa** de Ag^+ con Cl^- , utilizando CrO_4^{2-} como indicador, hasta desaparición del color rojo del Ag_2CrO_4 , tampoco es satisfactoria ya que el precipitado rojo se redisuelve lentamente.

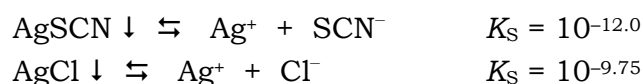
Determinación de Cl^- , Br^- , I^- , método de Fajans.

Determinación de plata en aleaciones y monedas, directamente método de Volhard. En este método, hay que tener la precaución de llevar a cabo la valoración con una fuerte agitación principalmente en las proximidades del punto de equivalencia pues el tiocianato de plata formado adsorbe iones Ag^+ , con lo que se obtendrían errores por defecto.

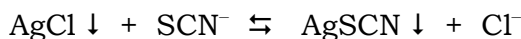
La plata también puede determinarse indirectamente, mediante una valoración por retroceso, por el método de Mohr.

Determinación de aniones que precipitan con plata. El interés del método de Volhard va más allá de la determinación de Ag^+ . Otra aplicación es la determinación por retroceso de aniones que precipitan estequiométricamente con un exceso valorado de Ag^+ .

Ejemplo: Determinación de cloruro método de Volhard. El cloruro de plata es más soluble que el AgSCN :

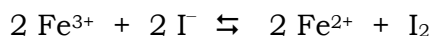


Por ello, el exceso de SCN^- en la valoración por retroceso ocasiona la redisolución del AgCl :



Esto da lugar a un punto final que retrocede y a que se consuma más tiocianato del necesario lo que ocasiona un error por defecto en la determinación del cloruro. Para resolver este problema se puede separar el precipitado por filtración, lo que requiere someterlo a digestión (calentamiento y reposo) para que se produzca una purificación y un crecimiento cristalino que facilite la filtración. Además el precipitado debe lavarse adecuadamente para recuperar toda la plata en exceso en las aguas de lavado y proceder a su valoración junto con el filtrado. Un método más rápido consiste en agitar la suspensión de AgCl con un poco de nitrobenzono antes de realizar la valoración por retroceso. El nitrobenzono recubre las partículas de AgCl , disminuyendo en gran medida la reacción de conversión de precipitados. En la determinación de Br^- y I^- , no es necesario separar el

precipitado pues son menos solubles que el AgSCN, por lo que el punto final es nítido. En la valoración de Γ^- , debe tenerse la precaución de no añadir el Fe^{3+} antes de que la disolución contenga un exceso de Ag^+ , ya que entonces el Γ^- sería oxidado a I_2 por el Fe^{3+} .



Determinación de Zn^{2+} con ferrocianuro:



El punto final puede detectarse con uranilo como indicador externo (al toque) mediante la formación de $(\text{UO}_2)_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ de color pardo. Sin embargo, es más adecuado utilizar difenilamina como indicador redox. Para ello, a la disolución de Zn^{2+} en medio sulfúrico se le añade unas gotas de una disolución de ferricianuro y unas gotas del indicador difenilamina. En un principio se desarrolla la forma oxidada del indicador de color azul. Se inicia la valoración con ferrocianuro hasta que el indicador pase a su forma reducida dando un color verde-amarillento como este proceso es lento, se añade un exceso de ferrocianuro de 1 o 2 mL y se valoran por retroceso con disolución de cinc patrón hasta que el color vuelva al azul.

Ejercicio3: Describe brevemente la determinación de cloruro, utilizando los métodos de Mohr, Volhard y Fajans.

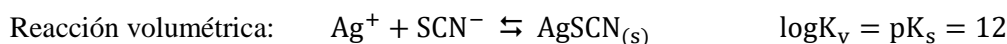
Ejercicio 4: Para determinar el contenido en fósforo se tratan adecuadamente 0.9265 g de muestra y el fosfato formado se precipita añadiendo 25 mL de AgNO_3 0.1285 M. Tras filtrar y lavar el precipitado, las aguas madres consumen 7.84 mL de KSCN 0.1037 M. Calcular el contenido de fósforo expresándolo como P_2O_5 .

Referencias

I. M. Kolthoff, E. B. Sandell, E. J. Meehan, S. Bruckenstein. *Análisis Químico Cuantitativo*. 6ª edición. Buenos Aires: Nigar, 1985.

Tema 8. Soluciones a los ejercicios adicionales

Ejercicio 1. Dibuja la curva de valoración (pAg vs v) y la curva de valoración ($pSCN$ vs v) de la valoración de 20 mL de Ag^+ 0.05 M con SCN^- 0.1 M. ($pK_s = 12$)



Volumen de equivalencia: $v_{eq} = \frac{C_{Ag}^o \times V_o}{C_{SCN}^o} = \frac{0.05 \times 20}{0.1} = 10 \text{ mL}$

Punto inicial ($v=0$): No hay valorante, solo Ag^+ , por lo tanto $pAg = -\log(0.05) = 1.30$
Sin embargo, la adición de un volumen muy pequeño de valorante producirá una concentración de tiocianato en el equilibrio:

$$[SCN^-] \cong \frac{K_s}{[Ag^+]} = \frac{10^{-12}}{0.05} = 10^{-10.70}$$

que es cuando empieza a precipitar el $AgSCN$. Por lo tanto $pSCN \approx 10.70$

El volumen que habría que añadir de valorante para obtener esta concentración sería:

$$C_{SCN} = 0.1 \times \frac{v}{20 + v} = 10^{-10.70} \quad \rightarrow \quad v = 4 \times 10^{-9} \text{ mL}$$

Punto de semiequivalencia: $v = v_{eq}/2 = 5 \text{ mL}$

Como la reacción es muy cuantitativa puede aplicarse la simplificación del reactivo limitante. Antes del punto de equivalencia el reactivo limitante es el valorante:

$$C_{Ag} = 0.05 \times \frac{20}{20 + 5} = 0.04 \text{ M}$$

$$C_{SCN} = 0.1 \times \frac{5}{20 + 5} = 0.02 \text{ M} \quad \rightarrow \quad x = C_{SCN} = 0.02$$

La plata en exceso será: $[Ag^+] = C_{Ag} - x = 0.04 - 0.02 = 0.02 \text{ M} \quad \rightarrow \quad pAg = 1.70$

En el punto de semiequivalencia ha reaccionado la mitad del valorado. El reactivo limitante (valorante) se obtiene de la constante de equilibrio:

$$[SCN^-] = \frac{K_s}{[Ag^+]} = \frac{10^{-12}}{0.02} = 5 \times 10^{-11} \quad \rightarrow \quad pSCN = 10.30$$

Punto de equivalencia: $v = v_{eq} = 10 \text{ mL}$. Punto estequiométrico $[SCN^-] = [Ag^+]$

Sustituyendo en el producto de solubilidad:

$$K_s = [Ag^+][SCN^-] = [Ag^+]^2 \quad \rightarrow \quad [Ag^+] = \sqrt{K_s} = 10^{-6.00}$$

Por lo tanto, $pAg = pSCN = 6.00$

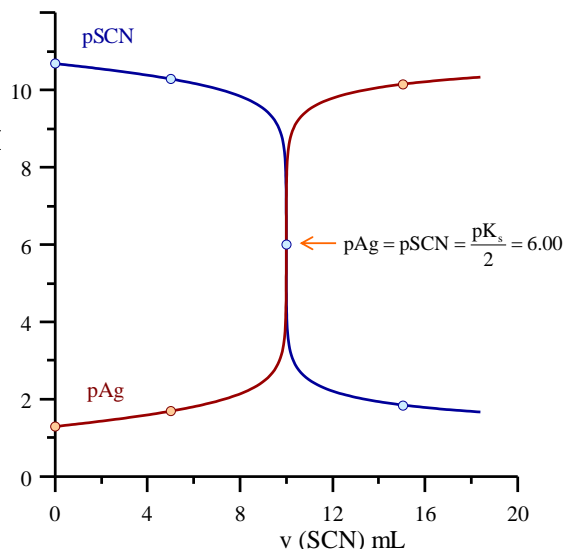
Punto de exceso de valorante: $v = 3/2 v_{eq} = 15 \text{ mL}$. Se ha añadido un exceso de 5 mL de valorante,

$$[SCN^-] = \frac{0.1 \times 5}{20 + 15} = 0.01429 \text{ M}$$

Y del producto de solubilidad:

$$[\text{Ag}^+] = \frac{K_s}{[\text{SCN}^-]} = \frac{10^{-12}}{0.01429} = 7 \times 10^{-11} \text{M}$$

Por lo tanto, $p\text{Ag} = 10.15$ y $p\text{SCN} = 1.84$



Ejercicio 2. Calcula el error debido a un nuevo indicador en la valoración de 20 mL de Ag^+ 0.05 M con SCN^- 0.04 M. ($pK_s = 12$) sabiendo que en el punto final $p\text{Ag} = 7.5$ y que la concentración de indicador es despreciable.

Debe obtenerse la curva de valoración, por ejemplo:

□ Curva de valoración: estequiometría 1:1



2 variables Ag^+ y Cl^- , se necesita un balance

Balances de reacción

$$\left. \begin{aligned} [\text{Ag}^+] &= C_{\text{Ag}} - x \\ [\text{Cl}^-] &= C_{\text{Cl}} - x \end{aligned} \right\}$$

$$C_{\text{Ag}} - [\text{Ag}^+] = C_{\text{Cl}} - [\text{Cl}^-]$$

Balances de masas

$$\left. \begin{aligned} C_{\text{Ag}} &= [\text{Ag}^+] + [\text{AgCl}_{(s)}] \\ C_{\text{Cl}} &= [\text{Cl}^-] + [\text{AgCl}_{(s)}] \end{aligned} \right\}$$

$$C_{\text{Ag}} - [\text{Ag}^+] = C_{\text{Cl}} - [\text{Cl}^-]$$

$$C_{\text{Ag}} - [\text{Ag}^+] = C_{\text{Cl}} - [\text{Cl}^-]$$

Valoración de Cl^- con Ag^+

$$C_{\text{Ag}}^0 \frac{v_{\text{Ag}}}{V_0 + v_{\text{Ag}}} - [\text{Ag}^+] = C_{\text{Cl}}^0 \frac{V_0}{V_0 + v_{\text{Ag}}} - [\text{Cl}^-]$$

$$v_{\text{Ag}} = V_0 \frac{C_{\text{Cl}}^0 + [\text{Ag}^+] - [\text{Cl}^-]}{C_{\text{Ag}}^0 - [\text{Ag}^+] + [\text{Cl}^-]} \quad K_s = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$$

$$v_{\text{Ag}} = V_0 \frac{C_{\text{Cl}}^0 + [\text{Ag}^+] - \frac{K_s}{[\text{Ag}^+]}}{C_{\text{Ag}}^0 - [\text{Ag}^+] + \frac{K_s}{[\text{Ag}^+]}} = V_0 \frac{C_{\text{Cl}}^0 + \frac{K_s}{[\text{Cl}^-]} - [\text{Cl}^-]}{C_{\text{Ag}}^0 - \frac{K_s}{[\text{Cl}^-]} + [\text{Cl}^-]}$$

En este problema, si partimos de los balances de masas para la plata y el tiocianato:

$$C_{\text{Ag}} = [\text{Ag}^+] + [\text{AgSCN}_{(s)}]$$

$$C_{\text{SCN}} = [\text{SCN}^-] + [\text{AgSCN}_{(s)}]$$

Despejando el precipitado e igualando:

$$C_{\text{Ag}} - [\text{Ag}^+] = C_{\text{SCN}} - [\text{SCN}^-]$$

Como se valora la plata con el tiocianato:

$$C_{\text{Ag}}^0 \frac{V_0}{V_0 + v} - [\text{Ag}^+] = C_{\text{SCN}}^0 \frac{v}{V_0 + v} - [\text{SCN}^-]$$

Finalmente:

$$v = V_0 \frac{C_{\text{Ag}}^0 - [\text{Ag}^+] + [\text{SCN}^-]}{C_{\text{SCN}}^0 + [\text{Ag}^+] - [\text{SCN}^-]} = V_0 \frac{C_{\text{Ag}}^0 - [\text{Ag}^+] + \frac{K_s}{[\text{Ag}^+]}}{C_{\text{SCN}}^0 + [\text{Ag}^+] - \frac{K_s}{[\text{Ag}^+]}}$$

En el punto final $pAg = 7.5$, sustituyendo:

$$V_{pf} = 20 \frac{0.05 - 10^{-7.5} + \frac{10^{-12}}{10^{-7.5}}}{0.04 + 10^{-7.5} - \frac{10^{-12}}{10^{-7.5}}} = 25.036 \text{ mL}$$

Volumen de equivalencia:

$$V_{eq} = \frac{C_{Ag}^o \times V_o}{C_{SCN}^o} = \frac{0.05 \times 20}{0.04} = 25 \text{ mL}$$

Y el error:

$$E_r(\%) = \frac{V_{pf} - V_{eq}}{V_{eq}} \times 100 = \frac{25.036 - 25}{25} \times 100 = 0.14 \%$$

Ejercicio3: Describe brevemente la determinación de cloruro, utilizando los métodos de Mohr, Volhard y Fajans.

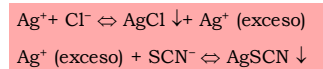
Ver páginas 7-8 y 10-11.

- o **Método de Mohr:** Para determinar Cl^- y Br^- con Ag^+ , se añade CrO_4^{2-} que en el punto final produce un **precipitado rojo de Ag_2CrO_4**
- o **Método de Volhard:** Consiste en la *valoración de Ag^+ con SCN^-* , utilizando Fe^{3+} como indicador, el primer exceso de tiocianato forma el complejo rojo $FeSCN^{2+}$

- Dado que el cromato es amarillo, se añade una concentración pequeña (sobre 0.005 M) para que no dificulte la visualización del punto final. Esto hace que el punto final este algo después del punto de equivalencia (error por exceso). Además para ver el precipitado es necesario que se forme al menos 10^{-5} M, todo ello hace necesario realizar un blanco con $CaCO_3$ para corregir el error de valoración.
- El **pH** debe estar entre 7 y 10, para que no precipite el $AgOH$ en medio básico ni se forme el $HCrO_4^-$ en medio ácido.



- Se trabaja en **ácido nítrico** 0.1-1.0 M para evitar la hidrólisis del Fe^{3+} .
- Para determinar cloruro se realiza una valoración por retroceso

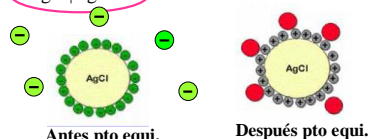


Como el $AgCl$ es más soluble que el $AgSCN$ debe filtrarse antes de la valoración por retroceso o bien añadir un disolvente orgánico como nitrobenzono que recubra el precipitado de $AgCl$ impidiendo la reacción:



- o **Método de Fajans:** Utiliza un indicador de adsorción que forma una **laca coloreada** en el punto final debido al cambio de carga en la superficie del precipitado:

Antes punto de equivalencia: $AgCl|Cl^- \text{ In}^-$ repulsión
 En el punto de equivalencia: $AgCl, \text{ In}^-$ floculación
 Después punto equivalencia: $AgCl|Ag^+ \text{ In}^-$ adsorción



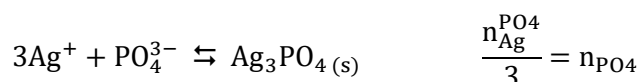
Para determinar cloruro se puede utilizar fluoresceína ($pK_a = 6.4$) y el pH debe estar controlado entre 7 y 10 para que el indicador esté en forma aniónica pero sin que precipite el $AgOH$.



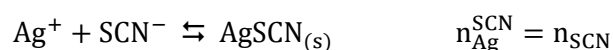
Ejercicio 4. Para determinar el contenido en fósforo se tratan adecuadamente 0.9265 g de muestra y el fosfato formado se precipita añadiendo 25 mL de AgNO_3 0.1285 M. Tras filtrar y lavar el precipitado, las aguas madres consumen 7.84 mL de KSCN 0.1037 M. Calcular el contenido de fósforo expresándolo como P_2O_5 .

Todo el fósforo se transforma en fosfato: $n_{\text{P}} = n_{\text{PO}_4}$

Es una valoración por retroceso donde el fosfato se precipita con plata:



y el exceso de plata se valora con tiocianato:



Luego los moles de plata totales añadidos son la suma de los que han reaccionado con el fosfato y los que han reaccionado con el tiocianato:

$$n_{\text{Ag}}^{\text{total}} = n_{\text{Ag}}^{\text{PO}_4} + n_{\text{Ag}}^{\text{SCN}} = 3n_{\text{PO}_4} + n_{\text{SCN}}$$

Sustituyendo los valores del problema:

$$0.1285 \times 25 \times 10^{-3} = 3n_{\text{PO}_4} + 0.1037 \times 7.84 \times 10^{-3}$$

Luego:

$$n_{\text{P}} = n_{\text{PO}_4} = 8.00 \times 10^{-4} \text{ moles en la muestra}$$

Como:

$$n_{\text{P}_2\text{O}_5} = \frac{n_{\text{P}}}{2} = \frac{8.00 \times 10^{-4}}{2} = 4.00 \times 10^{-4} \text{ moles en la muestra}$$

Y los gramos de P_2O_5 :

$$g_{\text{P}_2\text{O}_5} = n_{\text{P}_2\text{O}_5} \times M_{\text{P}_2\text{O}_5} = 4.00 \times 10^{-4} \times 141.94 = 0.05678 \text{ g en la muestra}$$

Finalmente, en porcentaje:

$$\% \text{P}_2\text{O}_5 = \frac{g_{\text{P}_2\text{O}_5}}{g_{\text{m}}} \times 100 = \frac{0.05678}{0.9265} \times 100 = 6.13 \%$$