

VOLUMETRÍA POR PRECIPITACIÓN

ARGENTIMETRÍA

Las reacciones de volumetría por precipitación más importantes se efectúan con nitrato de plata como reactivo. Estos métodos que implican el uso de una solución valorada de nitrato de plata se llama métodos argentimétricos y se discutirán en detalle en este capítulo. Los principios generales, sin embargo, valen también para cualquier otro método por precipitación.

CURVAS DE VALORACIÓN

El cambio de concentración del ión plata y la del anión precipitado durante el curso de la titulación puede calcularse a partir del producto de solubilidad de la sal de plata formada y las concentraciones de la solución titulada y del nitrato de plata.

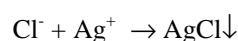
TITULACIÓN DE 50 ML DE NaCl 0,1 N CON AgNO₃ 0,1 N:

NaCl 0.1 N:

Antes de adicionar AgNO₃, en el inicio de la valoración, tenemos sólo 50 ml de NaCl 0,1 N, por lo tanto:

$$pCl^- = 1$$

Para calcular la concentración de cloruros y el pCl antes del P.E.T. se debe tener en cuenta el cloruro que queda sin valorar más el cloruro resultante de la solubilidad del AgCl (s).



$$[Cl^-] = [Cl^-]_{\text{no valorado}} + [Cl^-]_{AgCl}$$

Pero, el Cl⁻ no valorado es igual a: $[Cl^-]_{\text{no valorado}} = \frac{[Cl^-]_{\text{tot}} - [Ag^+]_{\text{adic}}}{\text{Vol. total}}$

Y el Cl⁻ aportado por el AgCl proviene del producto de solubilidad del AgCl, siendo $[Cl^-] = [Ag^+]$ por lo tanto:

$$[Cl^-]_{AgCl} = K_{ps} / [Ag^+]$$

Por lo tanto:

$$[Cl^-] = \frac{[Cl^-]_{\text{tot}} - [Ag^+]_{\text{adic}}}{\text{Vol. tot.}} + \frac{K_{ps}}{[Cl^-]}$$

$$[\text{Cl}^-] = \frac{[\text{Cl}^-]_{\text{tot}} - [\text{Ag}^+]_{\text{adic}}}{\text{Vol. tot.}} + \frac{K_{\text{ps}}}{[\text{Cl}^-]}$$

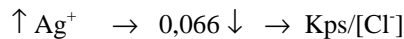
Si adicionamos 10 ml. de nitrato de plata 0.1 N :

$$[\text{Cl}^-] = \frac{50 * 0,1 - 10 * 0,1}{60} + \frac{2 * 10^{-10}}{[\text{Cl}^-]}$$

$$[\text{Cl}^-] = 0,066 + \frac{2 * 10^{-10}}{3 * 10^{-9} \text{ (despreciable)}} = 0,066 \text{ M}$$

$$\rightarrow \text{pCl}^- = 1,18$$

Al aumentar la concentración de plata añadida, la concentración de cloruros disminuye, por lo que el segundo término de la ecuación anterior deja de ser despreciable con respecto al primero:



Con la adición de	20 ml de Ag^+ 0,1 N resulta:	$[\text{Cl}^-] = 0,0428 \text{ M}$	y $\text{pCl}^- = 1,38$
Con la adición de	30 ml de Ag^+ 0,1 N resulta:	$[\text{Cl}^-] = 0,0250 \text{ M}$	y $\text{pCl}^- = 1,60$
Con la adición de	40 ml de Ag^+ 0,1 N resulta:	$[\text{Cl}^-] = 0,0110 \text{ M}$	y $\text{pCl}^- = 1,95$
Con la adición de	49 ml de Ag^+ 0,1 N resulta:	$[\text{Cl}^-] = 0,00101 \text{ M}$	y $\text{pCl}^- = 3$
Con la adición de	49,9 ml de Ag^+ 0,1 N resulta:	$[\text{Cl}^-] = 0,0001 \text{ M}$	y $\text{pCl}^- = 4$

Con la adición de 49,99 ml de Ag^+ 0,1 N resulta:

$$[\text{Cl}^-] = \frac{50 * 0,1 - 49,99 * 0,1}{99,99} + \frac{2 * 10^{-10}}{[\text{Cl}^-]} = 1 * 10^{-5} + \frac{2 * 10^{-10}}{[\text{Cl}^-]}$$

$$\therefore [\text{Cl}^-] = \frac{1 * 10^{-5} + [(1 * 10^{-5})^{-2} + 8 * 10^{-10}]^{1/2}}{2} = 2 * 10^{-5} \text{ M} \quad \text{y} \quad \boxed{\text{pCl}^- = 4,7}$$

Con la adición de 50 ml de Ag^+ 0,1 N resulta : PET

$$[\text{Cl}^-] = \frac{K_{\text{ps}}}{[\text{Cl}^-]} \quad \therefore [\text{Cl}^-]^2 = K_{\text{ps}} \quad \therefore [\text{Cl}^-] = 1,41 * 10^{-5} \text{ M} \quad \text{y} \quad \boxed{\text{pCl}^- = 4,85}$$

Pasado el PET será:

$$[\text{Ag}^+] = [\text{Ag}^+]_{\text{exceso}} + [\text{Ag}^+]_{\text{AgCl}}$$

$$\left[\begin{array}{l} [\text{Ag}^+]_{\text{exceso}} = \frac{[\text{Ag}^+]_{\text{más allá del PET}}}{\text{Vol. total}} \\ [\text{Ag}^+]_{\text{AgCl}} = [\text{Cl}^-]_{\text{AgCl}} = \frac{K_{ps}}{[\text{Ag}^+]} \end{array} \right] \quad [\text{Ag}^+] = \frac{[\text{Ag}^+]_{\text{más allá del PET}}}{\text{Vol. total}} + \frac{K_{ps}}{[\text{Ag}^+]}$$

Con la adición de 60 ml de Ag^+ 0,1 N:

$$[\text{Ag}^+] = \frac{10 * 0,1}{110} = 9,09 * 10^{-3} \text{ M} \quad \therefore [\text{Cl}^-] = \frac{K_{ps}}{[\text{Ag}^+]} = \frac{2 * 10^{-10}}{9,09 * 10^{-3}} = 2,2 * 10^{-8} \text{ M} \rightarrow \text{pCl}^- = 7,65$$

Con la adición de 70 ml de Ag^+ 0,1 N:

$$[\text{Ag}^+] = \frac{20 * 0,1}{120} = 0,0167 \text{ M} \quad \therefore [\text{Cl}^-] = \frac{2 * 10^{-10}}{0,0167} = 1,2 * 10^{-8} \text{ M} \rightarrow \text{pCl}^- = 7,92$$

FIGURA 1: VALORACIÓN DE CLORUROS CON NITRATO DE PLATA

NETITUD CURVAS DE VALORACIÓN SEGÚN EL K_{ps} . Y CONCENTRACIÓN.

- 1) ml IO_3^- 0,1 M vs. AgNO_3 0,1 M. $K_{ps} = 3,02 * 10^{-8}$
- 2) ml Cl^- 0,001 M vs. AgNO_3 0,001 M. $K_{ps} = 2 * 10^{-10}$
- 3) ml I^- 10^{-5} M vs. AgNO_3 10^{-5} M. $K_{ps} = 8,31 * 10^{-17}$