

BLOQUE III

EQUILIBRIO PRECIPITACIÓN



EQUILIBRIO PRECIPITACIÓN

- REACCIONES DE PRECIPITACIÓN
- EQUILIBRIO HETEROGÉNEO
- PRODUCTO DE SOLUBILIDAD
- RELACIÓN ENTRE LA SOLUBILIDAD Y EL PRODUCTO DE SOLUBILIDAD
- FACTORES QUE AFECTAN A LA SOLUBILIDAD DE LOS PRECIPITADOS
- PRECIPITACIÓN FRACCIONADA

Reacciones de precipitación

Las reacciones de precipitación se utilizan con tres fines diferentes en el laboratorio analítico:

- Separación química: La separación física de distintos compuestos puede llevarse a cabo aprovechando la diferencia de solubilidad entre los compuestos sólidos.
- Identificación de iones: La presencia de una determinada especie química puede ponerse de manifiesto por la aparición de un determinado compuesto sólido.
- Análisis químico cuantitativo: Algunas reacciones químicas de precipitación son la base de procedimientos volumétricos para la determinación de ciertos aniones y cationes.

Equilibrios de solubilidad



Equilibrio químico heterogéneo
(existen dos fases en contacto)



Fase líquida:
Disolución acuosa
que contiene iones



Fase sólida:
Compuesto químico de
composición
constante y fórmula conocida

¿Cuándo se emplean las reacciones de precipitación?



Separación química



Identificación de iones



Análisis químico cuantitativo



PROCEDIMIENTOS VOLUMÉTRICOS

Equilibrio heterogéneo

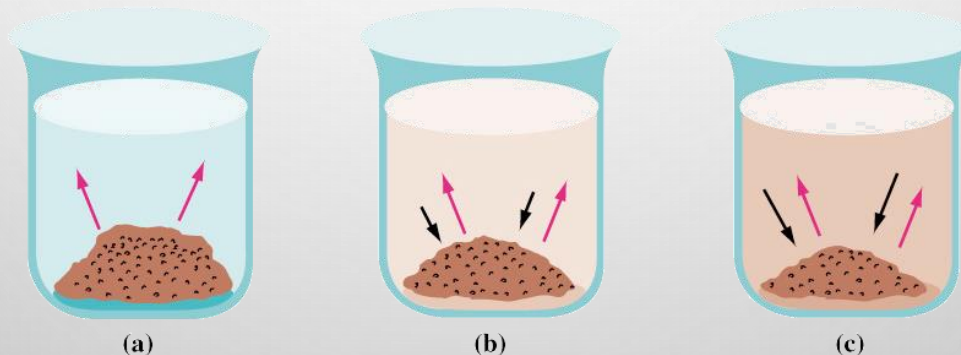
- **Solubilidad (s)** de un soluto (AB) en un disolvente dado

1.- cantidad de soluto necesaria para formar una disolución saturada en una cantidad dada de disolvente.

2.- Máxima cantidad de soluto que puede disolverse en una cantidad fija de disolvente.

- **Disolución saturada**

Aquella que contiene la máxima cantidad de soluto que puede disolverse en una determinada cantidad de disolvente a una temperatura dada.



Equilibrios químicos heterogéneos:

existencia de dos fases.

Se establece un equilibrio entre AB (sólido) y AB en disolución

Ejemplo

La solubilidad del NaCl en agua a 0°C es: $s = 35.7$ g por 100 mL agua

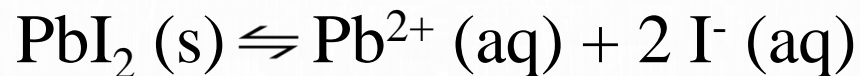
Si disolvemos menos cantidad tendremos una disolución **no saturada**

● Unidades de la solubilidad (s)

Se puede expresar como: - gramos soluto / 100 mL disolvente o,
- gramos soluto / L disolución

Pero lo normal es expresarla en unidades de concentración, siendo un valor característico y constante (a una temperatura fija) para cada especie química.

- Equilibrios de solubilidad y precipitación



- Dinámico
- Heterogéneo
- Reacción directa: disolución
- Reacción inversa: precipitación

----- → Equilibrio de solubilidad

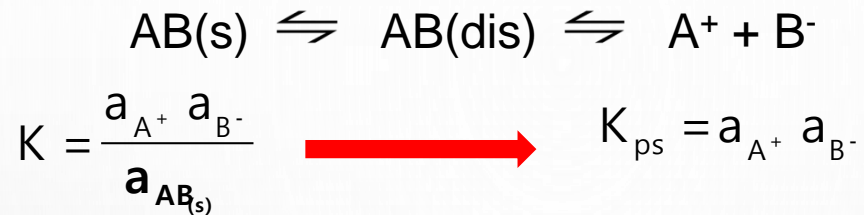
----- → Equilibrio de precipitación

Reacciones de precipitación: Aquéllas que dan como resultado la formación de un producto insoluble.

Precipitado: Sólido insoluble que se forma por una reacción en disolución.



Producto de solubilidad



Producto de solubilidad termodinámico

Si consideramos que nos movemos dentro de los límites de las disoluciones Diluidas, entonces se cumple que actividad \approx concentración.



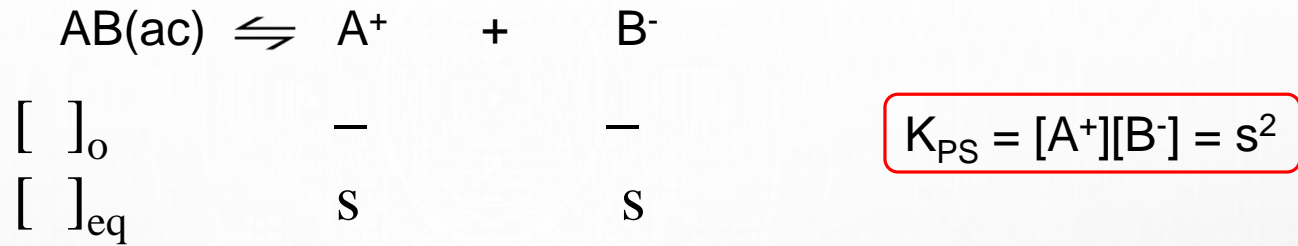
$$K_{ps} = [A^+] [B^-]$$

Producto de solubilidad

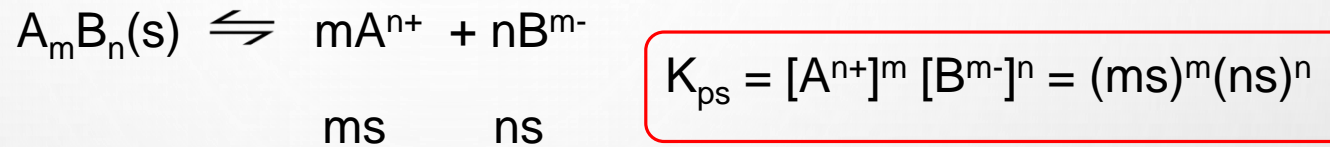
Producto de las concentraciones de los iones de un sólido poco soluble en una disolución saturada, elevadas a una potencia igual a su coeficiente estequiométrico.

La actividad de la especie en disolución permanece constante, por lo que se puede englobar en la constante, teniendo una nueva constante (K_{ps}) que se conoce con el nombre de producto de solubilidad termodinámico, ya que está expresado en términos de actividad. Si aceptamos que en cualquier circunstancia nos encontramos dentro de los límites de las disoluciones diluidas, podemos sustituir los términos de actividad por concentración

Relación entre la solubilidad y el producto de solubilidad:



De forma general

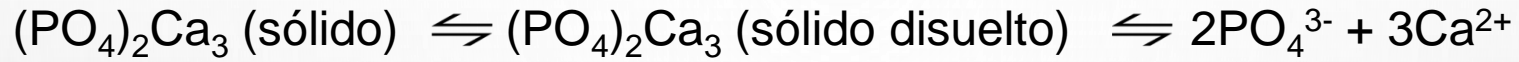


Para predecir el estado de una determinada disolución respecto a la solubilidad de una especie química se cumplirá siempre que:

- Si el producto de las concentraciones de sus iones elevadas a sus correspondientes coeficientes estequiométricos es mayor que su valor del producto de solubilidad, se cumple la condición de precipitación y la disolución estará sobresaturada.
- Si dicho producto es igual al valor de su K_{ps} , se cumple la condición de equilibrio y la disolución estará saturada.
- Si el producto es menor que su K_{ps} , se cumple la condición de disolución, encontrándonos ante una disolución insaturada.

Relación entre la solubilidad y el producto de solubilidad:


Ejemplo:





$$K_{ps} = [\text{PO}_4^{3-}]^2[\text{Ca}^{2+}]^3$$

$$K_{ps} = (2s)^2(3s)^3 = 2^2 3^3 s^5$$

Condiciones de precipitación y disolución

$[A^{n+}]^m [B^{m-}]^n > K_{ps}$  Condición de precipitación. Disolución sobresaturada.

$[A^{n+}]^m [B^{m-}]^n = K_{ps}$  Condición de equilibrio. Disolución saturada.

$[A^{n+}]^m [B^{m-}]^n < K_{ps}$  Condición de disolución. Disolución insaturada.

$$s = \sqrt{K_{ps}}$$

Comienzo y final de la precipitación

Sea un ión A^+ que puede precipitar con el ión B^- para dar AB precipitado. Si se añade progresivamente el ión B^- a la disolución que contiene A^+ comienza la precipitación cuando se alcance el producto de solubilidad de ese compuesto, es decir, cuando:

$$[B^-] = \frac{K_{PS}}{[A^+]_{inicial}}$$

$$[B^-] = \frac{K_{PS}}{10^{-3}[A^+]_{inicial}}$$

Se suele adoptar el criterio de considerar como final de precipitación cuando la concentración inicial se ha reducido a la milésima parte de la inicial: $[A^+]_{final} = 10^{-3} [A^+]_{inicial}$

FACTORES QUE AFECTAN A LA SOLUBILIDAD DE LOS PRECIPITADOS

- TEMPERATURA.
- NATURALEZA DEL DISOLVENTE.
- PRESENCIA DE ELECTROLITOS:
 - ELECTROLITO INERTE: EFECTO SALINO.
 - ELECTROLITO NO INERTE: EFECTO DEL IÓN COMÚN.
- INFLUENCIA DEL PH.
- FORMACIÓN DE COMPLEJOS.
- ALGUNOS FACTORES CRISTALOGRAFICOS O MORFOLÓGICOS (TAMAÑO DE PARTÍCULA, GRADO DE HIDRATACIÓN, ENVEJECIMIENTO)

Efecto de la temperatura

Generalmente un aumento de temperatura facilita el proceso de disolución de un soluto.

1.- El calor suministrado al sistema aumenta la velocidad de difusión de las partículas del soluto en el seno del disolvente.

2.- El calor suministrado es absorbido por las moléculas del soluto, debilitándose las fuerzas intermoleculares y facilitándose el proceso de solvatación.

Si $\Delta H_{\text{dis}}^0 > 0$ (endotérmica)



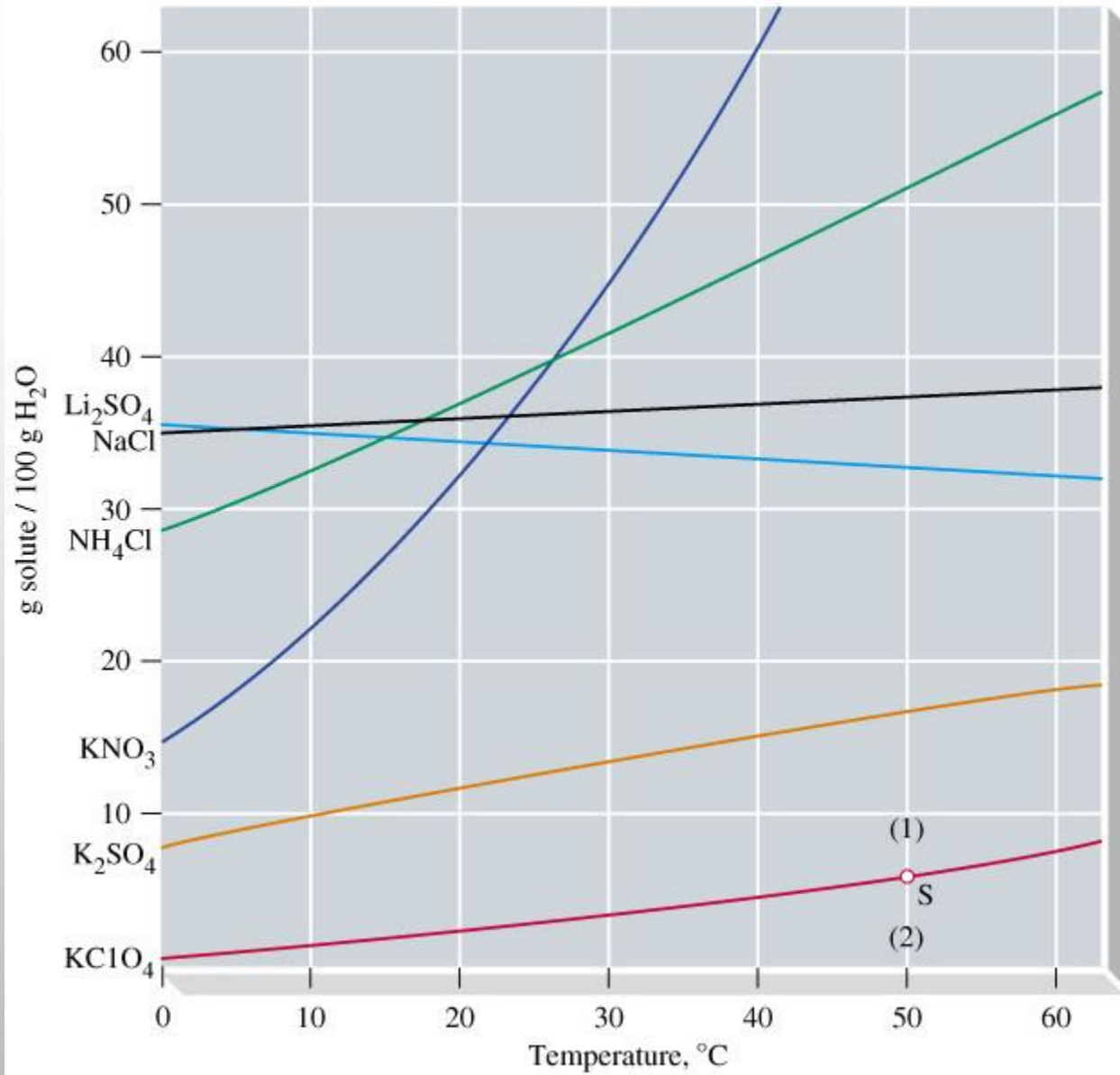
Si $\Delta H_{\text{dis}}^0 < 0$ (exotérmica)



Ejemplo

El $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ tiene una solubilidad en agua a 0°C de 39,5 % mientras que a 100°C es de 2,5 %.

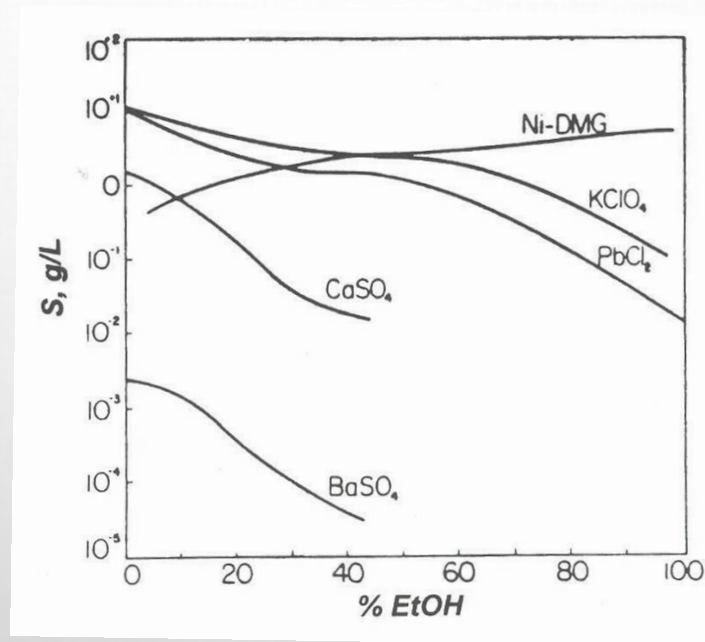
Efecto de la temperatura



Efecto del disolvente

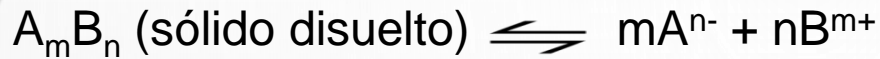
La presencia de un disolvente con una elevada constante dieléctrica (ϵ), como por ejemplo en el caso del agua, hace que bajen bastante las fuerzas de atracción entre los iones lo que hace que se debiliten sus enlaces y aumente la solubilidad.

Al añadir algo que $\downarrow \epsilon$, $\downarrow s$ porque \uparrow fuerza de atracción entre iones de cargas opuestas.



% EtOH en agua	0	3.9	10	13.6
ϵ	80	78	73	71
s CaSO ₄ (g/L)	2.08	1.31	0.97	0.44

Electrolito no inerte: efecto de ión común



$$K_{ps} = [A^{n-}]^m [B^{m+}]^n$$

Si $[B^{m+}] = C_B$ la solubilidad de $A_m B_n$ será:

$$\left\{ \begin{array}{l} [B^{m+}] = ns' + C_B \\ [A^{n-}] = ms' \\ K_{ps} = [A^{n-}]^m [B^{m+}]^n = (ms')^m (ns' + C_B)^n \end{array} \right.$$

Como: $C_B \gg ns'$ podemos simplificar: $K_{ps} = (ms')^m (C_B)^n = m^m s'^m C_B^n$

La presencia de una sal que contenga un ión común con las de la sustancia insoluble disminuye la solubilidad del mismo. Si se añade un electrolito que contenga uno de los iones A^{n-} o B^{m+} , el equilibrio evoluciona hacia la izquierda disminuyendo la solubilidad del precipitado. Así para una concentración C_B de B^{m+} , la solubilidad de $A_m B_n$ será: $K_s = [A^{n-}]^m [B^{m+}]^n = (ms')^m (ns' + C_B)^n$

Estamos ante compuestos poco solubles, por tanto en la mayoría de los casos se cumple que: $C_B \gg ns'$ y podemos simplificar $K_s = (ms')^m (C_B)^n = m^m s'^m C_B^n$

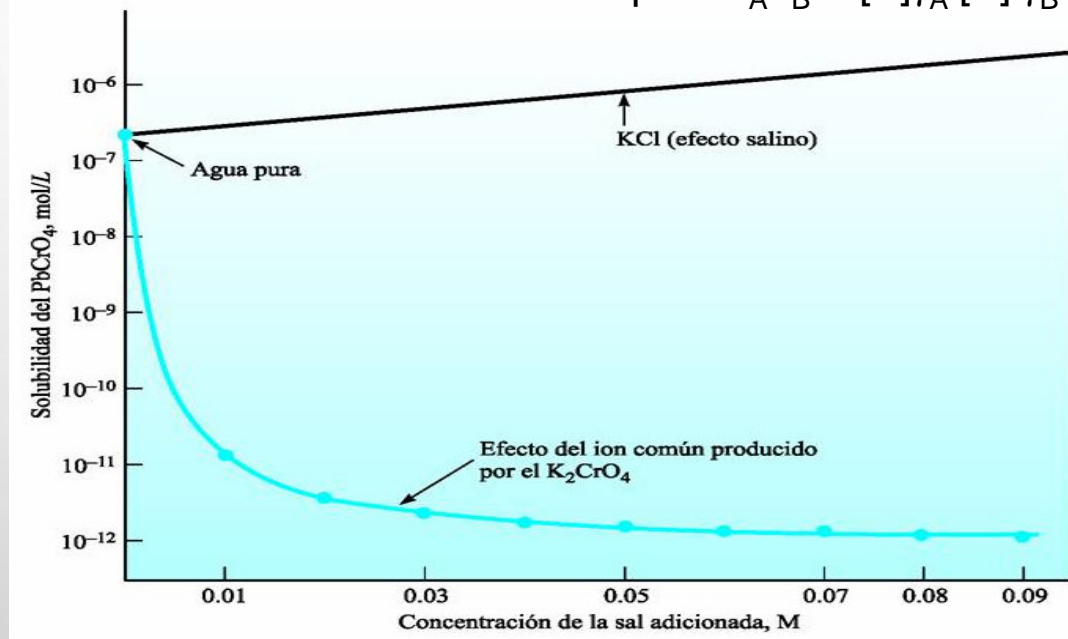
Como K_{ps} es constante, se deduce que la solubilidad disminuye al aumentar C_B por el efecto de ión común. Por tanto, se puede afirmar que al solubilidad de una sustancia disminuye (o lo que es lo mismo, aumenta la precipitación) por adición de un exceso de agente precipitante.

Electrolito inerte: efecto salino

Es la presencia en disolución de iones extraños que no reaccionan ni con los iones de los reactivos ni con el precipitado, pero que sin embargo, producen un aumento de la solubilidad.

El aumento de solubilidad se produce porque aumenta la fuerza iónica debido a la presencia de otros iones no comunes con el precipitado.

$$K_{ps} = a_A a_B = [A] \gamma_A [B] \gamma_B$$



La presencia de los iones CrO_4^{2-} procedentes del K_2CrO_4 (aq) reduce drásticamente la solubilidad del PbCrO_4 (téngase en cuenta que ésta está en escala logarítmica) incluso en presencia de pequeñas concentraciones del ión común. Tal disminución se ve amortiguada al aumentar la concentración de la sal añadida. En el mismo intervalo de concentración, la solubilidad del PbCrO_4 aumenta por la presencia de iones no comunes, o diferentes del KNO_3 , pero a diferencia, lo hace paulatinamente y su efecto no es tan acentuado.

Influencia del pH

En un equilibrio de disolución donde hay iones OH^- (hidróxido de calcio) el pH de la solución afecta a la solubilidad del sólido.

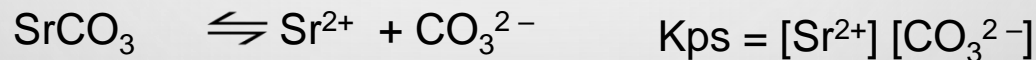


Al aumentar el pH, aumenta $[\text{OH}^-]$ en la disolución y por tanto el equilibrio se desplazará a la formación de Ca(OH)_2 disminuyendo la solubilidad.

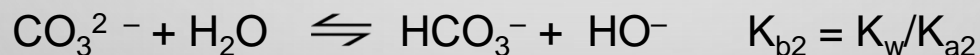
Por otra parte, al aumentar $[\text{H}^+]$ (disminuyendo el pH) se reduce $[\text{OH}^-]$ en disolución por lo que la solubilidad aumenta.

Influencia del pH sobre la solubilidad de una sal poco soluble

Ejemplo: SrCO_3



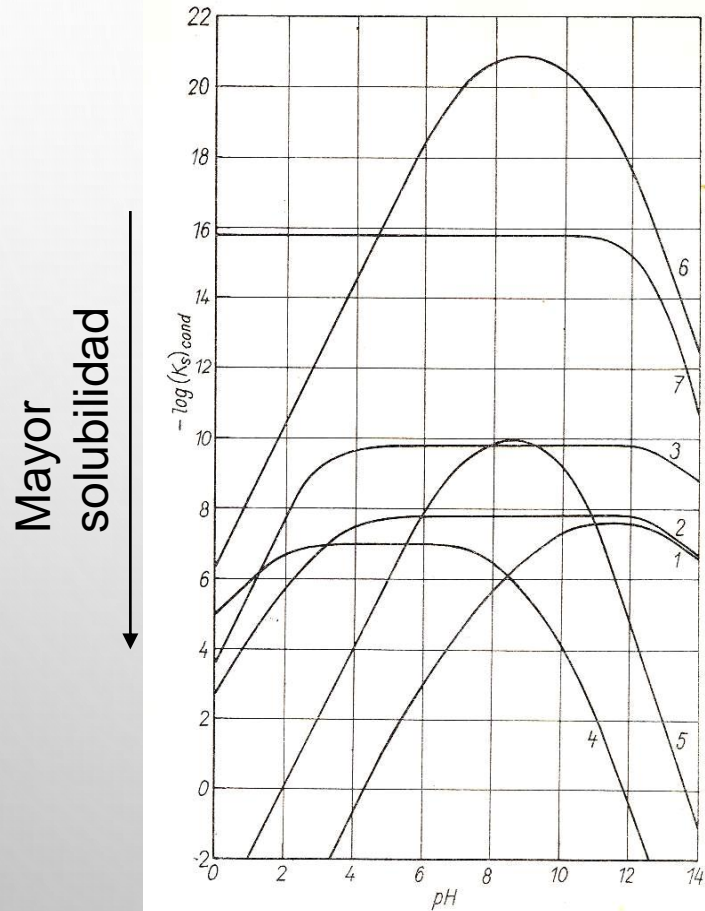
Hay que tener en cuenta los siguientes equilibrios:



A $\text{pH} > 11,3$ predomina $\text{CO}_3^{2-} \Rightarrow s^2 = K_{\text{ps}} \Rightarrow$ Independiente del pH

A $7,4 < \text{pH} < 9,3$ predomina $\text{HCO}_3^- \Rightarrow s^2 = K_{\text{ps}} [\text{H}_3\text{O}^+] / K_{\text{a}2} \Rightarrow \log s = 0,15 - \frac{1}{2} \text{pH}$

A $\text{pH} < 5,4$ predomina $\text{H}_2\text{CO}_3 \Rightarrow s^2 = K_{\text{ps}} [\text{H}_3\text{O}^+]^2 / K_{\text{a}1} K_{\text{a}2} \Rightarrow \log s = 3,35 - \text{pH}$



Curvas:

- 1) CaCO_3
- 2) CaC_2O_4
- 3) CaF_2
- 4) PbSO_4
- 5) PbCO_3
- 6) PbS
- 7) AgI

La solubilidad aumenta cuando disminuye el pH

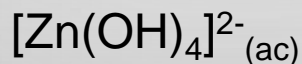
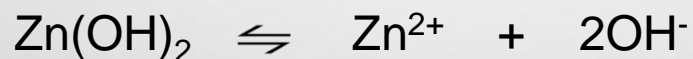
Influencia de la formación de complejos

La solubilidad de un determinado compuesto depende también de su capacidad para formar iones complejos.

Por ejemplo, el hidróxido de zinc ($\text{Zn}(\text{OH})_2$):

en agua pura presenta un producto de solubilidad bajo ($K_{ps} = 1,9 \times 10^{-17}$, a 25°C).

Sin embargo, si existe un exceso de iones hidroxilo, la solubilidad del hidróxido de zinc es bastante mayor, porque se forma un ión complejo.



Precipitación fraccionada

La precipitación fraccionada es una técnica en la que dos o más iones en disolución, todos ellos capaces de precipitar con un reactivo común, se separan mediante ese reactivo: un ion precipita mientras que el otro o los otros, con propiedades semejantes, permanecen en disolución.

La condición principal para una buena precipitación fraccionada es que haya una diferencia significativa en las solubilidades de las sustancias que se van a separar (normalmente una diferencia significativa en sus valores de K_{ps}). La clave de esta técnica es la adición lenta (por ejemplo con una bureta) de una disolución concentrada del reactivo precipitante a la disolución donde debe producirse la precipitación.

A partir de los productos de solubilidad es posible predecir cual de los iones precipita primero y si esta precipitación es completa cuando empieza a precipitar el segundo. Dicho de otra forma, es posible deducir si pueden separarse cuantitativamente dos iones por precipitación fraccionada.

Precipitación fraccionada

Técnica en la que dos o más iones en disolución, todos ellos capaces de precipitar con un reactivo común, se separan mediante ese reactivo: un ion precipita mientras que el otro o los otros, con propiedades semejantes, permanecen en disolución.

Condición principal: Sus K_{ps} deben tener una diferencia significativa.

Ejemplo

¿Se podrían separar Cl^- y I^- precipitando selectivamente con Ag^+ en una disolución donde $[\text{Cl}^-] = [\text{I}^-] = 10^{-2} \text{ M}$? $K_{ps_{\text{AgCl}}} = 10^{-9.7}$; $K_{ps_{\text{AgI}}} = 10^{-16.1}$

Esto será posible si la concentración de Ag^+ necesaria para que termine de precipitar un ión no es suficiente para que comience a precipitar el siguiente en solubilidad.

Calculo la $[\text{Ag}^+]$ para que comience a precipitar el AgI y el AgCl:

$$[\text{Ag}^+] = \frac{K_{ps_{\text{AgI}}}}{[\text{I}^-]_{\text{inicial}}} = \frac{10^{-16.1}}{10^{-2}} = 10^{-14.1} \text{ M} \quad [\text{Ag}^+] = \frac{K_{ps_{\text{AgCl}}}}{[\text{Cl}^-]_{\text{inicial}}} = \frac{10^{-9.7}}{10^{-2}} = 10^{-7.7} \text{ M}$$

Precipita primero el AgI por que necesita menos agente precipitante

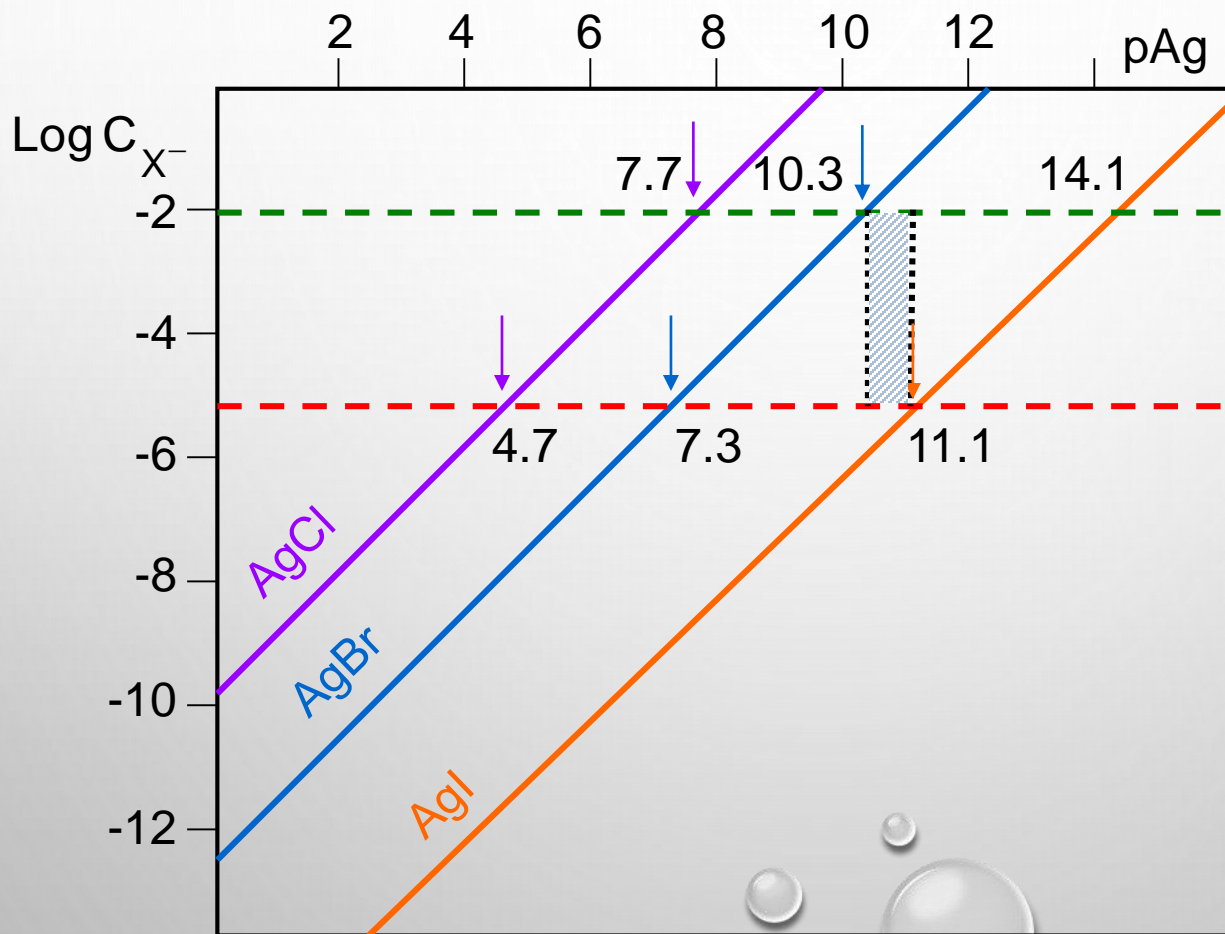
La concentración de plata que existe cuando termina de precipitar el AgI será: $[Ag^+] = K_{psAgI}/10^{-3}[I^-]_o = 10^{-16.1}/10^{-5} = 10^{-11.1} \text{ M}$

Si calculamos el producto de esta concentración de plata y la concentración inicial de cloruro, observamos que éste es menor que el producto de solubilidad del cloruro de plata: $[Ag^+][Cl^-] = 10^{-11.1} \times 10^{-2} = 10^{-13.1}$ que es menor que K_{psAgCl} , por tanto I^- y Cl^- se pueden separar por precipitación fraccionada con plata.

Precipitación fraccionada

Mezcla de Cl^- , Br^- , I^- 0.01 M

$pK_s(\text{AgCl}) = 9.7$
 $pK_s(\text{AgBr}) = 12.3$
 $pK_s(\text{AgI}) = 16.1$



inicio de la precipitación

fin de la precipitación

$$[\text{X}^-]_{\text{fin}} = \frac{[\text{X}^-]_{\text{i}}}{1000}$$

Rectas: $p\text{X}^- = pK_s - p\text{Ag}^+$