

EQUILIBRIOS DE PRECIPITACION

INTRODUCCION

SOLUBILIDAD Y PRODUCTO DE SOLUBILIDAD

CONDICIONES DE PRECIPITACION Y DISOLUCIÓN

COMIENZO Y FINAL DE LA PRECIPITACION

PRECIPITACION FRACCIONADA O SELECTIVA

MODIFICACION DE LA SOLUBILIDAD DE LOS COMPUESTOS

IONICOS POCO SOLUBLES:

** EFECTO DE ION COMUN*

** EFECTO SALINO*

** DISOLUCION INCOMPLETA DEL SOLUTO EN IONES. PARES*

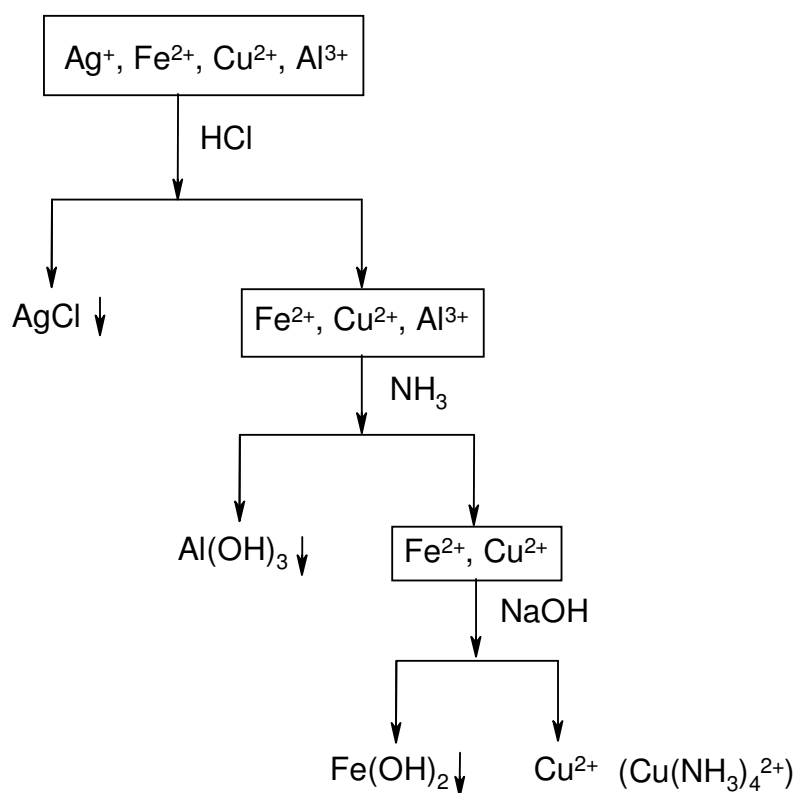
IONICOS

DISOLUCION DE PRECIPITADOS

INTRODUCCION

La aparición de una fase sólida en el seno de un líquido, bien por adición de un reactivo que forma un producto insoluble con algunos de los iones de la disolución, o bien por concentración del mismo líquido hasta sobrepasar la saturación, se llama precipitación y se denomina precipitado al producto sólido que se origina.

El fenómeno de precipitación, así como el de disolución de precipitados ocupan un lugar muy importante en la Química. Sus principales aplicaciones son las identificaciones y las separaciones. Esto es debido a que existe una gran cantidad de especies químicas que pueden ser identificadas por los precipitados que forman, los cuales en algunos casos presentan, además, un color característico. Por otra parte, antes de llegar al proceso de identificación, la separación de especies interferentes suele ser necesaria y, entre las técnicas de separación, es de uso común la precipitación.

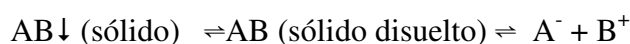


SOLUBILIDAD Y PRODUCTO DE SOLUBILIDAD

En la precipitación intervienen los equilibrios químicos heterogéneos que tienen lugar entre una fase sólida y una líquida. Para estudiar dichos equilibrios se definen entre otros los conceptos de solubilidad y producto de solubilidad.

Cuando se tiene una disolución saturada en agua pura en equilibrio con un precipitado, a temperatura constante, la máxima cantidad de sólido disuelto en la disolución determina la **solubilidad** del precipitado, “s”, expresándose ésta normalmente en g/L o moles/litro. En general, para la mayoría de las sustancias hay un aumento de la solubilidad con la temperatura.

Para un electrolito AB que se disuelve en agua, por ejemplo una sal poco soluble como podría ser el AgCl, tendremos un equilibrio heterogéneo entre el sólido y la sustancia disuelta. Este sólido disuelto, a su vez está en equilibrio de disociación con sus iones, equilibrio que está prácticamente totalmente desplazado a la derecha.

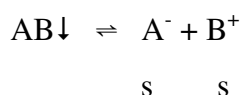


La constante de este equilibrio será:

$$K = \frac{a_{A^-} a_{B^+}}{a_{AB\downarrow}} = \frac{[A^-][B^+]}{[AB]\downarrow}$$

La actividad del sólido en el equilibrio se mantiene constante, por lo que se puede englobar en el valor de K. La nueva constante se denomina producto de solubilidad y es igual al producto de las actividades de los iones de un sólido poco soluble en una disolución saturada. En estos equilibrios se consideran sustancias poco solubles (llamadas generalmente insolubles), por tanto, su solubilidad va a ser pequeña. Al tratarse de disoluciones diluidas las actividades pueden sustituirse entonces por concentraciones.

$$K_{sAB} = K[AB]\downarrow = [A^-][B^+]$$

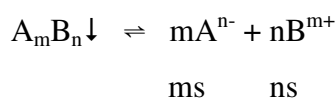
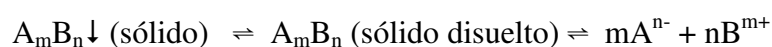


$$K_s = [A^-][B^+] = s \cdot s = s^2$$

$$s = \sqrt{K_s}$$

Conocido K_s se puede calcular s y viceversa.

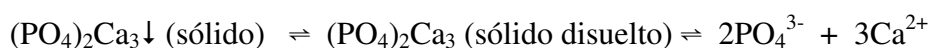
En general si tenemos una sal poco soluble del tipo A_mB_n :



$$K_s = [A^{n-}]^m [B^{m+}]^n = (ms)^m (ns)^n = m^m n^n s^{(m+n)}$$

$$s = \sqrt[n+m]{\frac{K_s A_m B_n}{m^m n^n}}$$

Ejemplo:



$$K_s = [PO_4^{3-}]^2 [Ca^{2+}]^3$$

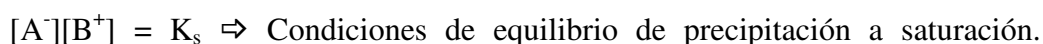
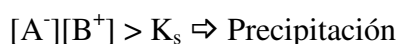
$$K_s = (2s)^2 (3s)^3 = 2^2 3^3 s^5$$

$$s = \sqrt[5]{\frac{K_s}{2^2 3^3}}$$

CONDICIONES DE PRECIPITACION Y DISOLUCIÓN

Dado que el producto de solubilidad rige el equilibrio que se establece en una disolución saturada, si este equilibrio se rompe por disminución de las concentraciones de los iones, se disolverá más sólido hasta recuperar el equilibrio. Si aumentan dichas concentraciones iónicas, precipitará la parte disuelta hasta alcanzar nuevamente el equilibrio. Resumiendo, para un sólido poco soluble AB:

Si



Disolución saturada.

$[A^-][B^+] < K_s \Rightarrow$ No hay precipitación. Si existiese precipitado este se redisolvería hasta alcanzar saturación.

COMIENZO Y FINAL DE LA PRECIPITACION

Si consideramos 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:

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

No se puede hablar de un final de precipitación porque la adición continuada de B^+ aumenta de forma indefinida la cantidad del sólido AB . Podría decirse que la precipitación no tiene final. Sin embargo, puede considerarse como final de la precipitación cuando la concentración inicial de A^- se ha reducido considerablemente.

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:

$$[A^-]_{final} = 10^{-3} [A^-]_{inicial}$$

por tanto, el final de la precipitación se alcanzaría cuando:

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

De forma análoga se podría estudiar el proceso de disolución.

PRECIPITACION FRACCIONADA O SELECTIVA

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.

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

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.

La concentración de plata necesaria para que comience a precipitar el AgI será:

$$[\text{Ag}^+] = \frac{K_{s\text{AgI}}}{[\text{I}^-]_o} = \frac{10^{-16.1}}{10^{-2}} = 10^{-14.1} \text{ M}$$

La concentración de plata necesaria para que comience a precipitar el AgCl será:

$$[\text{Ag}^+] = \frac{K_{s\text{AgCl}}}{[\text{Cl}^-]_o} = \frac{10^{-9.7}}{10^{-2}} = 10^{-7.7} \text{ M}$$

Observamos que el I^- es el primero en precipitar por necesitar menor concentración de agente precipitante, plata en este caso.

La concentración de plata que existe cuando termina de precipitar el AgI será:

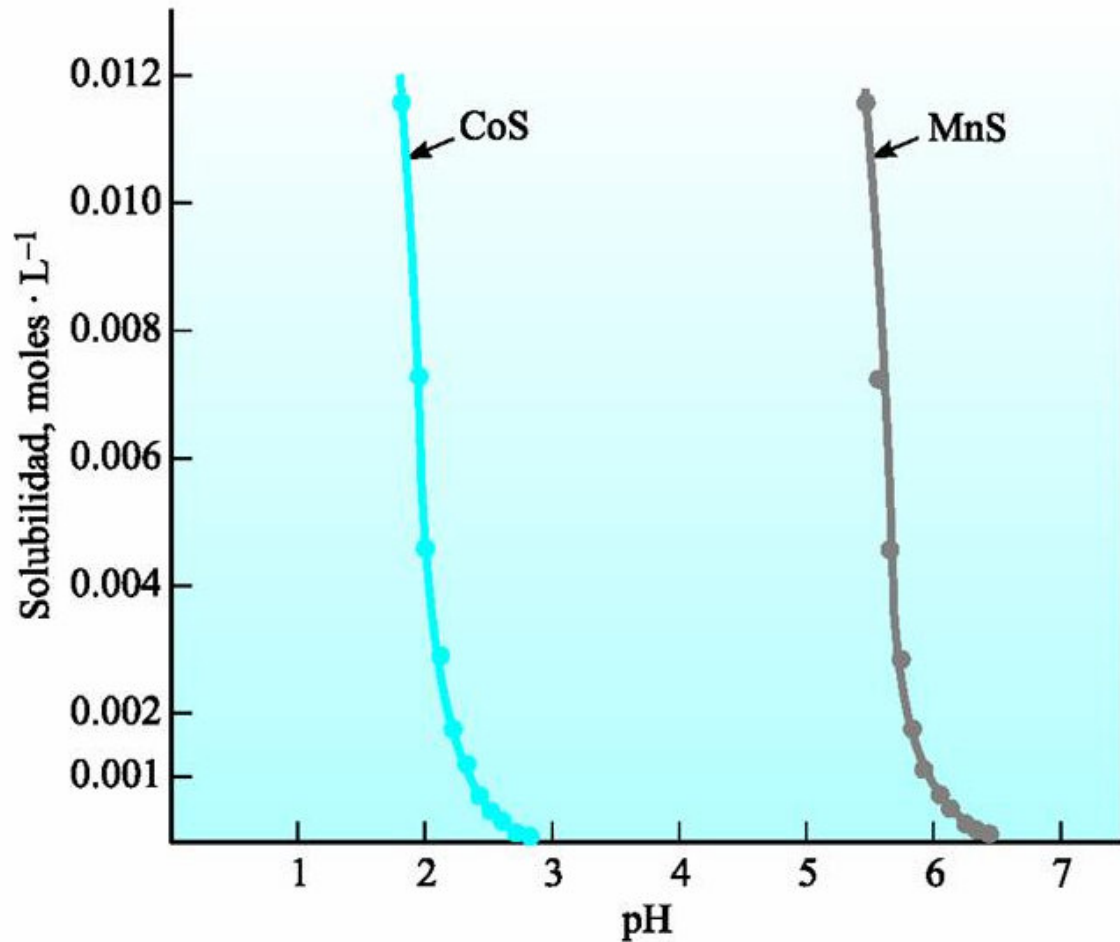
$$[\text{Ag}^+] = \frac{K_{s\text{AgI}}}{10^{-3}[\text{I}^-]_o} = \frac{10^{-16.1}}{10^{-5}} = 10^{-11.1} \text{ M}$$

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:

$$[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]_o = 10^{-11.1} * 10^{-2} = 10^{-13.1} < K_{s\text{AgCl}} = 10^{-9.7}.$$

Por tanto, I^- y Cl^- se pueden separar por precipitación fraccionada con plata.

En la siguiente figura se muestra la variación de la solubilidad de CoS y MnS en disolución saturada de H_2S con el pH. Manteniendo el pH de la disolución entre 3 y 5 se pueden separar los iones Co^{2+} que precipitan como CoS de los Mn^{2+} que permanecen en disolución.



MODIFICACION DE LA SOLUBILIDAD DE LOS COMPUESTOS IONICOS POCO SOLUBLES

Una vez definido el producto de solubilidad de un sólido iónico poco soluble, y estudiada su relación con la solubilidad, podemos concluir que mientras no varíe la temperatura, la solubilidad no cambia. Sin embargo la experiencia nos muestra que esto no es así y que la solubilidad de los compuestos iónicos puede modificarse a T^a constante por dos causas:

- a) Presencia del ión común o efecto de ión común
- b) Presencia de iones no comunes o efecto salino
- c) Disolución incompleta del soluto en iones. Pares iónicos

EFECTO DE ION COMUN

La presencia de una sal que contenga un ión común con las de la sustancia insoluble disminuye la solubilidad del mismo. Así:



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

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_mB_n será:

$$[B^{m+}] = ns' + C_B$$

$$[A^{n-}] = ms'$$

$$K_s = [A^{n-}]^m [B^{m+}]^n = (ms')^m (ns' + C_B)^n$$

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_s es constante, se deduce que la solubilidad disminuye al aumentar C_B por el efecto de ión común.

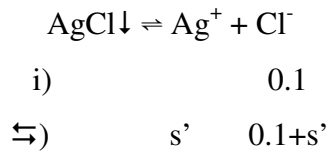
Por tanto, se puede afirmar que al solubilidad de una sustancia disminuye (o lo que es lo mismo, aumenta la precipitación) por adición de un exceso de agente precipitante.

Ejemplo: Determinar la solubilidad en agua pura y en disolución 0.1 M de KCl del AgCl. $K_s = 1.6 \cdot 10^{-10}$.

En agua pura:

$$K_s = [Cl^-][Ag^+] = s \cdot s = s^2 \Rightarrow s = 1.26 \cdot 10^{-5} \text{ M.}$$

Sin embargo, en disolución KCl 0.1 M, éste aportará a la disolución un ión común, es decir Cl^- , de forma que la concentración de Cl^- se verá incrementada. Mientras que sólo hay una fuente de iones Ag^+ , el AgCl, hay dos fuentes de Cl^- , el AgCl y KCl.



$$K_s = 1.610^{-10} = s'(0.1+s') \Rightarrow s' = 1.2610^{-9}$$

Así pues la solubilidad del AgCl ha pasado de ser 1.2510^{-5} a ser 1.2610^{-9} , 10.000 veces menor. Debido al efecto del ión común, la solubilidad se reduce notablemente. Mientras que para tener una disolución saturada de AgCl podemos disolver 1.26×10^{-5} moles de AgCl en agua, en disolución 0.1 M de KCl, solo podemos disolver una diezmilésima parte esa cantidad.

EFECTO SALINO

Se conoce con este nombre a 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.

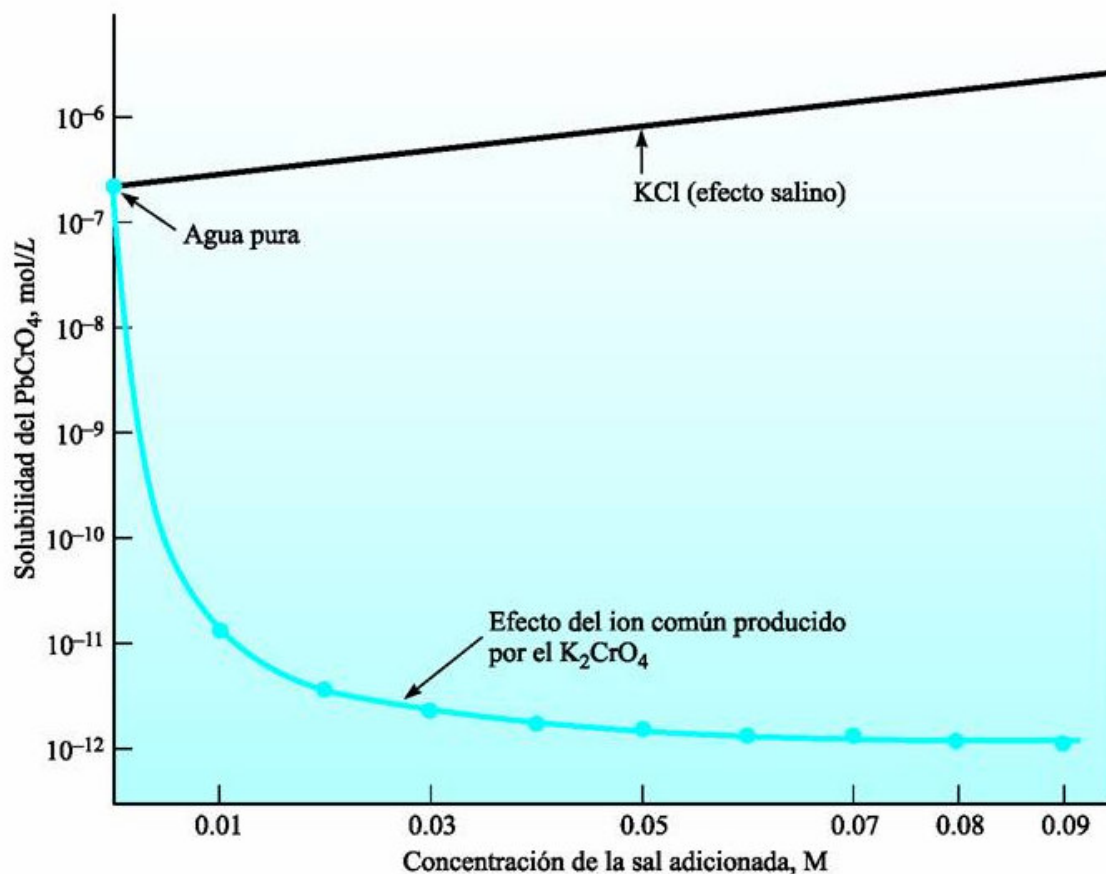
Ya hemos comentado que en general, se aplica la ley de acción de masas suponiendo que la concentración es igual a la actividad. Esto se puede hacer siempre que trabajemos con disoluciones diluidas. Si el medio es de mayor concentración es necesario operar con actividades.

Según se estudió, la relación entre el coeficiente de actividad y la fuerza iónica, en el intervalo 0-0.1 M, se observó una disminución del coeficiente de actividad al aumentar la fuerza iónica. Entonces:

$$K_s = a_A a_B = [A] \gamma_A [B] \gamma_B$$

Si γ_A y γ_B se hacen más pequeños, como K_s es constante, $[A]$ y $[B]$ deben aumentar, es decir aumenta la solubilidad. Por ello, la presencia de electrolitos con iones no comunes con el precipitado, aumenta la fuerza iónica, aumentando la solubilidad del mismo.

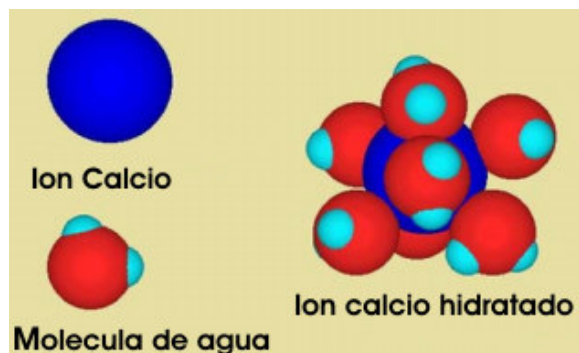
En la siguiente figura se compara la influencia del efecto de ión común y del efecto salino en la solubilidad molar del PbCrO_4 .



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.

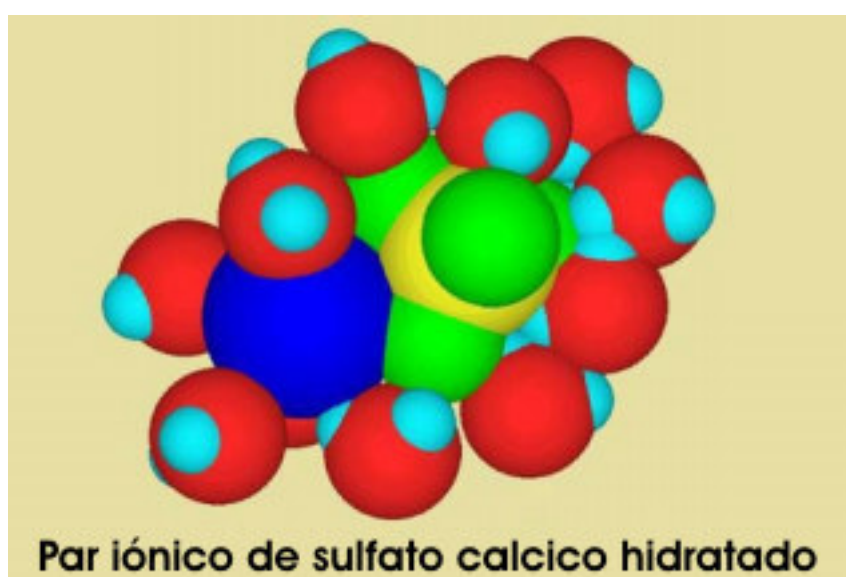
DISOLUCIÓN INCOMPLETA DEL SOLUTO EN IONES. PARES IONICOS.

El calcio, en disolución acuosa de pH inferior a 11, se encuentra esencialmente libre, presentándose únicamente unido a las moléculas de agua. En la figura se muestra el calcio hidratado. La primera esfera de



hidratación, presenta sobre 6 ó 7 moléculas de agua fuertemente unidas al calcio.

Una situación similar se presenta en los pares iónicos, dos iones con carga opuesta permanecen unidos por atracción electrostática, como el par iónico neutro CaSO_4 . Como se muestra en la figura, el par iónico CaSO_4 se encuentra también hidratado en disolución acuosa. Dicha hidratación hace que el par iónico sea lo suficientemente estable, si bien, tienen un tiempo de vida corto, formándose y destruyéndose con rapidez. El calcio forma también pares iónicos con bicarbonato (CaHCO_3^+ , $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$), fluoruro (CaF^+ , CaF_2), hidróxido, borato, las diferentes formas de los fosfatos y, en menor extensión, con otros aniones.



Lo normal es que, al realizar los cálculos que implican valores de K_{ps} y solubilidades, se suponga que todo el soluto disuelto aparece en disolución como cationes o aniones separados. Sin embargo, este supuesto con frecuencia no es válido. Así, el soluto puede no ser iónico al 100% y parte del soluto podría estar en forma molecular en disolución. Otra alternativa es que algunos iones de la disolución pueden unirse formando pares iónicos. Por ejemplo, en una disolución saturada de sulfato cálcico, aunque la mayor parte del soluto existe como iones Ca^{2+} y SO_4^{2-} , también existe el par iónico $CaSO_4$.

Al formarse los pares iónicos, se reducen las concentraciones de los iones disociados, siendo menores que las estequiométricas. Así, la solubilidad de $CaSO_4$ es aproximadamente 4.9×10^{-3} M y, no es estrictamente cierto suponer que $[Ca^{2+}]$ y $[SO_4^{2-}] = 4.9 \times 10^{-3}$ M por la formación del par iónico. Esto significa que, para que el producto de las concentraciones iónicas sea igual a K_{ps} , debe aumentar la cantidad de soluto disuelto, lo que hace que la solubilidad del soluto sea mayor que la esperada a partir del valor de K_{ps} .

La formación de pares iónicos aumenta cuando la atracción electrostática entre los aniones y cationes aumenta. Por este motivo, la formación de pares iónicos probablemente será mayor cuando los cationes y aniones de la disolución lleven cargas múltiples.

DISOLUCION DE PRECIPITADOS

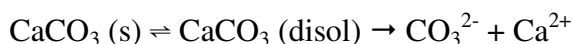
Algunas veces se necesita disolver precipitados o incluso evitar la precipitación. Para ello se hace uso de la teoría del producto de solubilidad, o más exactamente, de la modificación del equilibrio. *La manera de conseguirlo es tan variada como las posibilidades de modificar el equilibrio.*

La disolución de precipitados a temperatura constante puede conseguirse disminuyendo la concentración en la disolución de algún o algunos de los iones que se originan en la disolución del soluto, de forma que el producto iónico sea inferior o igual al producto de solubilidad a dicha T^a. Los caminos son muy diversos:

- a) Disminuyendo las concentraciones por simple adición de más disolvente o por efecto salino.
- b) Por formación de especies poco disociadas:

b1) Formación de un ácido débil

Los precipitados formados por un anión correspondiente a un ácido débil, aumentan su solubilidad en ácidos fuertes:



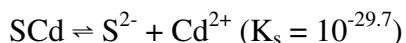
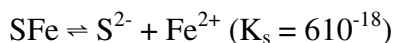
Si se añade HCl, retira del medio iones CO_3^{2-} , y el equilibrio se desplaza a la derecha:



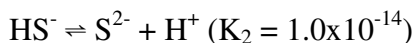
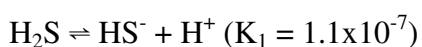
Por tanto:

$[\text{CO}_3^{2-}][\text{Ca}^{2+}] < K_s(\text{CaCO}_3)$ y el precipitado se disuelve

Análogamente ocurre con oxalatos, boratos, cromatos, etc. Otro ejemplo serían los sulfuros metálicos.



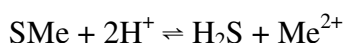
Si se añade ácido, el sulfuro forma ácido sulfhídrico según el siguiente equilibrio:



Los equilibrios de disociación de los sulfuros de cadmio y hierro se desplazan a la derecha disolviéndose tales precipitados. Sin embargo, algunos sulfuros no se disuelven en medio ácido. Por ejemplo, SCu se disuelve en HNO_3 pero no en HCl y, el HgS necesita agua regia para su disolución. Esto es debido a que el HgS es más insoluble ($K_{\text{sHgS}} = 10^{-54}$) que el SCu ($K_{\text{s}} = 10^{-44}$) y este más que el CdS ($K_{\text{s}} = 3.6 \cdot 10^{-29}$) y en estos dos casos no se consigue disminuir la concentración de S^{2-} lo suficiente al añadir HCl , como para que:

$$[\text{S}^{2-}][\text{Me}^{2+}] < K_{\text{s}}$$

Podemos considerar el siguiente equilibrio:



$$K = \frac{[\text{H}_2\text{S}][\text{Me}^{2+}]}{[\text{H}^+]^2} = \frac{[\text{H}_2\text{S}][\text{HS}^-][\text{S}^{2-}][\text{Me}^{2+}]}{[\text{H}^+][\text{HS}^-][\text{S}^{2-}][\text{H}^+]} = \frac{K_{\text{s}}}{K_{\text{a}_1}K_{\text{a}_2}}$$

Los valores de K para los distintos sulfuros son:

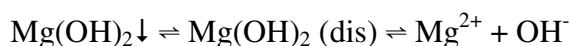
$$K(\text{FeS} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{S}) = 10^{4.9}$$

$$K(\text{HgS} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Hg}^{2+} + \text{H}_2\text{S}) = 10^{-31.9}$$

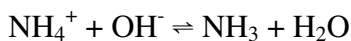
$$K(\text{CuS} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{S}) = 10^{-21.7}$$

b2) Formación de una base débil

El Mg precipita en medio básico como hidróxido. Ahora bien, esta reacción no se produce o se disuelve el precipitado si están presentes en la disolución sales amónicas (ClNH_4 por ejemplo).



En presencia de sales amónicas se forma el NH_4OH , según el siguiente equilibrio:



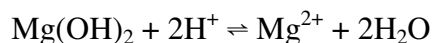
Estamos retirando OH^- del medio hasta que:

$$[\text{Mg}^{2+}][\text{OH}^-] < K_{\text{s}}(\text{Mg}(\text{OH})_2)$$

y se disuelve el precipitado

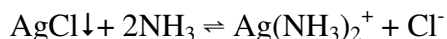
b3) Formación de agua

Los hidróxidos se disuelven en medio ácido formando agua:



c) Formación de un complejo de estabilidad suficiente

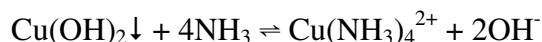
El cloruro de plata es insoluble en ácido clorhídrico y en ácido nítrico pero se puede redissolver en medio amoniacal por formación del complejo diaminplata(I):



Por lo que el haluro precipitado se redissolvera cuando se halla retirado Ag^+ suficiente como para que se cumpla que:

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

Lo mismo sucede con el hidróxido de cobre:



La solubilidad de un compuesto poco soluble por formación de un complejo, dependerá del producto de solubilidad del precipitado y de la constante de estabilidad del complejo. Así, el AgCl se disuelve en NH_3 diluido, sin embargo, el AgBr necesita NH_3 cc, mientras que el AgI y el Ag_2S no se solubilizan en amoniaco. Ello se debe a que son más insolubles en este orden:

Precipitado	K_s
AgCl	10^{-10}
AgBr	510^{-13}
AgI	1510^{-16}
Ag_2S	1.610^{-49}

d) Por reducción u oxidación de algunos de los iones implicados en la formación del precipitado:

Como ya hemos dicho el SCu es muy insoluble en H_2O y en HCl , pero se disuelve en HNO_3 . Añadiendo sólo HCl , los protones se unen al sulfuro para formar H_2S . Este H_2S esta poco disociado, pero los pocos aniones sulfuro que deja libre en disolución son suficientes como para superar K_s :

$$[\text{S}^{2-}][\text{Cu}^{2+}] > K_s$$

Sin embargo, cuando se añade HNO_3 , si se disuelve puesto que el HNO_3 al ser ácido y oxidante produce dos efectos:



Y por lo tanto se retiran más iones S^{2-} , con lo que se consigue desplazar más el equilibrio hacia la derecha y por tanto, la solubilización del CuS .

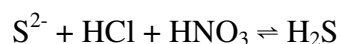
e) Doble efecto

e1) Proceso redox y formación de un electrolito débil (caso anterior)

e2) Proceso redox y formación de un complejo:

Por ejemplo, el HgS es aún más insoluble, no se disuelve en H₂O, ni en HCl, ni en HNO₃, pero sí en agua regia (HCl: HNO₃ 3:1). El agua regia produce:

a) Acción oxidante y acidificante fuerte



b) Acción formadora de complejos y compuestos poco disociados:



Por tanto, el agua regia ataca a los dos iones, disminuyendo sus concentraciones, de forma, que el producto de las mismas no rebase K_s, disolviendo o impidiendo la formación del precipitado.

