

TEMA 12 REACCIONES DE PRECIPITACIÓN

Las reacciones de disolución/precipitación en las que un sólido pasa a la disolución o viceversa afectan profundamente la ecología de ríos, lagos y océanos ya que controlan la formación de los depósitos minerales o la disolución de diferentes especies.

Ejemplos de uso de reacciones de precipitación en descontaminación de aguas son:

- Precipitación de hidróxidos metálicos en aguas ricas en sulfatos.
- Precipitación de Ra como SO_4Ra con BaCl_2 .

I. DISOLUCIÓN SATURADA Y SOBRESATURADA: SOLUBILIDAD, PRECIPITACIÓN Y PRECIPITADO.

Se llama precipitación al fenómeno de formación de una fase sólida en el seno de un líquido, recibiendo el nombre de *precipitado*, el sólido originado.

Para poder explicar químicamente la formación de un precipitado en primer lugar estudiaremos el proceso inverso: Un sólido se disuelve cuando sus partículas, sean iónicas o moleculares, pasen a la disolución gracias a que las interacciones entre las moléculas o iones y el disolvente vencen las fuerzas de cohesión del soluto. A medida que esto ocurre las moléculas disueltas van aumentando en número y así van disminuyendo las distancias entre ellas, lo que aumenta la probabilidad de que se produzcan interacciones que dan lugar al sólido.

Cuando la velocidad de disolución se iguala a la de formación del sólido se alcanza una situación de equilibrio, es lo que se conoce como disolución saturada.

Solubilidad: Se denomina solubilidad de un compuesto a la concentración del mismo en una disolución saturada.

Disolución sobresaturada: Es una disolución en la que la concentración de soluto es superior a la de la disolución saturada a la misma temperatura.

Desafortunadamente no es posible establecer un principio para conocer la intensidad de estas fuerzas. Por ello no se pueden predecir cuantitativamente las solubilidades de los electrolitos. Solo tenemos reglas empíricas de solubilidad.

Reglas de solubilidad:

Nos vamos a centrar en sólidos iónicos:

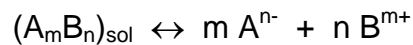
- a) Atracción agua-iones (solvatación)
- b) Atracción electrostática entre iones

Es conveniente tener idea sobre qué tipos de sustancias son solubles y cuáles lo son muy poco. Se puede generalizar atendiendo a lo siguiente:

- Todas las sales de Na, K y amonio son solubles.
- Todos los nitratos son solubles
- Todos los cloruros son solubles, con excepción del AgCl, Hg₂Cl₂, PbCl₂ y CuCl.
- Todos los sulfatos son solubles con excepción del CaSO₄, SrSO₄, BaSO₄, PbSO₄, Hg₂SO₄, HgSO₄ y Ag₂SO₄.
- Todos los hidróxidos son poco solubles, salvo los alcalinos, Sr(OH)₂, Ba(OH)₂ y NH₄OH.
- Todos los carbonatos son poco solubles excepto los alcalinos y el carbonato amónico.
- Todos los sulfuros son poco solubles salvo alcalinos, alcalinotérreos y amónico.

II. PRODUCTO DE SOLUBILIDAD

Supongamos una sal iónica poco soluble (solubilidad $< 10^{-2}$ M) en agua; la agitamos y esperamos a que se alcance el equilibrio: parte del sólido se disuelve y parte queda como tal:



la constante de este equilibrio es:

$$K_{\text{pS}} = [A^{n-}]^m [B^{m+}]^n$$

Así podemos tener tres situaciones:

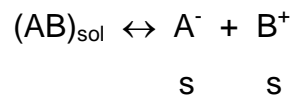
- 1) $[A^{n-}]^m [B^{m+}]^n < K_{\text{pS}}$ Condición de disolución. Las concentraciones permiten que todo el soluto esté disuelto.
- 2) $[A^{n-}]^m [B^{m+}]^n > K_{\text{pS}}$ Condición de precipitación. Hay iones en exceso y se produce la formación del precipitado.
- 3) $[A^{n-}]^m [B^{m+}]^n = K_{\text{pS}}$ Condición de saturación. El sólido se encuentra en equilibrio con los iones disueltos

Ejemplo: ¿Precipitaría ClAg al mezclar volúmenes iguales de AgNO_3 10^{-3} M y KCl 10^{-3} M ($K_{\text{pS}} = 1.6 \times 10^{-10}$)?

El producto de solubilidad así expresado sólo es válido para disoluciones de solutos poco solubles en agua pura, en las que todo el sólido que se disuelve se disocia y a una temperatura determinada.

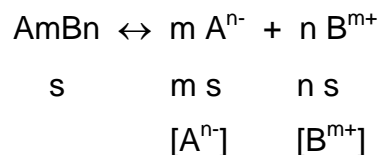
III. RELACIÓN ENTRE SOLUBILIDAD, PRODUCTO DE SOLUBILIDAD Y CONCENTRACIONES IÓNICAS

La constante del producto de solubilidad puede expresarse en función de la solubilidad molar (concentración molar de sustancia disuelta en equilibrio de saturación a determinada temperatura).



$$s = [A^-] = [B^+]$$

$$K_{\text{ps}} = s^2 \quad (\text{para estequiometría 1:1})$$



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

$$K_{\text{ps}} = [A^{n-}]^m [B^{m+}]^n = (ms)^m (ns)^n = m^m n^n s^{(m+n)}$$

Ejemplo: Calcular el producto de solubilidad del Cd(OH)₂ sabiendo que s= 2.1 x 10⁻³ g/l .

$$2.1 \times 10^{-3} \text{ g/l} / 146.4 \text{ g/mol} = 1.4 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$K_{\text{ps}} = [Cd^{2+}] [OH^-]^2 = s (2s)^2 = 4s^3 = 1.1 \times 10^{-14}$$

IV. FACTORES QUE AFECTAN A LA PRECIPITACIÓN

a) Condiciones que afectan a la constante del producto de solubilidad

Aparte de la naturaleza del compuesto y del disolvente, únicamente la temperatura influye en esta constante.

En general la temperatura aumenta la solubilidad. Sin embargo hay excepciones

b) Condiciones que afectan al producto iónico

b.1. Efecto del ión común

¿Podrá disolverse la misma cantidad de ClAg en agua pura que en una solución de NaCl?

La solubilidad de un precipitado disminuye por adición de un reactivo que tenga ión común con el precipitado (ej.: el reactivo precipitante).



A una disolución de Ag^+ se le añade la cantidad estequiométrica de Cl^- (ej.: ClNa). Tendremos disuelta la cantidad que permite la solubilidad del AgCl.

$$K_{ps} = 10^{-10}$$

$$K_{ps} = s^2 \qquad 10^{-5} = [\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-]$$

Si añadimos más NaCl: por ejemplo una $[\text{Cl}^-] = 10^{-2} \text{ M}$

La solubilidad del AgCl es ahora menor

$$K_{ps} = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] = 10^{-10} = s' \cdot 10^{-2}$$

(despreciamos los Cl^- procedentes de la cantidad de AgCl disuelta)

$$s' = 10^{-10} / 10^{-2} = 10^{-8}$$

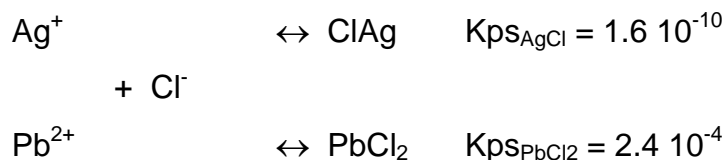
solubilidad disminuye exponencialmente cuando se aumenta la solubilidad de uno de los iones:

b.2. Efecto salino

La presencia de otras sales extrañas solubles en la disolución saturada de un compuesto poco soluble, produce un aumento en la solubilidad del precipitado. Así la solubilidad del AgCl aumenta en presencia de NO_3Na , HNO_3 , H_2SO_4 , K_2SO_4 .

V. PRECIPITACIÓN FRACCIONADA: INTERÉS EN ANÁLISIS

Supongamos una disolución en la que existen varios iones que pueden precipitar con un mismo ión:



Si a esta disolución se empieza a añadir ClNa , cuando se alcance el producto de solubilidad de la sal que lo tiene menor, ésta empezará a precipitar (AgCl). Si seguimos añadiendo NaCl el PbCl_2 precipitará cuando se alcance su K_{ps} . En ocasiones puede lograrse que los iones precipiten de forma escalonada consiguiendo así su separación. Se siguen diferentes criterios: p.e. que la concentración del primero sea 1000 veces menor que la inicial (precipitaría el 99%). Precipita primero aquel que en las condiciones de trabajo alcance antes el valor de K_{ps} .

Ej.: Partiendo de $[Ag^+]$ y $[Pb^{2+}]$ 0.1 M en cada ión ¿Es posible la separación cuantitativa?



Podemos determinar aquí la $[Cl^-]$ que precipitaría cada ión:

$$[Cl^-]_{para Ag} = 1.6 \cdot 10^{-10} / 0.1 = 1.6 \cdot 10^{-9} M$$

$$[Cl^-]_{para Pb} = (2.4 \cdot 10^{-4} / 0.1)^{1/2} = 4.9 \cdot 10^{-2} M$$

Precipita antes el AgCl (cuando la concentración de cloruros es $1.6 \cdot 10^{-9} M$); el $PbCl_2$ precipita cuando $[Cl^-] = 4.9 \cdot 10^{-2} M$. Veamos cual es la concentración de Ag en este momento:

$$[Ag^+] = 1.6 \cdot 10^{-10} / 4.9 \cdot 10^{-2} = 3.2 \cdot 10^{-9} M$$

$$[Ag^+]_{inicial} / [Ag^+]_{empieza a pptar PbCl_2} = 0.1 / 3.2 \cdot 10^{-9} = 30625000$$

Conclusión: Si se separan

Lo mismo ocurriría para Br^- y Cl^- ($K_{ps_{BrAg}} = 5 \cdot 10^{-13}$).

En general:



Ambas precipitan simultáneamente si:

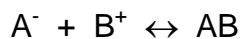
$$[A_1^-] / [A_2] = K_{ps1} / K_{ps2}$$

Si $[A_1^-] / [A_2] > K_{ps1} / K_{ps2}$ Precipita A_1B ($K_{ps1} / [A_1^-] < K_{ps2} / [A_2]$)

Si $[A_1^-] / [A_2] < K_{ps1} / K_{ps2}$ Precipita A_2B ($K_{ps1} / [A_1^-] > K_{ps2} / [A_2]$)

VI. REDISOLUCIÓN DE PRECIPITADOS

La condición de solubilización es que el producto iónico sea inferior al producto de solubilidad. Para cualquier sal AB poco soluble, se cumple:

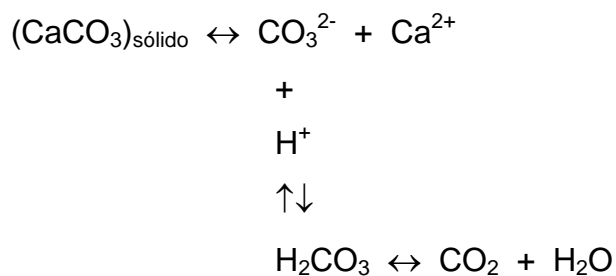


Si $[A^-][B^+] < K_{ps}$ Se disolverá

Podemos solubilizar la sal AB haciendo que la concentración de alguno de sus iones disminuye en la solución. Esto puede conseguirse de diferentes modos:

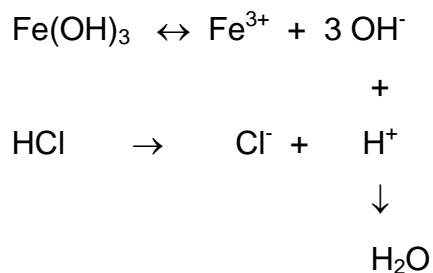
a) Por formación de compuestos poco disociados

Ej1.: El $CaCO_3$ es muy poco soluble en agua, sin embargo, en presencia de un ácido fuerte:



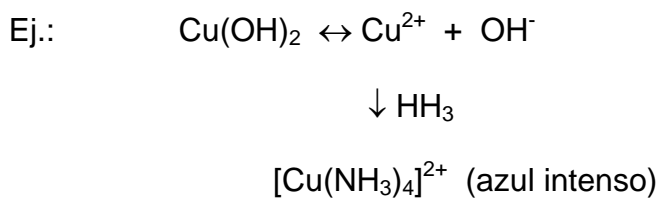
La sal se disuelve (p.e.: lluvias ácidas)

Ej2.: Disolución de hidrólisis por adición de un ácido: se forma agua.



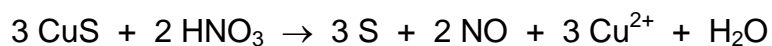
Es más soluble en disolución ácida que en agua pura.

b) Por formación de iones complejos estables

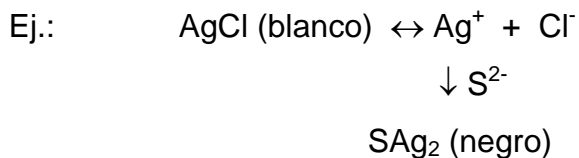


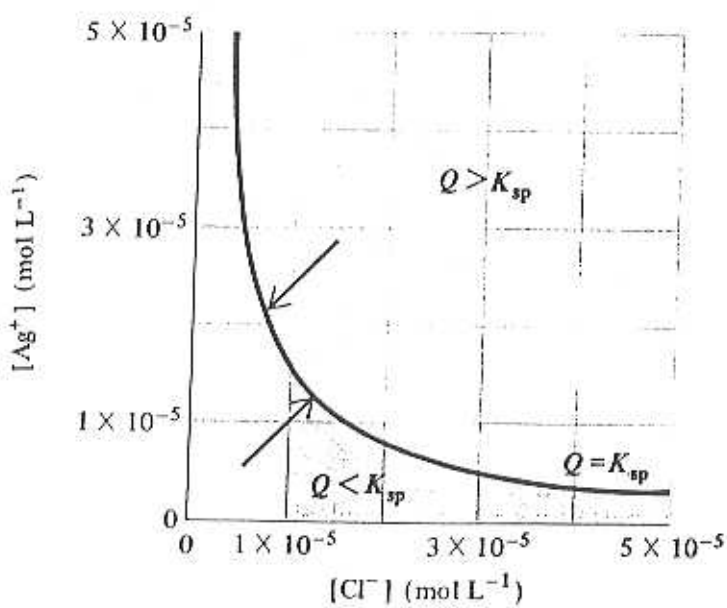
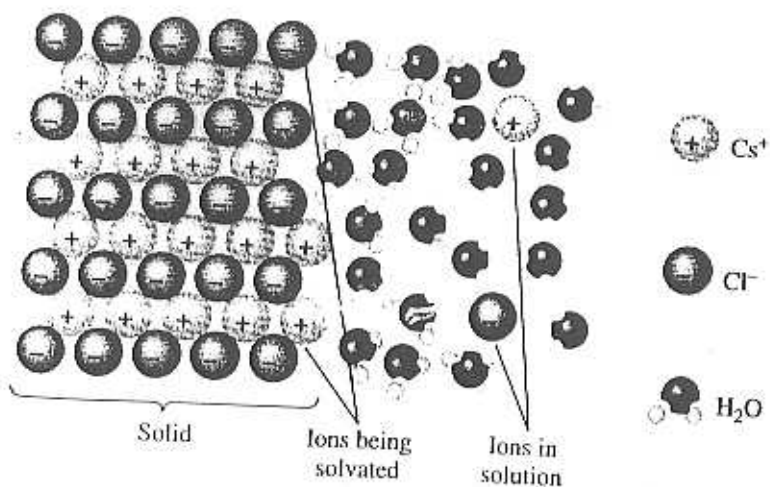
El complejo debe ser suficientemente estable

c) Por procesos redox que cambian la valencia de algún ión del precipitado



d) Por formación de un compuesto más insoluble con alguno de los iones





Relación de problemas: **REACCIONES DE PRECIPITACIÓN**

- Una fuente de agua contiene 2.5 mg de fluoruro por litro. ¿Precipitará fluoruro de calcio cuando la concentración de calcio sea 5.0×10^{-3} M?. ($K_{ps} = 2 \times 10^{-10}$)
- En un río que se encuentra situado en las proximidades de una mina la concentración de Pb^{2+} es de 4.1×10^{-6} M. ¿Precipitará sulfato de plomo si la concentración de sulfato es 0.01 M? ¿y si fuese 0.001 M?. ($K_{ps} = 10^{-8}$)
- Comparar la solubilidad molar del hidróxido de plata en agua pura y en disolución tamponada a pH = 7.00. ($K_{ps} = 1.5 \times 10^{-8}$)
- A una disolución de Cu(I) y Cu(II) se le añade lentamente ión sulfuro. ¿Cuál es el sulfuro que precipita primero en los siguientes casos?. ($K_{ps} Cu_2S = 3 \times 10^{-48}$, $K_{ps} CuS = 6 \times 10^{-36}$)
 - La disolución es 10^{-7} M en Cu(I) y Cu(II)
 - La disolución es 10^{-14} M en ambos iones
- En una mezcla que contiene K_2CrO_4 y KCl en una relación molar 1000:1, ¿qué sal precipitará antes debido a la adición de Ag^+ si la concentración inicial de K_2CrO_4 es: a) 5×10^{-5} M; b) 5×10^{-2} M. ($K_{ps} Ag_2CrO_4 = 10^{-12}$, $K_{ps} AgCl = 10^{-9.7}$).
- ¿Con qué cantidad máxima de agua puede lavarse un precipitado de oxalato cálcico (CaC_2O_4) para que pasen a la disolución como máximo 0.2 mg de dicha sustancia?. ($K_{ps} = 1.8 \times 10^{-9}$, $M_m CaC_2O_4 = 116$)
- Calcular la solubilidad molar del cloruro mercurioso (Hg_2Cl_2) en:
 - agua pura
 - $Hg_2(NO_3)_2$ 5×10^{-3} M
 - HCl 0.1 M
 ($K_{ps} Hg_2Cl_2 = 10^{-18}$)
- Calcular la solubilidad de las sales y las concentraciones de los iones Ca^{2+} y Ag^+ , respectivamente, en los siguientes casos: a) disolución saturada de CaF_2 en presencia de NaF 0.1M; b) disolución saturada de AgCl en presencia de KCl 10^{-4} M. Comparar ambos resultados con aquellas solubilidades obtenidas en ausencia de electrolitos fuertes. ($K_{ps} CaF_2 = 10^{-10.4}$, $K_{ps} AgCl = 10^{-9.7}$)
- Las concentraciones de varios cationes en agua del mar son:

Ion:	Mg^+	Al^{3+}	Fe^{3+}
Molaridad	0.05	4×10^{-7}	2×10^{-7}

¿Con qué concentración de OH^- empezará a precipitar el hidróxido de magnesio?

- Con esta concentración ¿precipitará algún otro ión?
- Si se añade OH^- suficiente para que precipite el 50 % del Mg presente en el agua ¿qué porcentaje de los otros cationes precipitará?
- En las condiciones del apartado anterior, ¿qué masa de precipitado se obtendrá por litro de agua?

($K_{ps} Al(OH)_3 = 5.0 \times 10^{-33}$, $K_{ps} Fe(OH)_3 = 5.0 \times 10^{-38}$, $K_{ps} Mg(OH)_2 = 1.0 \times 10^{-11}$)

- Se introducen en un litro de agua pura 0.010 moles de Ba^{2+} y 0.010 moles de Sr^{2+} y, a continuación, se añaden 0.10 moles de CrO_4^{2-} . Calcular los porcentajes de bario y estroncio que han precipitado. ($K_{ps} BaCrO_4 = 10^{-9.7}$, $K_{ps} SrCrO_4 = 10^{-4.4}$)