

EQUILIBRIOS DE PRECIPITACIÓN

El término "*precipitación*" significa la presencia de una fase sólida en el seno de un líquido, lo cual puede conseguirse por evaporación del disolvente hasta sobrepasar la saturación o por adición de algún reactivo que forme un producto poco soluble con alguna de las especies presentes.

El fenómeno de la precipitación, así como el proceso contrario, disolución de precipitados, encuentran multitud de aplicaciones en Química Analítica, tales como:

- En **Análisis Cualitativo**, gran cantidad de especies químicas pueden **identificarse** mediante la formación de precipitados y, en ocasiones, por los colores de los mismos.
- Las grandes diferencias de solubilidad entre unas y otras especies pueden explotarse analíticamente para realizar **separaciones**, útiles tanto en análisis cuali como cuantitativo.
- En **análisis gravimétrico**, la masa de un precipitado se utiliza para la determinación de la cantidad de alguna especie presente en la muestra original.
- La medida del volumen de reactivo necesario para que se forme un determinado precipitado se utiliza en análisis volumétrico (**volumetrías de precipitación**) con fines cuantitativos.

A continuación se van a considerar los conceptos básicos y las leyes que regulan los equilibrios heterogéneos que tienen lugar entre una fase sólida y una líquida.

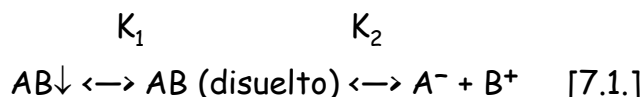
SOLUBILIDAD Y PRODUCTO DE SOLUBILIDAD

La solubilidad se define como la "*concentración de soluto de una disolución saturada*". Suele expresarse comúnmente en gramos/litro o en moles/litro.

Una disolución saturada en contacto con un soluto puro (precipitado) se encuentra en equilibrio dinámico: el soluto se disuelve y cristaliza con la

misma velocidad. Los conceptos teóricos que regulan estos equilibrios heterogéneos son la solubilidad y el producto de solubilidad*.

Considérese una disolución acuosa saturada de una sustancia poco soluble** de tipo AB. En una disolución saturada existe el siguiente equilibrio:

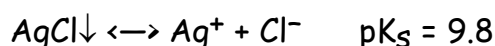


Si en disolución no están presentes otras especies de A y B más que las indicadas, la solubilidad molar de AB está dada por:

$$S = [AB]_d + [A^-] = [AB]_d + [B^+]$$

donde $[AB]_d$ es la *solubilidad molecular o intrínseca*.

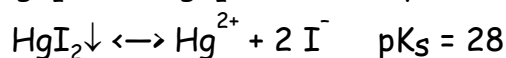
En muchas ocasiones, la solubilidad molecular puede ser muy pequeña comparada con $[A^-]$ y $[B^+]$. Por ejemplo, en el cloruro de plata,



La solubilidad es:

$$S = [AgCl]_{\text{disuelto}} + [Ag^+] = 10^{-6.7} + \sqrt{10^{-9.8}} = 10^{-6.7} + 10^{-4.9} \cong 10^{-4.9} M$$

Sin embargo, en algunos compuestos muy poco ionizados, con marcado carácter covalente, como el HgI_2 , se tiene:



$$\text{La solubilidad es : } S = 10^{-4} + \sqrt[3]{\frac{10^{-28}}{4}} \cong 10^{-4} M$$

En general para aquellos compuestos, que son mayoría, en los que la solubilidad molecular puede ser despreciada, y no hay otras formas de A y B

* En algunos casos, el equilibrio entre un sólido y su disolución saturada puede no ser suficiente para conocer el sistema ya que pueden influir factores tales como la velocidad de reacción, la formación de coloides y los procesos de coprecipitación, aspectos que se tratarán posteriormente.

** Usualmente se utilizan los términos *soluble* o *insoluble* en un disolvente determinado, cuando en realidad la solubilidad de una sustancia muy soluble es limitada, lo mismo que, por otra parte, no hay sustancia alguna que sea totalmente insoluble. Normalmente se usa el término "soluble" para sustancias cuya solubilidad sea al menos de 10 gramos por litro de disolución, o superior al 1 %.

(tal como especies complejas, A_2B^- , etc.) presentes, la solubilidad puede expresarse por:

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

Considerando los equilibrios indicados en [7.1], se tiene,

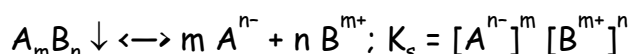
$$K_1 = \frac{[AB]_{\text{disuelto}}}{AB_{\text{sólido}}}; K_2 = \frac{[A^-][B^+]}{[AB]_{\text{disuelto}}}$$

Como la actividad de las especies sólidas es constante, $[AB]_d = K_1 \times AB_{\text{sólido}} = \text{constante}$, y entonces,

$$[A^-][B^+] = K_2 \times \text{cte.} = K_s$$

o, en forma logarítmica, $pA^- + pB^+ = pK_s$.

Esta constante, K_s , se denomina **producto de solubilidad***. En el caso de una sustancia con distinta estequiometría, se tiene,



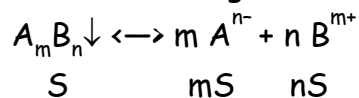
En la Tabla 7.1. se muestran los productos de solubilidad de algunas sustancias de interés analítico.

Tabla 7.1.
Productos de solubilidad (18-25 °C)

ACETATOS	pK_s	CARBONATOS	pK_s	SULFATOS	pK_s
AgAcO	4.3	PbCO ₃	13.5	BaSO ₄	10.0
HALUROS Y CIANUROS		Ag ₂ CO ₃	11.0	PbSO ₄	7.8
Hg ₂ Cl ₂	17.9	SrCO ₃	9.0	SrSO ₄	6.5
AgI	16.1	CaCO ₃	8.4	Ag ₂ SO ₄	4.8
AgCN	15.7	BaCO ₃	8.3	CaSO ₄	4.6
AgBr	12.3	HIDROXIDOS		SULFUROS	
CuI	12.0	Fe(OH) ₃	37.0	HgS	51.0
AgCl	9.7	Al(OH) ₃	33.5	Ag ₂ S	50.1
PbI ₂	7.6	Zn(OH) ₂	14.8	CuS	36.1
PbCl ₂	4.8	Fe(OH) ₂	14.7	ZnS	24.7
		Pb(OH) ₂	14.4	MnS	13.5

* En rigor, $K_s = a_{A^-} \times a_{B^+}$ (a = actividad). Si la solubilidad es pequeña, la disolución saturada es muy diluida y las actividades pueden igualarse a las concentraciones al ser los factores de actividad la unidad.

La relación entre solubilidad y producto de solubilidad, cuando la solubilidad molecular o intrínseca es muy pequeña y los iones no están sometidos a reacciones parásitas, es la siguiente:



$$K_s = [A^{n-}]^m [B^{m+}]^n = (mS)^m (nS)^n = m^m n^n S^{m+n}$$

$$S = \sqrt[m+n]{\frac{K_s}{m^m n^n}}$$

donde **S** representa la solubilidad.

COMIENZO Y FINAL DE LA PRECIPITACION

El equilibrio que se establece en una disolución saturada está regido por el producto de solubilidad. Mientras que el producto de las concentraciones de los iones originados por la disolución del sólido sea menor que el valor de K_s , no se formará precipitado. Cuando el producto de las concentraciones de los iones sea igual a K_s se tendrá una disolución saturada y, finalmente, si el mencionado producto de las concentraciones iónicas es mayor que K_s , se originará un precipitado y la disolución en contacto con él estará saturada*. En resumen,

$[A^{n-}]^m [B^{m+}]^n < K_s$ No se producirá precipitación

$[A^{n-}]^m [B^{m+}]^n = K_s$ Se tiene una disolución saturada (no hay precipitado)

$[A^{n-}]^m [B^{m+}]^n > K_s$ Se producirá precipitación (y la disolución quedará saturada)

Así pues, cuando a una disolución conteniendo un ión A^- se añade progresivamente un ión B^+ , que puede precipitar con el primero para originar $AB\downarrow$, la precipitación comienza cuando se cumple que $[A^-][B^+] = K_s$.

Sin embargo, no puede hablarse en sentido estricto de final de la precipitación, porque para ello habría que añadir una cantidad ilimitada de la especie B^+ . Por ello, desde el punto de vista práctico, se suele considerar

* No siempre se origina un precipitado a partir de una disolución en la cual el producto de las concentraciones iónicas excede el valor de K_s . La disolución puede permanecer sobresaturada durante mucho tiempo. La tendencia a formar disoluciones sobresaturadas varía mucho de una sustancia a otra y depende de distintos factores, como la temperatura y la presencia de materiales formadores de núcleos. Por todo ello, no es raro observar que la precipitación no ocurre espontáneamente hasta que el producto iónico excede al valor de K_s en cien o mil veces.

que un determinado ión ha terminado de precipitar cuando su concentración se ha reducido a la milésima parte de lo que había inicialmente.

PRECIPITACION FRACCIONADA

Cuando en una disolución existen varios iones capaces de precipitar con un reactivo común, es posible llevar a cabo la precipitación escalonada de dichos iones. Veámoslo con un caso particular:

Ejemplo 7.1. A una disolución que contiene los iones Cl^- , Br^- y I^- , cada uno de ellos en concentración 10^{-1} M , se le añade progresivamente una disolución conteniendo iones Ag^+ . Determinar: a) Orden en que se producirá la precipitación de los correspondientes halogenuros de plata. b) Concentración de Ag^+ al comienzo y al final de la precipitación de los tres halogenuros. c) ¿Es posible la separación cuantitativa de los tres halogenuros?. Valores de $\text{p}K_s$: $\text{AgCl}=9.7$; $\text{AgBr}=12.3$; $\text{AgI}=16.1$.

El primer halogenuro que precipitará será aquel que necesite menor concentración de reactivo precipitante (Ag^+) para alcanzar su producto de solubilidad. Las concentraciones de ión Ag^+ necesarias para que se inicie la precipitación de los tres halogenuros son:

$$\text{AgI} : [\text{Ag}^+] = \frac{K_{s,\text{AgI}}}{[\text{I}^-]} = \frac{10^{-16.1}}{10^{-1}} = 10^{-15.1} = 7.94 \times 10^{-16} \text{ M}$$

$$\text{AgBr} : [\text{Ag}^+] = \frac{K_{s,\text{AgBr}}}{[\text{Br}^-]} = \frac{10^{-12.3}}{10^{-1}} = 10^{-11.3} = 5.0 \times 10^{-12} \text{ M}$$

$$\text{AgCl} : [\text{Ag}^+] = \frac{K_{s,\text{AgCl}}}{[\text{Cl}^-]} = \frac{10^{-9.7}}{10^{-1}} = 10^{-8.7} = 2.0 \times 10^{-9} \text{ M}$$

Según estos valores, primero precipitará el AgI , luego el AgBr y finalmente lo hará el AgCl .

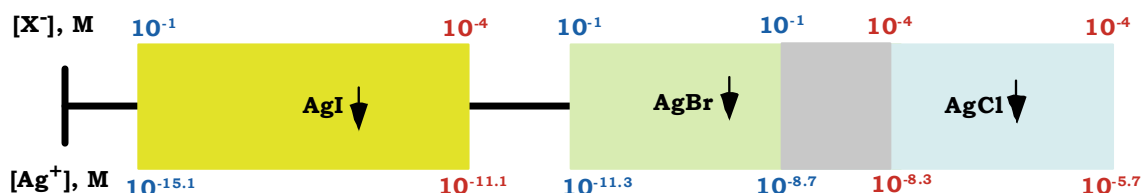
El final de la precipitación ocurrirá cuando la concentración de cada uno de los tres iones I^- , Br^- y Cl^- sea 10^{-4} M , y la concentración de Ag^+ para cada uno de ellos será:

$$\text{AgI} : [\text{Ag}^+] = \frac{10^{-16.1}}{10^{-4}} = 10^{-12.1} = 7.94 \times 10^{-13} \text{ M}$$

$$\text{AgBr} : [\text{Ag}^+] = \frac{10^{-12.3}}{10^{-4}} = 10^{-8.3} = 5.9 \times 10^{-9} \text{ M}$$

$$\text{AgCl} : [\text{Ag}^+] = \frac{10^{-9.7}}{10^{-4}} = 10^{-5.7} = 2.0 \times 10^{-6} \text{ M}$$

En el esquema siguiente se han representado las concentraciones de Ag^+ y halogenuro para el comienzo y final de la precipitación:



Como se pone de manifiesto en este esquema, es posible la separación entre AgI y AgBr, ya que cuando el primero ha terminado de precipitar, aún no ha comenzado el segundo, evidentemente para las concentraciones supuestas en este caso. Sin embargo, entre el Br^- y el Cl^- no existe un margen de concentraciones de agente precipitante en el que sea posible la separación. Se observa un solapamiento entre las zonas de precipitación del AgBr y AgCl.

La solución gráfica se obtiene realizando el diagrama $\log C$ - $p\text{Ag}^+$ para los tres halogenuros (Figura 7.1).

Cuando no hay precipitado, la concentración de los halogenuros (X^-) es 10^{-1} M : $\log \text{X}^- = -1$. Desde el momento en que existe precipitado, la disolución está saturada y se cumple que:

$$K_s = [\text{X}^-][\text{Ag}^+]; -\log [\text{X}^-] = pK_s - p\text{Ag}^+ \quad \left\{ \begin{array}{l} -\log \text{Cl}^- = 9.7 - p\text{Ag}^+ \\ -\log \text{Br}^- = 12.3 - p\text{Ag}^+ \\ -\log \text{I}^- = 16.1 - p\text{Ag}^+ \end{array} \right.$$

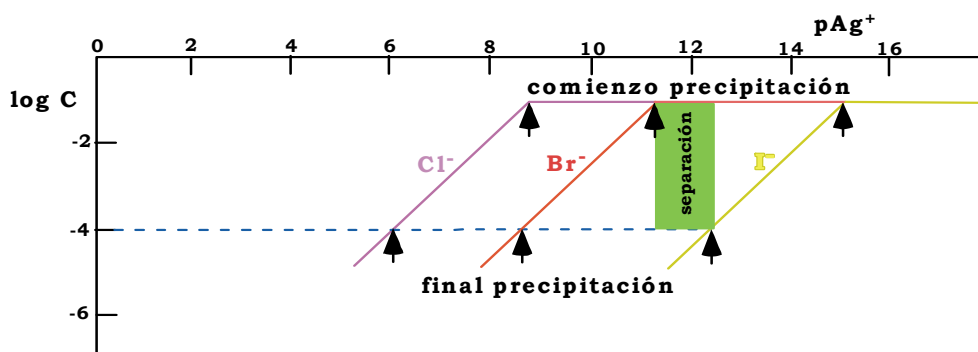


Figura 7.1. Diagrama $\log C$ - $p\text{Ag}^+$ para Cl^- , Br^- y I^- .

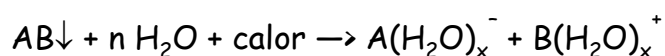
FACTORES QUE INFLUYEN EN LA SOLUBILIDAD DE LOS PRECIPITADOS

De todos los factores que pueden afectar a la solubilidad de una sustancia se considerarán los siguientes:

- **Naturaleza de la especie química.** Los compuestos iónicos son solubles en agua y en disolventes polares. En un compuesto iónico, los iones que están situados en las caras, aristas o vértices del cristal son atraídos por las moléculas del agua, debido a su carácter polar y, si la atracción es lo suficientemente fuerte, esos iones pueden pasar a la disolución, quedando nuevas capas de iones expuestas a la acción del disolvente. Al proceso de disolución se opone la energía reticular del compuesto iónico y se encuentra favorecido por la energía de hidratación de los correspondientes iones. A su vez, estas energías (la reticular y la de hidratación) dependen del tamaño del los iones y de su carga eléctrica, por lo que es posible relacionar estos parámetros con la solubilidad. En este sentido, es interesante, en la práctica, la regla empírica de Fajans y Ephraim, según la cual *"aquellas sales en las que el radio del catión y del anión tengan valores próximos, son relativamente poco solubles"*.

En el caso de los compuestos covalentes, su solubilidad en agua aumentará a medida que lo haga el porcentaje de carácter iónico.

- **Temperatura.** El proceso de disolución de una sustancia suele ser endotérmico, debido a que la energía reticular (consumida) suele ser mayor que la energía de hidratación (desprendida):



Debido a ello, al aumentar la temperatura se incrementa la solubilidad. En la Figura 7.2. se muestran las *curvas de solubilidad* de algunas sustancias, observándose que, en general, los sólidos son más solubles en caliente que en frío, pero en algunos casos sucede lo contrario.

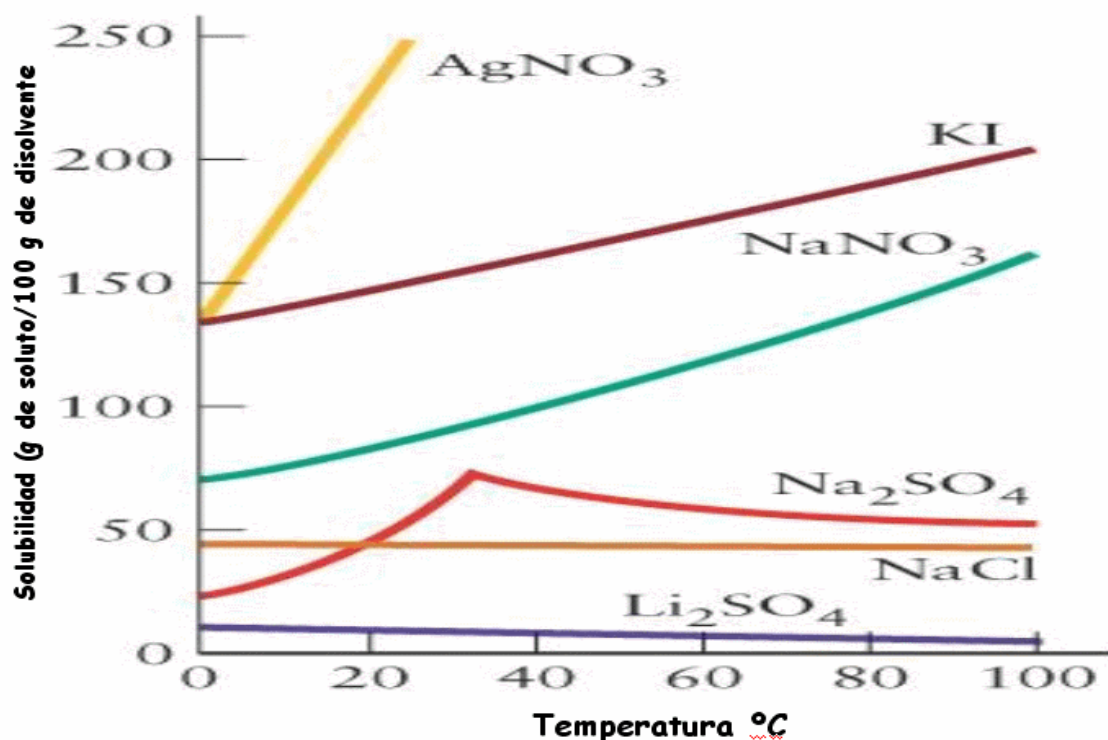


Figura 7.2. Influencia de la temperatura sobre la solubilidad.

Cuanto mayor sea el calor de disolución de una sustancia, mayor es la pendiente de la curva de solubilidad de la misma *.

La variación de la solubilidad con la temperatura tiene aplicaciones analíticas de interés. Por ejemplo, en análisis cualitativo se aprovecha el fenómeno para separar el cloruro de plomo de otros cloruros insolubles. Asimismo, el efecto de la temperatura se emplea también para evitar la formación de coloides en la precipitación de sustancias con bajos valores de K_s .

- **Disolvente.** Como ya se indicó, la mayoría de las sustancias inorgánicas son más solubles en agua que en disolventes orgánicos. Este comportamiento se produce como consecuencia de la menor solvatación de los iones en estos disolventes, así como su menor constante dieléctrica, lo que hace que las atracciones ión-disolvente sean menores que en el agua. A pesar de ello, algunas sustancias, como los percloratos de litio y plata, son bastante solubles en disolventes orgánicos conteniendo oxígeno (alcoholes,

* La influencia de la temperatura sobre la solubilidad ideal de una sustancia en un disolvente cualquiera viene dada por,

$$\ln x = \frac{\Delta H_f}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right)$$

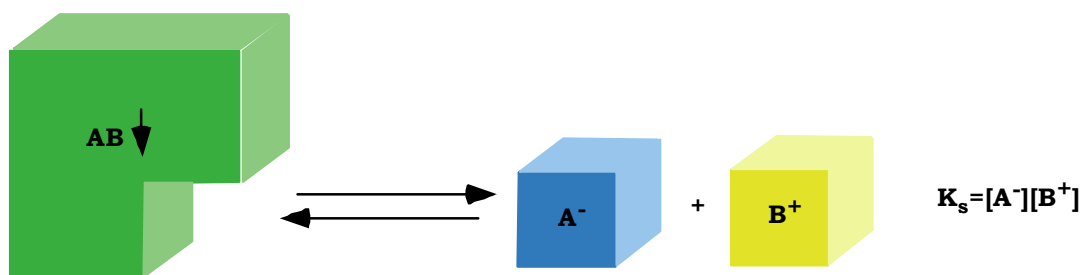
donde x es la fracción molar de la sustancia en la disolución saturada, ΔH_f el calor latente de fusión por mol y T_0 la temperatura absoluta de fusión de la sustancia.

cetonas, etc.), lo cual puede interpretarse sobre la base de la formación de compuestos de coordinación entre el catión y los átomos de oxígeno del disolvente. Este comportamiento puede utilizarse analíticamente para separar cloruro de litio de cloruro sódico y otros cloruros de metales alcalinos.

Con cierta frecuencia, y para disminuir la solubilidad de una sustancia en agua se recurre a añadir un disolvente orgánico miscible con ella, tal como alcohol etílico. Esta práctica debe utilizarse con precaución, debido a que también puede disminuirse la solubilidad de alguna sustancia diferente a la que se desea.

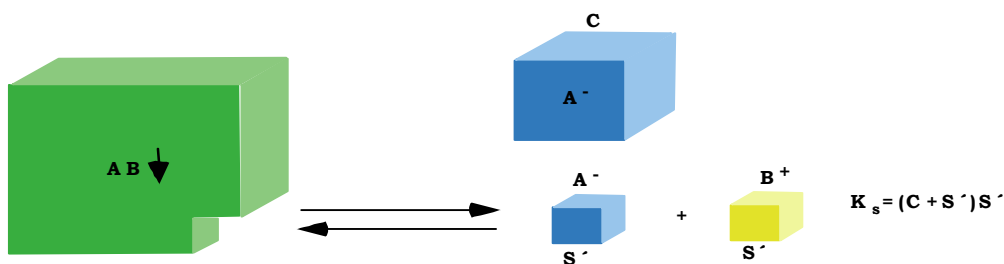
• **Efecto del ión común.** Anteriormente ya se ha tratado este efecto de forma general cuando se estudió la influencia de los electrolitos fuertes con iones comunes sobre la disociación de los débiles y, asimismo, se aplicó a la disociación de ácidos y bases débiles en presencia de especies con iones comunes. En el equilibrio de precipitación, el razonamiento es semejante a los casos mencionados, de forma que la presencia de especies con iones comunes a los del precipitado disminuye la solubilidad de éste, siempre que no tenga lugar la formación de complejos.

Para un precipitado, AB, en equilibrio con su disolución saturada se cumple que,



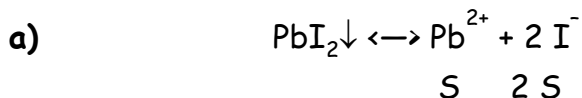
y la solubilidad es $S = [A^-] = [B^+]$.

Si se añade un electrolito (generalmente fuerte) con algún ión común, por ejemplo, A^- , entonces el equilibrio anterior se desplaza hacia la izquierda



con lo que la nueva solubilidad es S' , menor que S . En la mayor parte de los casos, C es mucho mayor que S' , con lo que $S' = K_s/C$.

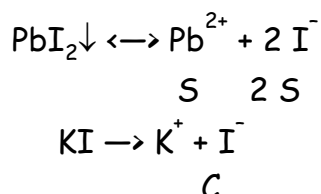
Ejemplo 7.2. Calcular la solubilidad del PbI_2 a) En agua destilada. b) En una disolución 1 M de KI. K_s del $PbI_2 = 10^{-9}$.



$$K_s = [Pb^{2+}][I^-]^2 = S(2S)^2 = 4S^3 \Rightarrow S = \sqrt[3]{\frac{K_s}{4}} = \sqrt[3]{\frac{10^{-9}}{4}} =$$

$$= 6.3 \times 10^{-4} M = 6.3 \times 10^{-4} \times 461 = 0.29 \text{ g/L}$$

b) En presencia de yoduro potásico, se tiene,



$$K_s = [Pb^{2+}][I^-]^2 = S(2S+C)^2 \approx S(C)^2 \Rightarrow S = K_s/(C)^2 = 10^{-9} M = 10^{-9} \times 461 = 4.61 \times 10^{-7} \text{ g/L}$$

La **representación gráfica** de $\log S$ en función del $-\log$ de los iones del precipitado da origen a unos diagramas en los que se puede leer fácilmente el valor de la solubilidad para un exceso de ión común dado. Se indicará seguidamente como se construyen estos diagramas para el caso anteriormente considerado del PbI_2 .

- La **solubilidad** del PbI_2 en agua destilada es, como se calculó, de $6.3 \times 10^{-4} M$, por lo que $\log S = -3.2$, $[Pb^{2+}] = 10^{-3.2} \Rightarrow pPb^{2+} = 3.2$; $[I^-] = 2S = 2 \times 10^{-3.2} \Rightarrow pI^- = 2.9$.

- Cuando se opera en **exceso de I^-** , la solubilidad viene dada por,

$$S = [Pb^{2+}] = K_s/[I^-]^2 \Rightarrow pS = pK_s - 2pI^- \Rightarrow pS = 9 - 2pI^- \quad [10.2]$$

- En **exceso de Pb^{2+}** , la solubilidad es,

$$S = \frac{[I^-]}{2} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{K_s}{[Pb^{2+}]}} = pS = \log 2 + \frac{1}{2} pK_s - \frac{1}{2} pPb^{2+} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow pS = 4.8 - \frac{1}{2} pPb^{2+} \quad [7.3]$$

Representando las ecuaciones [7.2] y [7.3] en un diagrama $\log S$ - pI^- y $\log S$ - pPb^{2+} se obtiene la Figura 7.3.

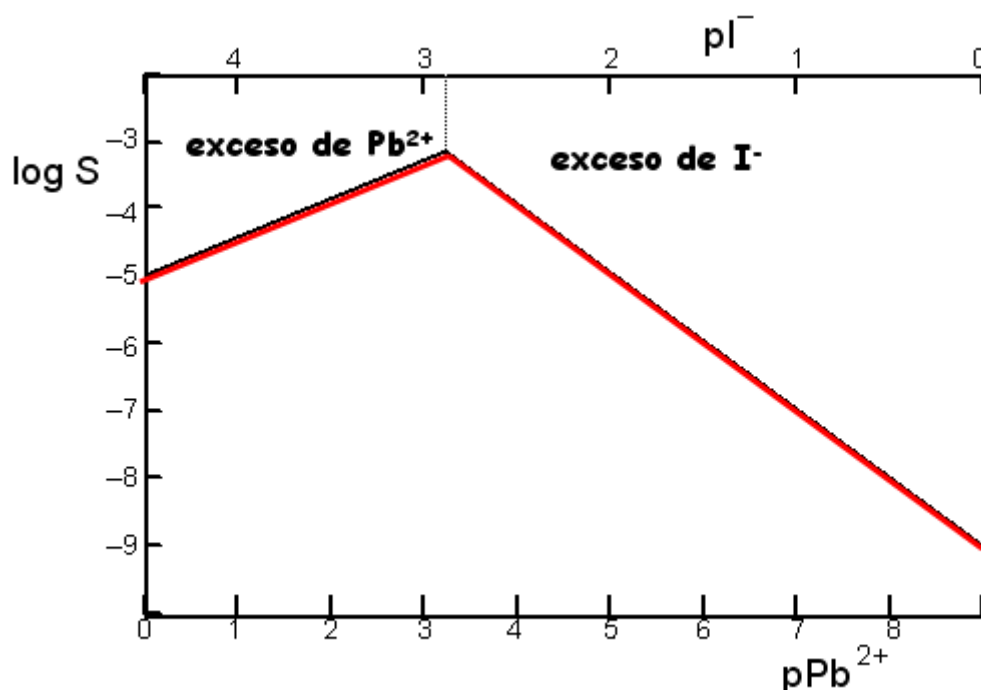


Figura 7.3. Efecto del ión común. $\log S$ frente a pI^- y pPb^{2+} para PbI_2 .

El punto de máxima solubilidad corresponde a $pI^- = 2.9$ y $pPb^{2+} = 3.2$ y se denomina *punto isoeléctrico*, debido a que el número de cargas positivas y negativas procedentes del precipitado es el mismo.

Hay que tener en cuenta que la disminución de la solubilidad por efecto del ión común es menor que la esperada, ya que no se ha tenido en cuenta la fuerza iónica de la disolución, como se verá en el apartado siguiente. Asimismo, se ha prescindido de la formación de complejos entre la especie añadida en exceso y los iones del precipitado, lo cual sucede con cierta frecuencia y que se estudiará posteriormente.

- **Influencia de los electrolitos indiferentes. Efecto salino.** La aplicación de la ley del producto de solubilidad utilizando concentraciones solo es válida para disoluciones muy diluidas en las que la fuerza iónica se aproxima a cero. Así, para el $AgCl$ en agua pura,

$$K_s = a_{Ag^+} \cdot a_{Cl^-} = [Ag^+] \gamma_{Ag^+} \cdot [Cl^-] \gamma_{Cl^-} = S^2 \cdot \gamma_{Ag^+} \cdot \gamma_{Cl^-}$$

Es evidente que al aumentar la concentración de un electrolito indiferente (que no reacciona químicamente con el precipitado ni tiene iones comunes con él) se producirá un aumento en la solubilidad, como consecuencia de la disminución de los valores de los factores de actividad*. En este sentido, puede continuarse el razonamiento indicando que el incremento en la solubilidad producido por un electrolito indiferente a una fuerza iónica determinada, aumenta al hacerlo las cargas de los iones componentes del precipitado.

• **Influencia conjunta del efecto del ión común y del efecto salino.**

Al aumentar la concentración de un ión común con los del precipitado la solubilidad disminuye, pero debido al aumento paralelo de la fuerza iónica del medio, la disminución de la solubilidad es menor que la esperada. De hecho, la solubilidad decrece paulatinamente con el exceso de ión común hasta un determinado valor de ésta, y por encima, se invierte el efecto debido al predominio del efecto salino. En la Tabla 7.2. se muestra el efecto del Na_2SO_4 sobre la solubilidad del PbSO_4 , considerando únicamente la influencia del ión común (datos teóricos) y los dos efectos (ión común y salino) conjuntamente (datos experimentales).

Tabla 7.2.
Solubilidad del PbSO_4

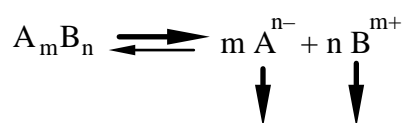
Na_2SO_4	<i>Solubilidad en $M \cdot 10^{-5}$</i>	
M	Teórica	Experimental
0	15.2	15.2
0.001	2.3	2.4
0.02	0.11	1.4
0.10	0.020	1.6
0.50	0.0048	2.3

* Esto es correcto siempre que la concentración del electrolito indiferente no sea lo suficientemente elevada para que los factores de actividad excedan de la unidad.

Una consecuencia interesante que se deduce de lo anteriormente indicado es que un ligero exceso de agente precipitante es conveniente para disminuir la solubilidad de un precipitado, pero deben evitarse excesos innecesariamente grandes porque en ocasiones, puede lograrse el efecto contrario al deseado; todo ello sin considerar la posibilidad de formación de complejos solubles.

REACCIONES DE DESPLAZAMIENTO. INTERACCION CON OTROS EQUILIBRIOS

Además de todos los factores comentados en el apartado anterior, la solubilidad de los precipitados se modifica por cualquier fenómeno que haga variar la concentración de las especies en disolución. Así, cuando los iones procedentes de un precipitado intervienen en reacciones laterales o parásitas formando compuestos poco disociados o participando en procesos redox, se produce un aumento de la solubilidad del precipitado. De esta manera, la disolución de un precipitado A_mB_n



podrá conseguirse disminuyendo la concentración de alguno o de todos los iones de que está constituido hasta que el producto de sus concentraciones no supere el producto de solubilidad*.

Las reacciones de desplazamiento pueden tratarse cuantitativamente utilizando **constantes condicionales**, como en el caso de los compuestos de coordinación. Para la sustancia anterior, puede definirse un producto de solubilidad condicional, K_s' , como:

$$K_s' = [A^{n-}]^m [B^{m+}]^n = [A^{n-}]^m \alpha_A^m [B^{m+}]^n \alpha_B^n$$

donde α_A y α_B son los coeficientes de reacción parásita del anión y catión respectivamente,

$$\alpha_A = \frac{[A^{n-}]}{[A^{n-}]}; \quad \alpha_B = \frac{[B^{m+}]}{[B^{m+}]}$$

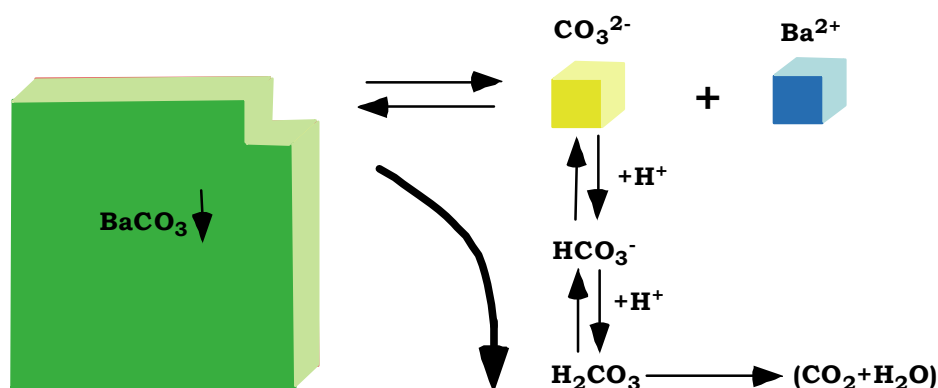
* Por supuesto, que una forma general de conseguirlo es utilizando la cantidad de disolvente adecuada, si bien esta forma de proceder es inviable desde el punto de vista práctico cuando los precipitados son poco solubles. Así, por ejemplo, para la disolución de 1 g de AgCl en agua se necesitarían más de 500 litros.

y $[A^{n-}]'$ y $[B^{m+}]'$ representan las concentraciones de los correspondientes iones libres y de todas las formas en las que puedan encontrarse en disolución. A continuación se tratarán las reacciones de desplazamiento por fenómenos ácido-base, por formación de complejos y por reacciones redox.

Desplazamiento por procesos ácido-base

El anión de un precipitado puede intervenir en procesos ácido-base mediante reacciones de protonación y el catión del precipitado mediante reacciones de hidrólisis.

a) Reacciones de protonación del anión. Los precipitados constituidos por aniones de ácidos débiles aumentan su solubilidad en medios ácidos. Así, por ejemplo, el carbonato de bario,



al protonarse el anión CO_3^{2-} para formar el ácido débil H_2CO_3 disminuye su concentración como ión libre en disolución, produciéndose un desplazamiento de los equilibrios representados en el esquema precedente en el sentido de la flecha, lo que lleva consigo la disolución del precipitado de $BaCO_3$.

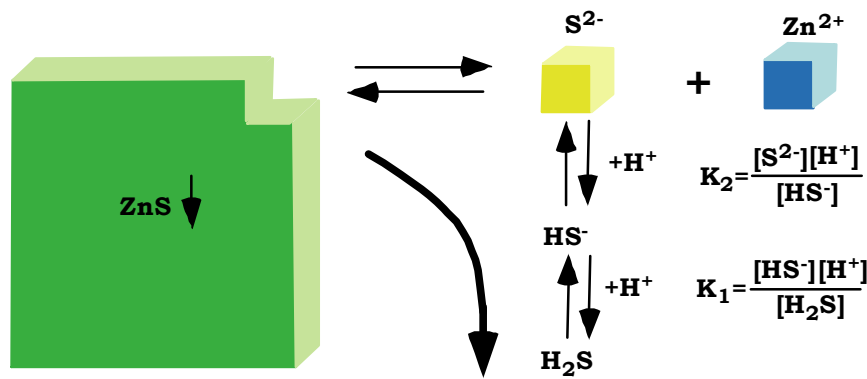
Ejemplo 7.3 Calcular la solubilidad del ZnS a $pH=1$ y a $pH=4$. $pK_s=24.7$.

En las condiciones propuestas, el S^{2-} originado por el precipitado de ZnS se protona, mientras que el Zn^{2+} no experimenta reacciones parásitas importantes.

El producto de solubilidad condicional es,

$$K_s' = [S^{2-}]' [Zn^{2+}]' = S^2; \quad S = \sqrt{K_s'}$$

siendo S la solubilidad del ZnS .



Por su parte, $K_s' = K_s \times \alpha_{Zn^{2+}} \times \alpha_{S^{2-}} = K_s \times \alpha_{S^{2-}}$ ($\alpha_{Zn^{2+}} = 1$)

$$\alpha_{S^{2-}} = \frac{[S^{2-}]}{[S^{2-}]} = \frac{[S^{2-}] + [HS^-] + [H_2S]}{[S^{2-}]} = 1 + \frac{[H^+]}{K_2} + \frac{[H^+]^2}{K_1 \cdot K_2}$$

A pH = 1,

$$\alpha_{S^{2-}} = 1 + \frac{10^{-1}}{10^{-13.9}} + \frac{10^{-2}}{10^{-20.9}} = 10^{18.9}; K_s' = 10^{-24.7} \times 10^{18.9} = 10^{-5.8}$$

$$S = \sqrt{10^{-5.8}} = 10^{-2.9} = 1.26 \times 10^{-3} M$$

A pH = 4,

$$\alpha_{S^{2-}} = 1 + \frac{10^{-4}}{10^{-13.9}} + \frac{10^{-8}}{10^{-20.9}} = 10^{12.9}; K_s' = 10^{-24.7} \times 10^{12.9} = 10^{-11.8}$$

$$S = \sqrt{10^{-11.8}} = 10^{-5.9} = 1.26 \times 10^{-6} M$$

La solubilidad a pH 1 es mil veces mayor que a pH 4, debido al mayor grado de protonación del anión sulfuro en aquellas condiciones.

Cuando se quiere conocer el valor de la solubilidad en todo el margen de pH pueden construirse **diagramas log S frente al pH**. A continuación se indica la forma de construir el diagrama correspondiente al carbonato bórico.

El ión Ba^{2+} no experimenta reacciones parásitas en todo el margen de pH, por lo que $\alpha_{Ba^{2+}}=1$, mientras que el ión CO_3^{2-} , como ya se ha indicado, se protona para formar HCO_3^- y H_2CO_3 .

Análogamente a lo mostrado para el ZnS,

$$K_s' = K_s \times \alpha_{CO_3^{2-}} = S^2; S = \sqrt{K_s'} = \sqrt{K_s \cdot \alpha_{CO_3^{2-}}}$$

Expresando esta ecuación en forma logarítmica, se tiene,

$$\log S = \frac{1}{2} \log K_s + \frac{1}{2} \log \alpha_{\text{CO}_3^{2-}}$$

Cálculo de $\alpha_{\text{CO}_3^{2-}}$:

$$\alpha_{\text{CO}_3^{2-}} = 1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_2} + \frac{[\text{H}^+]^2}{K_1 \cdot K_2} = 1 + \frac{[\text{H}^+]}{10^{-10.3}} + \frac{[\text{H}^+]^2}{10^{-16.7}}$$

siendo K_1 y K_2 las constantes de disociación del ácido carbónico.

Para $\text{pH} < 6.4$:

$$\alpha_{\text{CO}_3^{2-}} = \frac{[\text{H}^+]^2}{10^{-16.7}}; \log S = \frac{1}{2} \log K_s + \frac{1}{2} \log \left(\frac{[\text{H}^+]^2}{10^{-16.7}} \right) = -4.15 + 8.35 - \text{pH} = 4.2 - \text{pH}$$

Para $10.3 > \text{pH} > 6.4$,

$$\alpha_{\text{CO}_3^{2-}} = \frac{[\text{H}^+]}{10^{-10.3}}; \log S = -4.15 + 5.15 - \frac{1}{2} \text{pH} = 1 - \frac{1}{2} \text{pH}$$

Para $\text{pH} > 10.3$,

$$\alpha_{\text{CO}_3^{2-}} = 1; \log S = -4.15$$

Representando las tres rectas anteriores en el diagrama log S-pH se obtiene la gráfica de la Figura 7.4.*

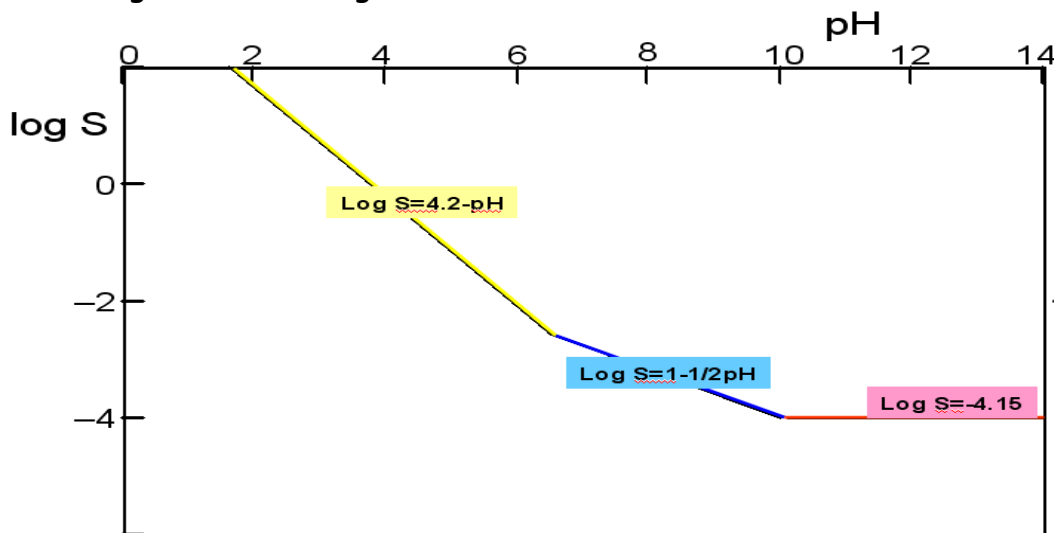


Figura 7.4. Diagrama log S-pH para BaCO_3 .

* Aunque no se ha tenido en cuenta, en los puntos de corte de las rectas, la curva real pasaría 0.3 unidades por encima.

En la Figura 7.5. se muestra el diagrama de la figura 7.4. construido con el programa Mathcad 14.

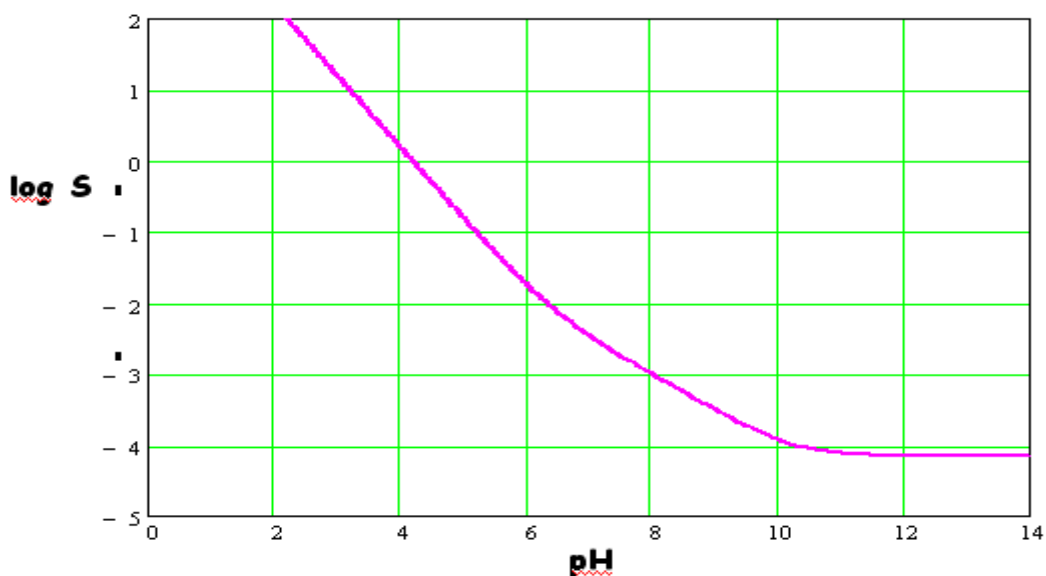
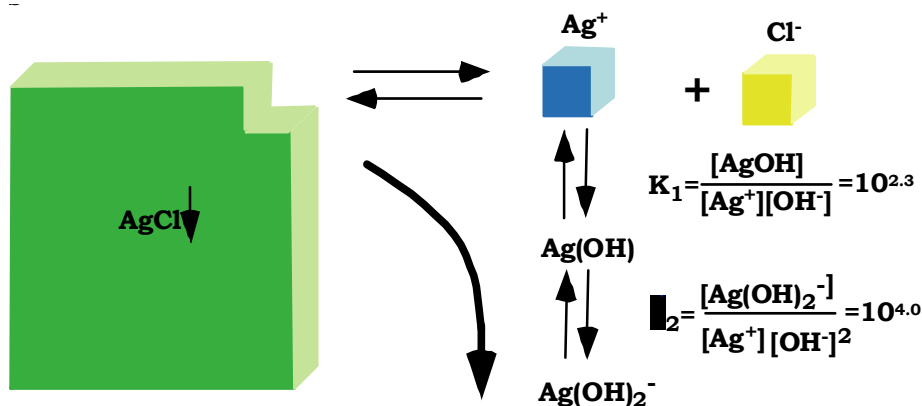


Figura 7.5. Diagrama log S-pH para BaCO_3 .

b) Reacciones de hidrólisis del catión. Todos los cationes metálicos, excepto los alcalinos y alcalino-térreos sufren reacciones de hidrólisis para originar hidroxocomplejos, solubles o insolubles. El pH necesario para que se formen estas especies dependen de la naturaleza del catión metálico. En cualquier caso, estos procesos aumentan la solubilidad del precipitado del catión y, en ocasiones, se produce la transformación en el hidróxido correspondiente, siempre que éste sea suficientemente estable.

Ejemplo 7.4. Calcular la solubilidad del AgCl a $\text{pH} = 13$. $\text{p}K_s = 9.7$.

El cloruro no experimenta reacciones parásitas, pero sí el catión Ag^+ , por lo que el proceso puede esquematizarse así:



Como en los casos considerados anteriormente,

$$K'_s = K_s \cdot \alpha_{Ag^+}; \quad S = \sqrt{K'_s} = \sqrt{K_s \cdot \alpha_{Ag^+}}$$

Cálculo de α_{Ag^+} :

$$\alpha_{Ag^+} = 1 + 10^{2.3}[\text{OH}^-] + 10^{4.0}[\text{OH}^-]^2$$

A pH = 13, $\alpha_{Ag^+} = 1 + 20 + 10^2 = 121$

$$S = \sqrt{10^{-9.7} \times 121} = 1.55 \times 10^{-4} \text{ M}$$

En ausencia de reacciones parásitas, la solubilidad del AgCl es $\sqrt{10^{-9.7}} = 1.41 \times 10^{-5}$, por lo que la hidrólisis del catión ha aumentado unas 10 veces su solubilidad.

Los fenómenos de protonación del anión y de hidrólisis del catión que se han considerado por separado, pueden producirse simultáneamente. Así, la solubilidad de muchos sulfuros metálicos aumenta en medio ácido por la protonación del anión S^{2-} , pero también aumenta, aunque ligeramente, en medios alcalinos debido a la hidrólisis del catión metálico. En la figura 7.6. se muestra la gráfica correspondiente al sulfuro de cadmio.

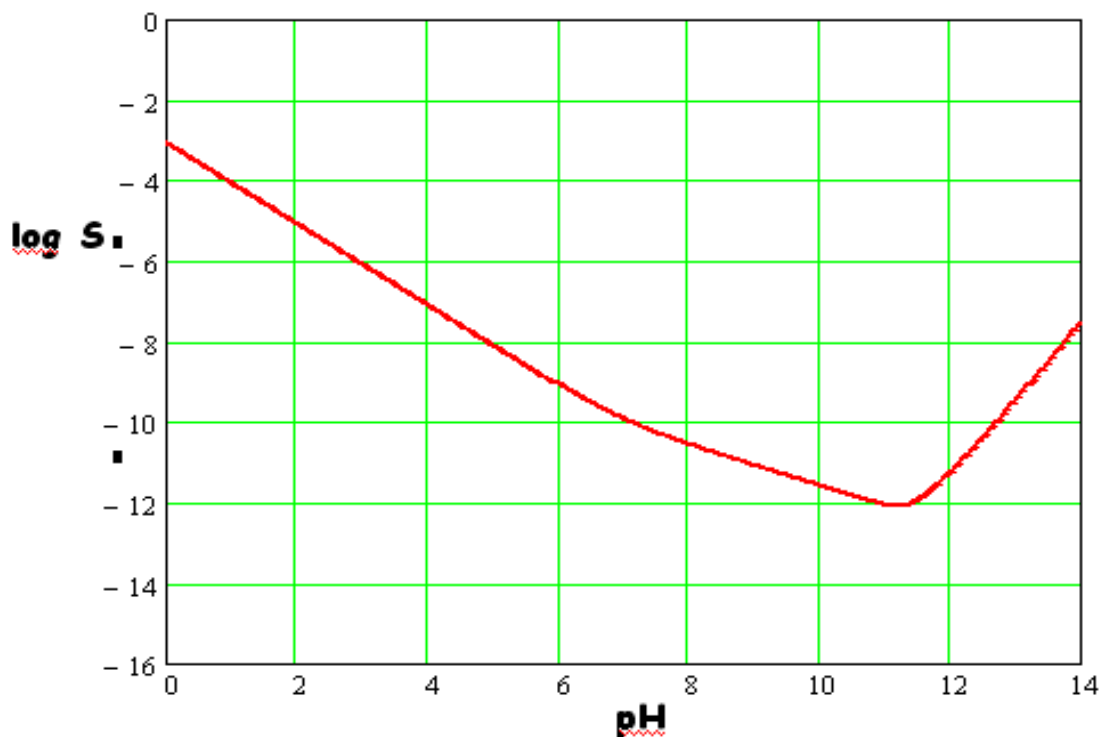
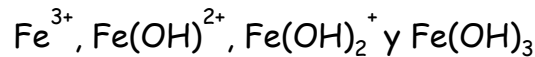


Figura 7.6. Diagrama log S-pH para CdS.

Para finalizar este apartado en el que se están considerando los procesos de desplazamiento por reacciones ácido-base se presentarán los casos del hidróxido de hierro (III) y del hidróxido de aluminio.

Hidróxido de hierro(III) (Sistema $\text{Fe(III)}-\text{OH}^-$). El hierro (III) a lo largo de toda la escala de pH puede presentarse de las formas siguientes:



Todas las especies son solubles, excepto el Fe(OH)_3 .

Conociendo los valores de las constantes correspondientes, es posible construir un diagrama en el que pueda leerse a cualquier valor de pH la concentración de cada una de las especies solubles en equilibrio con el precipitado de Fe(OH)_3 . Sin entrar en los detalles de su construcción, este diagrama está representado en la Figura 7.7. para una concentración de $\text{Fe(III)} 10^{-2} \text{ M}^*$.

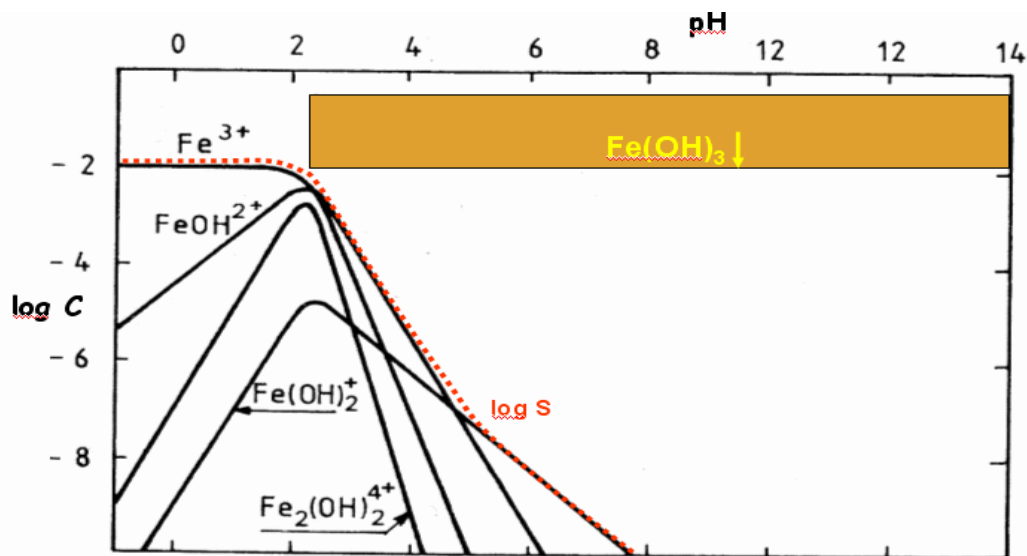
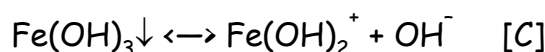
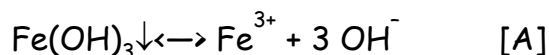


Figura 7.7. Diagrama log C-pH. Sistema $\text{Fe(III)}-\text{OH}^-$ (10^{-2} M)

A la vista del diagrama puede deducirse lo siguiente:

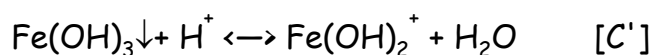
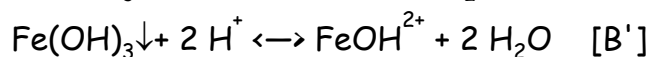
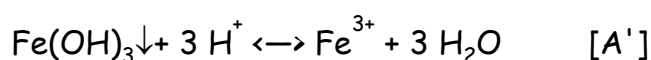
- En concentración 10^{-2} M el catión Fe^{3+} es la especie predominante para $\text{pH} < 2.3$. A valores de $\text{pH} > 2.3$ el hierro (III) se encuentra precipitado en forma de Fe(OH)_3 .
- El $\text{Fe(OH)}_3\downarrow$ está en equilibrio con Fe^{3+} , Fe(OH)^{2+} y Fe(OH)_2^+ , según,

* Se conoce también la especie $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$, no representada en el diagrama.



La especie Fe^{3+} (equilibrio [A]) no es nunca predominante (mientras exista $\text{Fe}(\text{OH})_3 \downarrow$), pero las especies FeOH^{2+} o $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ pueden predominar según que el pH de la disolución sea inferior o superior a 3.4.

- El $\text{Fe}(\text{OH})_3$ se disuelve por acción de los H^+ según los equilibrios:



Al ir añadiendo progresivamente H^+ , tienen lugar sucesivamente los equilibrios:

[C'] a $\text{pH} > 3.4$

[B'] a valores de pH comprendidos entre 2.3 y 3.4

[A'] a $\text{pH} < 2.3$

Solamente es este último caso se consigue la solubilización total.

- El "final" de la precipitación del $\text{Fe}(\text{OH})_3$, tomando como criterio el ya mencionado de que la precipitación puede considerarse cuantitativa cuando la concentración de Fe^{3+} se ha reducido hasta la milésima, se produce cuando el $\text{pH} \geq 4.2$.
- Como la solubilidad es la suma de todas las especies en disolución,

$$S = [\text{Fe}^{3+}] + [\text{FeOH}^{2+}] + [\text{Fe}(\text{OH})_2^+]$$

la curva de solubilidad se ha representado por la línea de puntos. Prácticamente viene determinada por la unión de los segmentos siguientes:

$\text{pH} < 2.3$: línea Fe^{3+}

$2.3 < \text{pH} < 3.4$: línea FeOH^{2+}

$\text{pH} > 3.4$: línea $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$

Todos los cationes no anfóteros tienen un comportamiento análogo: Bi(III), Co(II), Mg(II), Mn(II), [Cu(II), Fe(II), Ag(I), Ni(II), Cd(II)]*.

Hidróxido de aluminio. (Sistema Al(III)-OH⁻). En la Figura 7.8. se ha representado el diagrama log C-pH para el Al(III), y en la Figura 7.9. el correspondiente diagrama para el Al(III) en concentración 10^{-2} M.

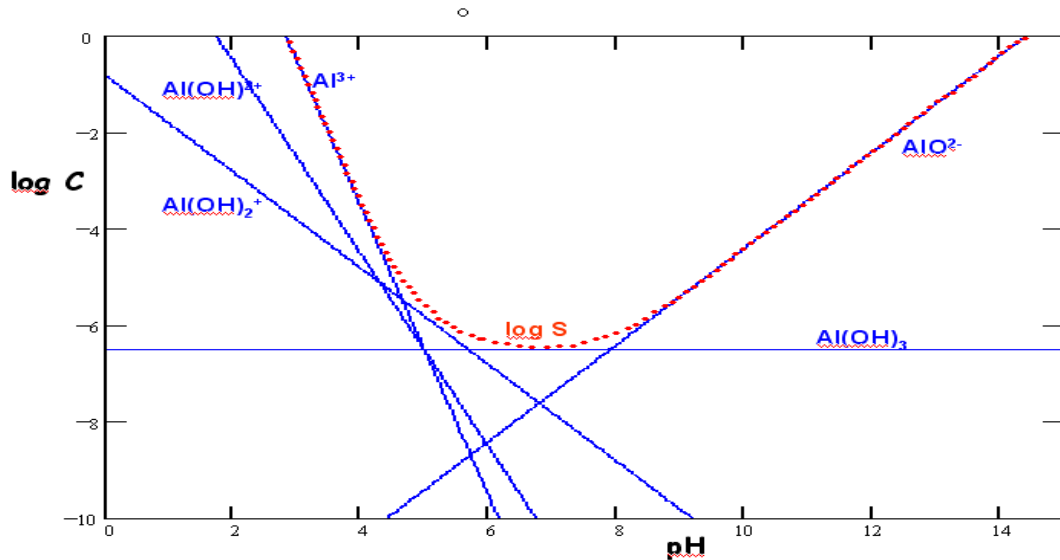


Figura 7.8. Diagrama log C-pH. Sistema Al(III)-OH⁻.

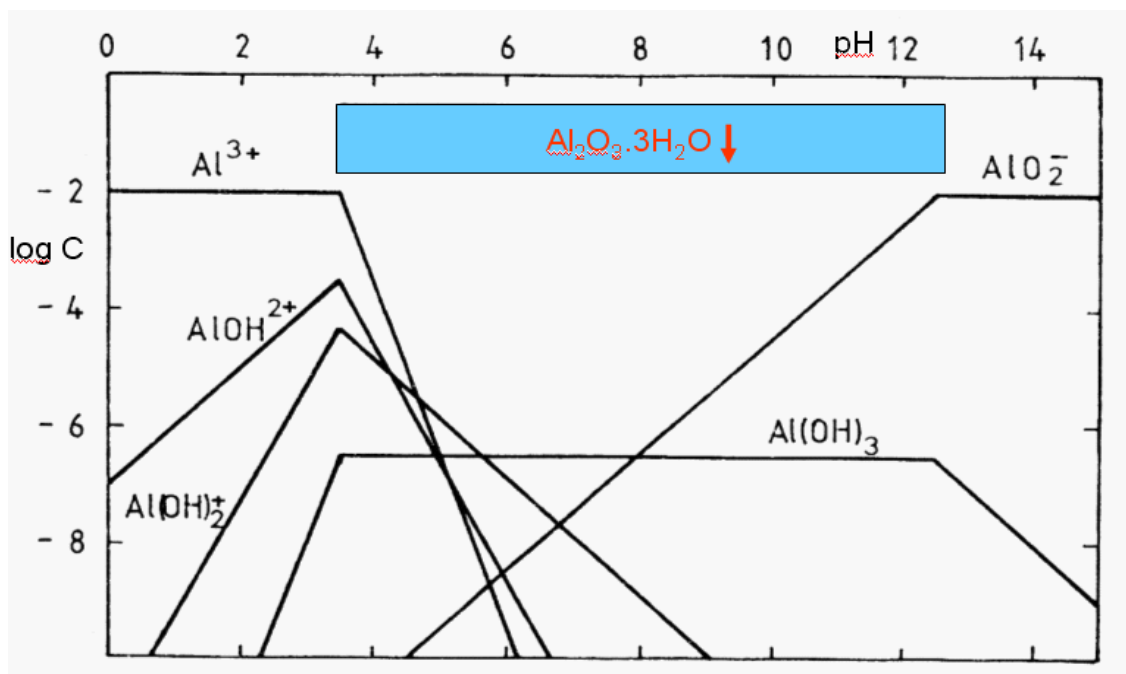


Figura 7.9.. Diagrama log C-pH. Sistema Al(III)-OH⁻. (10^{-2} M).

* En realidad estos hidróxidos son semi-anfóteros, esto es, son parcialmente solubles en medio alcalino.

- A $\text{pH} < 3.7$ la especie predominante es Al^{3+} . Para valores de pH comprendidos entre 3.7 y 12.3 el Al(III) se encuentra precipitado como Al(OH)_3 . A $\text{pH} > 12.3$ tiene lugar la redisolución del Al(OH)_3 para formar AlO_2^- soluble.

- La solubilidad, en este caso es,

$$S = [\text{Al}^{3+}] + [\text{Al(OH)}^{2+}] + [\text{Al(OH)}_2^+] + [\text{Al(OH)}_3] + [\text{AlO}_2^-]$$

y en el diagrama se ha representado con línea de puntos.

- La mínima solubilidad del hidróxido se presenta para valores de pH comprendidos entre 6.5 y 7.5. La especie soluble Al(OH)_3 , con la misma estequiometría que el precipitado, tiene una concentración constante de $10^{-6.25}$ M, siempre que exista precipitado.

- En resumen, el $\text{Al(OH)}_3 \downarrow$ se disuelve en medios ácidos originando fundamentalmente Al^{3+} , pero también se disuelve en medios básicos para dar AlO_2^- . Este comportamiento es típico de todos los cationes metálicos anfóteros: Sn(II) , Sn(IV) , Cr(III) , Zn(II) , Pb(II) .

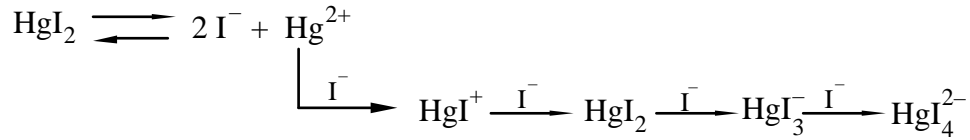
Desplazamiento por formación de complejos

La disolución de precipitados mediante reacciones de formación de complejos es un caso que se presenta muy frecuentemente. Pueden considerarse los dos casos siguientes: que tenga lugar la formación de complejos con exceso de reactivo precipitante y que se formen complejos con ligandos extraños*.

a) Formación de complejos con exceso de reactivo precipitante. A menudo se observa que un exceso de reactivo precipitante aumenta la solubilidad de un precipitado, a pesar del efecto de ión común. Ello se debe a la formación de especies complejas solubles con el propio reactivo precipitante. Es un caso similar al de los hidróxidos anfóteros, anteriormente considerado. Igual que allí, se pueden utilizar diagramas análogos para visualizar el comportamiento del sistema, si bien, aquí se presentará un caso particular indicando su resolución numérica.

* Un tercer caso sería la formación de complejos con algún catión distinto al del precipitado, si bien, no se considera por presentar menos interés que los anteriormente mencionados.

Ejemplo 7.5. Calcular la solubilidad del HgI_2 en $\text{KI } 10^{-1} \text{ M}$ y 10^{-3} M . $K_s = 10^{-28}$. Constantes de formación de los complejos Hg-I : $\beta_1 = 10^{12.9}$, $\beta_2 = 10^{23.8}$, $\beta_3 = 10^{27.6}$, $\beta_4 = 10^{29.8}$.



Como el yoduro no tiene reacciones parásitas, el producto de solubilidad condicional es

$$K'_s = K_s \cdot \alpha_{\text{Hg}^{2+}}; \quad S = \frac{K'_s}{[\text{I}^-]^2}$$

Para $[\text{I}^-] = 1 \text{ M}$. Cálculo de $\alpha_{\text{Hg}^{2+}}$:

$$\begin{aligned} \alpha_{\text{Hg}^{2+}} &= 1 + \beta_1 [\text{I}^-] + \beta_2 [\text{I}^-]^2 + \beta_3 [\text{I}^-]^3 + \beta_4 [\text{I}^-]^4 = \\ &= 1 + 10^{11.9} + 10^{21.8} + 10^{24.6} + 10^{25.8} = 6.7 \times 10^{25} \end{aligned}$$

$$K' = 10^{-28} \times 6.7 \times 10^{25} = 6.7 \times 10^{-3}$$

$$S = \frac{6.7 \times 10^{-3}}{(0.1)^2} = 0.67 \text{ M}$$

Para $[\text{I}^-] = 10^{-3} \text{ M}$:

$$\alpha_{\text{Hg}^{2+}} = 1 + 10^{9.9} + 10^{17.8} + 10^{18.6} + 10^{17.8} = 5.0 \times 10^{18}$$

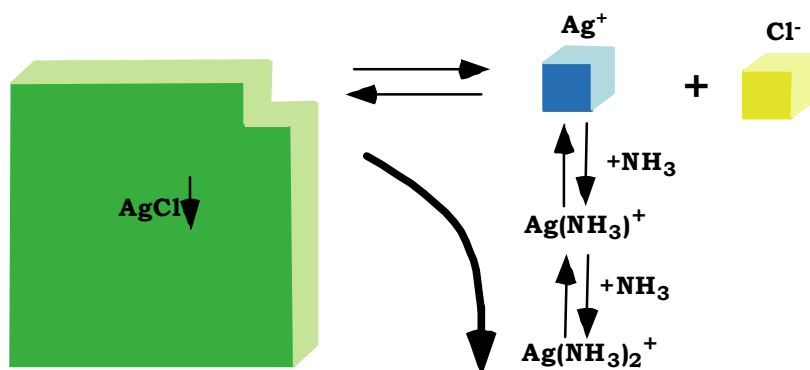
$$K' = 10^{-28} \times 5.0 \times 10^{18} = 5.0 \times 10^{-10}$$

$$S = \frac{5.0 \times 10^{-10}}{(10^{-3})^2} = 5.0 \times 10^{-4} \text{ M}$$

Obsérvese que, evidentemente, la solubilidad disminuye de forma considerable al hacerlo la concentración de yoduro. Además, en el primer caso, la mayor parte del mercurio se encuentra disuelto como HgI_4^{2-} y en el segundo caso como HgI_3^- , según se deduce del término que predomina en el cálculo de α .

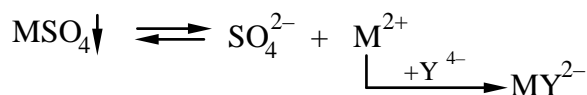
b) Formación de complejos con sustancias extrañas. La solubilidad de una sustancia puede aumentar considerablemente en presencia de especies que formen complejos solubles con el catión del precipitado. Así,

por ejemplo, el AgCl se disuelve fácilmente en amoníaco por un proceso que puede representarse así:



En ocasiones, como en el caso mencionado, la concentración de ligando libre depende del pH del medio. Por ello, la mejor forma de abordar cuantitativamente el problema es mediante el empleo de productos de solubilidad condicionales, como ya se ha visto en casos precedentes. Veamos un ejemplo concreto:

Ejemplo 7.6. Calcular la solubilidad del BaSO_4 y del SrSO_4 en AEDT 0.1 M a pH 5.6. pK_s del $\text{BaSO}_4=10$; pK_s del $\text{SrSO}_4=6.5$. $\log \beta_1 (\text{BaY}^{2-})=7.8$; $\log \beta_1 (\text{SrY}^{2-})=8.6$



El SO_4^{2-} no tiene reacciones parásitas, por lo que, $K_s' = K_s \times \alpha_{\text{M}^{2+}}$

Cálculo de $\alpha_{\text{M}^{2+}}$:

$$\alpha_{\text{M}^{2+}} = 1 + \beta_1 [\text{Y}^{4-}]$$

pero, como la $[\text{Y}^{4-}]$ depende del pH,

$$[\text{Y}^{4-}] = \frac{[\text{y}^{4-}]}{\alpha_{\text{y}^{4-}}} = \frac{0.1}{1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_4} + \frac{[\text{H}^+]^2}{K_3 \cdot K_4} + \frac{[\text{H}^+]^3}{K_2 \cdot K_3 \cdot K_4} + \frac{[\text{H}^+]^4}{K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4}} = 6.62 \times 10^{-8}$$

siendo K_1 , K_2 , K_3 y K_4 las constantes de disociación ácida del AEDT.

Para el BaSO_4 :

$$\alpha_{\text{Ba}^{2+}} = 1 + 10^{7.8} \times 6.62 \times 10^{-8} = 5.18; K_s' = 5.18 \times 10^{-10}$$

$$S = \sqrt{K_s'} = 2.28 \times 10^{-5} \text{ M}$$

Para el SrSO_4 :

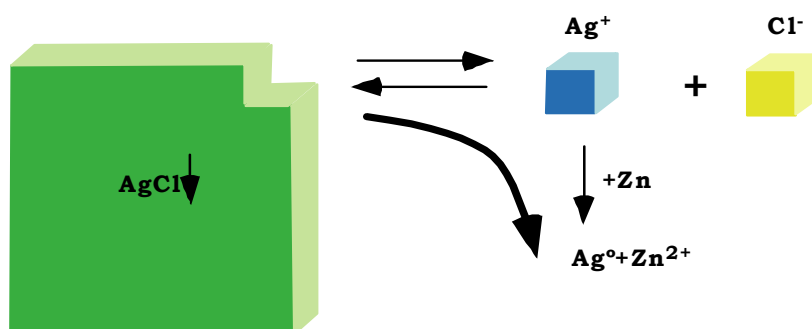
$$\alpha_{\text{Sr}^{2+}} = 1 + 10^{8.6} \times 6.62 \times 10^{-8} = 27.35; K_s' = 8.64 \times 10^{-6}$$

$$S = \sqrt{K_s'} = 2.94 \times 10^{-3} \text{ M}$$

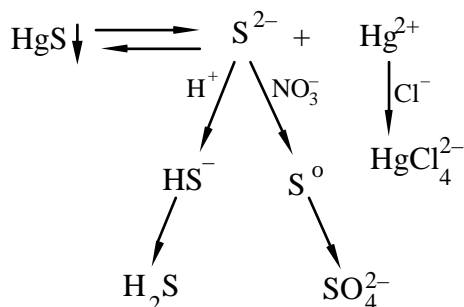
Obsérvese que en estas condiciones el SrSO_4 es unas 130 veces más soluble que el BaSO_4 , lo cual se utiliza cualitativamente para separar ambas especies en algunas marchas analíticas.

Desplazamiento por reacciones redox

Cuando el catión y/o el anión de un precipitado son retirados de la disolución mediante una reacción redox se produce un aumento de la solubilidad del precipitado. Así, por ejemplo, los precipitados de plata pueden ser destruidos por reacción con cinc metálico. El proceso podría representarse esquemáticamente así:



Muchas veces, en el mecanismo de disolución de un precipitado intervienen simultáneamente varios procesos y por la acción conjunta de todos ellos se puede lograr la disolución de precipitados muy insolubles. Tal es el caso del HgS y su disolución en agua regia.



El carácter ácido del reactivo hace que se produzca la protonación del ión S^{2-} . Asimismo, su carácter oxidante (representado por el NO_3^- en el esquema, aunque la reacción entre HCl y HNO_3 origina Cl_2 y NOCl)

transforma el sulfuro en azufre elemental e incluso la oxidación puede llegar hasta sulfato. Finalmente, el carácter complejante del Cl^- retira iones Hg^{2+} para formar complejos estables, especialmente, HgCl_4^{2-} .