



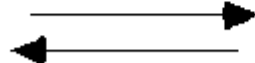
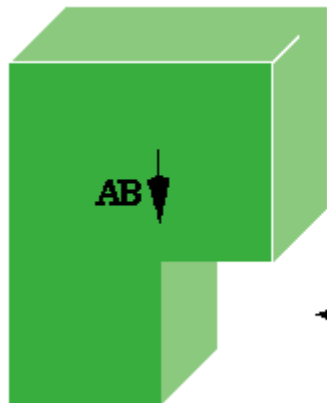
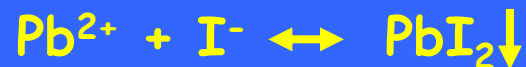
Equilibrios de precipitación



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.



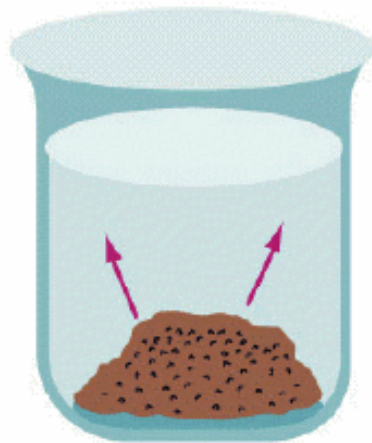
$$K_s = [\text{A}][\text{B}^{+}]$$



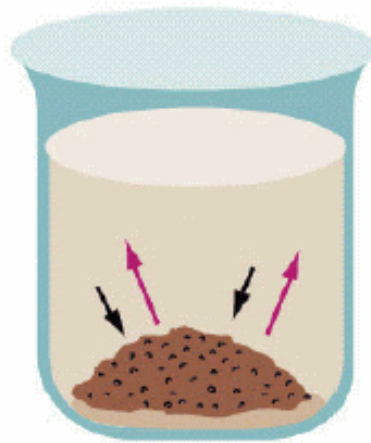
$$K_s = [\text{A}^{n-}]^m \cdot [\text{B}^{m+}]^n$$



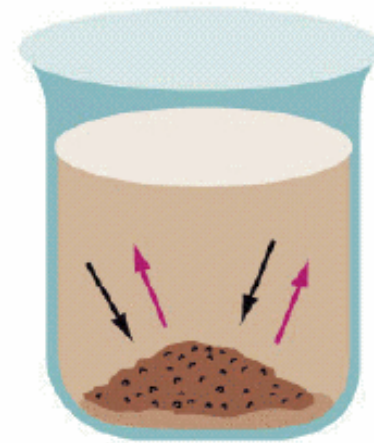
Solubilidad



(a)



(b)



(c)

$$V_{\text{disoluc}} = V_{\text{cristaliz}} \Rightarrow \text{Equilibrio}$$



Disolución saturada: Aquélla que contiene la máxima cantidad de soluto que puede disolverse en una determinada cantidad de disolvente a una temperatura dada.

S del NaCl = 360 g/L; S del AgCl = 0.0015 g/L



Solubilidad de sólidos iónicos

Sólidos
iónicos
cristalinos

- Solubles ($s \geq 2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$)
- Ligeramente solubles ($10^{-5} \text{ M} < s < 2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$)
- Insolubles ($s \leq 10^{-5} \text{ M}$)

Compuestos *solubles*:

- Todos los de los metales alcalinos y el ion amonio.

Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+

NH_4^+



- Nitratos, percloratos y acetatos.

NO_3^-

ClO_4^-

CH_3COO^-



Compuestos "solubles" e "insolubles"

- Compuestos en su mayoría *solubles*:

- Cloruros, bromuros e ioduros Cl^- , Br^- , I^-

- Excepto los de Pb^{2+} , Ag^+ y Hg_2^{2+} .

- Sulfatos SO_4^{2-}

- Excepto los de Sr^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} y Hg_2^{2+} .

- $\text{Ca}(\text{SO}_4)$ es un poco soluble.

- Compuestos *insolubles*:

- Hidróxidos y sulfuros HO^- , S^{2-}

- Excepto los metales alcalinos y los iones amonio.

- Los sulfuros de los alcalinotérreos son solubles.

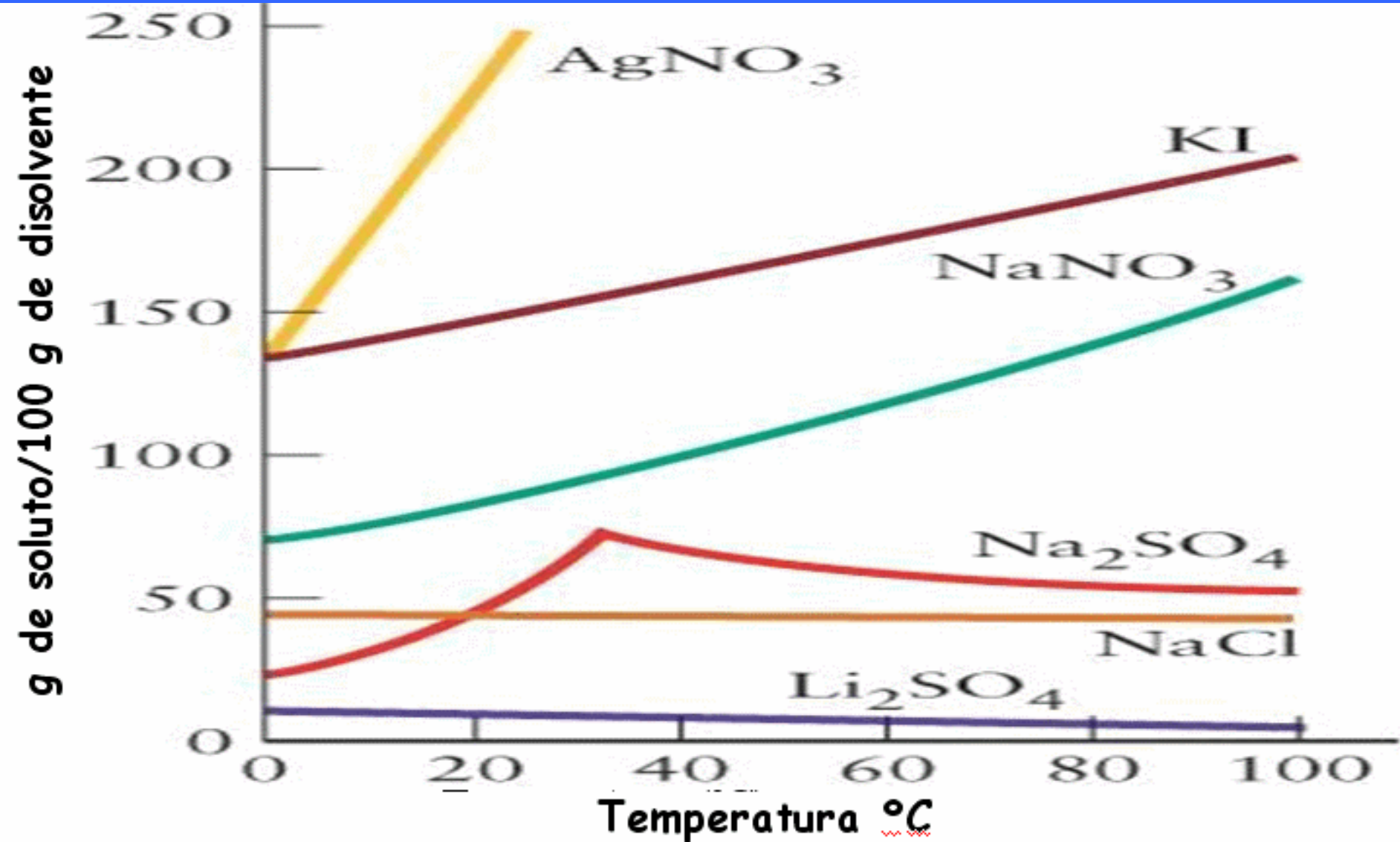
- Los hidróxidos de Sr^{2+} y Ca^{2+} son un poco solubles.

- Carbonatos y fosfatos CO_3^{2-} , PO_4^{3-}

- Excepto los de los metales alcalinos y las sales de amonio.



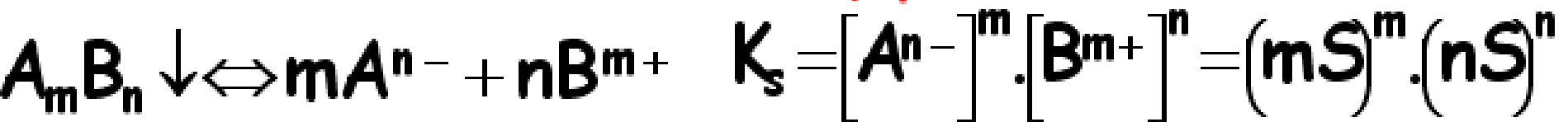
Solubilidad: influencia de la temperatura





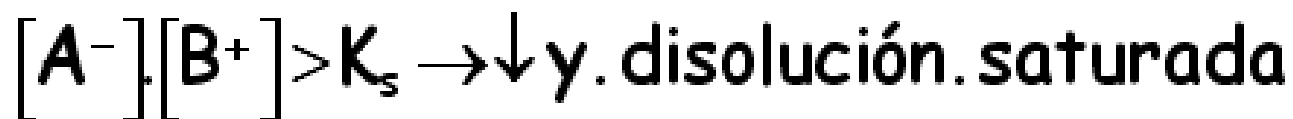
Producto de solubilidad

Relación entre solubilidad y producto de solubilidad



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

Condiciones de precipitación



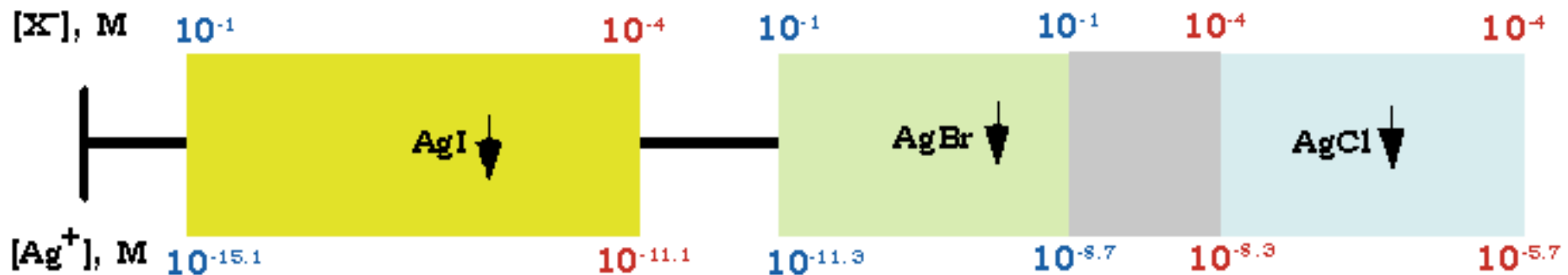


Precipitación fraccionada: comienzo de la precipitación

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

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

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



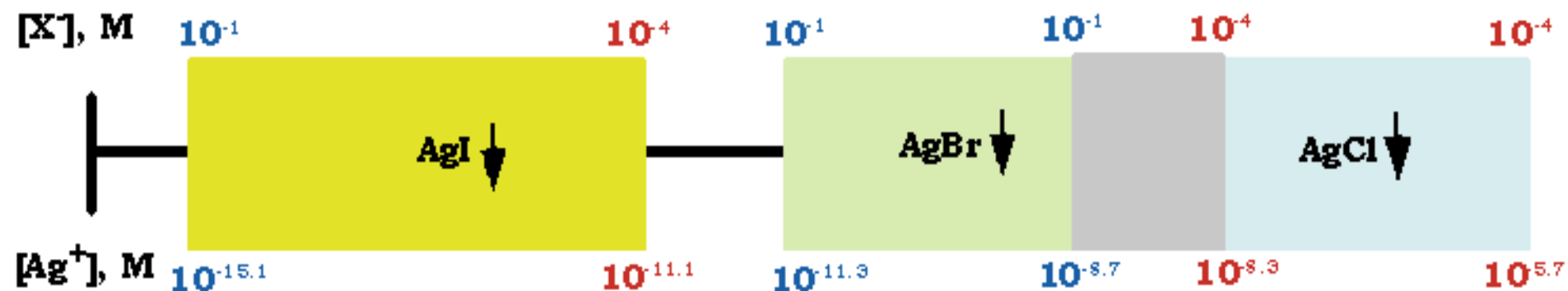


Precipitación fraccionada: final de la precipitación

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

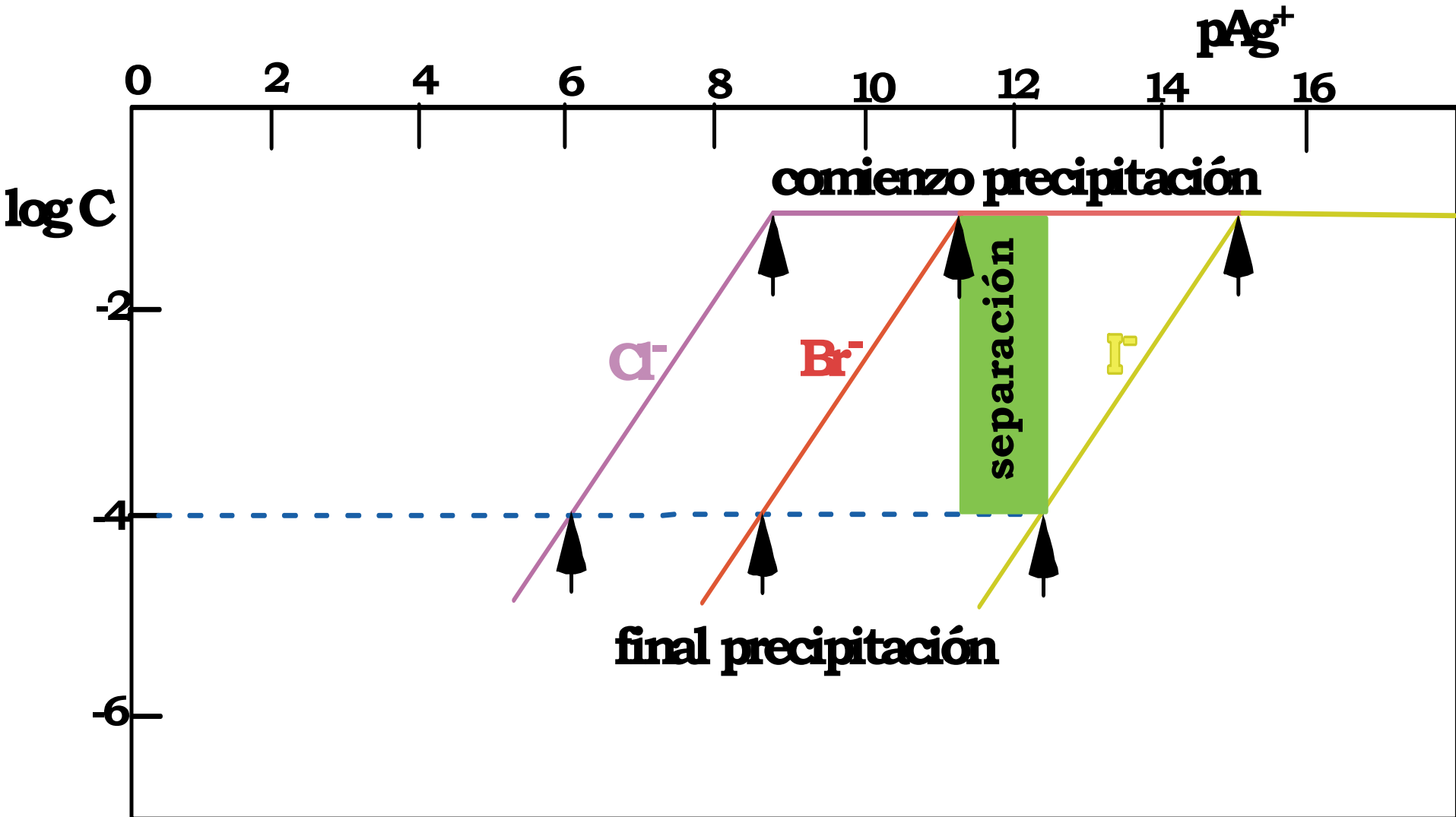
$$\text{AgBr}: [\text{Ag}^+] = \frac{10^{-12.3}}{10^{-4}} = 10^{-8.3} \text{M}$$

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





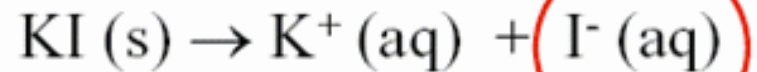
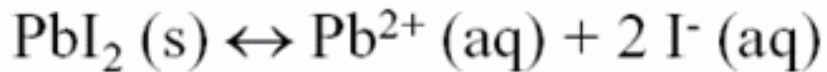
Precipitación fraccionada: separación



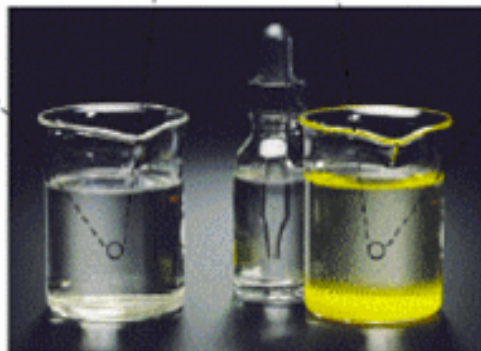
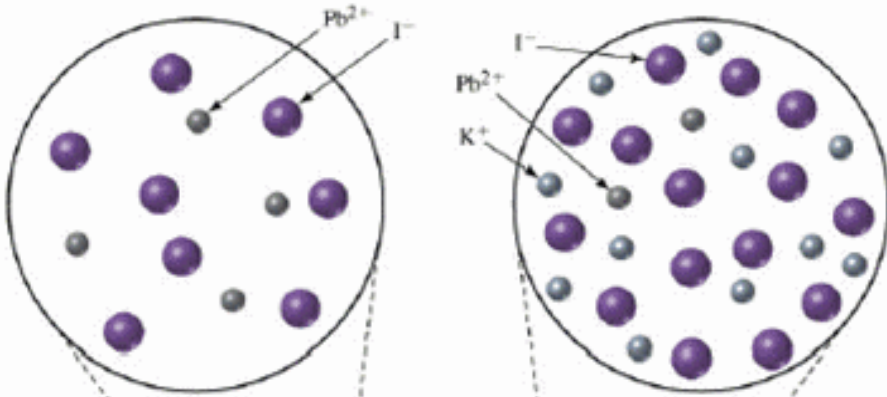


Efecto del ión común 1

La solubilidad de un compuesto iónico poco soluble **disminuye** en presencia de un segundo soluto que proporcione un ión común.



Ión común



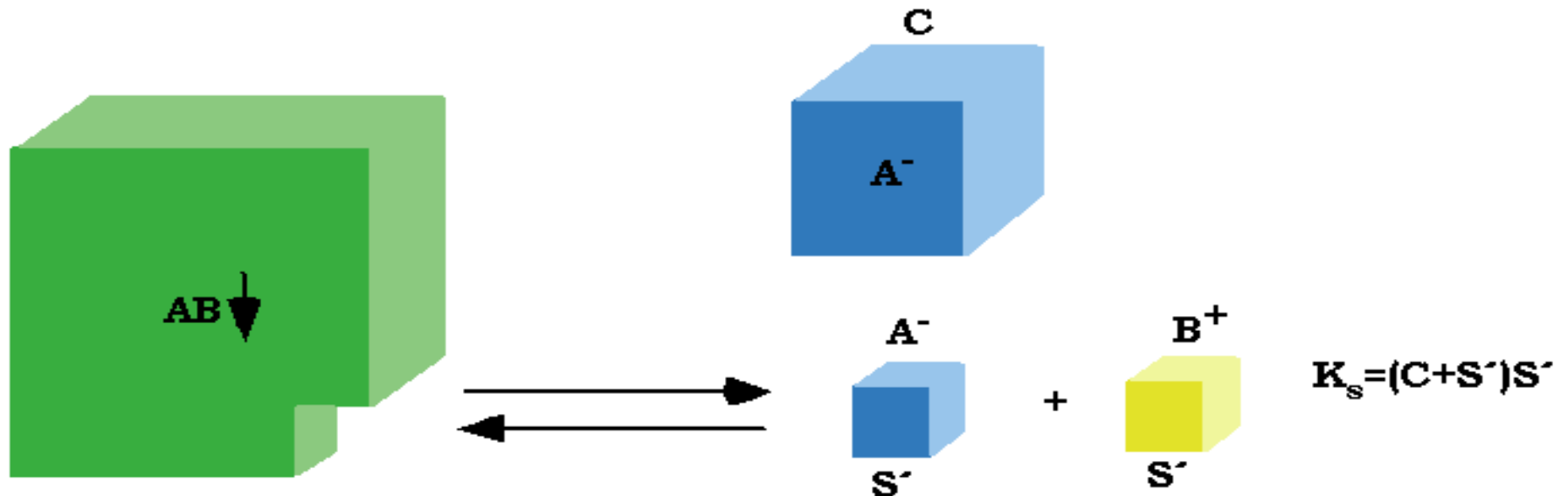
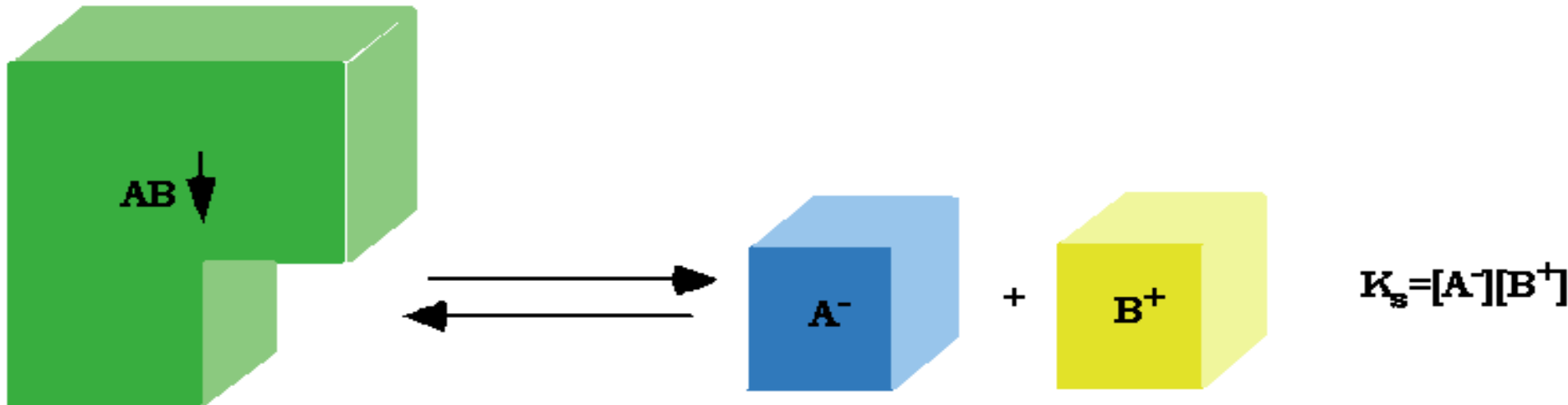
$$s (\text{PbI}_2 \text{ en agua}) = 1.2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$s (\text{PbI}_2 \text{ en una disolución}$$

$$0.1 \text{ M de KI}) = 7.1 \cdot 10^{-7} \text{ M}$$



Efecto del ión común 2





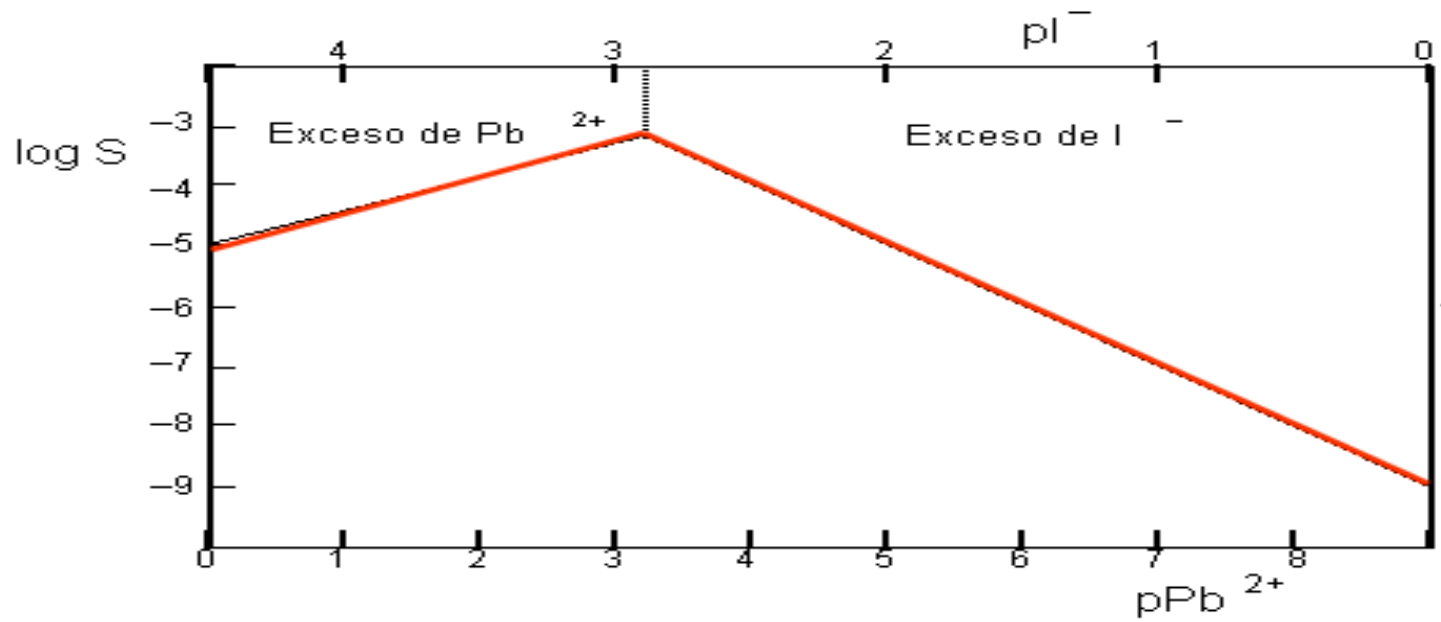
Efecto del ión común 3

S del PbI_2 en exceso de I^-

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

S del PbI_2 en exceso de Pb^{2+}

$$S = \frac{[\text{I}^-]}{2} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{K_s}{[\text{Pb}^{2+}]}} \Rightarrow pS = \log 2 + \frac{1}{2} pK_s - \frac{1}{2} p\text{Pb}^{2+} \Rightarrow \underline{pS = 4.8 - \frac{1}{2} p\text{Pb}^{2+}}$$



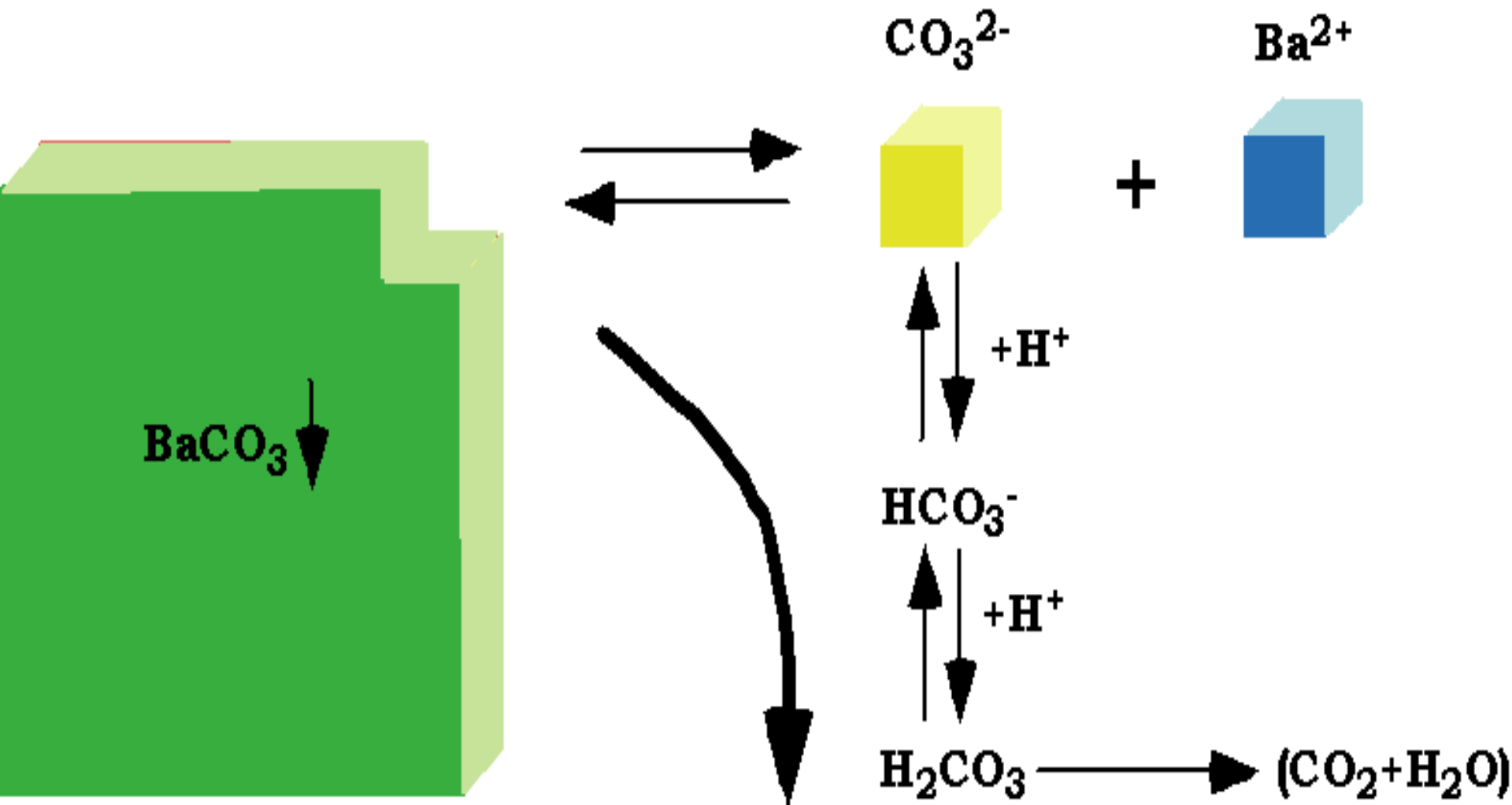


Solubilidad del PbSO_4

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

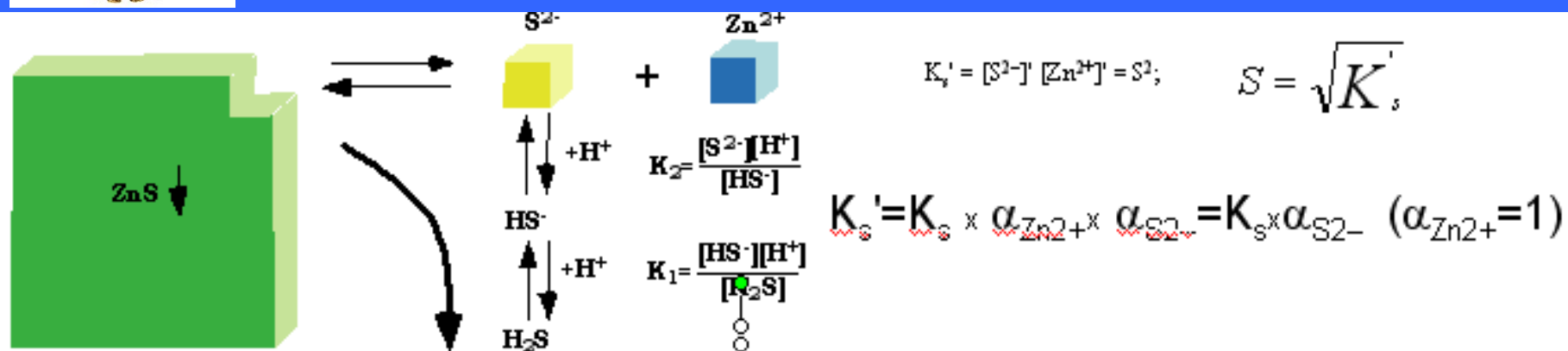


Protonación del anión





Solubilidad del ZnS: a pH 1 y a pH 4



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

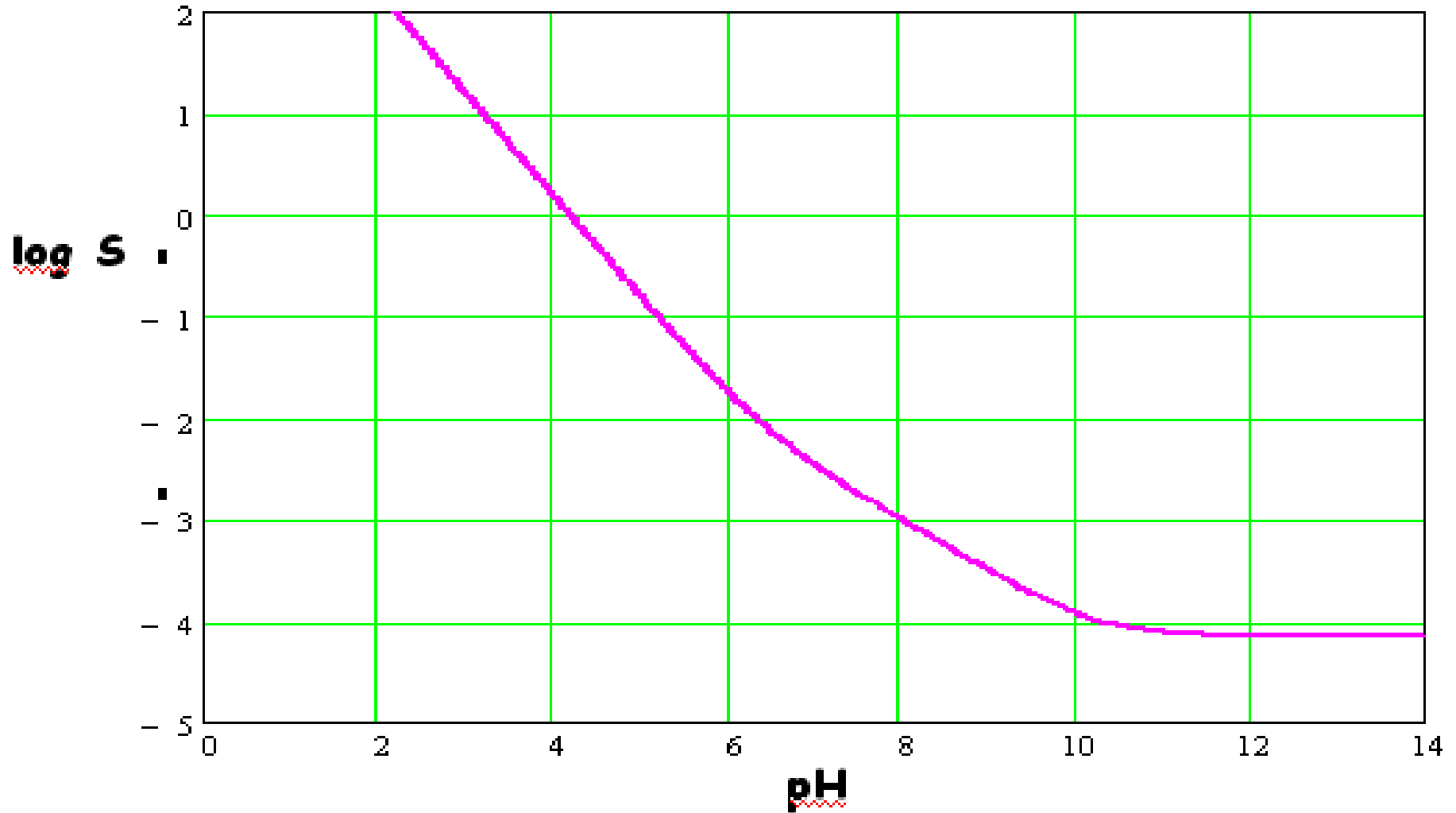
$$\alpha_{S^{2-}} = 1 + \frac{10^{-1}}{10^{-13.9}} + \frac{10^{-2}}{10^{-20.9}} = 10^{18.9}; \quad K_s' = 10^{-24.7} \times 10^{18.9} = 10^{-5.8}$$

A pH=1 $S = \sqrt{10^{-5.8}} = 10^{-2.9} = 1.26 \times 10^{-3} \text{ M}$

A pH=4 $\Rightarrow S = 1.26 \times 10^{-6}$

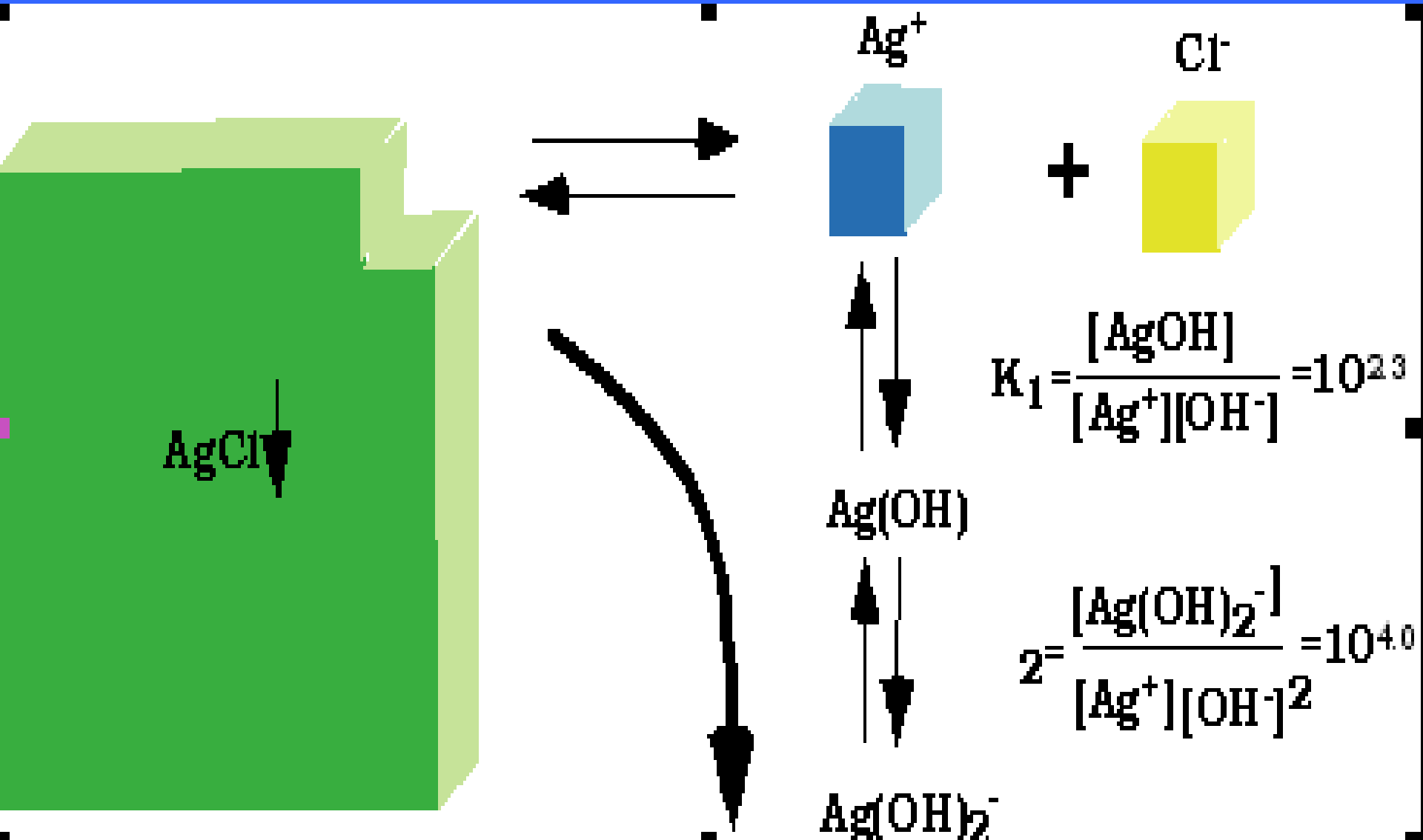


BaCO_3 : $\log S$ vs pH



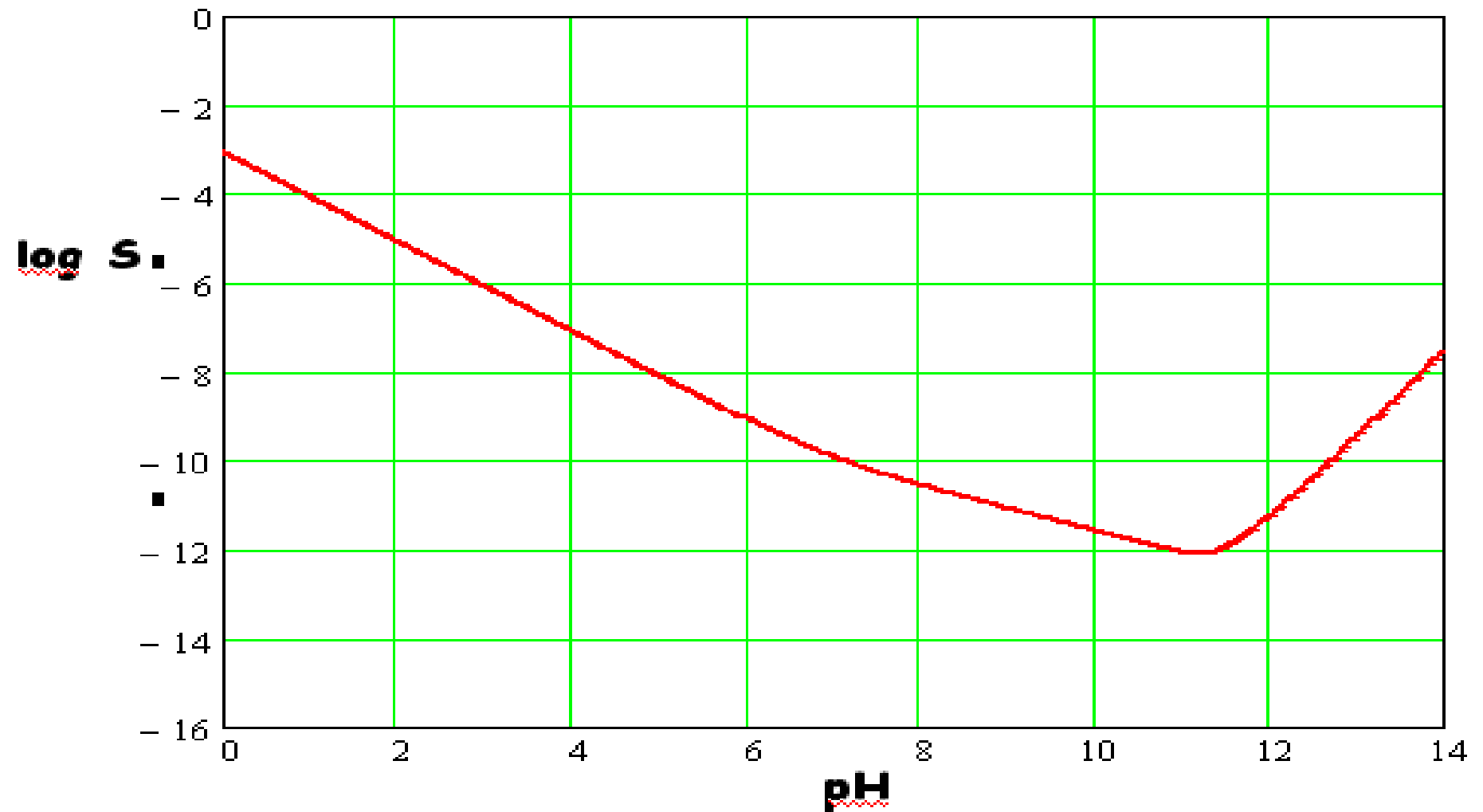


Hidroxocomplejos de Ag^+



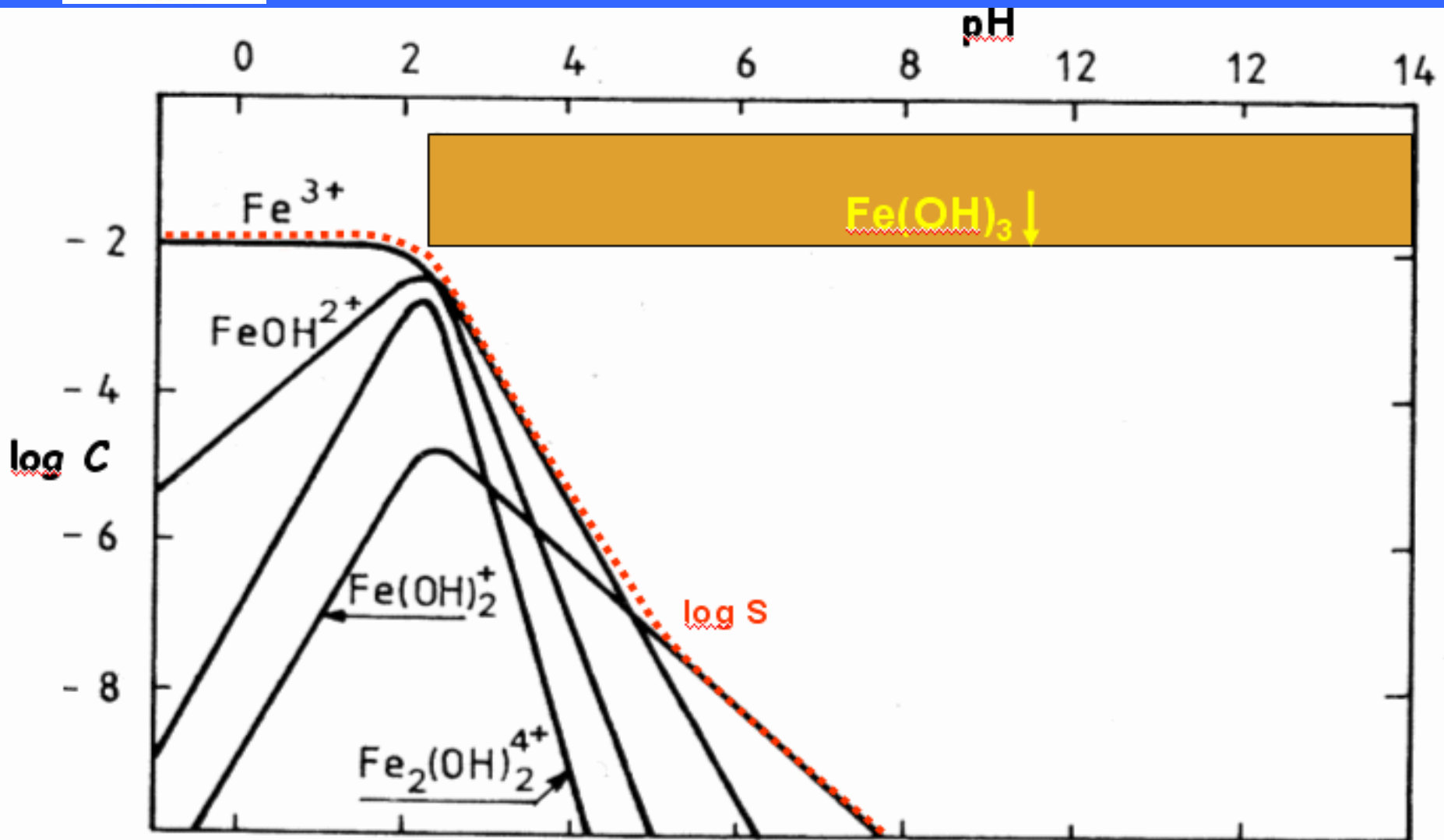


CdS : $\log S$ vs pH



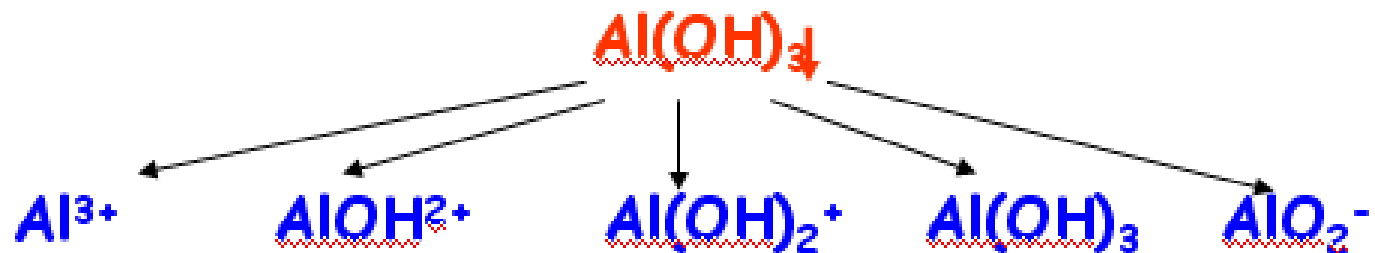


Sistema $\text{Fe(III)}\text{-OH}^-$ (10^{-2} M): $\log C\text{-pH}$





$\text{Al}(\text{OH})_3$



$$[\text{Al}^{3+}] = K_s / [\text{OH}^-]^3 \Rightarrow \log [\text{Al}^{3+}] = 8.5 - 3\text{pH}$$

$$[\text{Al}(\text{OH})^{2+}] = \beta_1 [\text{Al}^{3+}] [\text{OH}^-] \Rightarrow \log [\text{Al}(\text{OH})^{2+}] = 3.5 - 2\text{pH}$$

$$[\text{Al}(\text{OH})_2^{+}] = \beta_2 [\text{Al}^{3+}] [\text{OH}^-]^2 \Rightarrow \log [\text{Al}(\text{OH})_2^{+}] = -0.8 - \text{pH}$$

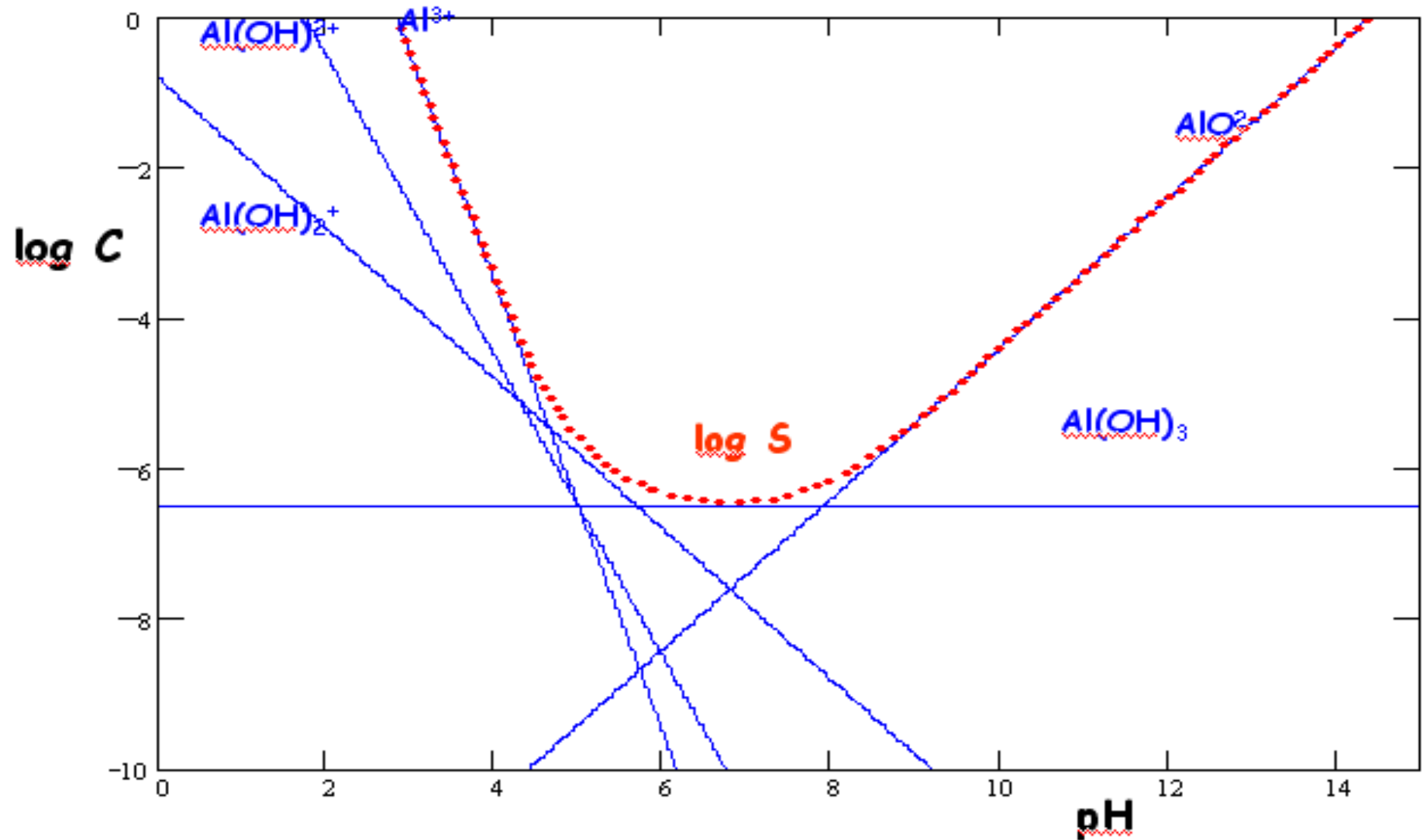
$$[\text{Al}(\text{OH})_3] = \beta_3 [\text{Al}^{3+}] [\text{OH}^-]^3 \Rightarrow \log [\text{Al}(\text{OH})_3] = -6.5$$

$$[\text{AlO}_2^{-}] = \beta_4 [\text{Al}^{3+}] [\text{OH}^-]^4 \Rightarrow \log [\text{AlO}_2^{-}] = -14.5 + \text{pH}$$

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

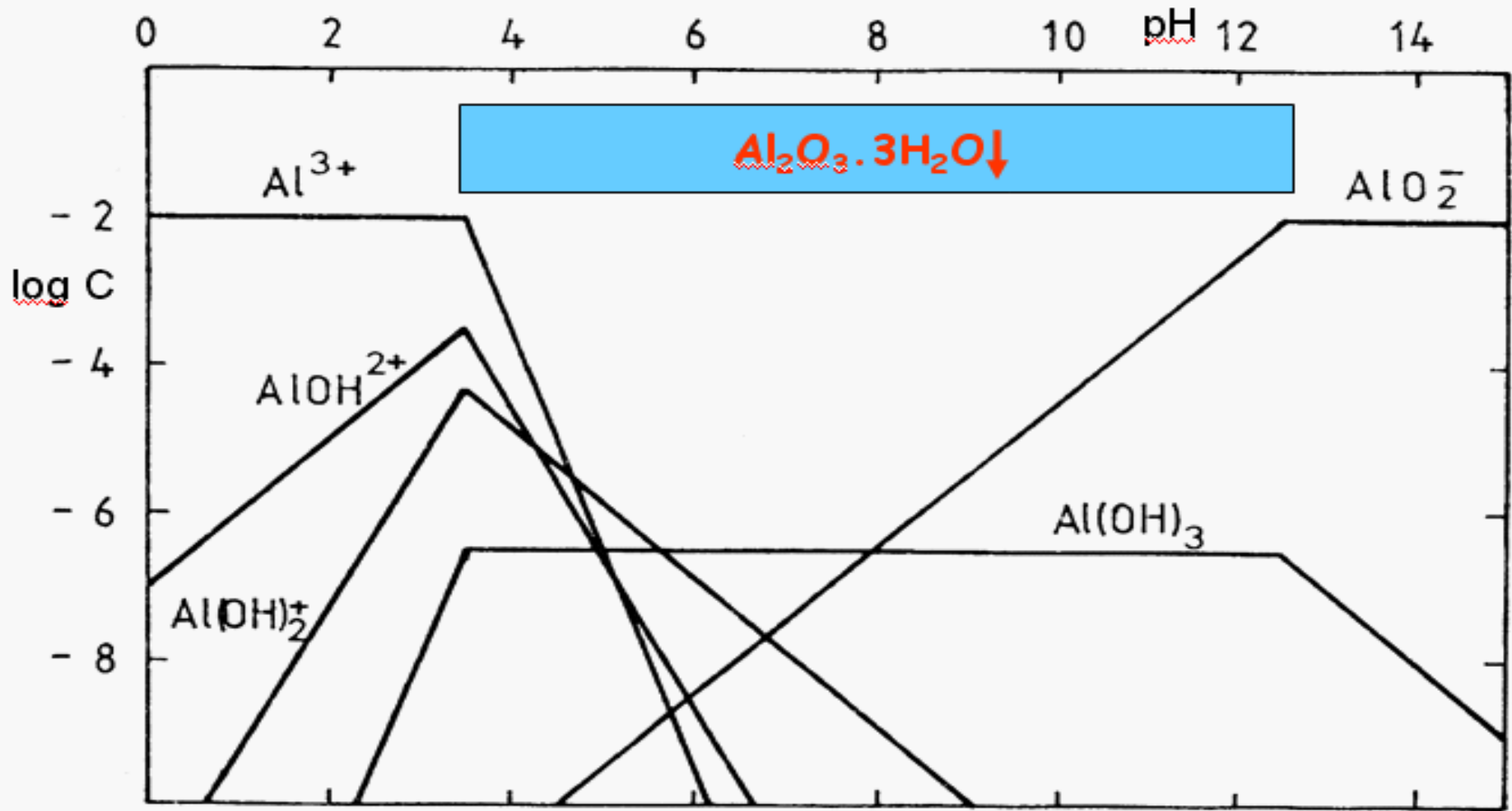


$\text{Al}(\text{OH})_3$: $\log C$ -pH





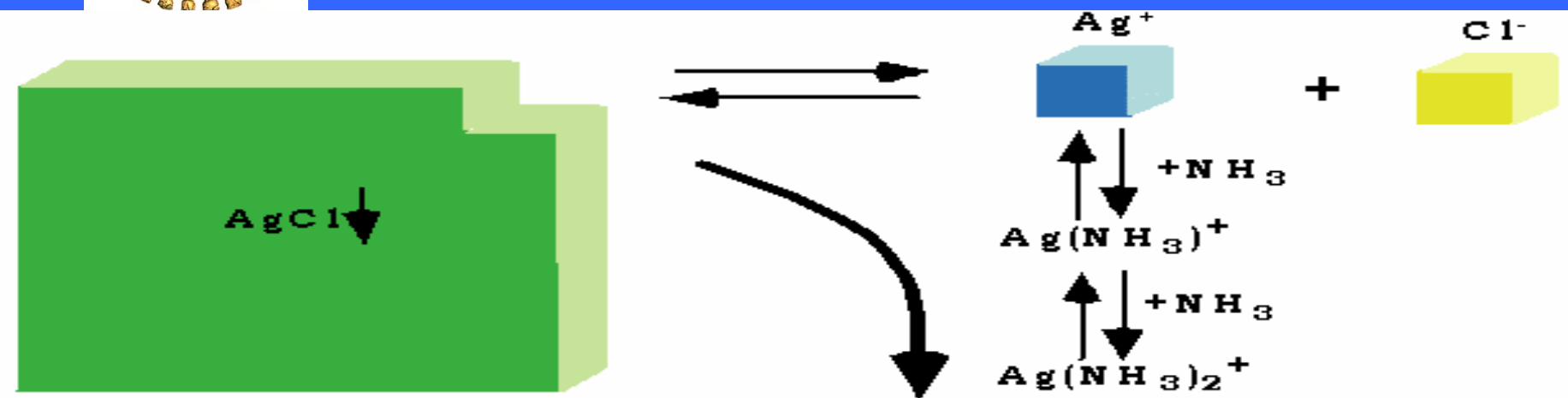
Al(III) 10^{-2} M: $\log C$ -pH



$$\text{AlOH}^{2+} = \beta_1 [\text{Al}^{3+}] [\text{OH}^-] = 10^9 \cdot 10^{-2} [\text{OH}^-]; \Rightarrow \log \text{AlOH}^{2+} = -7 + \text{pH}$$

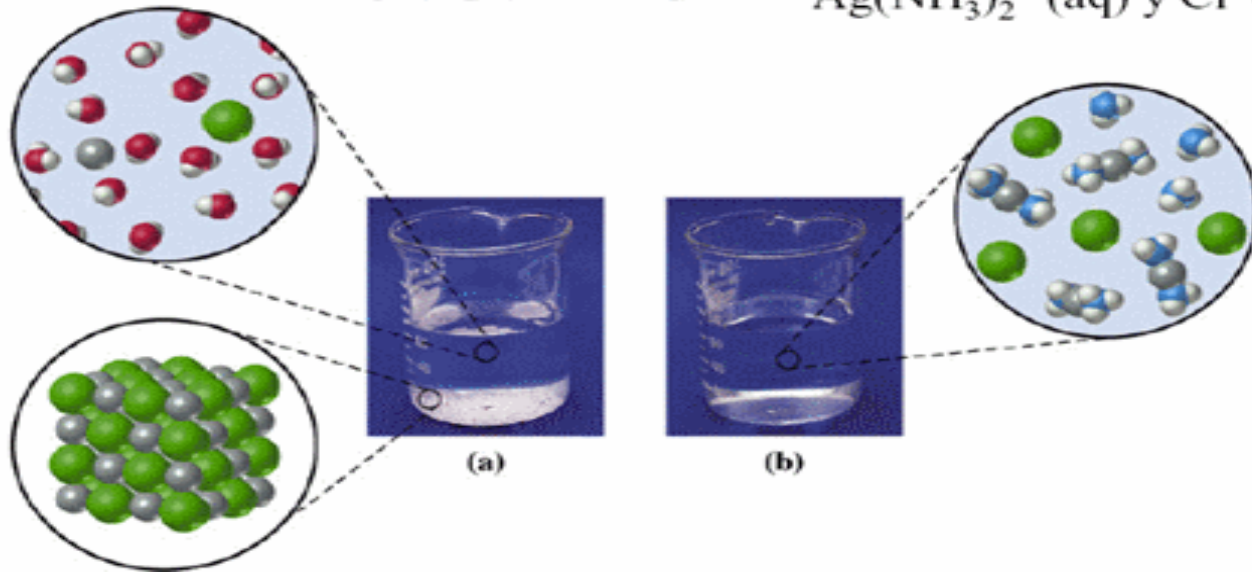


Disolución de AgCl en NH_3



Disolución saturada: $\text{Ag}^+(\text{aq})$ y $\text{Cl}^-(\text{aq})$

Disolución
 $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+(\text{aq})$ y $\text{Cl}^-(\text{aq})$





Disolución por procesos redox

