

## REACCIONES DE PRECIPITACIÓN

### 1.- Los principios de solubilidad en agua.

#### Sustancias prácticamente insolubles:

- gases: He, H<sub>2</sub>, ...
- líquidos: hidrocarburos,...
- sólidos: CaCO<sub>3</sub>, Fe(OH)<sub>3</sub>, CuS, ...

#### Sustancias de alta solubilidad:

- alcohol metílico, en todas las proporciones
- sólidos iónicos: NaCl, KNO<sub>3</sub>, NaOH, ...

#### • Solubilidad de no electrolitos.

Las sustancias que se disuelven en agua como moléculas lo hacen en poca cantidad ( I<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CCl<sub>4</sub>) ya que son sustancias no polares y no hay ninguna fuerza atractiva que favorezca el proceso de disolución.

Algunas como H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>OH y CH<sub>2</sub>OH-CH<sub>2</sub>OH son muy solubles porque forman enlaces de hidrógeno con las moléculas de agua.

#### • Solubilidad de sólidos iónicos.

La solubilidad es consecuencia de una interacción entre moléculas de agua que son polares y los iones que forman el cristal.

La magnitud de la solubilidad depende de un balance entre dos fuerzas:

- la de atracción entre las moléculas de agua y los iones del sólido (entalpía de hidratación)
- la fuerza de atracción entre los iones de carga opuesta que tiende a mantenerlos en el estado sólido (energía de red)

Si predomina la primera, el compuesto será muy soluble en agua (NaOH, NaCl), y si predomina la segunda, la solubilidad será baja (CaCO<sub>3</sub>, BaSO<sub>4</sub>).

Se pueden establecer unas reglas empíricas de solubilidad:

$NO_3^-$	Los nitratos son solubles
$Cl^-$	Los cloruros son solubles, <u>excepto</u> AgCl, Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , PbCl <sub>2</sub>
$SO_4^{2-}$	Los sulfatos son solubles, <u>excepto</u> CaSO <sub>4</sub> , BaSO <sub>4</sub> , Hg <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , HgSO <sub>4</sub> , PbSO <sub>4</sub>

$CO_3^{2-}$	Los carbonatos son insolubles, <u>excepto</u> los alcalinos y NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>
$OH^-$	Los hidróxidos son insolubles, <u>excepto</u> los alcalinos, Sr(OH) <sub>2</sub> , Ba(OH) <sub>2</sub>
$S^{2-}$	Los sulfuros son insolubles, <u>excepto</u> los alcalinos, alcalinotérreos y NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>

Se consideran compuestos insolubles los que precipitan al mezclar volúmenes iguales de disolución 0,1 M de los correspondientes iones.

#### • Efecto de la temperatura sobre la solubilidad.

El cambio de temperatura se puede considerar como una perturbación del equilibrio entre el sólido y su disolución saturada:



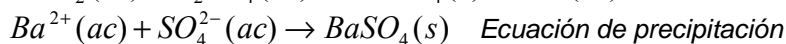
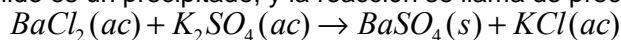
Ordinariamente, el proceso de disolución es endotérmico, con lo que un aumento de temperatura desplaza el equilibrio en sentido directo y aumenta la solubilidad.

## REACCIONES DE PRECIPITACIÓN

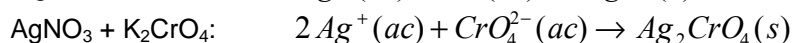
### 2. Reacciones de precipitación.

Cuando se mezclan disoluciones de dos electrolitos diferentes, a veces, puede observarse que se produce un sólido que se separa de la disolución.

Este sólido es un precipitado, y la reacción se llama de precipitación.



Los iones  $Cl^-$  y  $K^+$  permanecen en disolución.



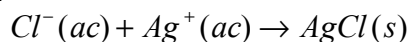
Se podrá predecir si se formará precipitado a partir de las reglas de solubilidad.

#### • Relaciones molares.

Para una reacción de precipitación, los coeficientes de la ecuación iónica representan la relación entre el número de moles que reaccionan y el precipitado formado.

Ejemplo: ¿Qué volumen de disolución 0,2 M de  $AgNO_3$  se necesitará para reaccionar con 100 cm<sup>3</sup> de disolución 0,25 M de  $NaCl$  ?

$$0,25 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \times 0,1 \text{ L} = 0,025 \text{ mol NaCl} = 0,025 \text{ mol } Cl^-$$



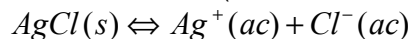
$$\text{mol } AgNO_3 = \text{mol } Ag^+ = \text{mol } Cl^- = 0,025$$

$$\text{Volumen de disolución} = \frac{\text{moles } AgNO_3}{\text{molaridad}} = \frac{0,025 \text{ mol}}{0,2 \frac{\text{mol}}{\text{L}}} = 0,125 \text{ L}$$

### 3. Producto de solubilidad: la constante de equilibrio de un sólido poco soluble.

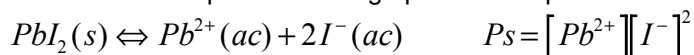
Aún los sólidos clasificados de insolubles se disuelven ligeramente.

En una solución saturada (cuando un sólido se agita con agua) se establece un equilibrio con sus iones en solución:

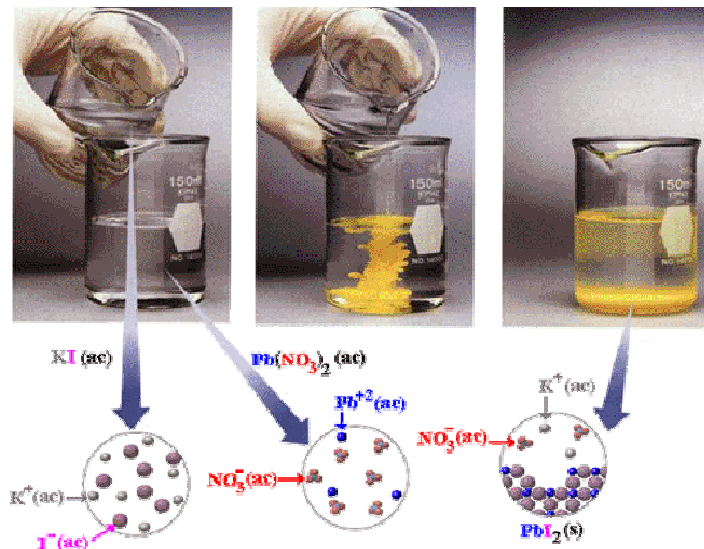


La expresión de la constante de equilibrio es:  $P_s = [Ag^+][Cl^-]$  producto de solubilidad

Se puede escribir una expresión análoga para otros tipos de sólidos insolubles:



Los productos de solubilidad  $K_{Kps}$  sólo se definen para sustancias muy poco solubles, ya que para las sustancias muy solubles, la saturación de sus disoluciones se produce a concentraciones tan elevadas que no se cumple la ley de acción de masas.



## REACCIONES DE PRECIPITACIÓN

Esta constante tiene un valor fijo para cada temperatura independientemente de las concentraciones de los iones.

En la siguiente tabla se muestran los productos de solubilidad de algunas sustancias a 15 °C:

Tipo de sal	Fórmula	Expresión	$K_{Kps}$
<b>Fluoruros</b>			
Fluoruro de bario	BaF <sub>2</sub>	[Ba <sup>2+</sup> ].[F <sup>-</sup> ] <sup>2</sup>	1'7.10 <sup>-6</sup>
Fluoruro de calcio	CaF <sub>2</sub>	[Ca <sup>2+</sup> ].[F <sup>-</sup> ] <sup>2</sup>	3'4.10 <sup>-11</sup>
<b>Cloruros</b>			
Cloruro de plata	AgCl	[Ag <sup>+</sup> ].[Cl <sup>-</sup> ]	1'0.10 <sup>-10</sup>
Cloruro de mercurio (II)	HgCl <sub>2</sub>	[Hg <sup>2+</sup> ].[Cl <sup>-</sup> ] <sup>2</sup>	2'0.10 <sup>-18</sup>
Cloruro de plomo (II)	PbCl <sub>2</sub>	[Pb <sup>2+</sup> ].[Cl <sup>-</sup> ] <sup>2</sup>	1'7.10 <sup>-5</sup>
<b>Yoduros</b>			
Yoduro de plata	AgI	[Ag <sup>+</sup> ].[I <sup>-</sup> ]	8'5.10 <sup>-17</sup>
Yoduro de plomo (II)	PbI <sub>2</sub>	[Pb <sup>2+</sup> ].[I <sup>-</sup> ] <sup>2</sup>	1'4.10 <sup>-8</sup>
<b>Sulfuros</b>			
Sulfuro de cinc	ZnS	[Zn <sup>2+</sup> ].[S <sup>2-</sup> ]	1'0.10 <sup>-23</sup>
Sulfuro de mercurio (II)	HgS	[Hg <sup>2+</sup> ].[S <sup>2-</sup> ]	2'0.10 <sup>-52</sup>
Sulfuro de cobre (II)	CuS	[Cu <sup>2+</sup> ].[S <sup>2-</sup> ]	8'5.10 <sup>-36</sup>
Sulfuro de cobalto (II)	CoS	[Co <sup>2+</sup> ].[S <sup>2-</sup> ]	8'0.10 <sup>-22</sup>
Sulfuro de plata	Ag <sub>2</sub> S	[Ag <sup>+</sup> ] <sup>2</sup> .[S <sup>2-</sup> ]	1'6.10 <sup>-49</sup>
<b>Hidróxidos</b>			
Hidróxido de aluminio	Al(OH) <sub>3</sub>	[Al <sup>3+</sup> ].[OH <sup>-</sup> ] <sup>3</sup>	2'0.10 <sup>-33</sup>
Hidróxido de hierro (III)	Fe(OH) <sub>3</sub>	[Fe <sup>3+</sup> ].[OH <sup>-</sup> ] <sup>3</sup>	1'1.10 <sup>-36</sup>
Hidróxido de hierro (II)	Fe(OH) <sub>2</sub>	[Fe <sup>2+</sup> ].[OH <sup>-</sup> ] <sup>2</sup>	1'6.10 <sup>-14</sup>
Hidróxido de manganeso (II)	Mn(OH) <sub>2</sub>	[Mn <sup>2+</sup> ].[OH <sup>-</sup> ] <sup>2</sup>	4'0.10 <sup>-14</sup>
Hidróxido de cinc	Zn(OH) <sub>2</sub>	[Zn <sup>2+</sup> ].[OH <sup>-</sup> ] <sup>2</sup>	1'8.10 <sup>-14</sup>
Hidróxido de plata	AgOH	[Ag <sup>+</sup> ].[OH <sup>-</sup> ]	1'0.10 <sup>-8</sup>
<b>Cromatos</b>			
Cromato de bario	BaCrO <sub>4</sub>	[Ba <sup>2+</sup> ].[CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ]	2'4.10 <sup>-10</sup>
Cromato de plata	Ag <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	[Ag <sup>+</sup> ] <sup>2</sup> .[CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ]	1'2.10 <sup>-12</sup>
<b>Sulfatos</b>			
Sulfato de bario	BaSO <sub>4</sub>	[Ba <sup>2+</sup> ].[SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ]	1'0.10 <sup>-10</sup>
Sulfato de calcio	CaSO <sub>4</sub>	[Ca <sup>2+</sup> ].[SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ]	2'0.10 <sup>-4</sup>
<b>Carbonatos</b>			
Carbonato de calcio	CaCO <sub>3</sub>	[Ca <sup>2+</sup> ].[CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> ]	1'0.10 <sup>-8</sup>
Carbonato de magnesio	MgCO <sub>3</sub>	[Mg <sup>2+</sup> ].[CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> ]	2'6.10 <sup>-5</sup>
Carbonato de plomo (II)	PbCO <sub>3</sub>	[Pb <sup>2+</sup> ].[CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> ]	3'3.10 <sup>-14</sup>

Es importante resaltar que los equilibrios heterogéneos son dinámicos, es decir, que con la misma velocidad que el sólido se disuelve, los iones en disolución interaccionan para volver a dar el sólido precipitado. A diferencia del equilibrio homogéneo, la adición de más sólido no causa cambio alguno en la concentración de los iones en solución, ya que al estar la disolución saturada, todo lo que añadamos de sólido, al no poderse disolver, precipitará directamente.

• Aplicaciones del producto de solubilidad:

- a) Supongamos una solución acuosa en equilibrio con el sólido iónico poco soluble. Si la concentración de uno de los iones es conocida, se puede calcular la del otro ion.

Ejemplo: Se añade HCl a una solución de AgNO<sub>3</sub> y se forma un precipitado de AgCl ( $P_s = 1,6 \times 10^{-10}$ ). Si la concentración final de Cl<sup>-</sup> es  $2 \cdot 10^{-3}$  M, ¿cuál es la [Ag<sup>+</sup>] en equilibrio con esa concentración de Cl<sup>-</sup>?

## REACCIONES DE PRECIPITACIÓN

(Solución =  $8 \cdot 10^{-8} M$ )

b) Para predecir si se forma o no un precipitado si se mezclan dos disoluciones.

Calculemos el producto iónico de las concentraciones iniciales, si es menor que  $K_{ps}$  la disolución no está saturada y no forma precipitado; pero si es mayor está supersaturada y el exceso de sólido precipitará hasta que el producto iónico sea igual a  $K_{ps}$  quedando la disolución saturada.

Ejemplo: Si se añaden iones  $CrO_4^{2-}$  a una solución con una concentración de  $Sr^{2+}$  de  $1,2 \cdot 10^{-3} M$ , decir si aparecerá precipitado cuando:

a)  $[CrO_4^{2-}] = 2 \cdot 10^{-2} M$

b)  $[CrO_4^{2-}] = 4 \cdot 10^{-2} M$

$K_{ps}$  del  $SrCrO_4 = 3,6 \cdot 10^{-5}$

c) Relación entre  $K_{ps}$  y solubilidad.

La solubilidad de un compuesto iónico poco soluble se puede calcular a partir de  $K_{ps}$  o viceversa.

Ejemplos: a) La solubilidad del  $CH_3COOAg$  en agua pura, a  $20^\circ C$ , es  $0,045 mol/l$ . Calcular el  $K_{ps}$ .

(Solución =  $2 \cdot 10^{-3}$ )

b) Calcular la solubilidad del  $PbF_2$  en agua pura si su  $K_{ps}$  es  $10^{-8}$ .

(Solución =  $1,36 \cdot 10^{-3} M$ )

La relación entre  $K_{ps}$  y la solubilidad en agua pura cambia según la fórmula del electrolito:

sólido	expresión $K_{ps}$	conc. catión	conc. anión	relación $K_{ps}$ y s
$AgCl$	$[Ag^+][Cl^-]$	s	s	$P_s = s^2$
$PbI_2$	$[Pb^{2+}][I^-]^2$	s	2s	$P_s = 4s^3$
$Al(OH)_3$	$[Al^{3+}][OH^-]^3$	s	3s	$P_s = 27s^4$

### 4. Efecto del ion común.

En una solución saturada de  $CaCO_3$  existe el siguiente equilibrio:  $CaCO_3(s) \rightleftharpoons Ca^{2+} + CO_3^{2-}$   $K_{ps} = 5 \times 10^{-9}$

es posible influir sobre este equilibrio de diferentes formas:

a) añadiendo disolución concentrada de  $Na_2CO_3$

b) añadiendo disolución concentrada de  $CaCl_2$

en ambos caso el equilibrio se desplazará en sentido inverso produciendo precipitado de  $CaCO_3$ : "efecto de ion común".

Debido este efecto la solubilidad del compuesto disminuye.

Calcular la solubilidad del  $CaCO_3$ : a) en agua pura; b) en una solución  $0,1 M$  de  $Na_2CO_3$ .

(Solución =  $7 \cdot 10^{-5} M$ ;  $5 \cdot 10^{-8} M$ )

### 5. Disolución de sales procedentes de un ácido débil

El equilibrio de solubilidad de un compuesto poco soluble lo podemos representar sencillamente mediante una ecuación general:  $MX(s) \rightleftharpoons X^{n-}(ac) + M^{n+}(ac)$

en la que si disminuimos la  $[X^{n-}]$  o la  $[M^{n+}]$  en la disolución el equilibrio se desplaza en sentido directo, disolviendo parte o todo el sólido MX.

La eliminación del ion  $X^{n-}$  se puede conseguir variando el pH si se trata de la base conjugada de un ácido débil (dependencia de la solubilidad respecto al pH):

Si el anión de una sal poco soluble es básico se puede disminuir su concentración, y con ello aumentar la solubilidad de la sal, mediante la adición de  $H^+$  provenientes de un ácido fuerte que se unirán al anión para formar un ácido débil poco disociado.

De esta forma se pueden disolver precipitados de sulfuros, carbonatos, hidróxidos,... cuyos aniones pueden combinarse con  $H^+$  para formar  $H_2S$ ,  $H_2CO_3$ ,  $H_2O$ , ...

## REACCIONES DE PRECIPITACIÓN

---

Cuanto mayor sea el valor de  $K_{ps}$  menor será la  $[H^+]$  necesaria para la disolución de la sal correspondiente, es decir, que a pH ácido aumenta su solubilidad.

Veamos un ejemplo:

Todos los hidróxidos insolubles pueden solubilizarse en medio ácido ( $pH < 7$ ).



al añadirse el ácido, va disminuyendo la concentración de  $OH^-$  formándose agua, con lo que el equilibrio se desplaza a la derecha. Lo mismo ocurre con las sales del ácido débil, sólo que en este caso en vez de formarse agua, se forma el ácido débil.

Controlando el pH, se puede hacer una precipitación selectiva de varios iones.

Algunos hidróxidos metálicos, como los de aluminio, cromo, cinc y plomo son anfóteros y pueden reaccionar tanto con los ácidos como con las bases.

Así, el  $Al(OH)_3$  se disuelve en medio ácido:  $Al(OH)_3 (s) + 3H^+ (ac) \rightarrow Al^{3+} (ac) + 3H_2O$

pero también se disuelve en medio bastante básico:  $Al(OH)_3 (s) + OH^- (ac) \rightarrow Al(OH)_4^- (ac)$   
(anión tetrahidroxoaluminato)

Así, el hidróxido de aluminio se disuelve tanto en medios ácidos,  $pH = 3$ , como en medios básicos,  $pH = 12$ , encontrándose en cambio que a pH intermedios (5 - 8) permanece precipitado.