

## **UNIDAD Nº 11: EQUILIBRIO DE SOLUBILIDAD Y PRECIPITACIÓN**

### **11.1 INTRODUCCIÓN**

#### **11.1.1 CONTENIDOS TEÓRICOS**

Equilibrio de solubilidad y precipitación. Entalpía y energía libre de disolución. Efecto de la temperatura. Factores que afectan la solubilidad. Solubilidad en agua pura. Solubilidad en presencia de otras especies. Precipitación. Precipitación selectiva. Equilibrios acoplados.

#### **11.1.2. RESUMEN DE LOS CONTENIDOS**

##### **11.1.2.1 Equilibrio de solubilidad y precipitación**

La reacción de disolución llega a un estado de equilibrio heterogéneo dado que coexisten dos o más fases, por ejemplo, sólido-líquido. La fase sólida está formada por una sustancia poco soluble (normalmente una sal). La fase líquida contiene las especies producidas en la disolución de la sustancia sólida, que son iones en el caso de una sal, o moléculas en el caso de un sólido molecular. El disolvente suele ser agua para compuestos iónicos o polares; el caso que vamos a considerar aquí es precisamente el de sales disueltas en agua.

La solubilidad,  $s$ , es la máxima concentración de soluto que puede existir en un determinado disolvente en condiciones de equilibrio a una temperatura y presión dadas. A esta concentración la solución se denomina saturada, la cual puede prepararse poniendo un exceso de soluto en el solvente utilizado, generalmente agua, y agitando hasta que se establezca un equilibrio entre el sólido y la solución. Si tomamos una fracción de esta solución y la separamos del sólido, seguiremos teniendo una solución saturada, aunque ambas fases ya no estén en contacto. Por otra parte, se llama solución sobresaturada a aquella en la cual la concentración de soluto es mayor al valor de  $s$ , lo cual implica que el sistema está en una situación fuera del equilibrio. Si una solución sobresaturada se deja en reposo un tiempo suficiente, precipitará una fracción del soluto suficiente para que la concentración remanente alcance el valor de equilibrio,  $s$ . La solubilidad se expresa típicamente en concentración molar, es decir,  $s$  es la molaridad de la disolución saturada de dicho soluto. Puede expresarse también en otras unidades (es muy común en %  $p/v$ , o sea gramos de soluto en 100 mL de solución o en molalidad,  $m$ , moles de soluto en 1 kg de solvente).

La disolución de un compuesto iónico podemos entenderla en dos etapas:

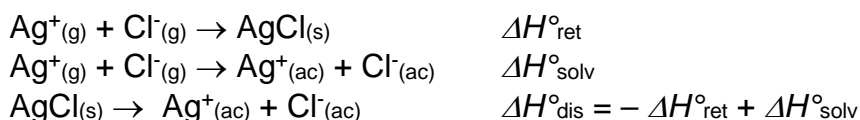
- Ruptura de la red: proceso fuertemente endotérmico.
- Solvatación de los iones: proceso fuertemente exotérmico.

Comienza por la ruptura de la red cristalina sólida mediante la interacción entre las moléculas del disolvente y los iones, generalmente

electrostática. Los iones se separan entre sí (esto implica vencer la energía reticular) y pasan a estar rodeados por moléculas de disolvente. En ese momento se denominan iones solvatados o hidratados si el disolvente es el agua. Son buenos disolventes de los compuestos iónicos las sustancias con momento dipolar no nulo (disolventes polares, como el agua), ya que podrán disponerse alrededor del catión o anión de manera de maximizar las interacciones con sus cargas. A este proceso se le llama solvatación en general y, para el caso del agua, hidratación.

### 11.1.2.2 Entalpía y energía libre de disolución

Como se describió en la sección anterior, la entalpía de disolución  $\Delta H^\circ_{\text{dis}}$  puede escribirse combinando  $\Delta H^\circ_{\text{ret}}$  (entalpía reticular) y  $\Delta H^\circ_{\text{solv}}$  (entalpía de solvatación de los iones). Por ejemplo, para AgCl:



Así, dependiendo del balance energético entre la red cristalina y los iones solvatados en solución, el proceso neto de disolución puede resultar exotérmico ( $\Delta H^\circ_{\text{dis}} < 0$ ) o endotérmico ( $\Delta H^\circ_{\text{dis}} > 0$ ). La solubilidad de una sal está determinada por el signo y la magnitud de la energía libre de disolución  $\Delta G^\circ_{\text{dis}}$ , donde  $\Delta G^\circ_{\text{dis}} = \Delta H^\circ_{\text{dis}} - T \Delta S^\circ_{\text{dis}}$ . El término entrópico normalmente contribuye disminuyendo  $\Delta G^\circ_{\text{dis}}$ , pues la disolución de una sal produce casi siempre un sistema más desordenado y el cambio de entropía asociado es por lo tanto positivo. Usualmente, en el balance energético pesa más la energía reticular y el proceso total es endotérmico; aún así generalmente la disolución es espontánea debido al importante aumento de entropía que está involucrado.

### 11.1.2.3 Efecto de la temperatura

La dependencia de la solubilidad con la temperatura estará determinada por el signo del  $\Delta H^\circ$  de reacción, en este caso  $\Delta H^\circ_{\text{dis}}$ , a través de la constante de equilibrio (Unidad 7, sección 7.1.2.6):

$$\ln \left[ \frac{K_{\text{PS}}(T_2)}{K_{\text{PS}}(T_1)} \right] = -\frac{\Delta H^\circ_{\text{S}}}{R} \left[ \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right] \quad (1)$$

- i) Cuando la reacción de disolución es endotérmica ( $\Delta H^\circ_{\text{S}} > 0$ ) se produce un aumento de la solubilidad de la sal con el aumento de la temperatura (aumenta  $K_{\text{PS}}$ ).
- ii) Cuando la reacción de disolución es exotérmica se produce una disminución en la solubilidad de la sal con el aumento de la temperatura (disminuye  $K_{\text{PS}}$ ).

El cambio de la solubilidad con la temperatura es de gran importancia en procesos de purificación de sustancias, mediante la técnica conocida como re-cristalización. Usualmente la muestra impura se disuelve mediante el aumento de la temperatura, se separan las impurezas insolubles en caliente y luego se obtiene la sustancia pura, que precipita nuevamente al dejar retornar la solución a la temperatura ambiente.

#### 11.1.2.4 Solubilidad en agua pura

El equilibrio de solubilidad de sales poco solubles como el AgCl, es decir aquellas que se disuelven escasamente puede describirse como:



Como se trata de electrolitos fuertes, la pequeña cantidad de sal disuelta se encuentra completamente disociada (en el caso de sustancias muy solubles, pueden formarse *pares iónicos*; aquí no trataremos este aspecto). La constante de equilibrio de este proceso, que no incluye explícitamente a la fase sólida si esta es una fase pura, se denomina producto de solubilidad ó  $K_{PS}$ :

$$K_{PS} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] \quad (2)$$

En este caso particular, la estequiometría de la sal implica que al disolverla en agua pura las concentraciones de los iones positivos y negativos son idénticas y, a su vez, iguales a la concentración de la sal disuelta, que es igual a la solubilidad  $s$ ; entonces,  $K_{PS} = s^2$ .

Para una sal del tipo  $M_nX_m$  el equilibrio de solubilidad es:



y, por ello, el producto de solubilidad es:

$$K_{PS} = [M^{m+}]^n [X^{n-}]^m = (ns)^n (ms)^m = n^n m^m s^{(m+n)} \quad (3)$$

Observar que la concentración de iones positivos disueltos es  $[M^{m+}] = ns$  y la de iones negativos es  $[X^{n-}] = ms$ . Además, dado que la sal es neutra, la cantidad de cargas positivas es igual a la cantidad de cargas negativas, es decir, se cumple la condición de electroneutralidad.

#### 11.1.2.5 Solubilidad en presencia de otras especies

Además de la temperatura, existen otros factores que influyen en la solubilidad por afectar a la concentración de uno de los iones de un electrolito poco soluble. Estos son:

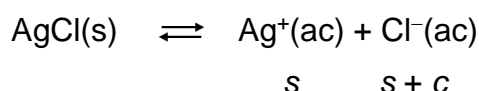
– Efecto ion común

La presencia de una sustancia que tenga un ion en común con la sal poco soluble desplaza el equilibrio hacia el sólido y por lo tanto reduce la solubilidad. Si se disuelve cloruro de plata, AgCl, en una solución acuosa que contiene NaCl en una concentración  $c$ , los balances de masa se modifican del siguiente modo:

$$[Ag^+] = s \quad (4)$$

$$[Cl^-] = s + c \quad (5)$$

Esto también se suele indicar así:



de donde se obtiene:

$$K_{PS} = [Ag^+][Cl^-] = s(c + s) \quad (6)$$

De manera general, se puede plantear el efecto del ion común sobre la solubilidad de una sal  $M_nX_m$  frente al agregado de una sal soluble que contenga al ion  $X^{n-}$ , de la siguiente manera:

$$[M^{m+}] = ns \quad (7)$$

$$[X^{n-}] = ms + c \quad (8)$$

$$K_{PS} = [M^{m+}]^n [X^{n-}]^m = (ns)^n (c + ms)^m \quad (9)$$

– Efecto del pH

Cuando los iones disueltos participan de equilibrios ácido-base, la solubilidad se ve afectada por el  $pH$  de la solución. Hay dos casos importantes:

i) Hidróxidos poco solubles; por ejemplo solución saturada de  $Ca(OH)_2$ :

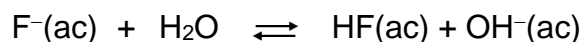


$$K_{PS} = [Ca^{2+}][OH^-]^2 \quad (10)$$

$$s = [Ca^{2+}] = K_{PS} \frac{[H^+]^2}{K_w^2} \quad (11)$$

Como se observa a partir de la ecuación anterior, al aumentar el  $pH$  (o disminuir la concentración de protones), la solubilidad disminuye.

ii) Iones que participan de equilibrios ácido-base (formación de un ácido débil o una base débil). Por ejemplo una solución saturada de  $\text{CaF}_2$ :



Al aumentar la acidez del medio el equilibrio  $\text{HF}/\text{F}^{-}$  se desplaza hacia la derecha y por lo tanto la solubilidad del fluoruro de calcio aumenta debido a la reducción de la concentración de iones fluoruro. Aquí los balances quedan:

$$[\text{Ca}^{2+}] = s \quad (12)$$

$$[\text{F}^{-}] + [\text{HF}] = 2s \quad (13)$$

Teniendo en cuenta además el equilibrio de acidez del HF:

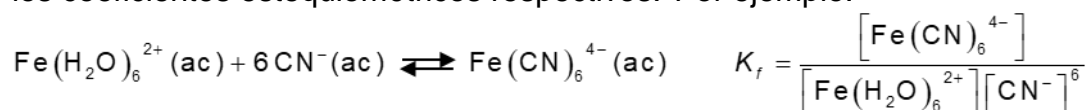
$$K_a = \frac{[\text{H}^{+}][\text{F}^{-}]}{[\text{HF}]} \quad (14)$$

se puede deducir que:

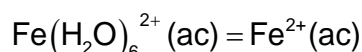
$$K_{PS} = 4s^3 \left( \frac{K_a}{K_a + [\text{H}^{+}]} \right)^2 \quad (15)$$

#### – Formación de un complejo estable

Un ion complejo es un ion formado por más de un átomo o grupo de átomos. Las reacciones de formación de complejos corresponden a equilibrios que se establecen entre un ácido de Lewis (un metal o catión metálico habitualmente) y una base de Lewis (ligandos o ligantes). Los ligandos más empleados son compuestos orgánicos o aniones que tienen grupos dadores de electrones capaces de formar enlaces covalentes coordinados con los iones metálicos. Ejemplos:  $[\text{Al}(\text{OH})_4]^{-}$ ,  $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$ ,  $[\text{AlF}_6]^{3-}$ ,  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^{+}$ . Estos equilibrios son caracterizados a través de la constante de formación de los complejos ( $K_f$ ), la cual está definida como el cociente entre la concentración del complejo correspondiente y el producto de las concentraciones del ligando y el acuo-complejo, cada una elevada a los coeficientes estequiométricos respectivos. Por ejemplo:

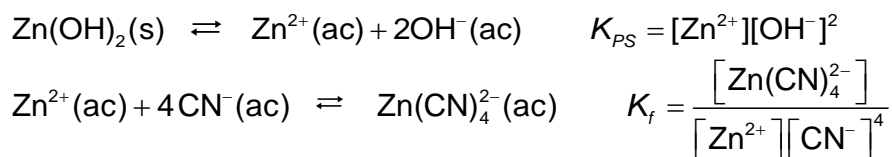


Es común simplificar la fórmula para los acuo-complejos de la siguiente manera:



A partir de una selección del ligando adecuado y del balance entre la  $K_f$  del mismo y el  $K_{PS}$  del sólido insoluble, se puede lograr la disolución.

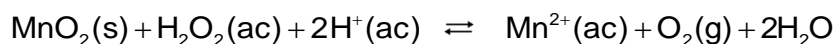
Un ejemplo lo constituye el agregado de cianuro de sodio a electrolitos insolubles de cinc como el  $\text{Zn(OH)}_2$ , ya que al formarse el anión  $[\text{Zn(CN)}_4]^{2-}$ , que es muy estable ( $K_f$  grande en relación a  $K_{PS}$ ), disminuirá drásticamente la concentración de  $\text{Zn}^{2+}$ , con lo que se disolverá más  $\text{Zn(OH)}_2$ :



De forma análoga, pueden disolverse precipitados de  $\text{AgCl}$  añadiendo amoníaco, de  $\text{AgBr}$  o  $\text{AgI}$  agregando cianuro, etc.

– *Oxidación o reducción de iones.*

Si alguno de los iones que intervienen en un equilibrio de solubilidad se oxida o se reduce como consecuencia de añadir un oxidante o reductor, la concentración de este ion disminuirá. En consecuencia, el equilibrio del electrolito insoluble se desplazará hacia la derecha, disolviéndose en mayor cantidad. Por ejemplo, el  $\text{MnO}_2$  es sumamente insoluble, pero en presencia de agua oxigenada en medio ácido se produce la reducción del  $\text{Mn(IV)}$  con desprendimiento de oxígeno:



Es importante remarcar que el producto de la oxidación o reducción debe formar sales solubles con los aniones presentes para que el proceso de disolución mediado por la reacción redox tenga lugar.

El equilibrio de solubilidad puede afectar el potencial de reducción de una especie redox, pues modifica la concentración de esta especie disponible en solución. En particular, si la concentración de la especie redox depende de la concentración de un cierto contraión, entonces el potencial de reducción puede expresarse como función de dicho contraión y del  $K_{PS}$ , utilizando la ecuación de Nernst (ver Unidad 9).

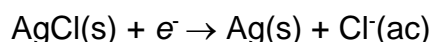
Por ejemplo, el potencial de reducción de  $\text{Ag}^{+}(\text{ac})$  a su forma metálica,  $\text{Ag}(\text{s})$ , está dado por la ecuación:

$$E_{\text{Ag}^{+}/\text{Ag}} = E^0_{\text{Ag}^{+}/\text{Ag}} - \frac{RT}{F} \ln \frac{1}{[\text{Ag}^{+}]} \quad (16)$$

que en presencia de suficiente cloruro para que satisfacer la condición de equilibrio de solubilidad del  $\text{AgCl}$ , se puede re-escribir reemplazando  $[\text{Ag}^{+}]$  por  $K_{PS}/[\text{Cl}^{-}]$ :

$$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = E^0_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} - \frac{RT}{F} \ln \frac{[\text{Cl}^-]}{K_{PS}} \quad (17)$$

Resulta práctico tabular el potencial de reducción estándar para la sal insoluble que contiene la especie redox. En el caso del AgCl, la hemirreacción de reducción sería:



cuyo potencial de reducción puede expresarse en función de la concentración de anión:

$$E_{\text{AgCl/Ag}} = E^0_{\text{AgCl/Ag}} - \frac{RT}{F} \ln[\text{Cl}^-] \quad (18)$$

El potencial estándar de reducción de AgCl ( $E^0_{\text{AgCl/Ag}}$ ) no es otra cosa que el potencial de reducción de  $\text{Ag}^+$  en presencia de una concentración 1 M de  $\text{Cl}^-$ . El mismo puede obtenerse utilizando la ecuación (17) y reemplazando  $[\text{Cl}^-]$  por 1 M:

$$E^0_{\text{AgCl/Ag}} = E^0_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} - \frac{RT}{F} \ln \frac{1\text{M}}{K_{PS}} = 0.222 \text{ V} = 0,222 \text{ V}$$

La cupla redox plata/cloruro de plata es muy utilizada como electrodo de referencia. Si la concentración de cloruro acuoso es muy superior a la concentración de  $\text{Ag}^+$  en solución, la aparición o desaparición de esta especie durante el funcionamiento del electrodo afectará muy poco la concentración de  $\text{Cl}^-$  acuoso. Al mantenerse la concentración de cloruro también queda fijada de iones plata,  $[\text{Ag}^+]$ , según el producto de solubilidad, resultando constante el potencial de electrodo, de acuerdo a la ecuación (18).

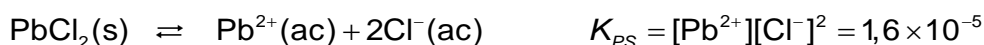
#### 11.1.2.6 Precipitación

Consideremos la mezcla de dos soluciones que contienen iones que forman un compuesto poco soluble. Si el producto entre las concentraciones del anión y el catión, cada una elevada a los coeficientes respectivos supera el  $K_{PS}$ , aparecerá un precipitado. Si no lo supera, no se formará sólido. En esta última situación, no hay un equilibrio establecido entre los iones y la sal sólida, **pues para que tal equilibrio exista, es necesaria la presencia de la fase sólida.**

Es importante al abordar estos casos, tener en cuenta que, a menos que los iones se mezclen en proporciones estequiométricas, no tiene sentido calcular la solubilidad como vimos en 11.1.2.4. Ese cálculo supone una relación estequiométrica entre los iones que se disuelven, que aquí no está garantizada. Por ejemplo, supongamos que se mezclan dos soluciones, una



conteniendo iones  $\text{Pb}^{2+}$  y la otra iones  $\text{Cl}^-$ . Estos iones forman el cloruro de plomo, relativamente poco soluble:



Para saber qué ocurrirá debemos hacer como con cualquier reacción de la que no sabemos si está en equilibrio o no: calcular el cociente de reacción  $Q$ , que en este caso es un producto al que llamaremos  $Q_{\text{PS}}$ :

$$Q_{\text{PS}} = [\text{Pb}^{2+}]_i [\text{Cl}^-]_i^2 \quad (16)$$

donde " $i$ " indica la concentración "inicial" o fuera del equilibrio. Como en otros casos, tenemos que comparar  $Q_{\text{PS}}$  con la constante de equilibrio  $K_{\text{PS}}$ :

- Si  $Q_{\text{PS}} > K_{\text{PS}}$ , las concentraciones de productos superan las condiciones de equilibrio, por lo tanto, la reacción debe desplazarse a reactivos y el sólido **precipitará**. Se establece un equilibrio entre los iones en solución y la fase sólida y las concentraciones quedan gobernadas por  $K_{\text{PS}}$ .
- Si  $Q_{\text{PS}} < K_{\text{PS}}$ , las concentraciones de productos están por debajo de las condiciones de equilibrio, por lo tanto, éste todavía no se establece y las concentraciones de los iones son independientes (sin vínculo). **No hay aparición de sólido**.
- Si  $Q_{\text{PS}} = K_{\text{PS}}$ , las concentraciones de productos son exactamente las que corresponden al equilibrio (estamos en una *solución saturada*); aquí tampoco aparece sólido, aunque estamos al límite de la precipitación, es decir en la solución saturada de dicha sal.

Por ejemplo, si mezclamos:

i) 500 mL de KCl 0,02 M con 500 mL de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  1,0 M resulta (suponiendo volúmenes aditivos) que nos queda  $[\text{Cl}^-]_i = 0,01$  M y  $[\text{Pb}^{2+}]_i = 0,5$  M; en estas condiciones  $Q_{\text{PS}} = 5 \times 10^{-5} > K_{\text{PS}}$  y por lo tanto precipita  $\text{PbCl}_2$  hasta que se alcance el equilibrio,  $Q_{\text{PS}} = K_{\text{PS}}$ .

ii) Si ahora la solución de nitrato de plomo es 0,2 M, después de la mezcla queda  $[\text{Pb}^{2+}]_i = 0,1$  M y  $Q_{\text{PS}} = 1 \times 10^{-5} < K_{\text{PS}}$  por lo tanto no se produce precipitación y las concentraciones quedan invariables.

Notemos que, siguiendo lo tratado en 11.1.2.4, la solubilidad del cloruro de plomo en agua pura es  $s = 0,016$  M; esta solubilidad es, en ambos ejemplos i) y ii), mayor que la concentración de cloruro, pero menor que la de plomo, por lo tanto calculando la solubilidad no se puede llegar a ninguna conclusión.



### 11.1.2.6.1 Precipitaciones simultáneas y precipitación selectiva

Suele ser habitual tener como objetivo la separación en estado sólido de algún catión de interés que se encuentra presente en una solución acuosa (o en otro solvente en general). Esto se puede realizar mediante el agregado de una sal soluble que contenga un anión que forme una sal insoluble con el catión deseado, pero no con el resto de los cationes presentes en la mezcla. A este anión se lo denomina agente precipitante. Una precipitación selectiva óptima se obtiene cuando el  $Q_{PS}$  del catión a precipitar excede el  $K_{PS}$  de la sal en cuestión y a su vez se mantiene por debajo del  $K_{PS}$  de otros posibles cationes presentes, siempre en referencia a las sales que forman con el agente precipitante (anión).

La precipitación en etapas diferenciadas de sulfuros de metales de transición es un claro ejemplo. El CuS es mucho más insoluble que el MnS: por agregado controlado de sulfuro a una mezcla de  $\text{Cu}^{2+}(\text{ac})$  y  $\text{Mn}^{2+}(\text{ac})$ , se logra precipitar primero el CuS de color negro, sin afectar la concentración de  $\text{Mn}^{2+}$  en la solución. La concentración necesaria de la sal de sulfuro deberá ser tal que se cumpla simultáneamente:

$$\begin{aligned} [\text{S}^{2-}] &> K_{PS}(\text{CuS}) / [\text{Cu}^{2+}] \\ [\text{S}^{2-}] &< K_{PS}(\text{MnS}) / [\text{Mn}^{2+}] \end{aligned}$$

### 11.1.3 OBJETIVOS

Cuando usted termine de estudiar este resumen deberá ser capaz de:

- Comprender el equilibrio de solubilidad de una sal y deducir la solubilidad en agua pura.
- Predecir el efecto de distintas especies químicas sobre la solubilidad.
- Analizar la dependencia de la solubilidad con la temperatura.
- Deducir las condiciones para la precipitación de un compuesto a partir de una solución.

## 11.2 SERIE DE PROBLEMAS

### 11.2.1 Solubilidad en agua pura

#### Problema 1

a) Calcule la solubilidad de las siguientes sales en agua. En cada caso, el  $pK_{ps}$  se informa entre paréntesis:

- i) AgBr (12,30)
- ii)  $MgF_2$  (8,19)
- iii)  $Ag_2SO_4$  (4,85)
- iv) AgI (16,08)
- v)  $Sr_3(PO_4)_2$  (31,0)
- vi)  $Ag_3PO_4$  (17,74)

b) En base a los resultados obtenidos en el punto anterior, diga si es verdadera o falsa la siguiente afirmación. Justifique su respuesta:  
“Un compuesto es más soluble que otro si su  $K_{PS}$  es mayor”.

### 11.2.2 Solubilidad en presencia de ion común

#### Problema 2

- a) Calcule la solubilidad de AgCl en agua
- b) Calcule la solubilidad de AgCl en  $AgNO_3$  (ac) 0,0001 M; compárela con la de la situación anterior
- c) Calcule la solubilidad de AgCl en KCl (ac) 0,1 mM y 20 mM

Dato:  $pK_{PS}(AgCl) = 9,80$

#### Problema 3

- a) Calcule la solubilidad del sulfato de calcio.
- b) Calcule la solubilidad de  $CaSO_4$  en  $CaCl_2$  0,1 M y en  $Na_2SO_4$  0,2 M.
- c) Calcule la solubilidad de  $PbCl_2$  en  $CaCl_2$  0,1 M

Datos:  $K_{PS}(CaSO_4) = 4,9 \cdot 10^{-5}$  ;  $pK_{PS}(PbCl_2) = 4,80$ .

<https://youtu.be/3g2tfMu6uGU?t=1>

#### Problema 4

Calcule la solubilidad del cromato de plata,  $Ag_2CrO_4$ , en:

- a) agua
- b)  $K_2CrO_4$  0,01 M
- c)  $AgNO_3$  0,01 M

Dato:  $pK_{PS}(Ag_2CrO_4) = 11,95$

### 11.2.3 Precipitación simple

#### Problema 5

Considere la solución resultante cuando a 500,0 mL de NaOH 0,12 M se le agregan 500,0 mL de  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  0,10 M (suponga volúmenes aditivos).

- Escriba la expresión para  $K_{\text{ps}}$  correspondiente a esta reacción y calcule el valor del cociente de reacción para la mezcla descrita.
- Inmediatamente después de la mezcla, ¿el sistema está en equilibrio?
- Si no lo estuviera, ¿hacia qué dirección se desplaza? ¿Se forma precipitado?
- Calcule  $[\text{Mg}^{2+}]$  y  $[\text{OH}^-]$  en equilibrio con  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  (s).
- ¿Cuántos moles de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  (s) se formaron?
- ¿Que porcentaje de iones  $\text{Mg}^{2+}$  precipitó?

Dato:  $K_{\text{ps}}(\text{Mg}(\text{OH})_2) = 1,8 \times 10^{-11}$

#### Problema 6

Prediga si precipitará:

- $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  al mezclar 1 mL de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  1 mM con 100 mL de  $\text{AgNO}_3$  0,5 mM.
- $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  al mezclar 1 mL de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  1 M con 100 mL de  $\text{AgNO}_3$  0,1 M.
- $\text{Sr}(\text{OH})_2$  al mezclar 25 mL de  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  0,1 M con 1,0 mL de NaOH 0,1 M.

Prediga si se observará algún precipitado al:

- agregar 0,5 mL de NaF 0,01 M a 100 mL de  $\text{CaCl}_2$  0,1 M.
- mezclar 50 mL de  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  0,001 M con 50 mL de  $\text{MgSO}_4$  0,35 M.

Datos:  $pK_{\text{ps}}(\text{Ag}_2\text{SO}_4) = 4,85$  ;  $pK_{\text{ps}}(\text{Sr}(\text{OH})_2) = 3,49$ .  $K_{\text{ps}}(\text{CaF}_2) = 5,3 \cdot 10^{-9}$  ,  
 $K_{\text{ps}}(\text{BaSO}_4) = 1,1 \cdot 10^{-10}$  ,  $K_{\text{ps}}(\text{Mg}(\text{OH})_2) = 6,8 \cdot 10^{-6}$

### 11.2.4 Precipitación selectiva y precipitaciones simultáneas

#### Problema 7

A 1,00 L de una solución que contiene 0,10 moles de NaCl y 0,10 moles de NaBr se le añade gradualmente  $\text{AgNO}_3$ , sin modificar el volumen total.

- ¿Cuál de las dos sales requiere menor cantidad de  $\text{AgNO}_3$  para precipitar?
- ¿Cuántos moles de  $\text{AgNO}_3$  pueden agregarse sin observar precipitación de sal alguna?

Datos:  $K_{\text{ps}}(\text{AgCl}) = 1,8 \times 10^{-10}$ ,  $K_{\text{ps}}(\text{AgBr}) = 5,0 \times 10^{-13}$

#### Problema 8

A 0,5 L de solución acuosa 0,02 M de NaF y 0,10 M de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  se le agrega gradualmente (sin cambio apreciable de volumen)  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  hasta que se observa la formación de un precipitado. Indique:

- Qué sal precipita en este punto.

b) Cuál es la concentración de  $\text{Sr}^{2+}$  en la solución cuando se observa el precipitado. Suponga que la masa de sal de  $\text{Sr}^{2+}$  que precipitó es despreciable.

Datos:  $K_{\text{PS}}(\text{SrF}_2)=4,33 \times 10^{-9}$ ,  $K_{\text{PS}}(\text{SrSO}_4)=3,44 \times 10^{-7}$

<https://youtu.be/5o8hZMgKxSE?t=2>

### 11.2.5 Equilibrios combinados precipitación - ácido base

#### Problema 9

Parte i):

a) Construya, en forma semicuantitativa, un diagrama de especiación para HF (o busque uno ya construido en alguna fuente confiable).

b) Prediga, con argumentos cualitativos, si la solubilidad de  $\text{CaF}_2$  (fluorita) será mayor en medio ácido o neutro. Escriba las ecuaciones que describen los equilibrios acoplados involucrados, y las expresiones de sus respectivas constantes.

c) Calcule la solubilidad de  $\text{CaF}_2$  a pH 3,00, 5,00 y 7,00.

Datos:  $K_{\text{PS}} = 3,98 \times 10^{-11}$ ;  $pK_a(\text{HF}) = 3,20$

Parte ii):

d) Prediga, con argumentos cualitativos, si la solubilidad de  $\text{MnS}$  será mayor a pH 2 o 9.

e) Escriba las ecuaciones que describen los equilibrios acoplados involucrados y las expresiones de sus respectivas constantes.

f) Calcule la solubilidad de  $\text{MnS}$  a pH 2,00 y a pH 9,00.

Datos:  $K_{\text{PS}}= 2,5 \times 10^{-10}$ ;  $K_{a1}(\text{H}_2\text{S})=1,0 \times 10^{-7}$ ;  $K_{a2}(\text{H}_2\text{S}) = 3,0 \times 10^{-13}$

#### Problema 10

a) Teniendo en cuenta el  $pK_a$  del HCN, ¿cuál es la especie predominante a pH = 5? ¿Resulta seguro para la vida humana trabajar con soluciones ácidas de cianuro?

b) Calcule la solubilidad del cianuro de plata ( $\text{AgCN}$ ) a pH 5.

c) ¿Cuál debe ser el pH de una solución de  $\text{AgCN}$  para que su solubilidad sea la misma que la del  $\text{AgCl}$  en agua pura?

Datos:  $pK_{\text{PS}}(\text{AgCl}) = 9,80$ ;  $pK_{\text{PS}}(\text{AgCN}) = 15,90$ ;  $pK_a(\text{HCN}) = 9,31$

### 11.2.6 Equilibrios combinados precipitación – formación de complejos

#### Problema 11

Se suele decir que el cloruro de plata es soluble en  $\text{NH}_3$  (ac) mientras que el ioduro de plata no.

a) Sabiendo que los iones plata pueden formar complejos de fórmula  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  (ac), escriba las ecuaciones químicas correspondientes a los equilibrios involucrados en c/u de esas situaciones.

b) Con ayuda de los valores de las respectivas constantes de equilibrio, analice cualitativamente por qué  $\text{AgCl}$  puede disolverse apreciablemente en  $\text{NH}_3$  (ac) mientras que  $\text{AgI}$  no.

Datos:

$K_f[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ \text{ (ac)} = 1,6 \times 10^7$ ,  $K_{\text{PS}}(\text{AgCl}) = 1,8 \times 10^{-10}$ ,  $K_{\text{PS}}(\text{AgI}) = 8,3 \times 10^{-17}$

<https://youtu.be/EBRFBwvcv5M>

#### Problema 12

Describa con ecuaciones químicas apropiadas las reacciones que transcurren a lo largo del siguiente experimento: a una solución acuosa de  $\text{ZnCl}_2$  se añade, gota a gota, una solución acuosa de  $\text{NaOH}$ . Con el agregado de las primeras gotas se observa la formación de un precipitado, que se redissuelve al continuar el agregado del hidróxido.

Datos:  $K_{\text{PS}}(\text{Zn}(\text{OH})_2) = 3 \times 10^{-17}$ ,  $K_f[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-} \text{ (ac)} = 5 \times 10^{14}$

### 11.2.7 Equilibrios combinados precipitación-redox

#### Problema 13

a) Escriba las semirreacciones correspondientes a las cuplas  $\text{AgCl}/\text{Ag(s)}$  y  $\text{Ag}^+/\text{Ag(s)}$ .

b) Discuta las diferencias observadas entre los valores de los potenciales normales de estas dos cuplas.

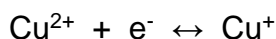
c) A partir de dichos valores de  $E^\circ$ , calcule el  $K_{\text{PS}}$  de  $\text{AgCl}$ .

Datos:  $E^\circ_{\text{AgCl}/\text{Ag(s)}} = 0,222 \text{ V}$ ;  $E^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag(s)}} = 0,799 \text{ V}$ .

#### Problema 14

Calcule:

i- El potencial normal de la semirreacción:



ii- El valor de  $K_{\text{ps}}(\text{CuI})$ .

Datos:  $E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu(s)}} = 0,337 \text{ V}$ ;  $E^\circ_{\text{Cu}^+/\text{Cu(s)}} = 0,521 \text{ V}$ ;  $E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{CuI}} = 0,86 \text{ V}$ .

<https://youtu.be/CQAF4nMkr3Q>

### Respuestas a ejercicios seleccionados

1. a) i)  $7,08 \cdot 10^{-7}$  M; ii)  $1,17 \cdot 10^{-3}$  M; iii)  $1,52 \cdot 10^{-2}$  M; iv)  $9,12 \cdot 10^{-9}$  M; v)  $2,47 \cdot 10^{-7}$  M; vi)  $1,61 \cdot 10^{-5}$  M.
2. a)  $1,26 \cdot 10^{-5}$  M. b)  $1,58 \cdot 10^{-6}$  M. c) en KCl 0,1 mM:  $s = 1,58 \cdot 10^{-6}$  M; en KCl 20 mM:  $s = 7,92 \cdot 10^{-9}$  M.
3. a)  $7 \cdot 10^{-3}$  M. c)  $s = 3,9 \cdot 10^{-4}$  M
5. a) 0,05 M ; b) 0,06 M ; c)  $Q_{PS} = 1,8 \cdot 10^{-4}$  ; e)  $[Mg^{2+}] = 0,02$  M ;  $[OH^-] = 3 \cdot 10^{-5}$  M ; f) 0,03 moles ; g) 60%
6. a) No. b) Sí. c) No. d) Precipita  $CaF_2$ . e) Precipita  $BaSO_4$  pero no  $Mg(OH)_2$ .
7. i) AgBr; ii)  $5 \cdot 10^{-12}$
8. a)  $SrSO_4$ . b)  $3,44 \cdot 10^{-6}$  M.
9. c) a pH = 3,00:  $s = 4,05 \cdot 10^{-4}$  M; a pH = 5,00:  $s = 2,17 \cdot 10^{-4}$  M; a pH = 7,00:  $s = 2,15 \cdot 10^{-4}$  M. f) a pH = 2,00: totalmente soluble; a pH = 9,00:  $s = 9,17 \cdot 10^{-4}$  M.
10. b)  $s = 1,60 \cdot 10^{-6}$  M. c) 3,21
14. i) 0,153 V; ii)  $1,10 \cdot 10^{-12}$

### 11.3 TRABAJO PRÁCTICO: PRECIPITACIÓN, EQUILIBRIOS DE SOLUBILIDAD Y EQUILIBRIOS ACOPLADOS

En este TP se abordarán diversos aspectos de los equilibrios de solubilidad, acoplados a otros equilibrios. Por un lado, aspectos cualitativos, centrando la atención en la observación de señales y su interpretación; por otro lado, aspectos cuantitativos, determinando constantes  $K_{ps}$  a partir de mediciones de diferencia de potencial.

#### 11.3.1 ENSAYOS CUALITATIVOS

##### 11.3.1.1 OBJETIVOS

- Visualizar situaciones de precipitación/redisolución
- Interpretar cualitativamente las señales observadas en términos de los equilibrios involucrados.

##### 11.3.1.2 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

- En un tubo de ensayos coloque 1 mL de solución de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  0,1 M y en otro, 1 mL de solución de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1 M. Agregue a ambos tubos unas gotas de solución de  $\text{BaCl}_2$  0,1 M y posteriormente, unas gotas de HCl concentrado. Anote los cambios observados.
- Tome dos tubos de ensayos y vierta en uno de ellos 0,5 mL de solución de  $\text{NaCl}$  0,1 M y en el otro 0,5 mL de solución de  $\text{KI}$  0,1 M. Agregue a ambos tubos unas gotas de solución de  $\text{AgNO}_3$  0,1 M y posteriormente, a ambos tubos, unas gotas de  $\text{NH}_3$  concentrado. Anote los cambios observados

#### 11.3.2 DETERMINACION DE $K_{ps}$ de HALUROS DE PLATA

##### 11.3.2.1 OBJETIVOS

- Determinar el valor de  $K_{ps}$  para haluros de plata (poco solubles):  $\text{AgCl}$ ,  $\text{AgBr}$  y  $\text{AgI}$ , a partir de mediciones potenciométricas y la utilización de la ecuación de Nernst.

##### 11.3.2.2 INTRODUCCIÓN

El trabajo comprende la construcción de distintas celdas galvánicas para obtener, a partir de medidas de diferencia de potencial, los valores de  $K_{ps}$  de los haluros de plata.

Una hemicelda contiene siempre un electrodo de Ag que está en contacto con soluciones que tienen distintas concentraciones de  $\text{Ag}^+$ . Por lo tanto, llamaremos a este electrodo “sensible a ion plata” y en la superficie del electrodo ésta hemicelda responderá siempre al equilibrio:



$$E_{Ag^+/Ag} = E^0_{Ag^+/Ag} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{1}{[Ag^+]} \quad (1)$$

donde  $E^0_{Ag^+/Ag} = 0,7996 \text{ V}$  vs. ENH (Electrodo Normal de Hidrógeno).

Como es muy engorroso utilizar un electrodo de hidrógeno, en la práctica se utiliza una hemicelda con un electrodo de referencia de Ag/AgCl como el del **VASO 1** (ver Figura 2), que contiene siempre la misma solución. Esta hemicelda podrá utilizarse como “referencia” en lugar del ENH, y al potencial de la misma lo denominaremos  $E_{ref}$ . Midiendo la diferencia de potencial entre el electrodo de referencia y un electrodo de Ag en contacto con una solución 0,01 M de  $Ag^+$ , se puede calcular el potencial del electrodo de referencia ( $E_{ref}$ ) del siguiente modo:

$$E_{Ag^+/Ag} = E^0_{Ag^+/Ag} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{1}{[Ag^+]} - E_{ref} \quad (2)$$

A partir del  $\Delta E$  medido, y conociendo el valor de  $E^0_{Ag^+/Ag}$  y la concentración de ion plata, el valor de  $E_{ref}$  se obtiene de inmediato.

Para el cálculo del  $K_{PS}$  debemos tener en cuenta que en los siguientes experimentos el ion  $Ag^+$  está en equilibrio con algún haluro de plata formando una sal poco soluble. El **VASO 2** contiene  $KX$  0,01 M ( $X = Cl^-, Br^- \text{ ó } I^-$ ) al cual se le han agregado gotas de  $AgNO_3$ . Inmediatamente se forma un precipitado y el ion  $Ag^+$  forma parte del siguiente equilibrio:



El producto de solubilidad para este equilibrio viene dado por el producto de las concentraciones de los iones acuosos en equilibrio, como se muestra a continuación:

$$K_{PS} = [Ag^+][X^-] \quad (4)$$

Reemplazando ( $Ag^+$ ) en la ecuación (2) se obtiene que:

$$\Delta E = E^0_{Ag^+/Ag} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[X^-]}{K_{PS}} - E_{ref} \quad (5)$$

Por pasaje de términos:

$$\ln [X^-] - \ln K_{PS} = \frac{nF}{RT} (E^0_{Ag^+/Ag} - E_{ref} - \Delta E) \quad (6)$$

Reordenando se obtiene:

$$pK_{PS} = 0,434 \left[ \frac{nF}{RT} \left( E_{Ag^+/Ag}^0 - E_{ref} - \Delta E \right) - \ln [X^-] \right] \quad (7)$$

Teniendo en cuenta que la concentración de halogenuros de la solución prácticamente no se ve modificada por la formación de halogenuro de plata, en el cálculo podrá utilizarse la concentración original de ion halogenuro. De esta manera, conociendo  $[X^-]$ ,  $E_{Ag^+/Ag}^0$  (de tablas),  $E_{ref}$  (medido en 11.3.2.3.2.b) y  $\Delta E$  (medido para cada sal en 11.3.2.3.2.c), se obtiene el  $pK_{PS}$  para las sales AgCl, AgBr, AgI.

Los valores de referencia reportados previamente son [3]:

$$pK_{PS}(AgCl) = 9,75$$

$$pK_{PS}(AgBr) = 12,31$$

$$pK_{PS}(AgI) = 16,08$$

### 11.3.2.3 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

#### 11.3.2.3.1 Materiales

Multímetro digital

Soluciones de:

KCl, KBr, KI 0,01 M

KNO<sub>3</sub> 0,1 M + HNO<sub>3</sub> 0,01 M

AgNO<sub>3</sub> 0,01 M + KNO<sub>3</sub> 0,2 M + HNO<sub>3</sub> 0,01 M

Material de vidrio

#### 11.3.2.3.2 Metodología

### EN TODO MOMENTO OBSERVE LAS PRECAUCIONES DE SEGURIDAD CORRESPONDIENTES

**Nota:** Utilice sólo agua desionizada o en su defecto destilada (previo ensayo para verificar ausencia de iones cloruros por agregado de unas gotas de AgNO<sub>3</sub>) y las soluciones indicadas. Enjuague todo el material con agua destilada (el agua corriente contiene trazas de cloruros, que podrían alterar los resultados). Se utilizarán dos electrodos: un electrodo de trabajo consistente en un alambre de plata (Ag) y un electrodo de referencia compuesto por Ag/AgCl. Dado que el electrodo de referencia puede contaminar la solución, la práctica se llevará a cabo utilizando dos vasos de precipitados conectados mediante un puente salino. Los electrodos de trabajo y referencia son materiales de costosa reposición, procure manejarlos con el mayor cuidado posible. Entre cada experiencia limpie el electrodo de Ag suavemente con una tela esmeril o un papel de lija, enjuáguelo con agua destilada y séquelo.

**a) Puente salino**

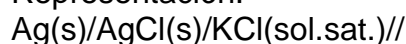
Para cada una de las experiencias se armará un puente salino que evita la mezcla de las soluciones, une los dos compartimientos del electrodo y completa el circuito eléctrico. Para ello, tome una tira de papel de laboratorio (el utilizado para secar material) y corte un cuadrado de 10x10 cm, enróllelo y embébalo con solución **A** ( $\text{KNO}_3$  0,1 M en  $\text{HNO}_3$  10 mM) colocando la misma de a gotas sobre el papel hasta que quede completamente mojado. Construya 4 tiras de este tipo para utilizar y descartar luego de cada uno de los experimentos que se describen a continuación.

**b) Potencial del electrodo de referencia**

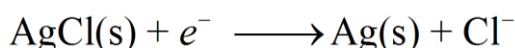
Usted deberá conocer el potencial del electrodo de referencia que va a utilizar respecto al ENH. Un esquema del electrodo de referencia se presenta en la Figura 1.



Representación:



Reacción:



$$E = 0,199 \text{ V a } 25^\circ\text{C}$$

Figura 1. Electrodo de referencia de Ag/AgCl usado en la práctica.

Para esto, arme un dispositivo utilizando vasos de precipitados de 50 mL (Figura 2). Coloque en el VASO 1 la solución **A** ( $\text{KNO}_3$  0,1 M en  $\text{HNO}_3$  10 mM) y en el VASO 2 coloque la solución **B** ( $\text{AgNO}_3$  0,01 M con  $\text{KNO}_3$  0,2 M en  $\text{HNO}_3$  0,01 M). Realice el siguiente procedimiento con mucha atención, para no contaminar las soluciones: enjuague ambos electrodos con agua deionizada calidad Milli-Q® (o bien destilada, en su defecto), séquelos y coloque el electrodo de referencia (Ag/AgCl) en el VASO 1 y el electrodo de trabajo (alambre de Ag metálica ó Ag(s)) en el VASO 2. Coloque el puente salino. Conecte los cables cocodrilo al multímetro: el cable negro en "COM" (-) y el cable rojo en "V/ $\Omega$ " (+). Luego conecte los cocodrilos de la siguiente manera: cable negro al electrodo de referencia (AgCl/Ag) que se encuentra sumergido en el VASO 1, y el cable rojo al electrodo de trabajo (alambre de Ag) que se encuentra sumergido en el VASO 2. Coloque el multímetro en modo "voltímetro" para el registro de corriente continua. Enciéndalo, espere que se estabilice el valor (alrededor de 2 minutos) y tome nota del mismo (no olvide las unidades). Apague el multímetro.

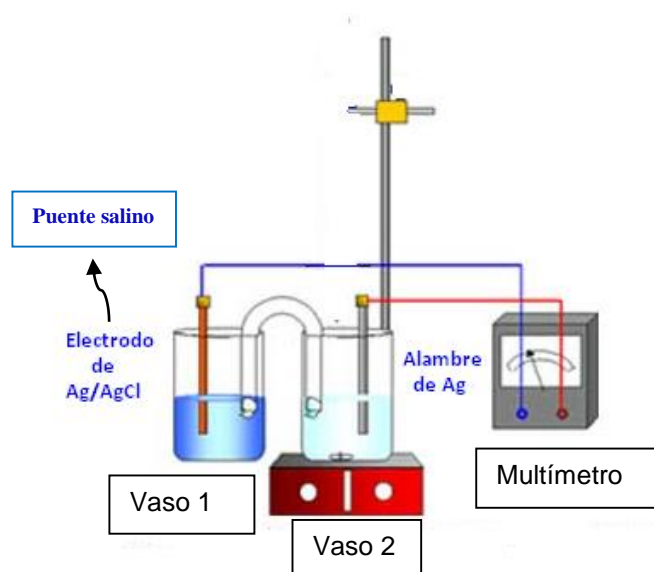


Figura 2. Esquema del dispositivo experimental. El puente salino puede sustituirse por un papel de filtro empapado en disolución salina de  $\text{KNO}_3$  en medio ácido.

**c) Determinación del producto de solubilidad de  $\text{AgCl}$ ,  $K_{\text{PS}}(\text{AgCl})$**

Quite del VASO 2 la solución de  $\text{AgNO}_3$  y enjuáguelo. Coloque en el mismo la solución de  $\text{KCl}$  0,01 M y agréguele 2 gotas de solución **B** ( $\text{AgNO}_3$  0,01 M con  $\text{KNO}_3$  0,2 M en  $\text{HNO}_3$  0,01 M), observe y tome nota de los cambios ocurridos. Coloque un nuevo puente salino conectando ambos vasos. Rearme el dispositivo, espere 2 minutos y tome nota del valor medido (la medida puede variar ligeramente en el orden del mV).

**d) Determinación de  $K_{\text{PS}}(\text{AgBr})$**

Descarte la solución y el precipitado del VASO 2, enjuague el vaso y coloque en el mismo la solución de  $\text{KBr}$  0,01 M. Agréguele 2 gotas de la solución **B**, observe y tome nota de los cambios. Rearme el dispositivo utilizando un nuevo puente salino y espere 2 minutos, luego tome la lectura de potencial con el multímetro.

**e) Determinación de  $K_{\text{PS}}(\text{AgI})$**

Nuevamente, descarte la solución y el precipitado del VASO 2, enjuáguelo y coloque en el mismo la solución de  $\text{KI}$  0,01 M. Agréguele 2 gotas de solución **B**, observe y tome nota. Rearme el dispositivo colocando un nuevo puente salino entre ambos vasos, espere 2 minutos y tome nota del valor.

**f) Cálculo del producto de solubilidad**

Construya una tabla con los  $\Delta E$  observados en cada una de las experiencias. Calcule el potencial de referencia a partir de la primera experiencia utilizando la ecuación 2. Luego utilice la ecuación 7 para calcular el  $pK_{\text{PS}}$  en cada uno de los casos. Calcule los  $K_{\text{PS}}$  y ordene estos resultados en la tabla que construyó. Compare los datos de bibliografía con los resultados experimentales.

### 11.3.3 PREGUNTAS PARA AFIANZAR CONOCIMIENTOS (se sugiere discutir las en grupo)

- 1) ¿Qué función cumple el puente salino? ¿Por qué en el práctico embebe la cinta de papel que cumple esa función con solución de  $\text{KNO}_3$  en  $\text{HNO}_3$ ? ¿Podría usar otra sal?
- 2) ¿Por qué utiliza alambre de plata como electrodo de trabajo?
- 3) ¿Por qué razón o razones se incluye  $\text{KNO}_3$  y  $\text{HNO}_3$  en la solución B que se coloca en el VASO 2? ¿No sería suficiente para medir el potencial, que esa solución contuviera sólo  $\text{AgNO}_3$  0.01 M?

### 11.3.4 BIBLIOGRAFIA

- [1] J. Chem. Educ., 1969, 46 (12), p 857 "Potentiometric determination of solubility product constants: A laboratory experiment".
- [2] Química Analítica Cuantitativa, R.A. Day, Jr. y A.L. Underwood. 5<sup>ta</sup> edición.
- [3] I.M. Kolthoff et al., Química. Analítica Cuantitativa, 4<sup>ta</sup> ed., Nigar, 1969, pag. 1188

## 11.4 MODELO DE INFORME: TRABAJO PRÁCTICO: PRECIPITACION

### Ensayos cualitativos

Objetivos:

.....

.....

.....

*Para c/u de los tubos en los cuales llevó a a cabo los ensayos, describa el aspecto de los reactivos utilizados y las señales observadas. Interprete las señales en términos de las reacciones químicas / equilibrios químicos pertinentes:*

Experiencia i.

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

Experiencia ii.

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

### **Determinación de Productos de solubilidad**

#### **Objetivos:**

.....

.....

.....

.....

.....

#### **Esquema simple del dispositivo utilizado**

#### **Medidas realizadas**

	$\Delta E / \text{mV}$	$E_{\text{ref}} / \text{mV}$	Valor $K_{\text{PS}}$ experimental	Valor $K_{\text{PS}}$ bibliografía
b)			-----	-----
c)		-----		
d)		-----		
e)		-----		

*Detallar la fuente de los valores de bibliografía.*

#### **Conclusiones:**

(incluya una vinculación entre el resultado cualitativo del ensayo ii y los  $K_{\text{ps}}$  medidos)

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....