



Reacciones Precipitación Ecuaciones, Diagramas y Relación con otros Equilibrios

Condiciones de precipitación y de disolución. Comienzo y final de precipitación. Precipitación fraccionada. Factores que afectan a la solubilidad de precipitados. Factores que afectan al valor de K_S . Factores que afectan al valor del producto iónico. Reacciones de desplazamiento. Desplazamiento por reacciones ácido-base. Desplazamiento por formación de complejos. Desplazamiento por reacciones redox. Diagramas de área de predominio con existencia de precipitado. Otros aspectos de la precipitación. Evolución de los precipitados. Pureza de los precipitados.

Prof.Dr. Juan A. Reyes-Labarta
ja.reyes@ua.es

7



Química-Física del Agua

➤ Reacciones Precipitación (I)

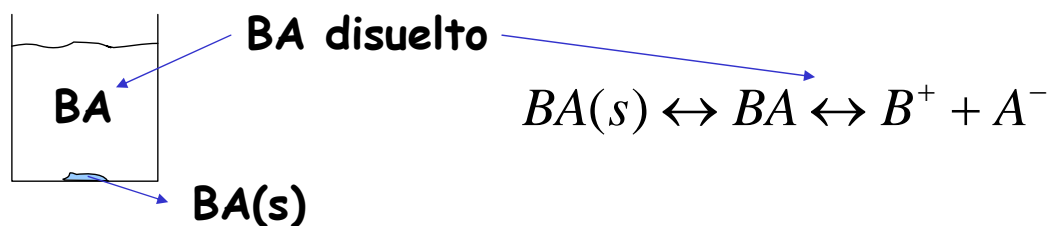
Producto de Solubilidad y Solubilidad

Prof.Dr. Juan A. Reyes-Labarta
ja.reyes@ua.es

8



- Reacción heterogénea (2 fases): líquido-sólido
- Disolución saturada de una sal binaria BA:



$$K = \frac{[B^+][A^-]}{[BA]} \Rightarrow [B^+][A^-] = K \cdot [BA]$$

$$K' = \frac{[BA]}{a_{BA}} \Rightarrow [BA] = K' \cdot a_{BA} = cte$$

$$\Rightarrow [B^+][A^-] = K \cdot K' \cdot a_{BA} = cte$$

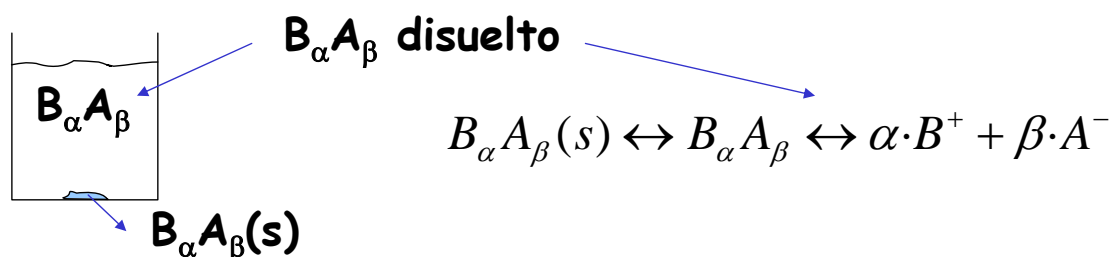
Ks=Producto de solubilidad

¿Qué significa?

Que la concentración de la sal (molecular) en disolución es constante siempre que la disolución esté saturada (y la mejor garantía es que contenga un precipitado)



- Reacción heterogénea: líquido-sólido
- Disolución saturada de una sal genérica $B_\alpha A_\beta$:



$$K = \frac{[B^+]^\alpha \cdot [A^-]^\beta}{[B_\alpha A_\beta]} \Rightarrow [B^+]^\alpha \cdot [A^-]^\beta = K \cdot [B_\alpha A_\beta]$$

$$K' = \frac{[B_\alpha A_\beta]}{a_{B_\alpha A_\beta}} \Rightarrow [B_\alpha A_\beta] = K' \cdot a_{B_\alpha A_\beta} = cte$$

$$\Rightarrow [B^+]^\alpha \cdot [A^-]^\beta = K \cdot K' \cdot a_{B_\alpha A_\beta} = cte$$

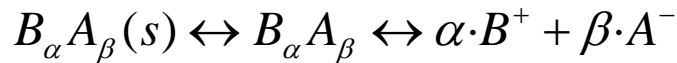
Ks=Producto de solubilidad

S_m = Solubilidad molecular



➤ Producto de solubilidad (K_s)

➤ Estequiometría α:β:



$$K_s = [B^{+}]^{\alpha} \cdot [A^{-}]^{\beta}$$

$$pK_s = -\log K_s = -\alpha \cdot \log[B^{+}] - \beta \cdot \log[A^{-}]$$

Si $[B^{+}]^{\alpha} \cdot [A^{-}]^{\beta} < K_s \Rightarrow$ No precipita

Si $[B^{+}]^{\alpha} \cdot [A^{-}]^{\beta} = K_s \Rightarrow$ Equilibrio

Si $[B^{+}]^{\alpha} \cdot [A^{-}]^{\beta} > K_s \Rightarrow$ Precipita



➤ Concepto de Solubilidad (S):



$$S = [BA] + [B^{+}] + [A^{-}] = S_m + S_i$$

→ Solubilidad iónica
→ Solubilidad molecular

Si BA es un electrolito muy fuerte (se disocia mucho): $S_m \ll S_i$

Si BA es un electrolito débil (se disocia muy poco): $S_i \ll S_m$
 (p.ej. Compuestos muy poco o no iónicos)

La S_m siempre será constante mientras que la disolución sea saturada, pero S_i puede verse afectada por la presencia de otras reacciones: efecto ión común, reacciones laterales



➤ Concepto de Solubilidad (S)*:

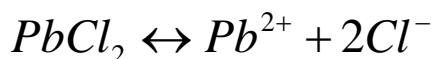
➤ Estequiometría es 1:1



$$S_{BA} = [B^+] = [A^-]$$

$$K_S = [B^+][A^-] = S^2$$

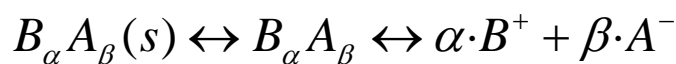
➤ Estequiometría 1:2:



$$S_{PbCl_2} = [Pb^{2+}] = \frac{[Cl^-]}{2}$$

$$K_S = [Pb^{2+}][Cl^-]^2 = S \cdot (2 \cdot S)^2 = 4S^3$$

➤ Estequiometría $\alpha:\beta$:



$$S_{B_\alpha A_\beta} = \frac{[B^+]}{\alpha} = \frac{[A^-]}{\beta}$$

$$K_S = [B^+]^\alpha \cdot [A^-]^\beta = (\alpha \cdot S)^\alpha \cdot (\beta \cdot S)^\beta = \alpha^\alpha \cdot \beta^\beta \cdot S^{\alpha+\beta}$$

* CONSIDERANDO LA SAL TOTALMENTE DISOCIADA: $S_m \lll S_i$ 13



➤ Efecto ión común:



Efecto ión común

El efecto ión común no afecta a $[BA]$ en equilibrio $\Rightarrow S_m = cte$

¿Qué ocurre al añadir BC?

$$[B^+] \neq [A^-]$$

$S_i = [A^-] \neq [B^+]$ Ya que representa lo que realmente se ha disociado BA

¿precipita BA al añadir BC?

Al añadir BC $\Rightarrow [B^+] \uparrow \Rightarrow [BA] \uparrow$ y $[A^-] \downarrow$ pero como la disolución está saturada (en equilibrio), para mantenerse constante $[BA]$, debe precipitar el exceso.



➤ Reacciones papeleras:



¿Qué ocurre al añadir X^- ?

$$S_{i,BA} = [A^-] \neq [B^+]$$

$$S_{i,BA} = [A^-] = [B^+] + [BX]$$

¿precipita BA al añadir X^- ?

Al añadir $X^- \Rightarrow [B^+] \downarrow \Rightarrow [BA] \downarrow$ y $[A^-] \uparrow$ por lo tanto para que la disolución siga en equilibrio se debe disolver la correspondiente proporción de BA.



➤ Ejercicio numérico P1:

Calcular la solubilidad de AgCl ($pK_s=9.8$) en los siguientes casos:

- a) Agua destilada (no hay presencia de otros iones o especies que produzcan reacciones laterales, aunque es una aproximación ya que tenemos H^+ y OH^- aunque en pequeñas concentraciones).
- b) HCl (10^{-2} Molar = 0.01 moles/litro)
- c) $AgNO_3$ (10^{-2} M) (electrolito muy fuerte)
- d) NH_3 libre en exceso 10^{-1} M)
- e) NH_3 total (10^{-1} M)

Datos:

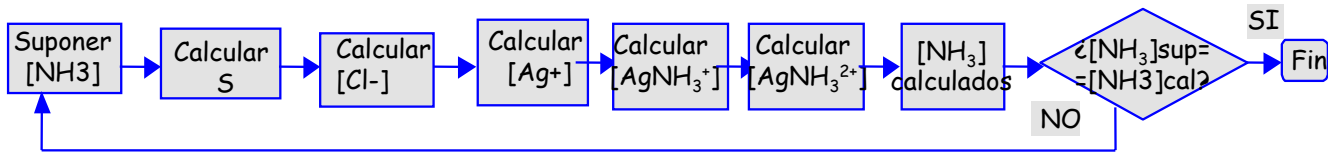
$pK(\text{disociación, } AgNH_3) = 3.9$

$pK(\text{disociación, } Ag(NH_3)_2^+) = 3.3$

Solución: a) $10^{-4.9}$ M = $1.26 \cdot 10^{-5}$ mol/L
 b) $10^{-7.8}$ M = $1.58 \cdot 10^{-8}$ mol/L
 c) $10^{-7.8}$ M = $1.58 \cdot 10^{-8}$ mol/L
 d) $5.02 \cdot 10^{-3}$ M
 e) $4.52 \cdot 10^{-3}$ M



- Ejercicio numérico P1:
(pista: proceso iterativo para resolver el apartado e)



Química-Física del Agua

- Reacciones Precipitación (II)

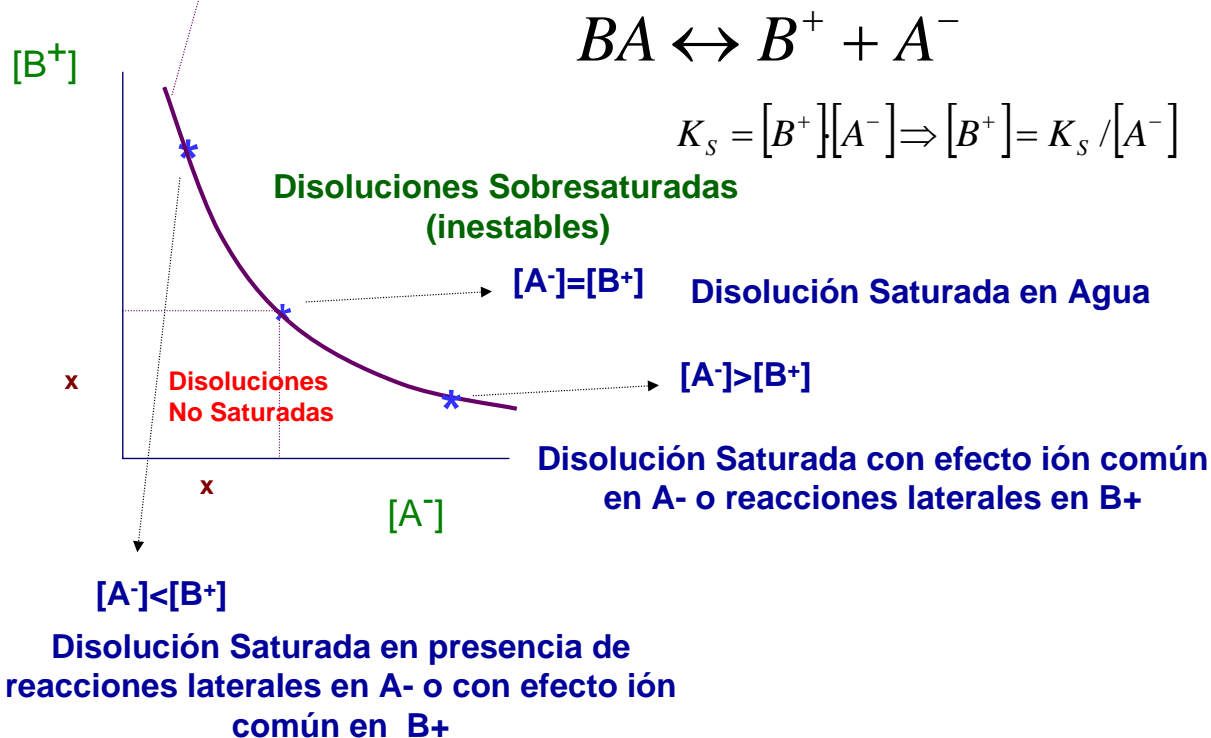
Curvas de Saturación

Diagramas Principio-Final de Precipitación

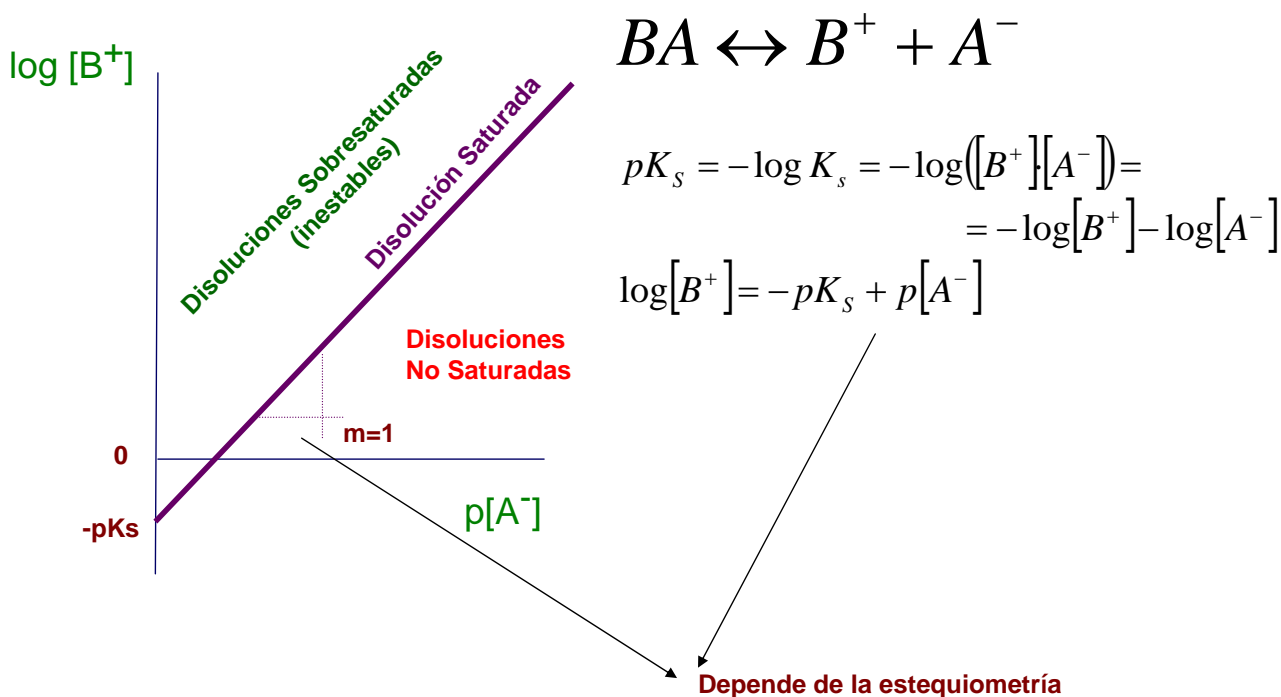
Reacciones de Precipitación con Formación de Complejos



➤ Curva de Saturación (representa solubilidad S en función de una de las especies iónicas). P.ej.:

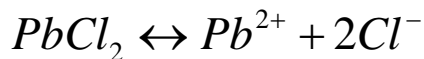
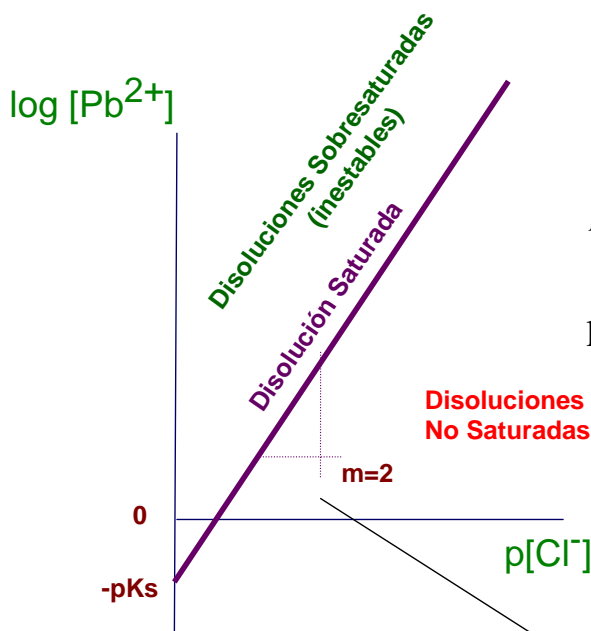


➤ Curva de Saturación linealizada. P.ej.:





➤ Curva de Saturación linealizada. P.ej.:



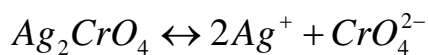
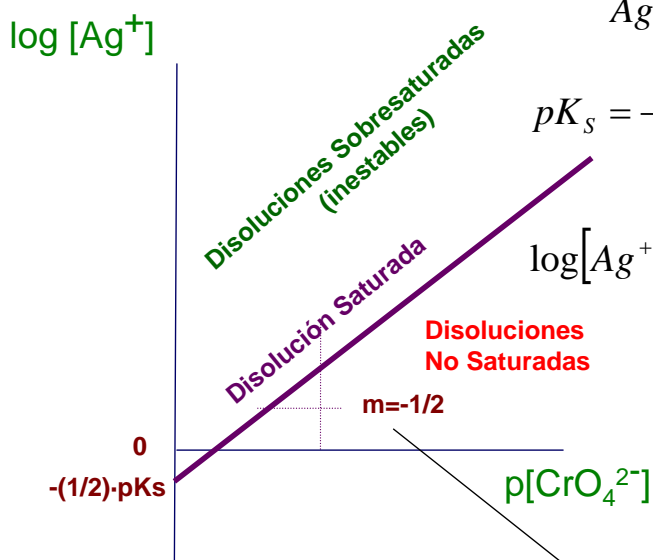
$$pK_s = -\log K_s = -\log([Pb^{2+}][Cl^-]^2) = -\log[Pb^{2+}] - 2\log[Cl^-]$$

$$\log[Pb^{2+}] = -pK_s + 2p[Cl^-]$$

Depende de la estequiometría



➤ Curva de Saturación linealizada. P.ej.:



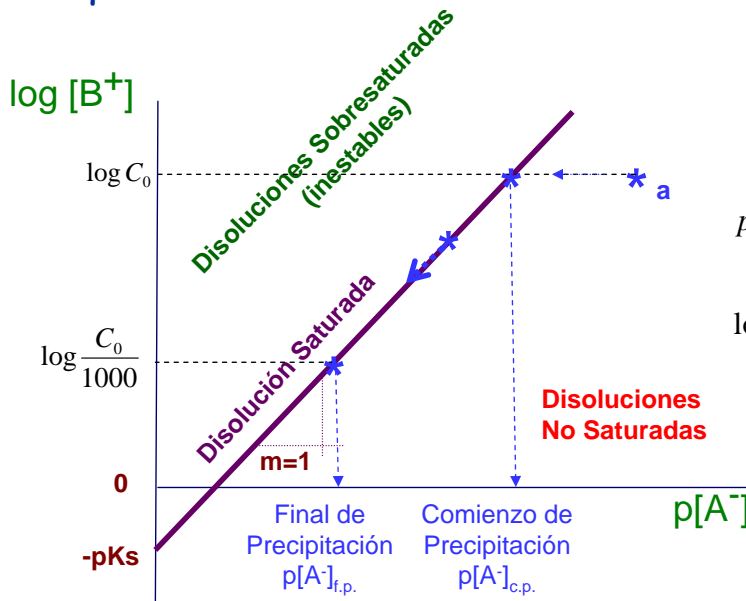
$$pK_s = -\log K_s = -\log([Ag^+]^2 \cdot [CrO_4^{2-}]) = -2\log[Ag^+] - \log[CrO_4^{2-}]$$

$$\log[Ag^+] = -\frac{1}{2} pK_s + \frac{1}{2} p[CrO_4^{2-}]$$

Depende de la estequiometría



➤ Diagramas Principio y Final de Precipitación. P.ej. estequiometría 1:1:



$$K_s = [B^+][A^-] = S^2$$

$$pK_s = -\log K_s = -\log([B^+][A^-]) = -\log[B^+] - \log[A^-]$$

$$\log[B^+] = -pK_s + p[A^-]$$



➤ Diagramas Principio y Final de Precipitación. P.ej. estequiometría 1:1:

Tenemos una disolución de Cl^- , Br^- e I^- con una concentración de $10^{-2} M$ de cada uno de los aniones ¿es posible separarlos mediante precipitaciones fraccionadas o selectivas?

Datos: $pK_s (AgCl) = 9.8$; $pK_s (AgBr) = 12.7$; $pK_s (AgI) = 16.5$

Solución:

1.- ¿cuál es el anión más insoluble en presencia de Ag^+ ?

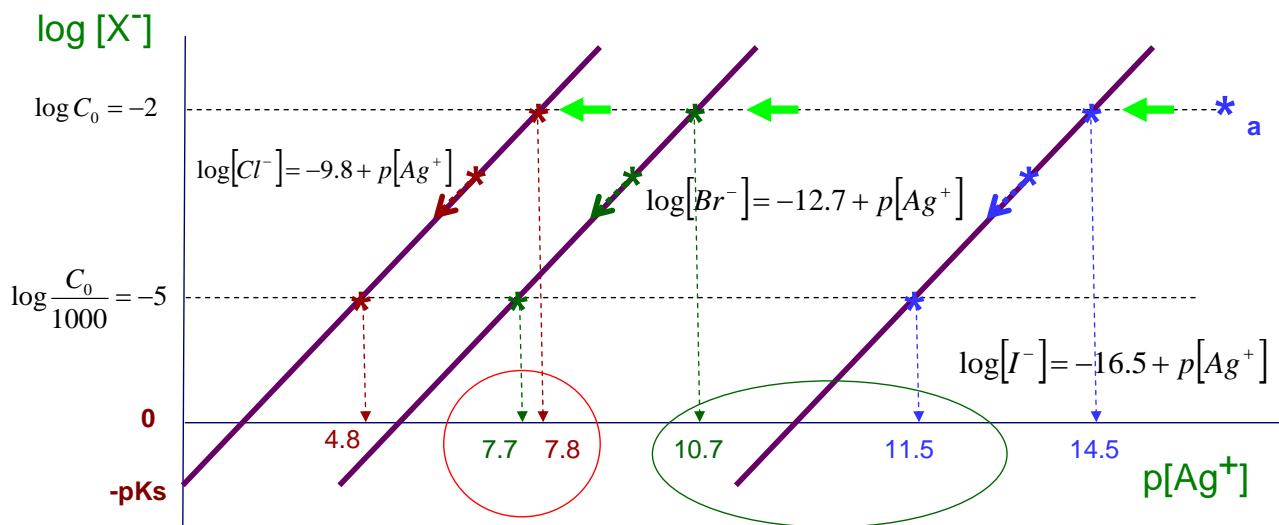
El más insoluble será el primero en precipitar y por tanto el que requiere para eso una menor $[Ag^+]$, es decir un mayor $pK_s = -\log K_s$

Orden de solubilidad: $Cl^- > Br^- > I^-$

2.- Diagramas de precipitación

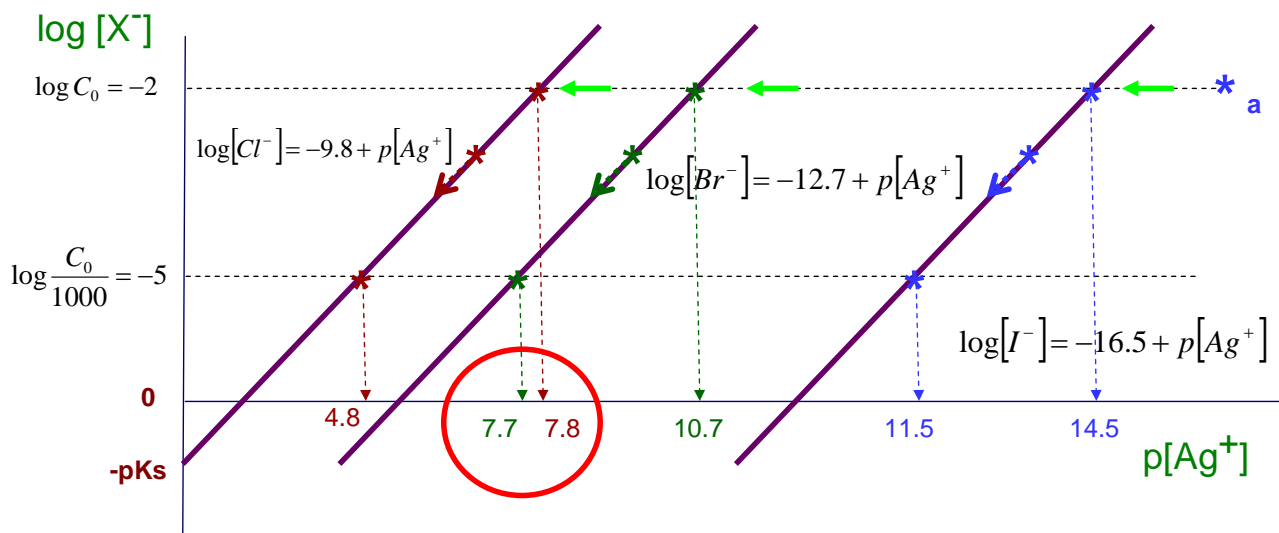
2.- Diagramas de precipitación

Datos: $pK_s (AgCl) = 9.8$; $pK_s (AgBr) = 12.7$; $pK_s (AgI) = 16.5$
 $[AgCl]_0 = [AgBr]_0 = [AgI]_0 = 10^{-2}$



La separación fraccionada podrá hacerse si el final de la precipitación de un ión ocurre antes de que empiece a precipitar el siguiente ión
 P.ej. Control de precipitación de la sal Maldom, la sal apimentada...

2.- Diagramas de precipitación



¿si paramos a $p[Ag^+] = 7.7$, ¿Qué % de Br^- se recupera? ¿y que % del Cl^- inicial contamina este Br^- ?

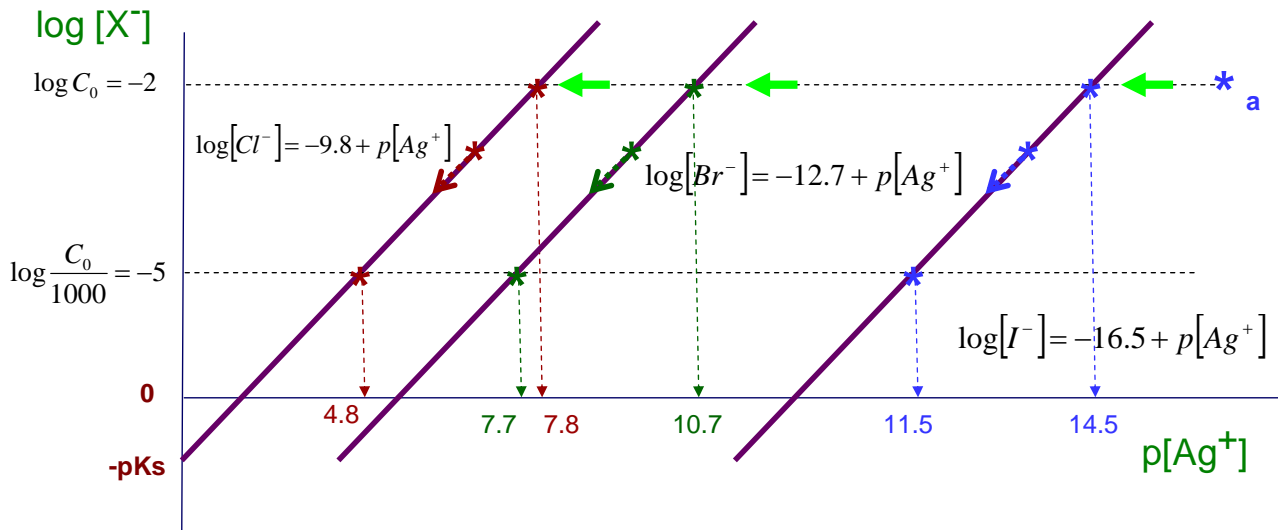
$$[Br^-]_{pAg^+=7.7} = \frac{C_0}{1000} \Rightarrow \text{Se recupera precipitando el } 99.99\%$$

$$[Cl^-]_{pAg^+=7.7} = 10^{-9.8+7.7} = 10^{-2.1} = 0.0079 \Rightarrow \text{Precipita el } \frac{0.0079}{0.01} = 20.6\%$$

¿si paramos a $p[Ag^+] = 7.8$, ¿Qué % de Br^- se recupera?

$$[Br^-]_{pAg^+=7.8} = 10^{-12.7+7.8} = 10^{-4.9} \Rightarrow \text{Se recupera el } \frac{10^{-2} - 10^{-4.9}}{10^{-2}} = 99.87\%$$

2.- Diagramas de precipitación



Estas cantidades p.ej. de $p[Ag^+] = 7.7 \Rightarrow [Ag^+] = 10^{-7.7}$, ¿realmente se pueden pesar?

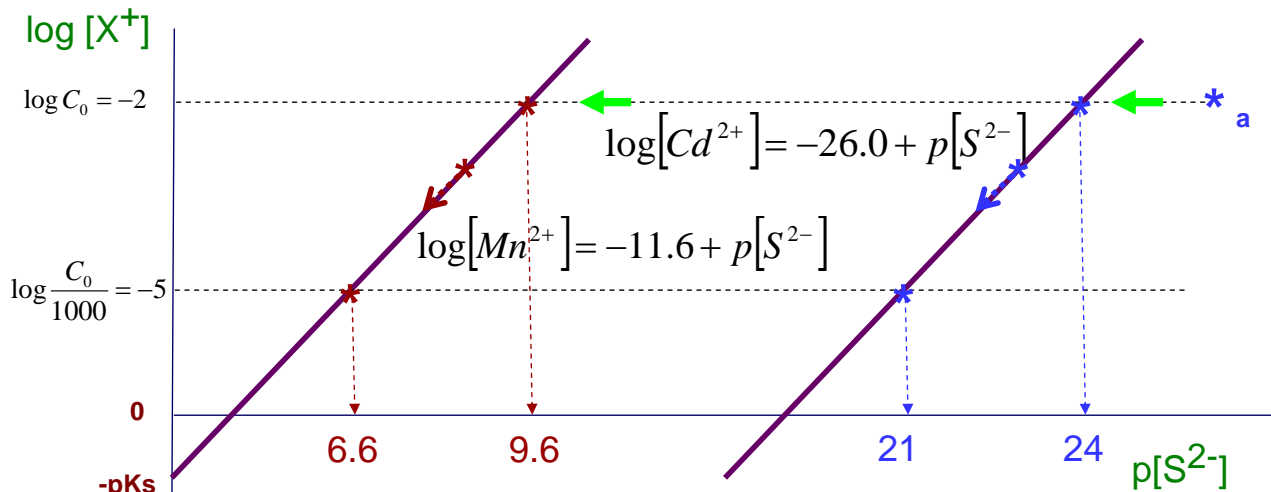
No, Con balanzas de precisión se pueden llegar como máximo a 10^{-4} ó 10^{-5}

¿Qué hacemos entonces? Conseguir estas concentraciones de forma indirecta a través de la utilización de p.ej. agentes acomplejantes que en el caso de Ag^+ puede ser el NH_3 .

➤ Diagramas Principio y Final de Precipitación. P.ej. 2:

Tenemos una disolución de Mn^{2+} y Cd^{2+} con una concentración de 10^{-2} M de cada uno de los cationes ¿es posible separarlos mediante precipitaciones fraccionadas o selectivas?

Datos: $pK_s (MnS) = 11.6$; $pK_s (CdS) = 26.0$



ii Sí se puede separar por precipitación!!

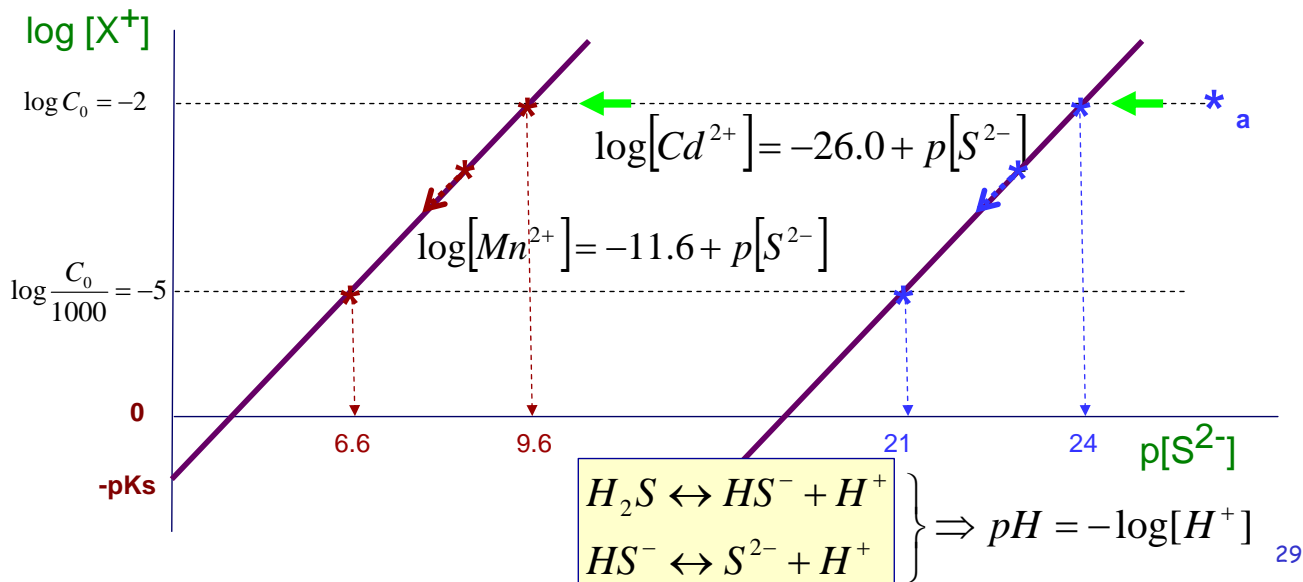
Pero ¿cómo?



➤ Diagramas Principio y Final de Precipitación. P.ej. 2:

¿Cómo podemos determinar las condiciones de pS^{2-} que nos permiten precipitar el Mn^{2+} si disponemos de una disolución de H_2S de concentración 0.1 M?

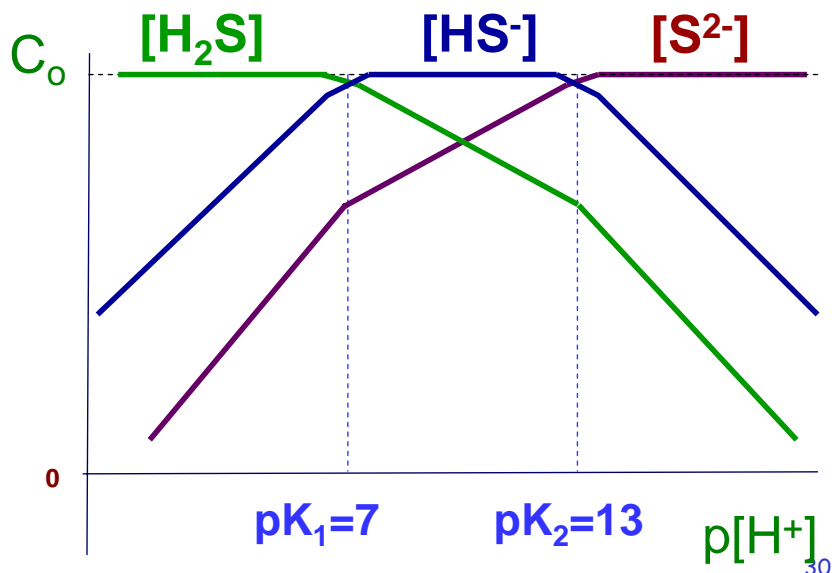
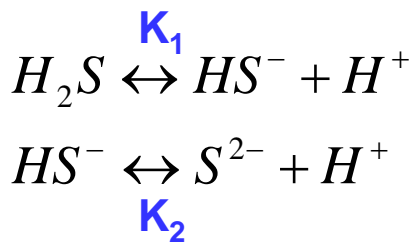
Datos: $pK_s (MnS) = 11.6$; $pK_1 (H_2S) = 7$; $pK_2 (HS) = 13$



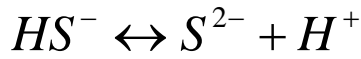
➤ Diagramas Principio y Final de Precipitación. P.ej. 2:

¿Cómo podemos determinar las condiciones de pH que nos permiten precipitar el Mn^{2+} si disponemos de una disolución de H_2S de concentración 0.1 M?

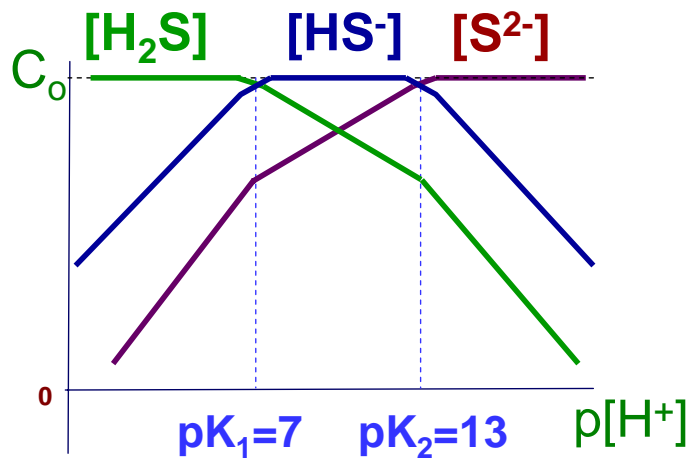
Datos: $pK_s (MnS) = 11.6$; $pK_1 (H_2S) = 7$; $pK_2 (HS) = 13$



$$K_1 = \frac{[HS^-][H^+]}{[H_2S]}$$



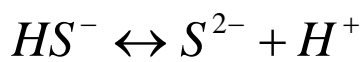
$$K_2 = \frac{[S^{2-}][H^+]}{[HS^-]}$$



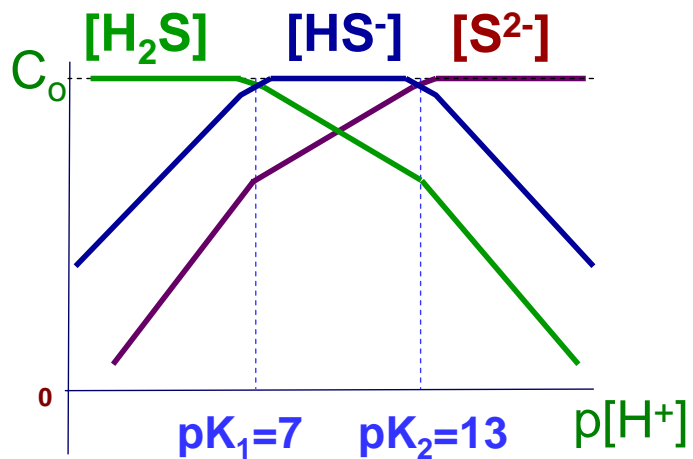
Si $pH < pK_1$ $[H_2S] = C_0 = 10^{-1} M$ ¿ $[S^{2-}]$?

$$[S^{2-}] = \frac{K_2 \cdot [HS^-]}{[H^+]} = \frac{K_2 \cdot K_1 \cdot [H_2S]}{[H^+]^2} = \frac{10^{-7} \cdot 10^{-13} \cdot 10^{-1}}{[H^+]^2} = \frac{10^{-21}}{[H^+]^2}$$

$$K_1 = \frac{[HS^-][H^+]}{[H_2S]}$$



$$K_2 = \frac{[S^{2-}][H^+]}{[HS^-]}$$



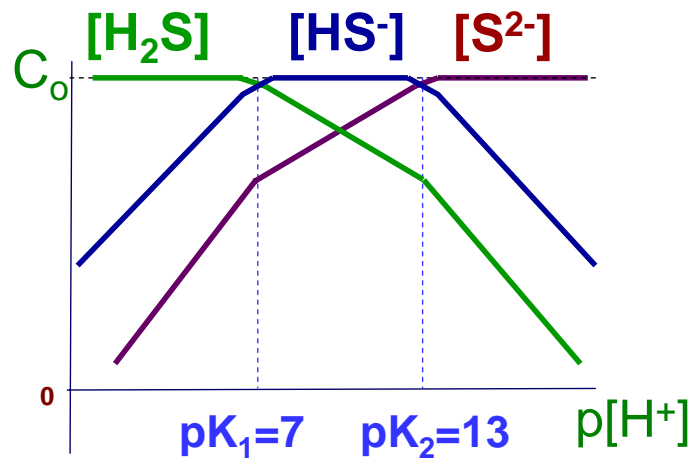
Si $pK_1 < pH < pK_2$ $[HS^-] = C_0 = 10^{-1} M$ ¿ $[S^{2-}]$?

$$[S^{2-}] = \frac{K_2 \cdot [HS^-]}{[H^+]} = \frac{10^{-13} \cdot 10^{-1}}{[H^+]} = \frac{10^{-14}}{[H^+]}$$

$$K_1 = \frac{[HS^-][H^+]}{[H_2S]}$$



$$K_2 = \frac{[S^{2-}][H^+]}{[HS^-]}$$



Si $pH > pK_2$ $[S^{2-}] = C_0 = 10^{-1} M$ ¿ $[S^{2-}]?$

$$[S^{2-}] = C_0 = 10^{-1}$$

33

➤ Resumen relación entre $[S^{2-}]$ y la $[H^+]$:

Si $pH < pK_1$ $[H_2S] = C_0 = 10^{-1} M$

$$[S^{2-}] = \frac{K_2 \cdot [HS^-]}{[H^+]} = \frac{K_2 \cdot K_1 \cdot [H_2S]}{[H^+]^2} = \frac{10^{-7} \cdot 10^{-13} \cdot 10^{-1}}{[H^+]^2} = \frac{10^{-21}}{[H^+]^2}$$

Si $pK_1 < pH < pK_2$ $[HS^-] = C_0 = 10^{-1} M$

$$[S^{2-}] = \frac{K_2 \cdot [HS^-]}{[H^+]} = \frac{10^{-13} \cdot 10^{-1}}{[H^+]} = \frac{10^{-14}}{[H^+]}$$

Si $pH > pK_2$ $[S^{2-}] = C_0 = 10^{-1} M$

$$[S^{2-}] = 10^{-1}$$

34



➤ Curva de precipitación del Mn^{2+} en función del pH:

$$\log[Mn^{2+}] = -pK_s + p[S^{2-}] \quad \log[Mn^{2+}] = -11.6 + p[S^{2-}]$$

Si $pH < pK_1$

$$[Mn^{2+}] = \frac{K_s}{[S^{2-}]} = \frac{10^{-11.6}}{[S^{2-}]} = \frac{10^{-11.6}}{10^{-21}} \cdot [H^+]^2 = 10^{-11.6} \cdot [H^+]^2$$

$$\log[Mn^{2+}] = 9.4 - 2 \cdot pH$$

Si $pK_1 < pH < pK_2$

$$[Mn^{2+}] = \frac{K_s}{[S^{2-}]} = \frac{10^{-11.6}}{[S^{2-}]} = \frac{10^{-11.6}}{10^{-14}} \cdot [H^+] = 10^{2.4} \cdot [H^+]$$

$$\log[Mn^{2+}] = 2.4 - pH$$

Si $pH > pK_2$

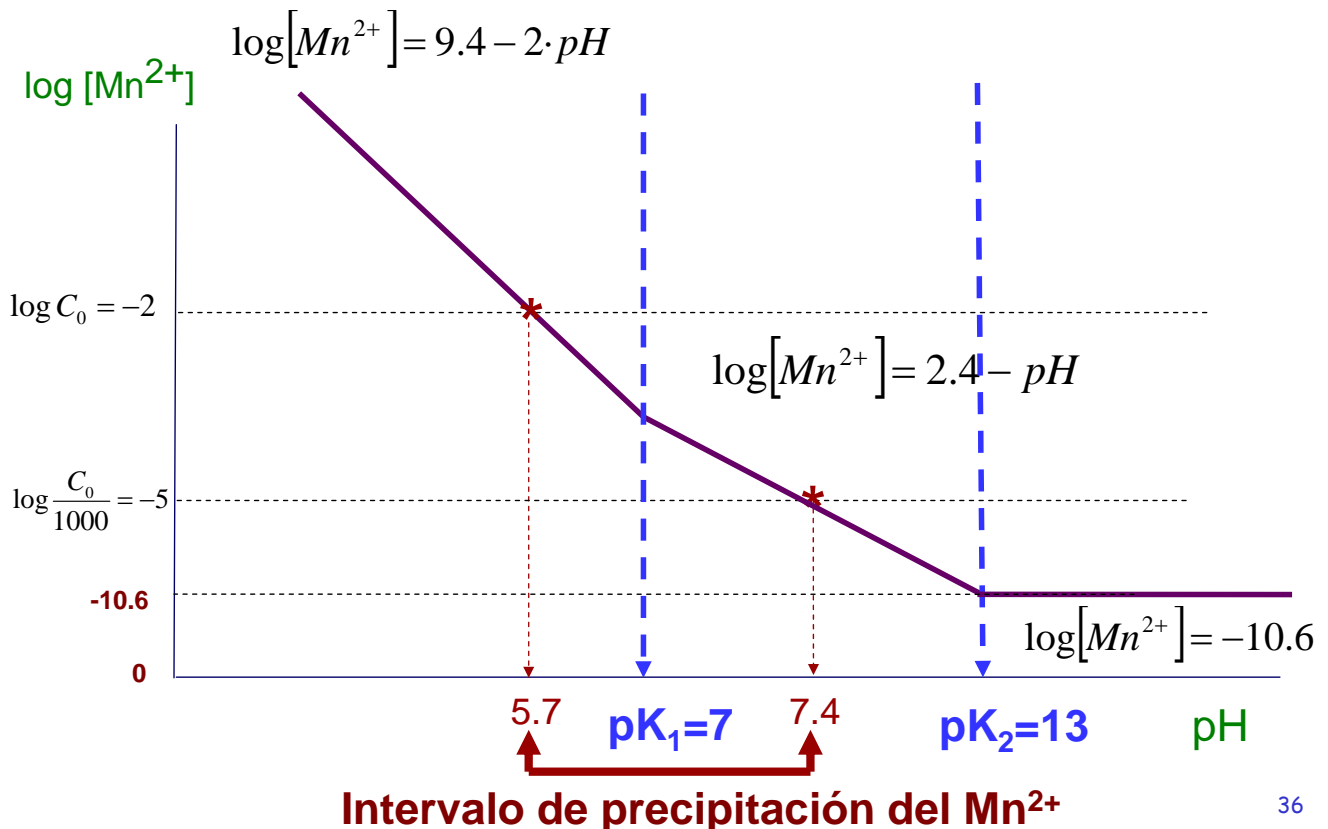
$$[Mn^{2+}] = \frac{K_s}{[S^{2-}]} = \frac{10^{-11.6}}{[S^{2-}]} = \frac{10^{-11.6}}{10^{-1}} = 10^{-10.6}$$

$$\log[Mn^{2+}] = -10.6$$

35



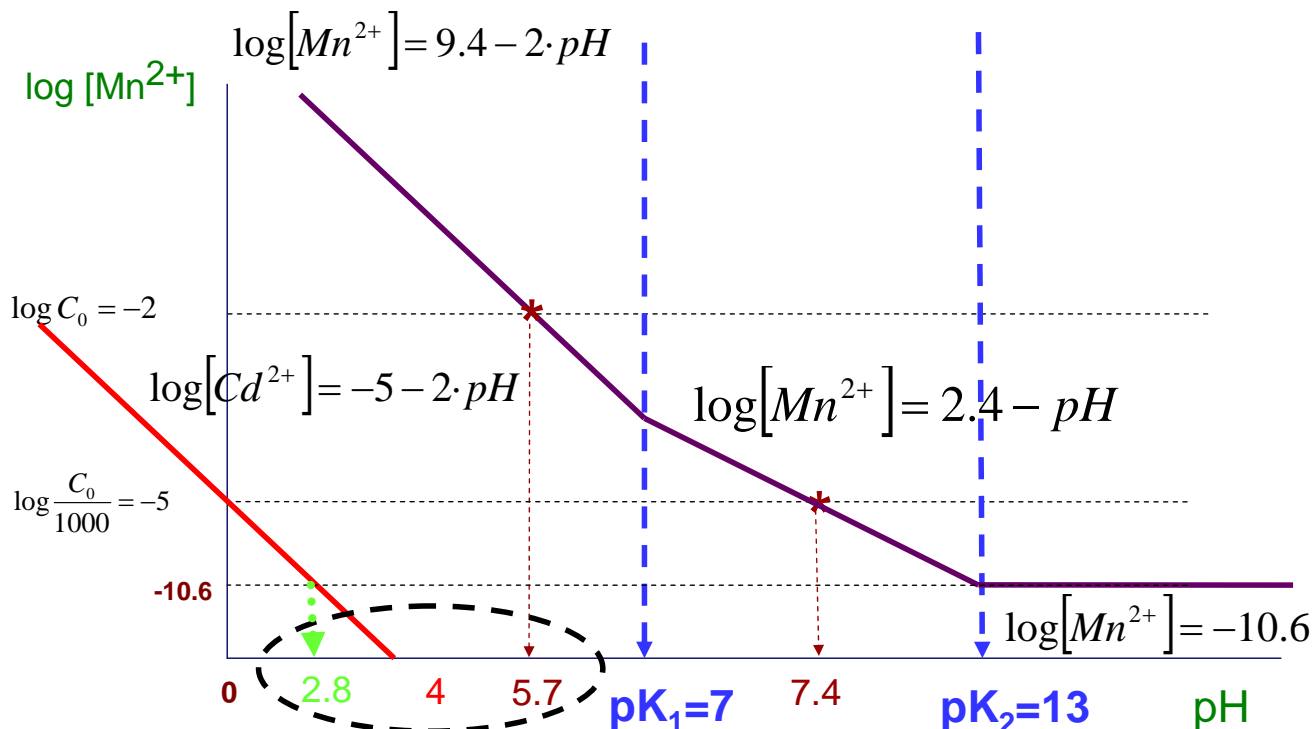
➤ Curva de precipitación del Mn^{2+} en función del pH:



36



➤ Curva de precipitación del Mn^{2+} y Cd^{2+} en función del pH:

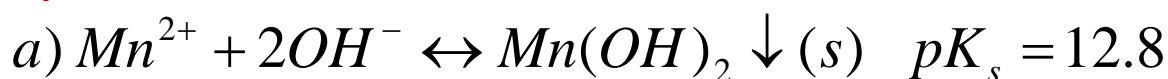


¿Se pueden separar sin problemas el Mn^{2+} del Cd^{2+} controlando el pH!! P.ej. a pH=3 ha precipitado todo el Cd^{2+} como CdS



➤ Reacciones de Precipitación con Formación de Complejos

P.ej. $[Mn^{2+}]_0 = 10^{-2} M$



$$K_s = [Mn^{2+}][OH^-]^2 = 10^{-12.8}$$

$$K_a = \frac{[MnOH^+][H^+]}{[Mn^{2+}]} = 10^{-10.6}$$

A pH bajos $\Rightarrow [OH^-]$ bajos \Rightarrow no hay precipitado

Si sube el pH $\Rightarrow [H^+]$ baja $\Rightarrow [OH^-]$ sube \Rightarrow llegará un momento que la disolución se sature, empiece a precipitar el $Mn(OH)_2$!! Y por tanto a bajar la concentración inicial de Mn^{2+}

$$[OH^-] = \sqrt{\frac{K_s}{[Mn^{2+}]}} = \sqrt{\frac{10^{-12.8}}{10^{-2}}} = 10^{-5.4}$$

$$\Rightarrow pOH = 5.4 \Rightarrow pH = 8.6 < pK_a = 10.6$$

Comienza a precipitar antes de la formación del complejo



➤ Reacciones de Precipitación con Formación de Complejos

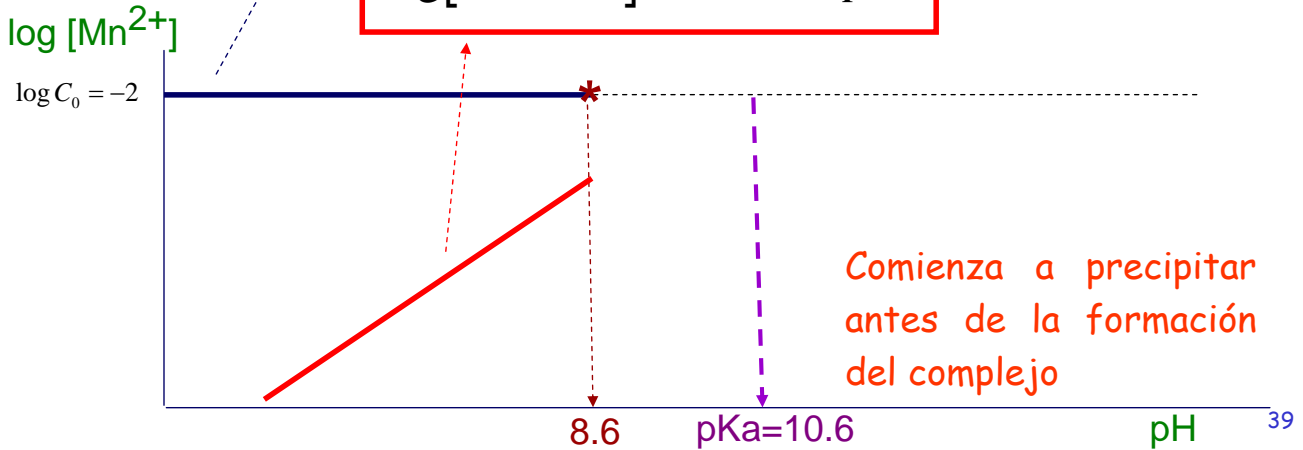
P.ej. $[Mn^{2+}]_0 = 10^{-2} M$

Si $pH < 8.6 < pK_a$

$[Mn^{2+}] \approx C_0$ y $[MnOH^+]$ muy bajo

$$[MnOH^+] = \frac{K_a \cdot [Mn^{2+}]}{[H^+]} = \frac{10^{-10.6} \cdot 10^{-2}}{[H^+]} = \frac{10^{-12.6}}{[H^+]}$$

$$\log[MnOH^+] = -12.6 + pH$$



➤ Reacciones de Precipitación con Formación de Complejos

P.ej. $[Mn^{2+}]_0 = 10^{-2} M$

Si $pH > 8.6$ Empieza a precipitar el $Mn(OH)_2 \Rightarrow$ la concentración $[Mn^{2+}]$ disminuye en función de su producto de solubilidad $\Rightarrow [MnOH^+]$ también cambia su dependencia con el pH.

$$K_s = [Mn^{2+}][OH^-]^2 = 10^{-12.8} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \log[Mn^{2+}] = -pK_s + 2 \cdot pOH = 12.8 + 2 \cdot (14 - pH) \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \log[Mn^{2+}] = 15.2 - 2 \cdot pH$$

$$[MnOH^+] = \frac{K_a \cdot [Mn^{2+}]}{[H^+]} = \frac{10^{-10.6} \cdot 10^{15.2} \cdot [H^+]^2}{[H^+]} = 10^{4.6} \cdot [H^+]$$

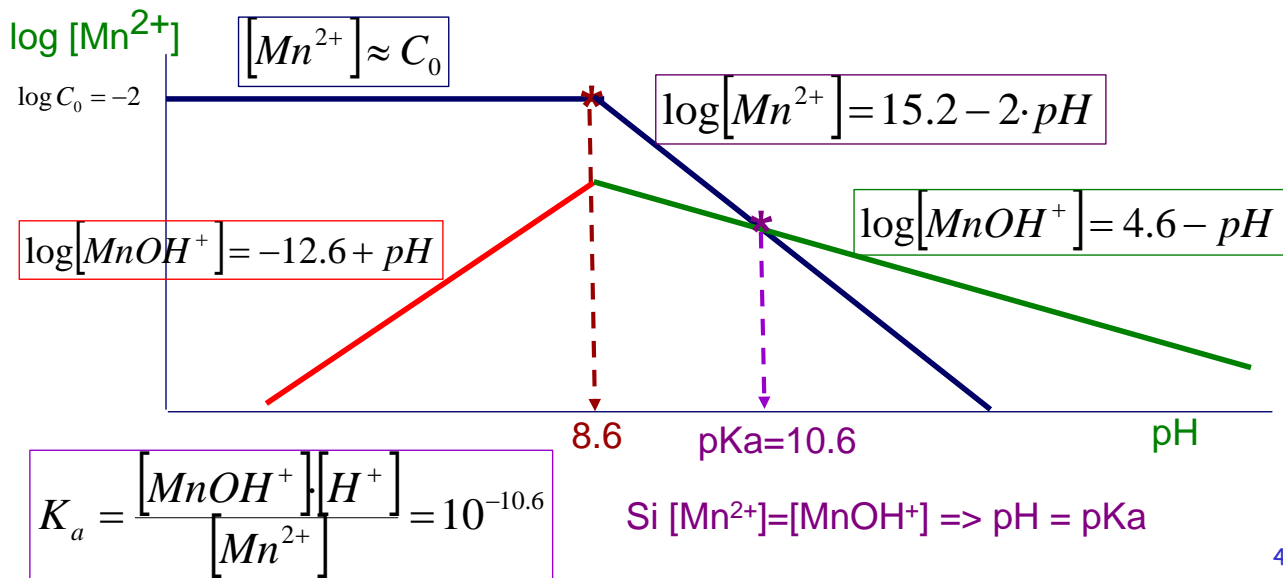
$$\log[MnOH^+] = 4.6 - pH$$



➤ Reacciones de Precipitación con Formación de Complejos

P.ej. $[Mn^{2+}]_0 = 10^{-2} M$

Si $pH > 8.6$ Empieza a precipitar el $Mn(OH)_2 \Rightarrow$ la concentración $[Mn^{2+}]$ disminuye en función de su producto de solubilidad $\Rightarrow [MnOH^+]$ también cambia su dependencia con el pH.



41

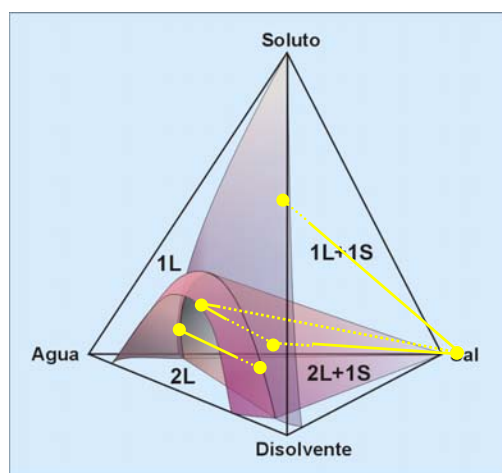


➤ Solid-Liquid Equilibrium Thermodynamics: checking stability in multiphase systems using Gibbs Energy Function. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2001; 4: 902-907 (<http://dx.doi.org/10.1021/ie000435v>)

➤ Simultaneous Correlation of LL, LS and LLS Equilibrium Data for Water + Organic Solvent + Salt Ternary Systems. Anhydrous Solid. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2007; 46: 7030-7037 (<http://dx.doi.org/10.1021/ie0705610>)

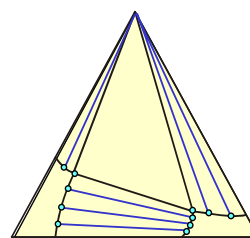
➤ Simultaneous Correlation of LL, LS and LLS Equilibrium Data for Water + Organic Solvent + Salt Ternary Systems. Hydrated Solid Phase Formation. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2008; 47: 2100-2108 (<http://dx.doi.org/10.1021/ie071290>)

42

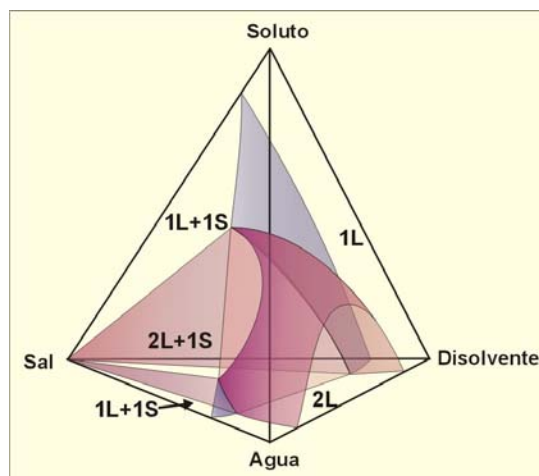


Agua/Etanol/1-Butanol/Cloruro Sódico a 25°C

Revisión Diagramas de Equilibrio Líquido-Sólido
<http://rua.ua.es/dspace/handle/10045/13320>



Agua/Acetona/1-Butanol/Cloruro Sódico a 25°C



43

BIBLIOGRAFÍA

- *Química del Agua*. D. Jenkins y V.L. Snoeyink. 7ª Ed. Limusa, Méjico D.F. (2000).
- *Química del Agua. Manual de Laboratorio*. D. Jenkins y V.L. Snoeyink. Ed. Limusa (7ª ed.), Méjico D.F. (2001).
- *Fisicoquímica de aguas*. J.M. Rodríguez Mellado. R. Marín Galvín, Ed Díaz de Santos, 1999.
- *Ingeniería Química*. E. Costa Novella. Vol.5, Ed. Alhambra Universidad (1988).
- *Fisicoquímica*. Vol. I y II. I.R. Levine. 5ª Ed. McGraw. Madrid (2004).
- *Química Física del Medio Ambiente*. J.E. Figueruelo y M. Mariano. Ed. Reverté S.A. (2001).
- *Electroquímica Moderna*. J.O.M. Bockris y A. Reddy. Plenum Press, New York (1970).
- *Chemistry of the Elements*. N.N. Greenwood y A. Earnshaw. Pergamon Press, New York (1986).
- *Química Analítica Cualitativa*. F. Burriel. 18ª Ed. Paraninfo S.A. Madrid (2002).
- *Cálculos de Química Analítica*. L.F. Hamilton. 2ª Ed. McGraw USA (1988).
- *Química de la Hidrosfera*. X. Domenech. Ed. Miraguano, Madrid (1995).
- *Physical Chemistry*. P. Atkins. 7ª Ed. Oxford. Oxford (2002).

44