

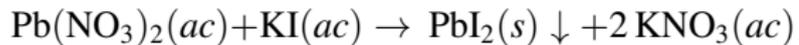
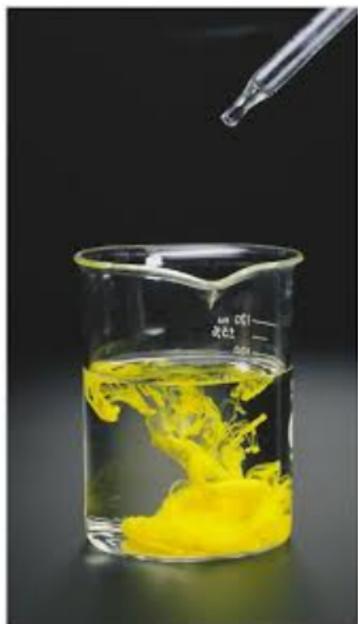
Equilibrios de precipitación y complejos



Equilibrios de precipitación y complejos

- Procesos de precipitación
- Solubilidad
- Equilibrio en reacciones de precipitación. Producto de solubilidad
- Efecto del ion común en la solubilidad.
- Precipitación fraccionada.
- Disolución de precipitados. Formación de complejos.

Procesos de precipitación



<https://www.youtube.com/watch?v=XIbbynrbIsY>

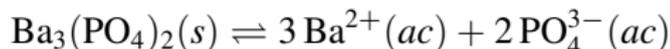
Solubilidad

- **Solubilidad**: cantidad de sustancia disuelta por unidad de volumen.
- Habitualmente se expresa en término de **gramos divididos por litro** o, más frecuentemente, en **moles divididos por litro**.
- Ejemplo: la solubilidad del carbonato cálcico CaCO_3 en agua a 25°C es de $1,3 \cdot 10^{-2} \text{ g L}^{-1}$ o, lo que es equivalente, $1,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$

$$s_{\text{CaCO}_3} = \frac{n_{\text{CaCO}_3}^{\text{disueltos}}}{V} = 1,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$$

Equilibrio de solubilidad

- Cuando una sustancia es parcialmente soluble, si la cantidad es superior a la que corresponde a su solubilidad, se establece un *equilibrio*.
- Se dice entonces que la disolución está **saturada**.
- Ejemplo:



- La constante de equilibrio asociada al proceso se denomina **producto de solubilidad** (K_{ps}).
- En el producto de solubilidad no aparece la concentración del soluto. Así, en el ejemplo anterior:

$$K_{ps} = [\text{Ba}^{2+}]^3 [\text{PO}_4^{3-}]^2$$

Factores que afectan a la solubilidad

- En el caso de **gases**, la solubilidad de un soluto en un determinado disolvente se ve afectada por la **presión** y por la **temperatura**. El aumento de la presión favorece la solubilidad de los gases mientras que el aumento de la temperatura la dificulta.
- En el caso de **líquidos y sólidos**, la solubilidad apenas se ve afectada por los cambios de presión, pero sí depende significativamente de la temperatura.

Influencia de la temperatura en la solubilidad de sólidos

- Dependiendo de las sustancias (solute y disolvente) y de las propias condiciones de temperatura, la solubilidad puede disminuir o crecer al aumentar T.
- A veces, la solubilidad se expresa en términos de la relación:

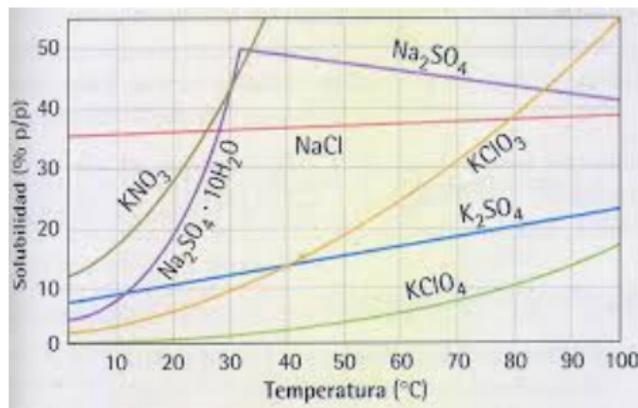
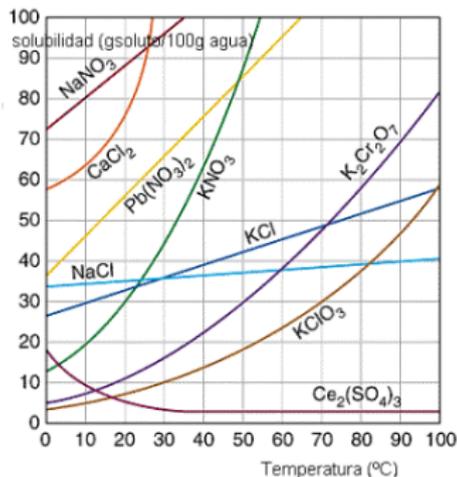
masa de soluto disuelto / masa de disolvente

para evitar la distorsión que producen los cambios de volumen con la temperatura por dilatación.

- La variación de la solubilidad con la temperatura depende del signo de ΔH de solubilidd, si se piensa en términos de calor como un compuesto de la reacción:
si $\Delta H > 0$: la solubilidad **aumenta** al aumentar la temperatura
si $\Delta H < 0$: la solubilidad **disminuye** al aumentar la temperatura

Pero con la termodinámica veremos que aumento de temperatura produce aumento de solubilidad en casi todos los casos.

Influencia de la temperatura en la solubilidad de sólidos



$$\Delta H_{\text{disol,NaCl}} = 3,88 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

$$\Delta H_{\text{disol,KNO}_3} = 34,89 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

- La **energía libre de Gibbs** para un proceso químico viene dada por:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$$

donde

- ΔG° es la **energía libre de Gibbs estándar** del proceso
 - R es la constante de los gases: $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.
 - T es la temperatura en Kelvin.
 - Q es el **cociente de reacción**.
- Nótese que ΔG° es el valor de ΔG cuando $Q = 1$ (¿Por qué?).

- A temperatura y presión constantes el equilibrio en un sistema se establece cuando $\Delta G = 0$.
- El valor de Q en el equilibrio es la *constante de equilibrio*, K :

$$0 = \Delta G^\circ + RT \ln K$$

- Por tanto:

$$\ln K = -\frac{\Delta G^\circ}{RT} \quad \Rightarrow \quad K = e^{-\Delta G^\circ/RT}$$

- Cuanto más negativo sea ΔG° mayor es la constante de equilibrio: más desplazado estará este hacia los productos.
- Si $\Delta G^\circ > 0$, la constante será pequeña y el equilibrio estará desplazado hacia los reactivos.

- La **Energía libre de Gibbs** de disolución, ΔG_{disol} se relaciona con la **entalpía** y la **entropía** de disolución por:

$$\Delta G_{disol} = \Delta H_{disol} - T \Delta S_{disol}$$

- En condiciones estándar ($Q = 1$):

$$\Delta G_{disol}^{\circ} = \Delta H_{disol}^{\circ} - T \Delta S_{disol}^{\circ}$$

- De acuerdo con lo visto, el producto de solubilidad se relaciona con la energía libre de Gibbs de disolución por:

$$K_{ps} = e^{-\Delta G_{disol}^{\circ}/RT}$$

donde ΔG_{disol}° es la energía libre de Gibbs estándar de disolución.

- En los equilibrios de precipitación ΔG_{disol}° es positivo y grande.
- Normalmente en los procesos de disolución de sólidos $\Delta S_{disol}^{\circ} > 0$, por tanto, una baja solubilidad requiere que ΔH_{disol}° sea positiva y grande.

Relación entre solubilidad y K_{ps}

(I)

- La relación entre la solubilidad y el producto de solubilidad depende de la estequiometría.
- Ejemplo 1: BaSO_4 : $\text{BaSO}_4(s) \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+}(ac) + \text{SO}_4^{2-}(ac)$

$$n_{\text{Ba}^{2+}} = n_{\text{BaSO}_4}^{\text{disueltos}}$$

$$[\text{Ba}^{2+}] = \frac{n_{\text{Ba}^{2+}}}{V} = \frac{n_{\text{BaSO}_4}^{\text{disueltos}}}{V} = s$$

$$n_{\text{SO}_4^{2-}} = n_{\text{BaSO}_4}^{\text{disueltos}}$$

$$[\text{SO}_4^{2-}] = \frac{n_{\text{SO}_4^{2-}}}{V} = \frac{n_{\text{BaSO}_4}^{\text{disueltos}}}{V} = s$$

$$K_{ps} = [\text{Ba}^{2+}] [\text{SO}_4^{2-}] = s^2$$

Relación entre solubilidad y K_{ps}

(II)

- Ejemplo 2: $\text{Ni}(\text{OH})_2$: $\text{Ni}(\text{OH})_2(s) \rightleftharpoons \text{Ni}^{2+}(ac) + 2 \text{OH}^-(ac)$

$$n_{\text{Ni}^{2+}} = n_{\text{Ni}(\text{OH})_2}^{\text{disueltos}}$$

$$[\text{Ni}^{2+}] = \frac{n_{\text{Ni}^{2+}}}{V} = \frac{n_{\text{Ni}(\text{OH})_2}^{\text{disueltos}}}{V} = s$$

$$n_{\text{OH}^-} = 2 n_{\text{Ni}(\text{OH})_2}^{\text{disueltos}}$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{n_{\text{OH}^-}}{V} = 2 \frac{n_{\text{Ni}(\text{OH})_2}^{\text{disueltos}}}{V} = 2s$$

$$K_{ps} = [\text{Ni}^{2+}] [\text{OH}^-]^2 = s (2s)^2 = 4s^3$$

Relación entre solubilidad y K_{ps}

(III)

- Ejemplo 3: $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$: $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2(s) \rightleftharpoons 3 \text{Ba}^{2+}(ac) + 2 \text{PO}_4^{3-}(ac)$

$$n_{\text{Ba}^{2+}} = 3 n_{\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2}^{\text{disueltos}}$$

$$[\text{Ba}^{2+}] = \frac{n_{\text{Ba}^{2+}}}{V} = 3 \frac{n_{\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2}^{\text{disueltos}}}{V} = 3s$$

$$n_{\text{PO}_4^{3-}} = 2 n_{\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2}^{\text{disueltos}}$$

$$[\text{PO}_4^{3-}] = \frac{n_{\text{PO}_4^{3-}}}{V} = 2 \frac{n_{\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2}^{\text{disueltos}}}{V} = 2s$$

$$K_{ps} = [\text{Ba}^{2+}]^3 [\text{PO}_4^{3-}]^2 = (3s)^3 (2s)^2 = 108 s^5$$

Ejercicio 1

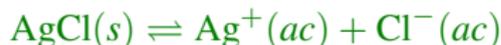
A 25°C, entalpía de disolución estándar del cloruro de plata (AgCl) es 65.43 kJ mol⁻¹, y su entropía de disolución estándar es 32.86 J mol⁻¹ K⁻¹.

- Escribir la ecuación química correspondiente a su equilibrio de disolución en agua.
- Calcular la energía libre de Gibbs estándar para ese proceso.
- Calcular su producto de solubilidad.
- Calcular su solubilidad.
- ¿Cuántos gramos de plata habrá disueltos en 100 mL de una disolución saturada de AgCl a 25°C?

Ejercicio 1 (solución)

A 25°C, entalpía de disolución estándar del cloruro de plata (AgCl) es 65.43 kJ mol⁻¹, y su entropía de disolución estándar es 32.86 J mol⁻¹ K⁻¹.

- Escribir la ecuación química correspondiente a su equilibrio de disolución en agua.



- Calcular la energía libre de Gibbs estándar para ese proceso.

$$\begin{aligned}\Delta G^\circ &= 65,43 \cdot 10^3 \text{ J mol}^{-1} - 298,15 \text{ K} \cdot 32,86 \text{ J mol}^{-1} \\ &= 55,63 \cdot 10^3 \text{ J mol}^{-1} \\ &= 55,63 \text{ kJ mol}^{-1}\end{aligned}$$

Ejercicio 1 (solución, continuación)

A 25°C, entalpía de disolución estándar del cloruro de plata (AgCl) es 65.43 kJ mol⁻¹, y su entropía de disolución estándar es 32.86 J mol⁻¹ K⁻¹.

- Calcular su producto de solubilidad.

$$K_{ps} = e^{-55,63 \cdot 10^3 \text{ J mol}^{-1} / (8,3144 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 298,15 \text{ K})} = 1,79 \cdot 10^{-10}$$

- Calcular su solubilidad.

$$s = [\text{AgCl}]_{\text{disuelto}} = [\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-]$$

$$K_{ps} = [\text{Ag}^+] [\text{Cl}^-] = s^2 \quad \Rightarrow \quad s = K_{ps}^{1/2} = 1,33 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

Ejercicio 1 (solución, continuación)

A 25°C, entalpía de disolución estándar del cloruro de plata (AgCl) es 65.43 kJ mol⁻¹, y su entropía de disolución estándar es 32.86 J mol⁻¹ K⁻¹.

- ¿Cuántos gramos de plata habrá disueltos en 100 mL de una disolución saturada de AgCl a 25°C?

$$\begin{aligned}m_{\text{Ag}^+} &= n_{\text{Ag}^+} \cdot P_{at, \text{Ag}} & (1) \\ &= [\text{Ag}^+] \cdot V \cdot P_{at, \text{Ag}} \\ &= 1,33 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1} \cdot 0,1 \text{ L} \cdot 107,86 \text{ g mol}^{-1} \\ &= 0,144 \cdot 10^{-3} \text{ g} \quad (0,144 \text{ mg})\end{aligned}$$

Ejercicio 2

A 25°C, el producto de solubilidad del fosfato cálcico ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) es $2,07 \cdot 10^{-33}$.

- Calcular su solubilidad.
- ¿Cuántos gramos de calcio habrá disueltos en 100 mL de una disolución saturada de $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ a 25°C?
- ¿y cuántos gramos de fosfato?

Ejercicio 2 (solución)

A 25°C, el producto de solubilidad del fosfato cálcico ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) es $2,07 \cdot 10^{-33}$.

- Escribir la ecuación química correspondiente a su equilibrio de disolución en agua.



- Calcular su solubilidad.

$$[\text{Ca}^{2+}] = 3s \quad [\text{PO}_4^{3-}] = 2s$$

$$K_{ps} = [\text{Ca}^{2+}]^3 [\text{PO}_4^{3-}]^2 = (3s)^3 (2s)^2 = 108s^5$$

$$s = \left(\frac{K_{ps}}{108} \right)^{1/5} = \left(\frac{2,07 \cdot 10^{-33}}{108} \right)^{1/5} = 1,14 \cdot 10^{-7} \text{ M}$$

Ejercicio 2 (solución, continuación)

A 25°C, el producto de solubilidad del fosfato cálcico ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) es $2,07 \cdot 10^{-33}$.

- ¿Cuántos gramos de calcio habrá disueltos en 100 mL de una disolución saturada de $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ a 25°C?

$$\begin{aligned}m_{\text{Ca}^{2+}} &= n_{\text{Ca}^{2+}} \cdot P_{at,\text{Ca}} & (2) \\ &= [\text{Ca}^{2+}] \cdot V \cdot P_{at,\text{Ca}} \\ &= 3s \cdot V \cdot P_{at,\text{Ca}} \\ &= 3 \cdot 1,14 \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1} \cdot 0,1 \text{ L} \cdot 40,078 \text{ g mol}^{-1} \\ &= 1,37 \cdot 10^{-6} \text{ g} \quad (1,37 \mu\text{g})\end{aligned}$$

Ejercicio 2 (solución, continuación)

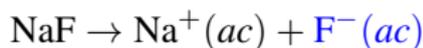
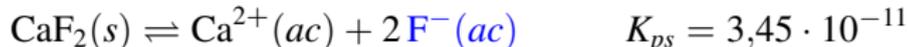
A 25°C, el producto de solubilidad del fosfato cálcico ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) es $1,07 \cdot 10^{-33}$.

- ¿y cuántos gramos de fosfato?

$$\begin{aligned} m_{\text{PO}_4^{3-}} &= n_{\text{PO}_4^{3-}} \cdot P_{m,\text{PO}_4} & (3) \\ &= [\text{PO}_4^{3-}] \cdot V \cdot P_{m,\text{PO}_4} \\ &= 2s \cdot V \cdot P_{m,\text{PO}_4} \\ &= 2 \cdot 1,14 \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1} \cdot 0,1 \text{ L} \cdot 310,17 \text{ g mol}^{-1} \\ &= 7,07 \cdot 10^{-6} \text{ g} \quad (7,07 \mu\text{g}) \end{aligned}$$

Efecto del ion común

- La solubilidad de una sal se ve afectada cuando hay otros solutos que aportan iones comunes con el de la sal.
- Ejemplo: la adición de fluoruro sódico (NaF), una sal soluble, a una disolución de fluoruro cálcico (CaF₂), afecta a la solubilidad de esta:



En este caso: $[\text{Ca}^{2+}] = s$, mientras que, *si suponemos que el fluoruro sódico se disuelve completamente*: $[\text{F}^{-}] = 2s + [\text{NaF}]_0$, donde:

$$[\text{NaF}]_0 = \frac{n_{\text{NaF}}^0}{V}$$

Cálculo de la solubilidad con el efecto del ion común

- En el ejemplo anterior:

$$K_{ps} = [\text{Ca}^{2+}] [\text{F}^{-}]^2 = s (2s + [\text{NaF}]_0)^2$$

el cálculo de la solubilidad a partir de K_{ps} requeriría la resolución de una ecuación cúbica.

- El problema se simplifica si $[\text{NaF}]_0$ (sal soluble) es significativamente mayor que la solubilidad del CaF_2 : $[\text{NaF}]_0 \gg s$.
- En ese caso, se puede tomar con buena aproximación: $(2s + [\text{NaF}]_0) \simeq [\text{NaF}]_0$ y el problema se reduce a:

$$K_{ps} = [\text{Ca}^{2+}] [\text{F}^{-}]^2 \simeq s ([\text{NaF}]_0)^2$$

- y por tanto:

$$s \simeq \frac{K_{ps}}{([\text{NaF}]_0)^2}$$

Ejercicio 3

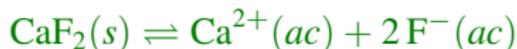
A 25°C, el producto de solubilidad del fluoruro cálcico (CaF_2) es $3,45 \cdot 10^{-11}$.

- Determinar la solubilidad del fluoruro de cálcico a esa temperatura.
- Si se le añade una cantidad de fluoruro sódico suficiente para dar una concentración $1,0 \cdot 10^{-2}$ M de esa sal, ¿cuál será la nueva solubilidad del CaF_2 ?

Ejercicio 3 (solución)

A 25°C, el producto de solubilidad del fluoruro cálcico (CaF_2) es $3,45 \cdot 10^{-11}$.

- Determinar la solubilidad del fluoruro de calcio a esa temperatura.



$$[\text{Ca}^{2+}] = s$$

$$[\text{F}^{-}] = 2s$$

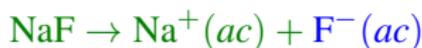
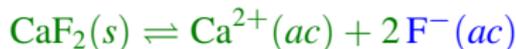
$$K_{ps} = [\text{Ca}^{2+}] [\text{F}^{-}]^2 = s (2s)^2 = 4s^3$$

$$s = \left(\frac{K_{ps}}{4} \right)^{1/3} = \left(\frac{3,45 \cdot 10^{-11}}{4} \right)^{1/3} = 2,05 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

Ejercicio 3 (solución)

A 25°C, el producto de solubilidad del fluoruro cálcico (CaF_2) es $3,45 \cdot 10^{-11}$.

- Si se le añade una cantidad de fluoruro sódico suficiente para dar una concentración $1,0 \cdot 10^{-2}$ M de esa sal, ¿cuál será la nueva solubilidad del CaF_2 ?



$$[\text{Ca}^{2+}] = s$$

$$[\text{F}^{-}] = (2s + [\text{NaF}]_0)^2 \simeq [\text{NaF}]_0^2$$

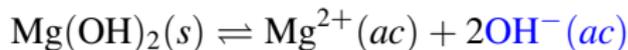
$$K_{ps} = [\text{Ca}^{2+}] [\text{F}^{-}]^2 = s (2s + [\text{NaF}]_0)^2 \simeq s ([\text{NaF}]_0)^2$$

$$s \simeq \frac{K_{ps}}{([\text{NaF}]_0)^2} = 3,45 \cdot 10^{-7} \text{ M}$$

Solubilidad de precipitados básicos: efecto del pH

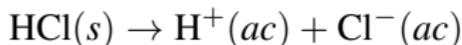
(I)

- Consideremos el equilibrio de disolución del $\text{Mg}(\text{OH})_2$



$$K_{ps} = [\text{Mg}^{2+}] [\text{OH}^-]^2 = 1,8 \cdot 10^{-11}$$

- Si le añadimos un ácido fuerte:



- Los hidroxilos que provienen de la disolución del hidróxido son capturados por los protones del ácido:



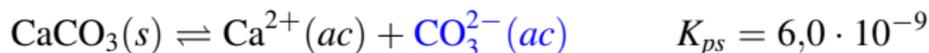
$$K_w = [\text{H}^+] [\text{OH}^-] = 10^{-14}$$

Solubilidad de precipitados básicos: efecto del pH (II)

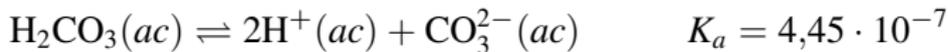
- El resultado es que al ir añadiendo el ácido **aumenta la solubilidad del hidróxido**.
- El hidróxido se habrá disuelto completamente cuando se hayan neutralizado todos sus hidroxilos.
- La adición de ácidos es una forma de disolver precipitados de tipo básico.

Otro ejemplo de disolución de precipitados básicos

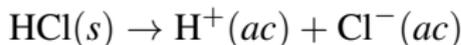
- La adición de ácidos también afecta a la solubilidad de sales de ácido débil.
- Ejemplo: las disoluciones de CaCO_3 :



- El ion carbonato (CO_3^{2-}) proviene del ácido carbónico (H_2CO_3), que es un ácido débil:



- por tanto, si a la disolución se le añade un ácido fuerte:



- el carbonato tiende a capturar los protones de ácido desplazando el equilibrio de disolución del CaCO_3 a la derecha y favoreciendo la disolución de la sal.



Ejercicio 4

A 25°C, el producto de solubilidad del hidróxido cálcico, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, es $5,02 \cdot 10^{-6}$.

- ¿Qué volumen de ácido clorhídrico comercial (37 % de riqueza en peso, densidad: 1.18 g mL^{-1}) será necesaria para disolver un precipitado de 2 g de hidróxido cálcico que se encuentra en suspensión en un vaso 250 mL de agua?

Ejercicio 4 (solución)

A 25°C, el producto de solubilidad del hidróxido cálcico, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, es $5,02 \cdot 10^{-6}$.

- ¿Qué volumen de ácido clorhídrico comercial...?



$$n_{\text{HCl}} = 2 n_{\text{Ca}(\text{OH})_2}^0$$

$$\begin{aligned} n_{\text{HCl}} &= \frac{m_{\text{HCl}}}{Pm_{\text{HCl}}} = \frac{m_{\text{disol,HCl}}}{Pm_{\text{HCl}}} \cdot \frac{\text{riqueza}(\%)}{100} \\ &= \frac{V_{\text{disol,HCl}} \cdot d_{\text{disol,HCl}} \cdot \text{riqueza}(\%)}{Pm_{\text{HCl}} \cdot 100} \end{aligned}$$

$$n_{\text{Ca}(\text{OH})_2}^0 = \frac{m_{\text{Ca}(\text{OH})_2}}{Pm_{\text{Ca}(\text{OH})_2}}$$

Ejercicio 4 (solución)

A 25°C, el producto de solubilidad del hidróxido cálcico, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, es $5,02 \cdot 10^{-6}$.

- ¿Qué volumen de ácido clorhídrico comercial...?

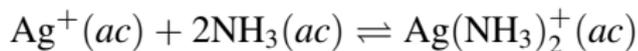
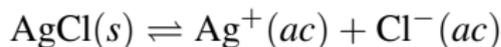
$$\frac{V_{disol,\text{HCl}} \cdot d_{disol,\text{HCl}} \cdot \text{riqueza}(\%) }{Pm_{\text{HCl}} \cdot 100} = 2 \frac{m_{\text{Ca}(\text{OH})_2}}{Pm_{\text{Ca}(\text{OH})_2}}$$

$$V_{disol,\text{HCl}} = \frac{2 m_{\text{Ca}(\text{OH})_2}}{d_{disol,\text{HCl}}} \frac{Pm_{\text{HCl}}}{Pm_{\text{Ca}(\text{OH})_2}} \frac{100}{\text{riqueza}(\%)}$$

$$V_{disol,\text{HCl}} = \frac{2 \cdot 2 \text{ g}}{1,18 \text{ g mL}^{-1}} \frac{36,46 \text{ g mol}^{-1}}{74,093 \text{ g mol}^{-1}} \frac{100}{37} = 4,5 \text{ mL}$$

Disolución de precipitados por formación de complejos

- Otra forma de solubilizar precipitados consiste en usar moléculas que capturen algunas de las especies disueltas dando lugar a un complejo estable y soluble.
- P. ej. el cloruro de plata (AgCl) se puede solubilizar añadiendo amoníaco:



$$K_f = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{NH}_3]^2} = 1,7 \cdot 10^7$$

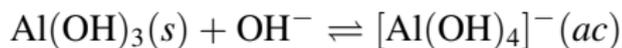
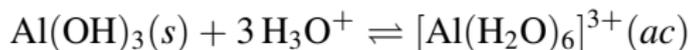
Disolución de precipitados por formación de complejos

Reacción del Sulfato de cobre II (CuSO_4) con hidróxido amónico (NH_4OH)

<https://www.youtube.com/watch?v=aemMY4414co>

Anfoterismo

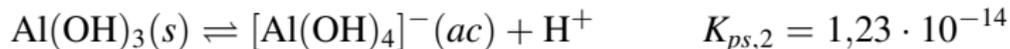
- En ocasiones, un mismo precipitado puede solubilizarse añadiendo un ácido o una base.
- Ejemplo: el hidróxido de aluminio ($\text{Al}(\text{OH})_3$), $K_{ps} = 3 \cdot 10^{-34}$ da lugar a los equilibrios:



- El primero de los equilibrios predomina en medio ácido y el segundo en medio básico.

Ejercicio 5

Dados los siguientes productos de solubilidad:



- Determinar la solubilidad del hidróxido de aluminio a los siguientes valores de pH: 1, 7, 13

Ejercicio 5 (solución)

Dados los siguientes productos de solubilidad...

- Determinar la solubilidad del hidróxido de aluminio a los siguientes valores de pH: 1, 7, 13

La solubilidad para el primer equilibrio viene dada por:

$$s_1 = [\text{Al}^{3+}] = \frac{K_{ps,1}}{[\text{OH}^-]^3} = \frac{K_{ps,1}}{10^{-3 \text{ pOH}}} = K_{ps,1} 10^{3 \cdot (14 - \text{pH})}$$

$$s_{1,\text{pH}=1} = 5,01 \cdot 10^6 \text{ M}; \quad s_{1,\text{pH}=7} = 5,01 \cdot 10^{-12} \text{ M}; \quad s_{1,\text{pH}=13} = 5,01 \cdot 10^{-30} \text{ M}$$

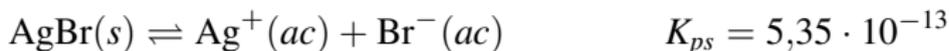
La solubilidad para el segundo equilibrio viene dada por:

$$s_2 = [\text{Al}(\text{OH})_4^-] = \frac{K_{ps,2}}{[\text{H}^+]} = \frac{K_{ps,2}}{10^{-\text{pH}}} = K_{ps,2} 10^{\text{pH}}$$

$$s_{2,\text{pH}=1} = 1,23 \cdot 10^{-13} \text{ M}; \quad s_{2,\text{pH}=7} = 1,23 \cdot 10^{-7} \text{ M}; \quad s_{2,\text{pH}=13} = 1,23 \cdot 10^{-1} \text{ M}$$

Precipitación fraccionada

- La **precipitación fraccionada** es la separación de iones en disolución por la adición de un único reactivo.
- Por ejemplo, consideremos una disolución que contiene iones yoduro (I^-), bromuro (Br^-) y cromato (CrO_4^{2-}).



- las solubilidades de las distintas sales son:

$$s_{AgI} = (K_{ps,AgI})^{1/2} = 9,23 \cdot 10^{-9} \text{ M}$$

$$s_{AgBr} = (K_{ps,AgBr})^{1/2} = 7,07 \cdot 10^{-7} \text{ M}$$

$$s_{Ag_2CrO_4} = \left(\frac{K_{ps,Ag_2CrO_4}}{4} \right)^{1/3} = 6,50 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

- Podemos separarlos añadiendo lentamente una sal soluble de plata, p.ej. $AgNO_3$

Ejercicio 6

A una disolución que contiene iones yoduro (I^-), bromuro (Br^-) y cromato (CrO_4^{2-}) en concentraciones $[\text{I}^-] = 0,010\text{M}$, $[\text{Br}^-] = 0,010\text{M}$, $[\text{CrO}_4^{2-}] = 0,010\text{M}$, se añade lentamente AgNO_3 a 25°C .

- Determinar la concentración de iones de plata a que comienza a precipitar cada anión. ¿Qué sal precipita primero?
- Determinar la concentración del primer anión precipitado cuando comienza a precipitar el segundo.
- Determinar las concentraciones de los dos primeros aniones precipitados cuando comienza a precipitar el tercero.

Ejercicio 6 (solución)

A una disolución que contiene iones yoduro (I^-), bromuro (Br^-) y cromato (CrO_4^{2-}) en concentraciones $[\text{I}^-] = 0,010\text{M}$, $[\text{Br}^-] = 0,010\text{M}$, $[\text{CrO}_4^{2-}] = 0,010\text{M}$, se añade lentamente AgNO_3 a 25°C .

- Determinar la concentración de iones de plata a que comienza a precipitar cada anión. ¿Qué sal precipita primero?

Tomando $c_0 \equiv 0,010\text{M}$:

$$K_{ps,\text{AgI}} = [\text{Ag}^+] [\text{I}^-] = [\text{Ag}^+] c_0 \Rightarrow [\text{Ag}^+] = \frac{K_{ps,\text{AgI}}}{c_0} = 8,52 \cdot 10^{-15}\text{M}$$

$$K_{ps,\text{AgBr}} = [\text{Ag}^+] [\text{Br}^-] = [\text{Ag}^+] c_0 \Rightarrow [\text{Ag}^+] = \frac{K_{ps,\text{AgBr}}}{c_0} = 5,35 \cdot 10^{-11}\text{M}$$

$$K_{ps,\text{Ag}_2\text{CrO}_4} = [\text{Ag}^+]^2 [\text{CrO}_4^{2-}] = [\text{Ag}^+]^2 c_0 \Rightarrow [\text{Ag}^+] = \left(\frac{K_{ps,\text{Ag}_2\text{CrO}_4}}{c_0} \right)^{1/2} = 1,06 \cdot 10^{-5}\text{M}$$

Ejercicio 6 (solución)

A una disolución que contiene iones yoduro (I^-), bromuro (Br^-) y cromato (CrO_4^{2-}) en concentraciones $[\text{I}^-] = 0,010\text{M}$, $[\text{Br}^-] = 0,010\text{M}$, $[\text{CrO}_4^{2-}] = 0,010\text{M}$, se añade lentamente AgNO_3 a 25°C .

- Determinar la concentración del primer anión precipitado cuando comienza a precipitar el segundo.

Cuando comienza a precipitar el segundo ion (el Br^-), la concentración de Ag^+ es: $[\text{Ag}^+] = 5,35 \cdot 10^{-11}\text{M}$, por tanto:

$$K_{ps,\text{AgI}} = [\text{Ag}^+] [\text{I}^-] = 5,35 \cdot 10^{-11}\text{M} \cdot [\text{I}^-]$$

$$[\text{I}^-] = \frac{K_{ps,\text{AgI}}}{5,35 \cdot 10^{-11}\text{M}} = 1,59 \cdot 10^{-6}\text{M}$$

Ejercicio 6 (solución)

A una disolución que contiene iones yoduro (I^-), bromuro (Br^-) y cromato (CrO_4^{2-}) en concentraciones $[\text{I}^-] = 0,010\text{M}$, $[\text{Br}^-] = 0,010\text{M}$, $[\text{CrO}_4^{2-}] = 0,010\text{M}$, se añade lentamente AgNO_3 a 25°C .

- Determinar las concentraciones de los dos primeros aniones precipitados cuando comienza a precipitar el tercero.

Cuando comienza a precipitar el tercer ion (el CrO_4^{2-}), la concentración de Ag^+ es: $[\text{Ag}^+] = 1,06 \cdot 10^{-5}\text{M}$, por tanto:

$$K_{ps,\text{AgI}} = [\text{Ag}^+] [\text{I}^-] = 1,06 \cdot 10^{-5}\text{M} \cdot [\text{I}^-]$$

$$[\text{I}^-] = \frac{K_{ps,\text{AgI}}}{1,06 \cdot 10^{-5}\text{M}} = 8,05 \cdot 10^{-12}\text{M}$$

$$K_{ps,\text{AgBr}} = [\text{Ag}^+] [\text{Br}^-] = 1,06 \cdot 10^{-5}\text{M} \cdot [\text{Br}^-]$$

$$[\text{Br}^-] = \frac{K_{ps,\text{AgBr}}}{1,06 \cdot 10^{-5}\text{M}} = 5,06 \cdot 10^{-8}\text{M}$$

Ejercicio 7

Los productos de solubilidad del AgBr y del Ag_3PO_4 son: $K_{ps,\text{AgBr}} = 5,35 \cdot 10^{-13}$ y $K_{ps,\text{Ag}_3\text{PO}_4} = 8,89 \cdot 10^{-17}$

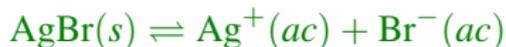
- ¿Cuál de las dos sales es más soluble?

Ejercicio 7 (solución)

Los productos de solubilidad del AgBr y del Ag_3PO_4 son: $K_{ps,\text{AgBr}} = 5,35 \cdot 10^{-13}$ y $K_{ps,\text{Ag}_3\text{PO}_4} = 8,89 \cdot 10^{-17}$

- ¿Cuál de las dos sales es más soluble?

Calculamos las solubilidades de las dos sales:



$$K_{ps,\text{AgBr}} = [\text{Ag}^+] [\text{Br}^-] = s_{\text{AgBr}}^2$$

$$s_{\text{AgBr}} = (K_{ps,\text{AgBr}})^{1/2} = 7,07 \cdot 10^{-7} \text{ M}$$



$$K_{ps,\text{Ag}_3\text{PO}_4} = [\text{Ag}^+]^3 [\text{PO}_4^{3-}] = (3s_{\text{Ag}_3\text{PO}_4})^3 s_{\text{Ag}_3\text{PO}_4} = 27 s_{\text{Ag}_3\text{PO}_4}^4$$

$$s_{\text{Ag}_3\text{PO}_4} = \left(\frac{K_{ps,\text{Ag}_3\text{PO}_4}}{27} \right)^{1/4} = 4,26 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$