



Equilibrios de solubilidad y precipitación

Separación de cationes y titulaciones

Alejandro Gutiérrez S.

Contenido

Estudio fisicoquímico:

- Equilibrios de solubilidad y precipitación. Cálculo de constantes y concentraciones al equilibrio
- Efecto de la fuerza iónica y un ion común
- Trazo de diagramas logarítmicos de concentración

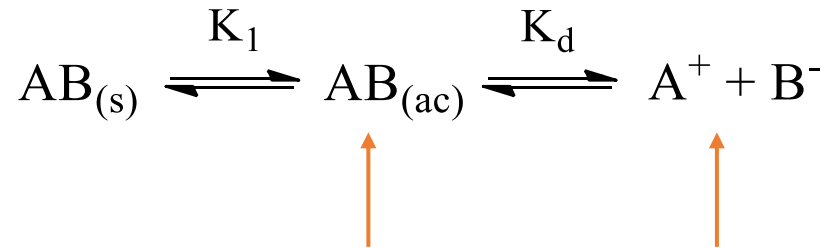
Aplicaciones analíticas:

- Separación cuantitativa y selectiva de especies por diferencias de solubilidad (cationes metálicos)
 - Determinación cuantitativa de especies químicas capaces de formar sustancias insolubles: Titulaciones por precipitación
-

Estudio fisicoquímico

Equilibrio heterogéneo: Equilibrio entre dos o más fases

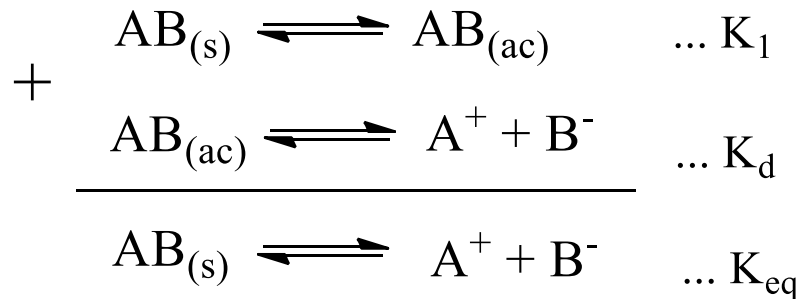
Interfase $\longrightarrow$ Precipitado (sólido) | Disolución (líquido)



Solubilidad total (S) = Solubilidad intrínseca (S_0) + Solubilidad iónica (S_I)

S_0 es constante en la saturación de la disolución

Proceso global

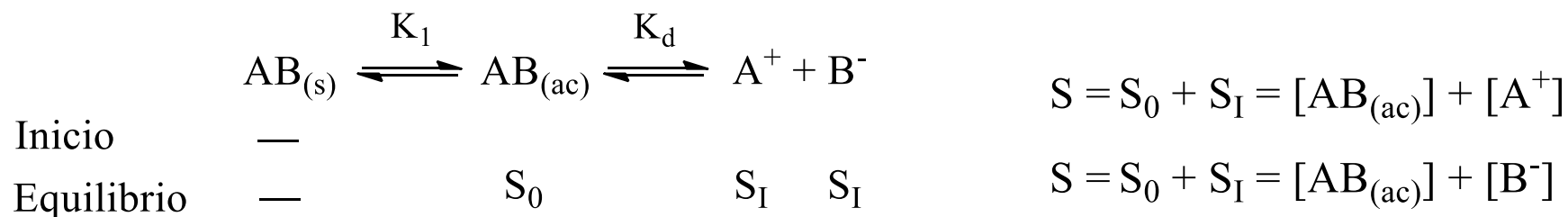


$$K_1 = [\text{AB}_{(ac)}] = S_0$$

$$K_d = \frac{[\text{A}^+][\text{B}^-]}{[\text{AB}_{(ac)}]}$$

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

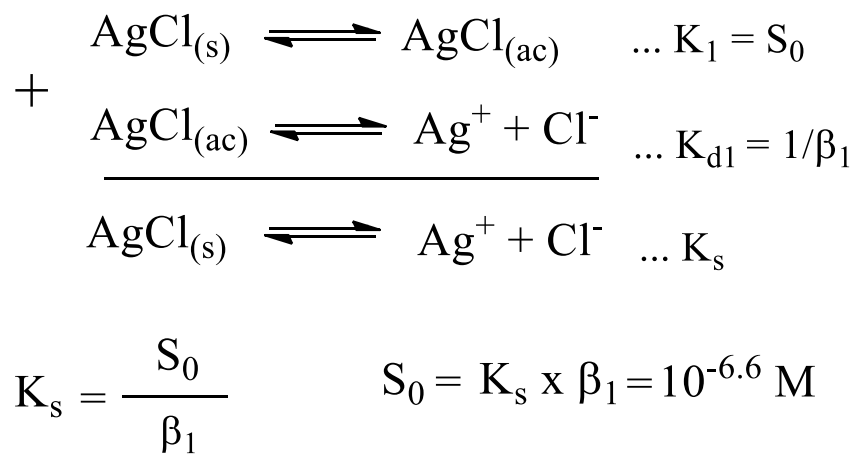
Estudio fisicoquímico



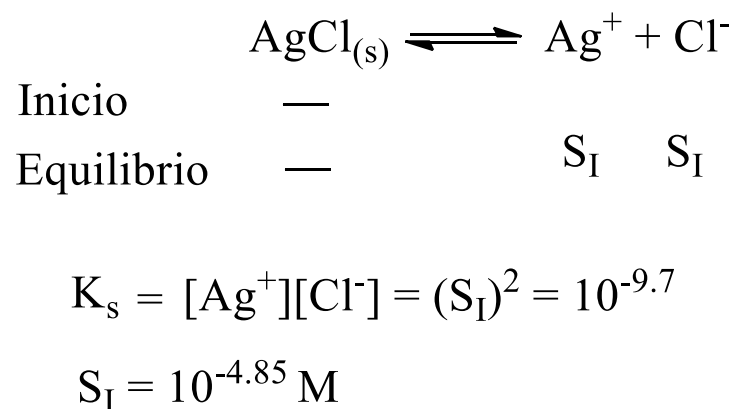
Ejemplo: Para el sistema AgCl/Ag, determinar la solubilidad intrínseca, iónica y total

$pK_s^{AgCl} = 9,7$ y $\log \beta_1^{(Ag^+/Cl^-)} = 3,1$

a) Solubilidad intrínseca



b) Solubilidad iónica



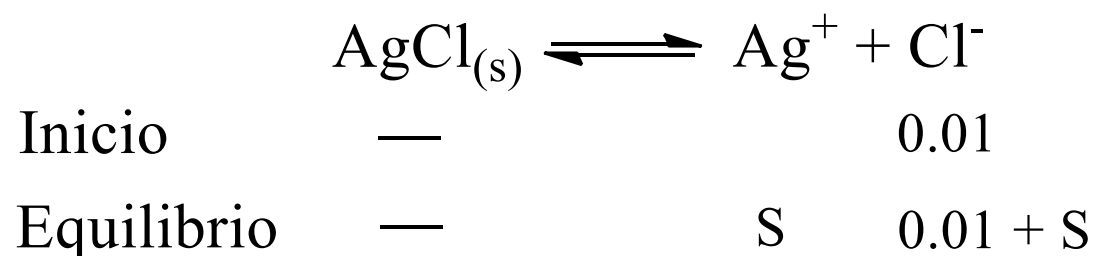
c) Solubilidad total

$$S = S_0 + S_I = [\text{AgCl}_{(\text{ac})}] + [\text{Ag}^+] = 10^{-6.6} \text{ M} + 10^{-4.85} \text{ M} = 10^{-4.84} \text{ M}$$

Para muchos cationes metálicos ... $S_0 \ll S_I$ y $S \approx S_I$

Efecto del ion común

Calcular la solubilidad del AgCl en una disolución a la que se añade NaCl, tal que $[\text{Cl}^-] = 0.01 \text{ M}$.



$$K_s = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = (\text{S})(0.01 + \text{S}) = 0.01\text{S} = 10^{-9.7}$$

$$\text{S} = 10^{-7.7} \text{ M}$$

Estudio fisicoquímico

Efecto de la fuerza iónica

Calcular la solubilidad del AgCl si en una disolución a la que se añade KNO₃ 0.01 F.

$$K_S^0 = a_{Ag^+} a_{Cl^-} = \gamma_{Ag^+} [Ag^+] \gamma_{Cl^-} [Cl^-] = \gamma_{Ag^+} \gamma_{Cl^-} K_S^{aparente}$$

$$K_S^{aparente} = \frac{K_S^0}{\gamma_{Ag^+} \gamma_{Cl^-}}$$

Cálculo de la fuerza iónica. Impuesta principalmente por el electrolito soporte KNO₃

$$I = \frac{1}{2} \{ [K^+] (1)^2 + [NO_3^-] (-1)^2 \} = 0.01 \text{ M}$$

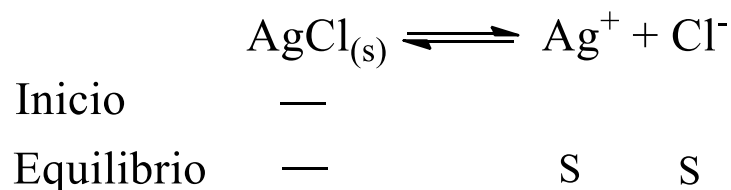
Cálculo de los coeficientes de actividad utilizando el modelo de Debye-Hückel

Estudio fisicoquímico

Cálculo de los coeficientes de actividad utilizando el modelo de Debye-Hückel

$$-\log \gamma_{Ag^+} = -\log \gamma_{Cl^-} = \frac{0.51 * (1)^2 * \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} = 0.0464$$

$$K_S^{aparente} = \frac{K_S^0}{\gamma_{Ag^+} \gamma_{Cl^-}} = \frac{10^{-9.7}}{(10^{-0.0464})^2} = 10^{-9.61}$$



$$K_S^{ap} = [Ag^+][Cl^-] = S^2 = 10^{-9.61} \quad \therefore S = 10^{-4.81} M$$

Estudio fisicoquímico

Diagramas logarítmicos de concentración

PI = Producto iónico

Diagrama $pAg = f(pCl)$

$$pK_s = pAg + pCl$$

$$pAg = pK_s - pCl$$

$$PI = [Ag^+][Cl^-] < K_s$$

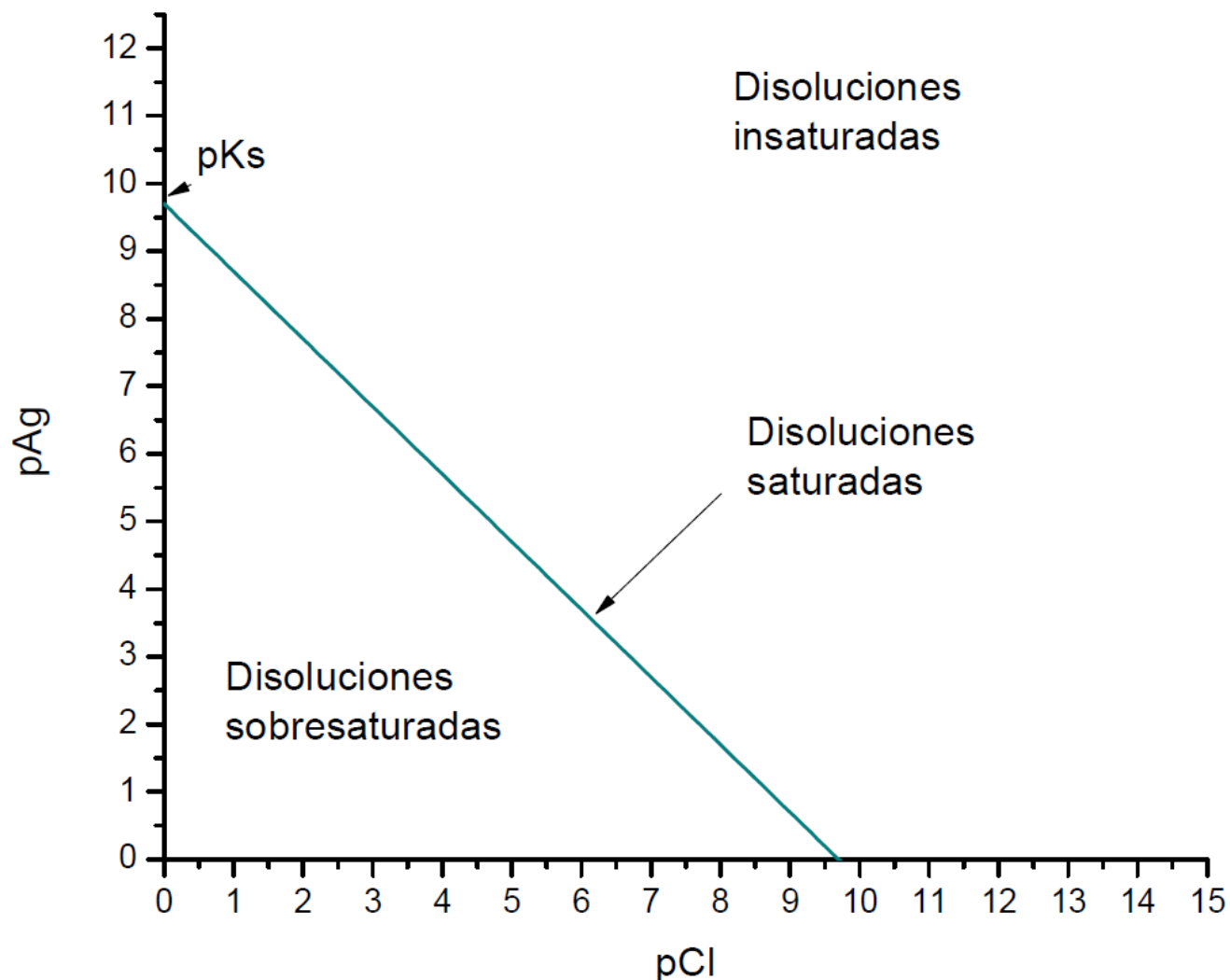
$$pAg + pCl > pK_s$$

$$PI = [Ag^+][Cl^-] = K_s$$

$$pAg + pCl = pK_s$$

$$PI = [Ag^+][Cl^-] > K_s$$

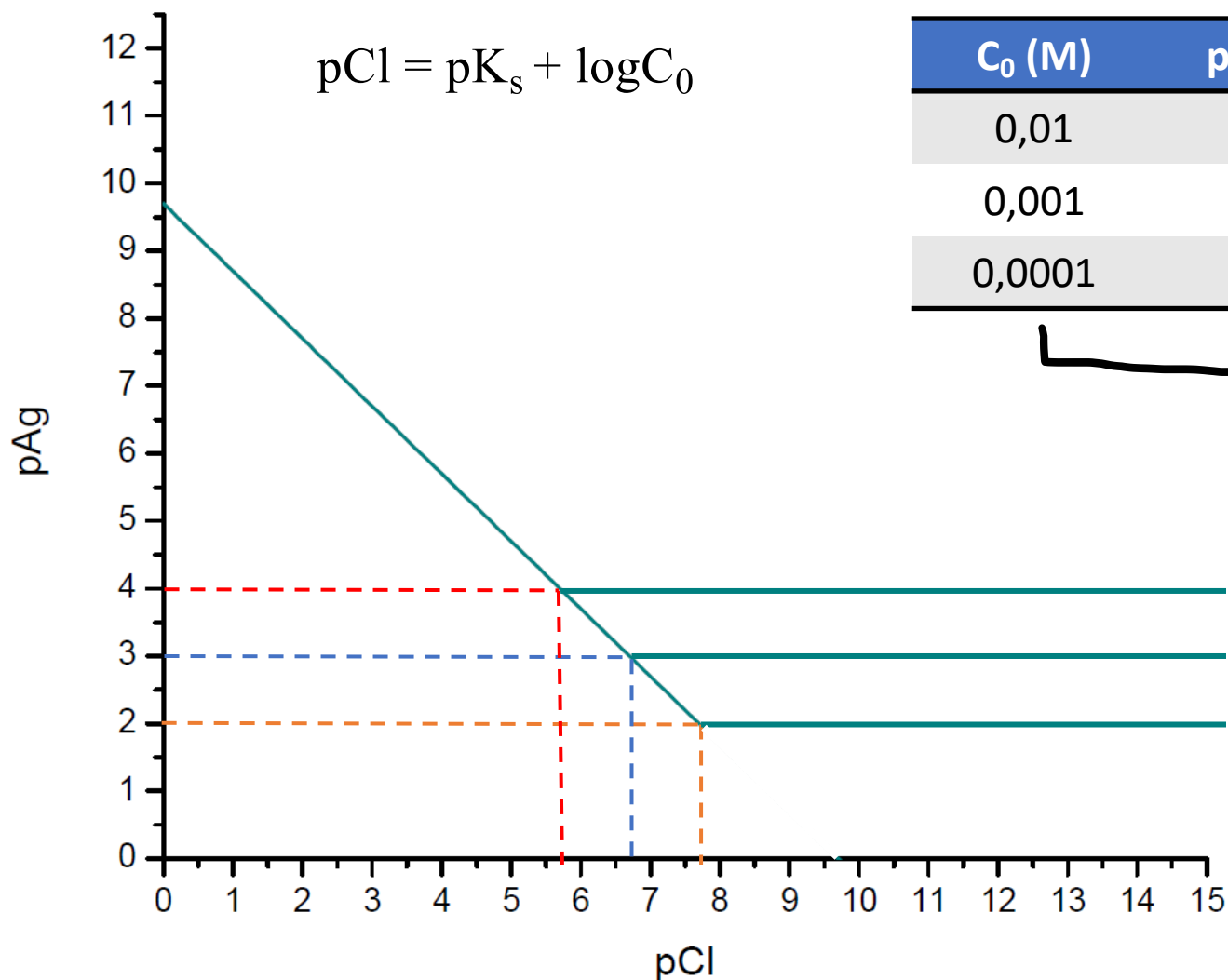
$$pAg + pCl < pK_s$$



Estudio fisicoquímico

La precipitación depende de la concentración y la K_s

Calcular la $[Cl^-]$ necesaria para **iniciar** precipitar al catión Ag^+ en concentración C_0

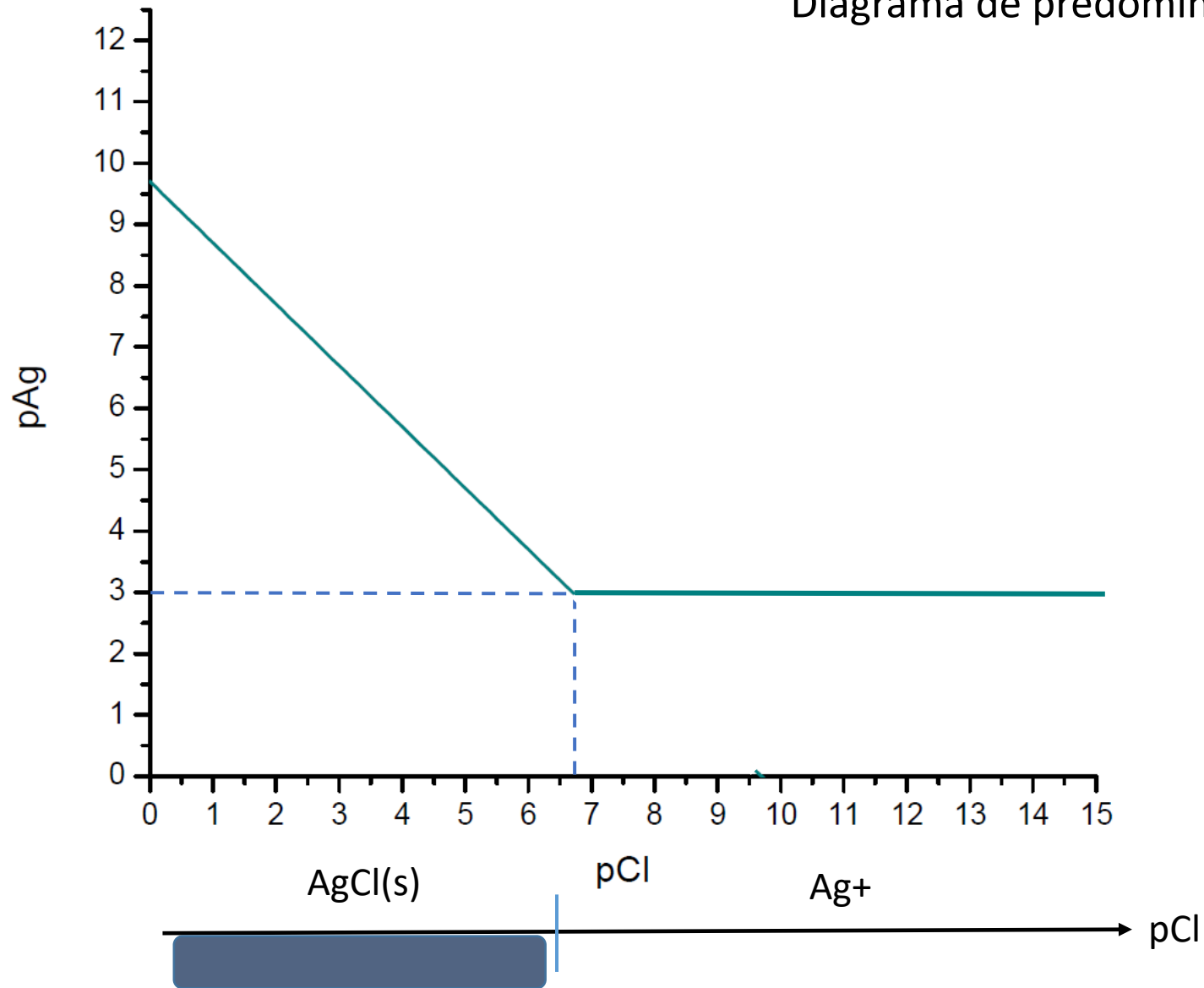


C_0 (M)	pAg	$[Cl^-]$ M	pCl
0,01	2	$10^{-7.7}$	7,7
0,001	3	$10^{-6.7}$	6,7
0,0001	4	$10^{-5.7}$	5,7

Límite máximo
para C_{Ag^+}

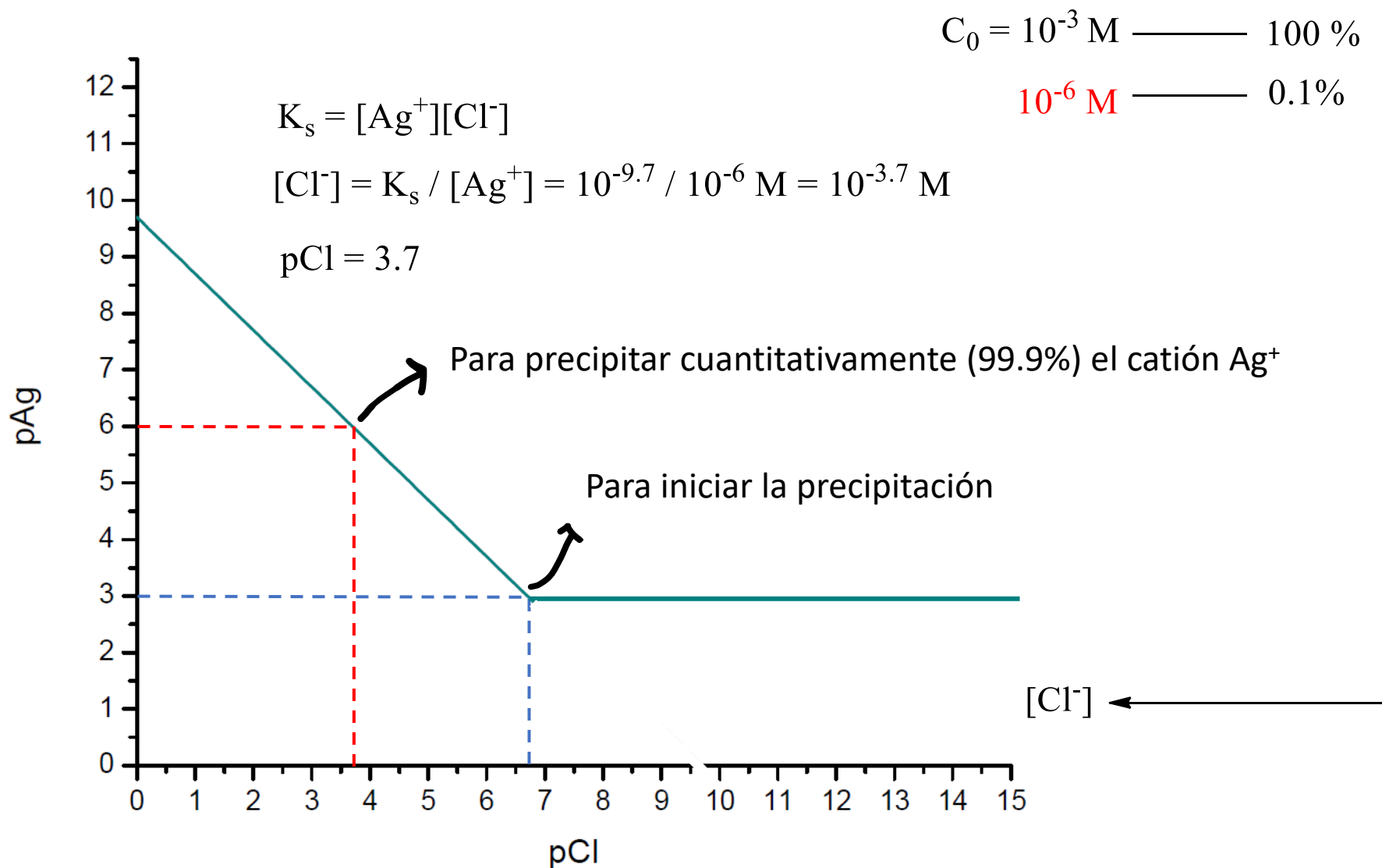
Estudio fisicoquímico

Diagrama de predominio de estado



Aplicaciones analíticas

Calcular la $[\text{Cl}^-]$ necesaria para precipitar el 99.9% del catión Ag^+ en concentración 0,001 M



Aplicaciones analíticas

Separación de Ca^{2+} , Sr^{2+} y Ba^{2+} por precipitación de sus sulfatos correspondientes

$$C_0 = [\text{Ca}^{2+}] = [\text{Sr}^{2+}] = [\text{Ba}^{2+}] = 0.001 \text{ M}$$

Compuesto pK_s

CaSO_4	4.6	$K_s = [\text{Ca}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]$	$\text{pK}_s = \text{pCa} + \text{pSO}_4$	$\text{pCa} = \text{pK}_s - \text{pSO}_4$
SrSO_4	6.5	$K_s = [\text{Sr}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]$	$\text{pK}_s = \text{pSr} + \text{pSO}_4$	$\text{pSr} = \text{pK}_s - \text{pSO}_4$
BaSO_4	10.4	$K_s = [\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]$	$\text{pK}_s = \text{pBa} + \text{pSO}_4$	$\text{pBa} = \text{pK}_s - \text{pSO}_4$

¿Se pueden separar cuantitativamente los tres cationes?

