

Capítulo 14 Precipitación y complejación.

En este tema se revisarán los conceptos básicos del equilibrio iónico de precipitación y del de complejación. Se plantearán ejercicios de cálculo de la solubilidad de una sal poco soluble y sobre las condiciones de precipitación. También se estudiará el papel de la complejación sobre la disolución de precipitados.

14.1 Precipitación.

Ejercicio 14.1. Indicar si es Cierto o Falso: La solubilidad de una sal es una magnitud que está relacionada con una constante de equilibrio, llamada constante del producto de solubilidad, o simplemente producto de solubilidad.

Ejercicio 14.2. Indicar si es Cierto o Falso: La constante del producto de solubilidad para el cromato de plata, Ag_2CrO_4 , tiene la expresión:

$$K_{\text{PS}} = [\text{Ag}^+]^2 [\text{CrO}_4^{2-}]$$

Ejercicio 14.3. ¿Cuál de las siguientes sales es más soluble en agua?

- a. AgCl b. CaSO_4 c. ZnS

Datos de K_{PS} a 25°C : $\text{AgCl} = 1.6 \cdot 10^{-10}$, $\text{CaSO}_4 = 2.4 \cdot 10^{-5}$, $\text{ZnS} = 3.0 \cdot 10^{-23}$

Ejercicio 14.4. Relaciona cada sal con la expresión de su solubilidad:

- | | |
|-----------------------------|-----------------------------------|
| 1. AgBr | a. $s = (K_{\text{PS}})^{1/2}$ |
| 2. PbCl_2 | b. $s = (K_{\text{PS}}/4)^{1/3}$ |
| 3. $\text{Al}(\text{OH})_3$ | c. $s = (K_{\text{PS}}/27)^{1/4}$ |
| 4. CaCO_3 | |

Ejercicio 14.5. Relaciona cada sal con el valor cualitativo de su solubilidad en agua:

- | | |
|--------------------|---------------------|
| 1. NaCl | a. Solubilidad baja |
| 2. PbCl_2 | b. Solubilidad alta |
| 3. AgCl | c. Insoluble |

Ejercicio 14.6. Indicar si es Cierto o Falso: Podemos aumentar la solubilidad del AgCl añadiendo HCl a la disolución.

Ejercicio 14.7. Para aumentar la solubilidad del cloruro de plomo en agua, tenemos que:

- | | |
|--------------------|--------------------------------------|
| a. añadir HCl | b. aumentar la temperatura |
| c. añadir más agua | d. añadir $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ |

Ejercicio 14.8. Al mezclar volúmenes iguales de una disolución 0.006M de sulfato de cobre con una disolución 0.006M de cloruro de calcio, ¿se producirá la precipitación del sulfato de calcio?

Dato: $K_{\text{PS}}(\text{CaSO}_4) = 2.4 \cdot 10^{-5}$

Ejercicio 14.9. Indicar si precipitará el hidróxido de magnesio en una disolución 0.01M en iones magnesio y a $\text{pH}=9$.

Dato: $K_{\text{PS}}(\text{Mg}(\text{OH})_2) = 1.2 \cdot 10^{-11}$

Ejercicio 14.10. Una disolución es 0.1 molar en los siguientes iones: cloruro, bromuro y cromato. A la disolución anterior se le añade, gota a gota, una disolución de AgNO_3 . ¿Qué sal de plata precipitará antes?

Datos de K_{PS} : $\text{AgCl} = 1.6 \cdot 10^{-10}$, $\text{AgBr} = 7.7 \cdot 10^{-13}$, $\text{Ag}_2\text{CrO}_4 = 1.9 \cdot 10^{-12}$

Ejercicio 14.11. Indicar si precipitará el BaF_2 al mezclar 20 ml de BaCl_2 0.01M con 30 ml de NaF 0.01M.

Dato: $K_{\text{PS}}(\text{BaF}_2) = 1.7 \cdot 10^{-6}$

Ejercicio 14.12. Calcula la solubilidad del cloruro de plata: a) en agua b) en una disolución 0.01M de HCl.

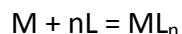
Dato: $K_{\text{PS}}(\text{AgCl}) = 1.6 \cdot 10^{-10}$

Ejercicio 14.13. Enumera tres formas de disolver un precipitado de una sal.

14.2 Complejación.

Ejercicio 14.14. Escribe la expresión de la constante de formación y de la constante

de inestabilidad de un complejo, según el proceso general:



Indica la relación entre ambas constantes.

Ejercicio 14.15. a) Escribe la expresión de la constante de inestabilidad para el ión complejo bis(tiosulfato)argentato(I), $Ag(S_2O_3)_2^{3-}$. b) Ídem para el ión complejo diamminaplata(I), $[Ag(NH_3)_2]^+$.

Ejercicio 14.16. El ión plata forma un complejo con el amoníaco, el ión diamminaplata(I) $[Ag(NH_3)_2]^+$, que presenta una constante de inestabilidad de $6.7 \cdot 10^{-8}$. Comentar cualitativamente si el amoníaco puede utilizarse para disolver un precipitado de cloruro de plata, $K_{ps}(AgCl)=1.6 \cdot 10^{-10}$.

Ejercicio 14.17. Calcula la concentración de los diferentes iones en una disolución 0.2M del ión complejo bis(tiosulfato)argentato(I).

Dato: $K_i(Ag(S_2O_3)_2^{3-})=3.5 \cdot 10^{-14}$

Ejercicio 14.18. Calcula la concentración de iones calcio libres cuando a 25 ml de una disolución 0.002M en iones calcio se le añaden 25 ml de una disolución 0.002M en EDTA. El pH del sistema es de 11.

Dato: $K_f(CaEDTA)=5.0 \cdot 10^{10}$ a pH=11.

Ejercicio 14.19. Se disuelve 1 g de un vidrio silicato, de composición 20% CaO, 5% MgO y el resto de SiO_2 , en 1 L de disolución 1M de HF. Indicar si precipitarán o no los fluoruros de calcio y de magnesio.

Datos pK_{ps} : $CaF_2=10.40$, $MgF_2=8.15$

Datos masas atómicas: Ca=40.1, Mg=24.3, O=16.0

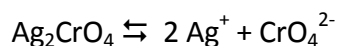
14.3 Respuestas a los ejercicios.

14.1. Cierto.

Cuando una sal llega a su concentración máxima en una disolución, la solubilidad, existe un equilibrio entre la sal sólida y los iones en disolución. La concentración de los iones en disolución es independiente de la cantidad de sólido que haya, por lo cual, cuando se escribe la expresión de la constante de equilibrio, no aparece la sal. La constante de equilibrio queda en función de las concentraciones de los iones en la saturación, los cuales, a su vez, están relacionados con la solubilidad de la sal. En los ejercicios siguientes se verán ejemplos prácticos.

14.2. Cierto.

El equilibrio de solubilidad del Ag_2CrO_4 es:



Su producto de solubilidad se expresa:

$$K_{\text{PS}} = [\text{Ag}^+]^2 [\text{CrO}_4^{2-}]$$

14.3. b. CaSO_4 .

Al comparar solubilidades de sales con estequiometría 1:1, como las del ejercicio, es más soluble la que posee un mayor producto de solubilidad.

14.4. 1 → a, 2 → b, 3 → c, 4 → a.

Al disociarse en iones una sal tipo AgBr o CaCO_3 , da lugar a un catión y un anión. Si s es la solubilidad de la sal, la concentración de cada uno de los iones es s y, por tanto, $K_{\text{PS}} = s^2$. Para una sal tipo PbCl_2 , la disociación conduce a dos aniones Cl^- y un catión Pb^{2+} ; por tanto, $[\text{Cl}^-] = 2s$ y $[\text{Pb}^{2+}] = s$, y entonces $K_{\text{PS}} = s \times (2s)^2 = 4s^3$. Para una sal tipo $\text{Al}(\text{OH})_3$ tenemos que $[\text{OH}^-] = 3s$ y $[\text{Al}^{3+}] = s$, por tanto, $K_{\text{PS}} = s \times (3s)^3 = 27s^4$.

14.5. 1 → b, 2 → a, 3 → c.

Los haluros de metales alcalinos, como el NaCl, son de carácter verdaderamente iónico o bastante iónico, por lo que su solubilidad en agua será alta. Para otros metales, como los de transición o los semimetales, el carácter covalente aumenta y la solubilidad en agua disminuye. En general, los cloruros metálicos son solubles, pero existen excepciones notables. El cloruro de plomo es poco soluble en agua fría, pero bastante más soluble en agua caliente. El cloruro de plata es muy insoluble. Otros cloruros insolubles son el de mercurio(I) y el de talio(I).

14.6. Falso.

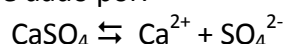
Recuerda que uno de los factores que afectan a la solubilidad de una sal es el efecto de ión común: Si se aumenta la concentración de uno de los iones que forma parte de la sal, disminuye la solubilidad de la misma. En el presente caso, al añadir HCl estamos añadiendo iones Cl^- y, por tanto, por efecto de ión común disminuirá la solubilidad del AgCl.

14.7. b.

La opción a (añadir HCl) y la d (añadir $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$), por efecto de ión común, disminuirían la solubilidad del PbCl_2 en lugar de aumentarla. La opción c (añadir más agua) aumentaría los gramos disueltos, pero no la solubilidad, que viene dada en unidades de concentración. La opción correcta es la b, puesto que la mayoría de sales aumentan su solubilidad con la temperatura.

14.8. No.

Para que una sal precipite es necesario que el producto de las concentraciones iónicas sea mayor que el producto de solubilidad. En este caso, el equilibrio de precipitación viene dado por:



Las concentraciones de los iones después de mezclar volúmenes iguales quedan divididas por 2 y por tanto: $[\text{Ca}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}] = 0.003 \text{ M}$. Si calculamos el producto iónico:

$$[\text{Ca}^{2+}] [\text{SO}_4^{2-}] = 9 \cdot 10^{-6} < K_{\text{PS}}$$

Por tanto, no se producirá la precipitación del sulfato de calcio.

14.9. No.

En primer lugar tenemos que calcular el producto iónico, y después ver si es mayor o menor que el producto de solubilidad $K_{PS} = [Mg^{2+}] [OH^-]^2$.

En el presente caso $[Mg^{2+}] = 0.01M$, mientras que $[OH^-] = 1 \cdot 10^{-5}$ (pH=9); por tanto:

$$[Mg^{2+}] [OH^-]^2 = 0.01 (1 \cdot 10^{-5})^2 = 1 \cdot 10^{-12} < K_{PS}$$

En consecuencia, no habrá precipitación.

14.10. El AgBr.

Precipitará antes aquella sal que necesite menos cantidad de ión plata para que se cumpla el producto de solubilidad. Si analizamos las 3 sales de la pregunta, podemos calcular la $[Ag^+]$ que necesita cada una para que se cumpla el K_{PS} :

$$\begin{array}{ll} AgCl: & [Ag^+] = 1.6 \cdot 10^{-10} / 0.1 = 1.6 \cdot 10^{-9} \text{ M} \\ AgBr: & [Ag^+] = 7.7 \cdot 10^{-13} / 0.1 = 7.7 \cdot 10^{-12} \text{ M} \\ Ag_2CrO_4: & [Ag^+] = (1.9 \cdot 10^{-12} / 0.1)^{1/2} = 4.3 \cdot 10^{-6} \text{ M} \end{array}$$

Por los resultados se observa que el AgBr es el que necesita menor concentración de ión plata y, por tanto, será el que precipitará primero.

14.11. No.

Calculemos las nuevas concentraciones después de la mezcla:

$$[Ba^{2+}] = 0.01 \times 20 / 50 = 0.004 \quad [F^-] = 0.01 \times 30 / 50 = 0.006$$

Calculemos ahora el producto iónico:

$$[Ba^{2+}] [F^-]^2 = 0.004 \times 0.006^2 = 1.4 \cdot 10^{-7} < K_{PS}$$

Por tanto, no habrá precipitación.

14.12. a) $1.3 \cdot 10^{-5} \text{M}$, b) $1.6 \cdot 10^{-8} \text{M}$.

a) Para el cloruro de plata en agua pura, tenemos que:



donde s es la solubilidad del AgCl. Con la expresión anterior se obtiene:

$$s = (K_{\text{PS}})^{1/2} = 1.3 \cdot 10^{-5} \text{M}.$$

b) En este caso las concentraciones de los iones Ag^+ y Cl^- en el medio serán: $[\text{Ag}^+] = s$ y $[\text{Cl}^-] = 0.01 + s$; s es siempre un valor muy pequeño para las sales insolubles, por lo tanto será despreciable frente a 0.01. Si ahora se aplica el producto de solubilidad:

$$K_{\text{PS}} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 0.01 \times s$$

obteniéndose que: $s = K_{\text{PS}}/0.01 = 1.6 \cdot 10^{-8}$.

14.13. Añadiendo un agente complejante de alguno de los iones de la sal, oxidando o reduciendo alguno de los iones de la sal, o bien por neutralización con un ácido cuando el anión de la sal es un OH^- o un anión derivado de un ácido débil. Existen otros métodos menos efectivos que son: Añadir más disolvente o aumentar la temperatura; para disolver todo el precipitado haría falta mucho disolvente, mientras que el aumento de la solubilidad con la temperatura es limitado y no puede disolver todo el precipitado, salvo en casos de sales ligeramente insolubles como el cloruro de plomo.

14.14. $K_f = [\text{ML}_n]/[\text{M}][\text{L}]^n$, $K_i = [\text{M}][\text{L}]^n/[\text{ML}_n]$.

Para el proceso de formación $\text{M} + n\text{L} \rightleftharpoons \text{ML}_n$ la expresión de la constante es:

$$K_f = [\text{ML}_n]/[\text{M}][\text{L}]^n$$

Para el proceso de disociación $\text{ML}_n \rightleftharpoons \text{M} + n\text{L}$ la expresión de la constante es:

$$K_i = [M][L]^n / [ML_n]$$

Se puede observar que estas constantes son inversa la una de la otra.

14.15. a) $K_i = [Ag^+] [S_2O_3^{2-}]^2 / [Ag(S_2O_3)_2^{3-}]$, b) $K_i = [Ag^+] [NH_3]^2 / [Ag(NH_3)_2^+]$.

a) Para el proceso de disociación $Ag(S_2O_3)_2^{3-} \rightleftharpoons Ag^+ + 2 S_2O_3^{2-}$, la expresión de la constante de inestabilidad es:

$$K_i = [Ag^+] [S_2O_3^{2-}]^2 / [Ag(S_2O_3)_2^{3-}]$$

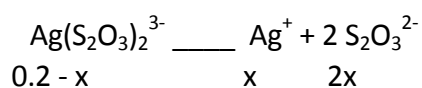
b) Para el proceso de disociación $Ag(NH_3)_2^+ \rightleftharpoons Ag^+ + 2 NH_3$, la expresión de la constante de inestabilidad es:

$$K_i = [Ag^+] [NH_3]^2 / [Ag(NH_3)_2^+]$$

14.16. El amoníaco sí puede utilizarse para disolver un precipitado de AgCl, siempre que no haya mucha cantidad de precipitado y se utilice amoníaco concentrado. La constante de inestabilidad del complejo formado por el amoníaco con la plata es pequeña, quiere esto decir que el complejo es estable, y además muy próxima al producto de solubilidad; utilizando amoníaco concentrado se puede ir complejando a la plata hasta disolver finalmente todo el precipitado. Éste es un efecto del principio de Le Chatelier.

14.17. $[Ag^+] = 1.2 \cdot 10^{-5} M$, $[S_2O_3^{2-}] = 2.4 \cdot 10^{-5} M$, $[Ag(S_2O_3)_2^{3-}] = 0.2 M$.

Planteando el equilibrio de disociación resuelto en el ejercicio 14.15:



y aplicando la expresión de la constante de inestabilidad:

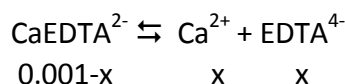
$$K_i = [Ag^+] [S_2O_3^{2-}]^2 / [Ag(S_2O_3)_2^{3-}] = 4x^3 / (0.2 - x) \approx 4x^3 / 0.2$$

obtenemos $x = 1.2 \cdot 10^{-5}$ y por tanto:

$$[\text{Ag}^+] = 1.2 \cdot 10^{-5} \text{ M}, [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] = 2.4 \cdot 10^{-5} \text{ M}, [\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}] = 0.2 \text{ M}.$$

14.18. $[\text{Ca}^{2+}] = 1.4 \cdot 10^{-7} \text{ M}$.

Al mezclar las disoluciones obtenemos que: $[\text{Ca}^{2+}] = 0.001 \text{ M}$ y $[\text{EDTA}] = 0.001 \text{ M}$. A $\text{pH} = 11$ el EDTA se encuentra en forma de ión con 4 cargas negativas y forma un complejo muy estable con el ión calcio, con una constante de formación muy alta. Por tanto podemos suponer que todo el calcio y el EDTA se han complejado, y después plantear el equilibrio de disociación del complejo:



$$K_f = 1/K_i = 2.0 \cdot 10^{11} = x^2 / (0.001-x) \approx x^2 / 0.001$$

Por tanto, $x = [\text{Ca}^{2+}] = (0.001 \times K_i)^{1/2} = 1.4 \cdot 10^{-7} \text{ M}$.

Se puede observar que la concentración de iones calcio libres es despreciable frente a la de la forma complejada. La formación del complejo CaEDTA tiene aplicaciones prácticas para la disolución de depósitos de calcio, los cuales son muy frecuentes cuando se usan aguas corrientes y, en especial, aguas duras.

14.19. Sí que precipitarán.

Calculemos la concentración de iones calcio y de iones magnesio que se obtendría al disolver el vidrio, en caso de que no precipitaran:

$$1 \text{ g vidrio} \times (20 \text{ g CaO} / 100 \text{ g vidrio}) \times (1 \text{ mol CaO} / 56.1 \text{ g CaO}) = 3.56 \cdot 10^{-3} \text{ moles CaO}$$

$$3.56 \cdot 10^{-3} \text{ moles CaO} \times (1 \text{ mol Ca} / 1 \text{ mol CaO}) = 3.56 \cdot 10^{-3} \text{ moles Ca}$$

$$[\text{Ca}^{2+}] = 3.56 \cdot 10^{-3} \text{ moles} / 1 \text{ L} = 3.56 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$1 \text{ g vidrio} \times (5 \text{ g MgO} / 100 \text{ g vidrio}) \times (1 \text{ mol MgO} / 40.3 \text{ g MgO}) = 1.24 \cdot 10^{-3} \text{ moles MgO}$$

$$1.24 \cdot 10^{-3} \text{ moles MgO} \times (1 \text{ mol Mg} / 1 \text{ mol MgO}) = 1.24 \cdot 10^{-3} \text{ moles Mg}$$

$$[\text{Mg}^{2+}] = 1.24 \cdot 10^{-3} \text{ moles} / 1 \text{ L} = 1.24 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

La cantidad de ácido fluorhídrico gastada en la disolución del vidrio es despreciable y podemos considerar que $[\text{F}^-] = 1 \text{ M}$.

Calcularemos ahora los productos iónicos y los compararemos con los productos de solubilidad:

$$[\text{Ca}^{2+}] [\text{F}^-]^2 = 3.56 \cdot 10^{-3} \gg K_{\text{ps}}(\text{CaF}_2)$$

$$[\text{Mg}^{2+}] [\text{F}^-]^2 = 1.24 \cdot 10^{-3} \gg K_{\text{ps}}(\text{MgF}_2)$$

Por consiguiente, tanto el fluoruro de calcio como el de magnesio precipitarán.