

EQUILIBRIO DE PRECIPITACIÓN

Ing. Carlos Brunatti
Lic. Ana María Martín

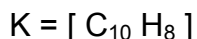
LA SOLUBILIDAD DE LOS COMPUESTOS IÓNICOS

Introducción

La experiencia muestra que ciertas sustancias, puestas en solución acuosa, no se disuelven completamente y se obtiene así una solución acuosa saturada en presencia del sólido. El agua es un solvente disociante, los compuestos iónicos existen al estado de iones dispersos en la solución, en ciertos casos menos frecuentes se encuentran también los pares de iones no disociados.

Para una sustancia, se define la **solubilidad** como la concentración de la misma en la solución saturada en equilibrio con el sólido, líquido o gas no disuelto.

Ejemplo: para una solución de naftaleno en agua en equilibrio con la sustancia sólida,



K es una constante de equilibrio y no es producto de solubilidad.

Las expresiones solución saturada y solución muy concentrada no son equivalentes. La solución acuosa de naftaleno tiene una solubilidad de 2×10^{-4} M, es una solución saturada y sin embargo es diluida.

Cuando la sustancia que se disuelve en agua por disociación iónica es escasamente soluble, la solución es diluida y en forma aproximada, se puede expresar el producto de solubilidad en función de las concentraciones molares de los iones en equilibrio.

Producto de solubilidad

Se define producto de solubilidad para electrolitos escasamente solubles en agua, y totalmente disociados en solución acuosa saturada, como la multiplicación de las concentraciones molares de los iones en equilibrio con el sólido.

Ejemplo:



$$K_{ps}(AgCl) = [Ag^+][Cl^-]$$

Esta expresión es válida siempre que se cumplan las condiciones para las cuales está definida. En presencia de otros iones que no sean los que forman parte del precipitado, esta expresión no es válida. Se emplea el producto de solubilidad condicional.

El producto de solubilidad varía con el tamaño de las partículas; la solubilidad aumenta al disminuir el tamaño de las partículas.

Ejemplo: $PbCrO_4$

Radio (mm)	Kps
9×10^{-5}	$2,1 \times 10^{-14}$
3×10^{-3}	$1,24 \times 10^{-14}$

Para una sal de la forma C_mA_n , si su disolución parcial en agua produce una solución saturada, se simboliza el equilibrio heterogéneo:



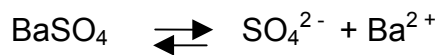
Sin tener en cuenta las propiedades ácido – base de los iones,

$$K_{ps} = [C^{n+}]^m [A^{m-}]^n$$

De esta ecuación se obtienen ciertas conclusiones.

1. A medida que aumenta la concentración de uno de los iones, disminuye la concentración del otro y viceversa. Esta regla permite, no solamente, evaluar las pérdidas causadas por solubilidad en ciertas circunstancias, sino también disminuir esas pérdidas agregando exceso del ion precipitante (efecto de ion común)

Ejemplo: Calcule la concentración de ion bario (II) en una solución saturada de sulfato de bario y en una solución que también es 0,1 M de sulfato de sodio. $K_{ps} (BaSO_4) = 6,3 \times 10^{-10}$



$$K_{ps} = [SO_4^{2-}] [Ba^{2+}]$$

En la solución saturada: $[SO_4^{2-}] = [Ba^{2+}] \Rightarrow [Ba^{2+}] = (K_{ps} (BaSO_4))^{1/2} = 2,51 \times 10^{-5} M$

Cuando hay un exceso de iones sulfato, la concentración de bario se calcula a partir del K_{ps}

$$[Ba^{2+}] = K_{ps} (BaSO_4) / [SO_4^{2-}] = 6,3 \times 10^{-10} / 1 \times 10^{-1} = 6,3 \times 10^{-9} M$$

La cantidad de sulfato de bario que queda sin precipitar ha disminuido 4000 veces, al haber presente en la solución sulfato de sodio.

2. Se puede predecir si se formará o no un precipitado a partir de la concentración de los iones que lo constituyen. Si el producto de las concentraciones de los iones es mayor que el producto de solubilidad, se espera que aparezca precipitado.

Ejemplo: el “agua de yeso” es una solución saturada de $CaSO_4$. Si se mezclan volúmenes iguales de agua de yeso y de solución que contiene $1 \times 10^{-2} M$ de iones estroncio, ¿se formará un precipitado de $SrSO_4$?

$$K_{ps} (CaSO_4) = 1,6 \times 10^{-4}$$

$$K_{ps} (SrSO_4) = 1,6 \times 10^{-6}$$

Para el agua de yeso: $[SO_4^{2-}] = [Ca^{2+}] = (K_{ps} CaSO_4)^{1/2} = (1,6 \times 10^{-4})^{1/2} = 1,26 \times 10^{-2} M$

Después de tener en cuenta el efecto de la dilución, la $[SO_4^{2-}] = 0,63 \times 10^{-2} M$

y la $[Sr^{2+}] = 0,5 \times 10^{-2} M$

$$[SO_4^{2-}] [Sr^{2+}] = (0,63 \times 10^{-2}) (0,5 \times 10^{-2}) = 3,15 \times 10^{-5} > K_{ps} (SrSO_4)$$

Entonces aparece precipitado.

3. La formación de sustancias escasamente solubles es un método conveniente para la separación y determinación. Es útil, en este aspecto, introducir el concepto de precipitación cuantitativa, lo cual significa que la misma se completa en un 99,9 %; esto es, la concentración de la sustancia a determinar disminuye en un factor de al menos 10^3 . El producto de solubilidad permite predecir las condiciones de concentración para la precipitación cuantitativa, y el exceso necesario del ión precipitante.

Ejemplo: ¿Qué exceso de solución de BaCl_2 se debe agregar para precipitar cuantitativamente los iones sulfato de una solución $1 \times 10^{-3} \text{ M}$ de Na_2SO_4 ?

$$K_{ps} (\text{BaSO}_4) = 6,3 \times 10^{-10}$$

Para que la concentración de iones sulfato en solución disminuya en un factor de 10^3 , por ejemplo de 10^{-3} M a 10^{-6} M , el exceso necesario de iones bario se calcula a partir del producto de solubilidad.

$$[\text{Ba}^{2+}] = K_{ps} (\text{BaSO}_4) / [\text{SO}_4^{2-}] = 6,3 \times 10^{-10} / 1 \times 10^{-6} = 6,3 \times 10^{-4} \text{ M}$$

4. A partir del producto de solubilidad, se puede deducir el valor de la solubilidad de la sustancia.

Relación entre solubilidad y producto de solubilidad

Siempre en el solvente agua y cuando solamente existe el equilibrio entre el sólido y sus iones. Tomemos como ejemplo el equilibrio de la precipitación del AgCl .

Cuando se disuelve en agua 1 mol de este electrolito univalente, se libera la misma cantidad de moles de iones plata que de iones cloruros. Se deduce entonces, que la solubilidad del cloruro de plata en agua es igual a la concentración de los iones plata o de los iones cloruros.

$$K_{ps} (\text{AgCl}) = [\text{Ag}^+] [\text{Cl}^-] = S^2$$

$$S_{(\text{AgCl})} = (K_{ps} (\text{AgCl}))^{1/2}$$

Para el caso general de un precipitado con una fórmula C_mA_n un mol del compuesto cederá una fracción de m y n moles de iones respectivamente, cuando se disuelva en agua.

La solubilidad se expresa como:

$$S_{(\text{C}_m\text{A}_n)} = [\text{C}^{n+}] / m = [\text{A}^{m-}] / n$$

$$S_{(\text{C}_m\text{A}_n)} = (K_{ps} (\text{C}_m\text{A}_n) / m^m n^n)^{1/(m+n)}$$

Las relaciones obtenidas se emplean para el cálculo de la solubilidad a partir del valor conocido del producto de solubilidad.

Ejemplo:

1. Se agita una cantidad de PbCl_2 , escasamente soluble con agua pura, durante un cierto tiempo. Se deja que sedimente el precipitado y se toma una muestra de la capa superior

clara, para analizar plomo. Se encuentra que la $[Pb^{2+}]$ es $2,71 \times 10^{-2} M$. ¿Cuál es el valor del producto de solubilidad del $PbCl_2$?

$$S_{(PbCl_2)} = [Pb^{2+}] = 2,71 \times 10^{-2} M$$

$$K_{ps} (PbCl_2) = 4 S^3 = 4 \times (2,71 \times 10^{-2})^3 = 8 \times 10^{-5}$$

2. A partir de los valores de los productos de solubilidad del $AgCl$ y Ag_2CrO_4 calcule:
- Cuál de los compuestos es más soluble.
 - La concentración de iones plata en la solución saturada en ambos casos.

$$K_{ps} (AgCl) = 1,8 \times 10^{-10} \quad K_{ps} (Ag_2CrO_4) = 2,7 \times 10^{-12}$$

a) Se puede llegar a una conclusión errónea de que el cloruro de plata es más soluble que el cromato de plata, dado que el $K_{ps} (AgCl)$ es mayor que el $K_{ps} (Ag_2CrO_4)$

$$S_{(AgCl)} = (K_{ps} (AgCl))^{1/2} = (1,8 \times 10^{-10})^{1/2} = 1,34 \times 10^{-5} M$$

$$S_{(Ag_2CrO_4)} = (K_{ps} (Ag_2CrO_4) / 4)^{1/3} = (2,7 \times 10^{-12} / 4)^{1/3} = 8,78 \times 10^{-5} M$$

La solubilidad del cromato de plata es 6 veces mayor que la del cloruro de plata.

b) $S_{(AgCl)} = [Ag^+] = 1,34 \times 10^{-5} M$
 $S_{(Ag_2CrO_4)} = [Ag^+] / 2 \Rightarrow [Ag^+] = 2 S_{(Ag_2CrO_4)} = 2 \times 8,78 \times 10^{-5} = 1,75 \times 10^{-4} M$

Variación de la solubilidad por efecto de ion común

Se considera la solubilidad de $C_m A_n$ en presencia de c_a moles por litro del anión A^{m-}

$$K_{ps} (C_m A_n) = (m S)^m (n S + c_a)^n$$

Dado que la sustancia es escasamente soluble, se puede considerar que c_a es mucho mayor que $n S$ y entonces, simplificando:

$$K_{ps} = (m S)^m c_a^n$$

Disminuye la solubilidad.

Ejemplo: Valores de solubilidad del $AgCl$ y del Ag_2CrO_4 en las siguientes soluciones.

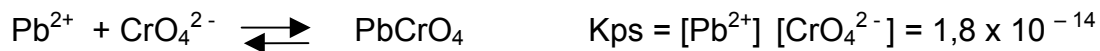
Compuesto	Solución	K_{ps}	S
$AgCl$	0,01 M $NaNO_3$	$1,8 \times 10^{-10} = S^2$	$1,3 \times 10^{-5} M$
$AgCl$	0,01 M $AgNO_3$	$1,8 \times 10^{-10} = 0,01 S$	$1,8 \times 10^{-8} M$
$AgCl$	0,01 M $NaCl$	$1,8 \times 10^{-10} = 0,01 S$	$1,8 \times 10^{-8} M$
Ag_2CrO_4	0,01 M $NaNO_3$	$2,7 \times 10^{-12} = 4 S^3$	$8,7 \times 10^{-3} M$
Ag_2CrO_4	0,01 M $AgNO_3$	$2,7 \times 10^{-12} = (0,01)^2 S$	$2,7 \times 10^{-8} M$
Ag_2CrO_4	0,01 M Na_2CrO_4	$2,7 \times 10^{-12} = 0,01 S^2$	$1,6 \times 10^{-5} M$

En general, cuanto mayor es el número de iones de una especie química particular presente por mol en un compuesto, mayor es la disminución de la solubilidad de ese compuesto en una solución que contenga ion común.

Precipitación fraccionada

Cuando se tiene una mezcla de dos o más cationes o aniones, que precipitan con un mismo reactivo, formando compuestos escasamente solubles, y se quiere predecir cual de ellos lo hace primero, se debe calcular cual de los dos compuestos requiere la menor cantidad de reactivo para alcanzar la saturación de la solución.

Ejemplo: se tiene una solución que contiene $[Ag^+] = [Pb^{2+}] = 1 \times 10^{-2} M$; se agrega solución de cromato de potasio.



$$[CrO_4^{2-}]_{Ag^+} = 2,7 \times 10^{-12} / (1 \times 10^{-2})^2 = 2,7 \times 10^{-8} M$$

$$[CrO_4^{2-}]_{Pb^{2+}} = 1,8 \times 10^{-14} / (1 \times 10^{-2}) = 1,8 \times 10^{-12} M$$

Precipitará primero el más insoluble, el que necesita menor cantidad de reactivo precipitante para saturar la solución, en este caso $PbCrO_4$

Otra forma de determinar qué precipita primero es la siguiente: se hace una relación entre los K_{ps} , de manera que se simplifique el ion común.

$$\begin{aligned} K_{ps} (Ag_2CrO_4) / K_{ps} (PbCrO_4) &= [Ag^+]^2 [CrO_4^{2-}] / [Pb^{2+}] [CrO_4^{2-}] = [Ag^+]^2 / [Pb^{2+}] = \\ &= 2,7 \times 10^{-12} / 1,8 \times 10^{-14} = 150 \end{aligned}$$

Se determina la misma relación, pero con las concentraciones iniciales de los iones a precipitar.

$$[Ag^+]_i^2 / [Pb^{2+}]_i = (1 \times 10^{-2})^2 / (1 \times 10^{-2}) = 1 \times 10^{-2}$$

Cuando se agrega CrO_4^{2-} el sistema va a evolucionar hasta que la relación inicial establecida llegue al valor de concentraciones correspondiente a la precipitación simultánea, o sea, en este ejemplo de 1×10^{-2} a 150, por lo cual la $[Pb^{2+}]$ en la solución debe disminuir, entonces el $PbCrO_4$ precipita primero.

Veamos otro ejemplo: si se tiene una mezcla de iones Cl^- y Br^- , y se agrega como reactivo precipitante $AgNO_3$ para que precipite $AgCl$ y $AgBr$. $[Cl^-]_i = 1 M$ $[Br^-]_i = 1 \times 10^{-3} M$

$$K_{ps} (AgBr) / K_{ps} (AgCl) = [Ag^+] [Br^-] / [Ag^+] [Cl^-] = [Br^-] / [Cl^-] =$$

$$[\text{Br}^-] / [\text{Cl}^-] = 7,7 \times 10^{-13} / 1,8 \times 10^{-10} = 4,3 \times 10^{-3}$$

$$[\text{Br}^-]_i / [\text{Cl}^-]_i = 1 \times 10^{-3}$$

Como la relación de concentraciones inicial es 1×10^{-3} , es decir menor que la relación cuando comienza la precipitación conjunta, precipita primero el ion cloruro hasta que la relación de concentraciones alcance la de los productos de solubilidad, a partir de ello precipitan simultáneamente.

En cambio, si se tiene una solución con iones $[\text{Cl}^-] = 1 \times 10^{-7} \text{ M}$ y $[\text{CrO}_4^{2-}] = 1 \times 10^{-4} \text{ M}$ y se agrega reactivo precipitante AgNO_3

$$\begin{aligned} K_{ps} (\text{Ag}_2\text{CrO}_4) / K_{ps}^2 (\text{AgCl}) &= [\text{Ag}^+]^2 [\text{CrO}_4^{2-}] / [\text{Ag}^+]^2 [\text{Cl}^-]^2 = [\text{CrO}_4^{2-}] / [\text{Cl}^-]^2 = \\ &= 2,7 \times 10^{-12} / (1,8 \times 10^{-10})^2 = 8,4 \times 10^7 \end{aligned}$$

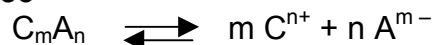
$$[\text{CrO}_4^{2-}]_i / [\text{Cl}^-]_i^2 = 1 \times 10^{-4} / (1 \times 10^{-7})^2 = 1 \times 10^{10}$$

Como la relación de concentraciones iniciales es mayor que la relación de concentraciones de productos de solubilidad, en este caso precipita primero el cromato de plata desde que la relación 1×10^{10} se reduzca a $8,4 \times 10^7$; si la relación de concentraciones inicial fuera entre un valor cercano a cero hasta del orden de 1×10^7 precipitaría primero el cloruro de plata.

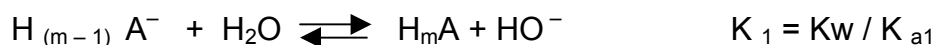
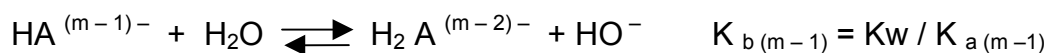
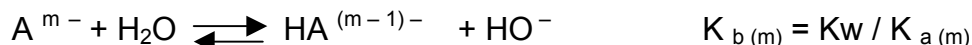
Influencia del pH sobre la solubilidad de una sal poco soluble

El pH de la solución en la que se efectúa la reacción de disolución de una sal poco soluble, influye sobre su solubilidad si los iones C^{n+} y A^{m-} tiene propiedades ácido básicas.

Si al equilibrio heterogéneo



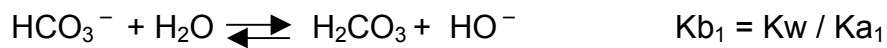
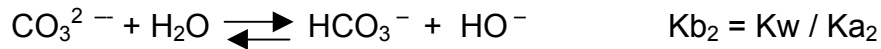
Se agregan los equilibrios de protonación sucesivos de A^{m-} , base débil:



La solubilidad se debe escribir: $[\text{C}^{n+}] = mS \quad \sum \text{H}_i \text{A}^{(m-i)-} = nS$

Ejemplo: si se desea conocer la solubilidad de los carbonatos poco solubles, en particular aquellos formados con los iones de los alcalinos térreos.

pKps	Sal escasamente soluble
5,00	MgCO ₃
8,32	CaCO ₃
9,00	SrCO ₃
8,09	BaCO ₃



La solubilidad S del carbonato de estroncio debe tener en cuenta al carbonato en todas sus formas, es decir:

$$S = [\text{Sr}^{2+}] = [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{H}_2\text{CO}_3]$$

A partir de K_{a1} y K_{a2} $[\text{HCO}_3^-] = [\text{CO}_3^{2-}] [\text{H}_3\text{O}^+] / K_{a2}$

$$[\text{H}_2\text{CO}_3] = [\text{CO}_3^{2-}] [\text{H}_3\text{O}^+]^2 / K_{a1} K_{a2}$$

Reemplazando: $S = [\text{Sr}^{2+}] = [\text{CO}_3^{2-}] \{1 + ([\text{H}_3\text{O}^+] / K_{a2}) + ([\text{H}_3\text{O}^+]^2 / K_{a1} K_{a2})\}$

En la expresión del producto de solubilidad:

$$K_{ps} = [\text{Sr}^{2+}] [\text{CO}_3^{2-}] = S^2 / \{1 + ([\text{H}_3\text{O}^+] / K_{a2}) + ([\text{H}_3\text{O}^+]^2 / K_{a1} K_{a2})\}$$

De donde:

$$S^2 = K_{ps} \{1 + ([\text{H}_3\text{O}^+] / K_{a2}) + ([\text{H}_3\text{O}^+]^2 / K_{a1} K_{a2})\}$$

Esta expresión permite calcular la solubilidad en función del pH de la solución o viceversa, y se puede hallar tres dominios de pH en los cuales log S se expresa en forma simple en función del pH.

A $\text{pH} > 11,3$ predomina $\text{CO}_3^{2-} \Rightarrow S^2 = K_{ps} \Rightarrow 2 \log S = \log K_{ps}$

$$\log S = \frac{1}{2} \text{p}K_{ps}, \text{ independiente del pH}$$

$7,4 < \text{pH} < 9,3$ predomina $\text{HCO}_3^- \Rightarrow S^2 = K_{ps} [\text{H}_3\text{O}^+] / K_{a2}$

$$\log S = 0,15 - \frac{1}{2} \text{pH}$$

A $\text{pH} < 5,4$ predomina $\text{H}_2\text{CO}_3 \Rightarrow S^2 = K_{ps} [\text{H}_3\text{O}^+]^2 / K_{a1} K_{a2}$

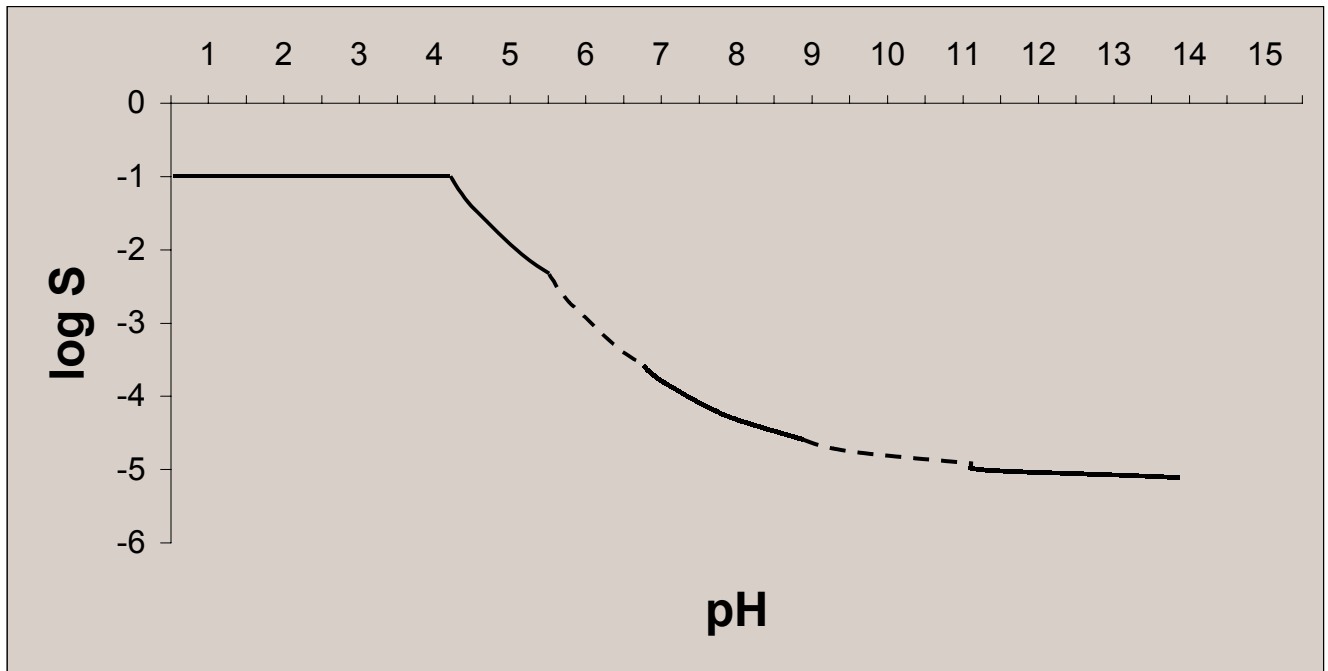
$$\log S = 3,35 - \text{pH}$$

La solubilidad aumenta cuando disminuye el pH. (Figura 1)

En puntos se dibuja la curva de solubilidad en los dominios intermedios.

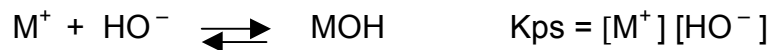
$5,4 < \text{pH} < 7,4$ y $9,3 < \text{pH} < 11,3$

Figura 1



Solubilidad de hidróxidos poco solubles en función del pH

En general, si se tiene un catión M^+ que forma parte de una sal MX , en una solución ácida, al agregar un hidróxido, el pH aumenta, es decir, aumenta la concentración de ion hidroxilo, de manera que se alcance a satisfacer el producto de solubilidad del hidróxido MOH .



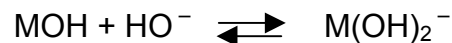
Entonces comienza a precipitar MOH .

Teniendo en cuenta que $k_w = [H_3O^+] [HO^-]$, se puede escribir:

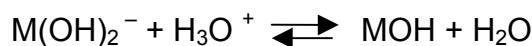
$$[M^+] = K_{ps (MOH)} / [HO^-] = K_{ps (MOH)} [H_3O^+] / K_w$$

Esta relación permite calcular la concentración de iones M^+ a diversos valores de pH, en solución básica.

Si el hidróxido MOH es anfótero, en solución básica se tiene el equilibrio:



El valor de $[M(OH)_2^-]$ se puede obtener, teniendo en cuenta el equilibrio:



Que está caracterizado por una constante $K = [M(OH)_2^-] [H_3O^+]$

Esta constante se determina experimentalmente y en muchos casos es conocida: por lo tanto,

$$[M(OH)_2^-] = K / [H_3O^+]$$

O sea, desestimando la concentración del precipitado disuelto, la solubilidad del hidróxido esta dado por:

$$S = [M^+] + [M(OH)_2^-]$$

Reemplazando

$$S = (K_{ps} (MOH) [H_3O^+]) / (K_w + K / [H_3O^+])$$

Esta expresión también es válida para la solución saturada.

Para valores altos de $[H_3O^+]$, se desestima el término $K / [H_3O^+]$; en medio básico ocurre lo contrario.

Si se hace el diagrama de S en función del pH, se obtiene una curva formada por dos partes: la primera varía siguiendo la expresión $K_{ps} / k_w \times 10^{-pH}$; la segunda parte varía siguiendo la expresión $K \times 10^{pH}$

Para una variación de una unidad de pH, el valor de S varía en la relación de 1 a 10.

En la Figura 2, se indica cómo varía la solubilidad de un hidróxido anfótero genérico MOH con el pH.

La curva "a" representa la disminución de la solubilidad del hidróxido MOH con el aumento del pH, partiendo de una solución ácida de M^+ .

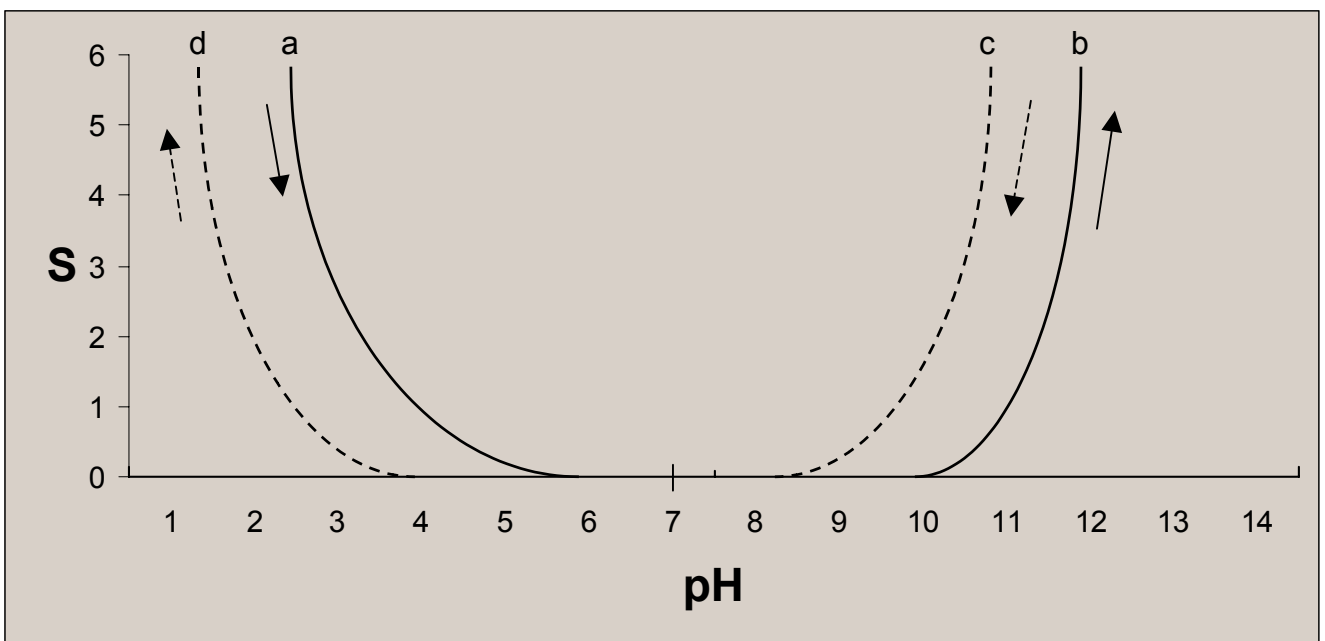
La curva "b" representa la redisolución del hidróxido MOH precipitado, con el aumento del pH, debido a las propiedades del hidróxido anfótero.

La curva "c" representa la disminución de la solubilidad del hidróxido al disminuir el pH, partiendo de una solución de $M(OH)_2^-$.

La curva "d" representa la redisolución del MOH precipitado, por disminución del pH.

En teoría, las ramas "c" y "d" deberían coincidir respectivamente con las ramas "b" y "a"; en la práctica, en realidad, ellas no coinciden. Los hidróxidos sufren el fenómeno de envejecimiento, es decir se transforman en formas "condensadas" que requieren para la redisolución un pH distinto del pH de la precipitación.

Figura 2



Disolución de los precipitados

El equilibrio general $C_m A_n \rightleftharpoons m C^{n+} + n A^{m-}$ indica que el precipitado se puede disolver si se reducen suficientemente las concentraciones de los iones.

La reducción de la concentración se efectúa eliminando los iones por medio de reacciones químicas.

Los aniones se pueden eliminar por formación de ácidos débiles o por oxidación. Los cationes se pueden eliminar por formación de iones complejos.

- Formación de ácidos débiles

Se tiene, por ejemplo, un precipitado de acetato de plata. Los equilibrios son los siguientes.

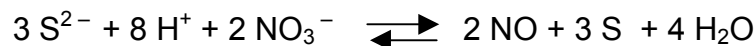


Si a un precipitado de acetato de plata se le agrega una cantidad de ácido fuerte, el catión hidrógeno neutraliza al anión hidroxilo (producto de la hidrólisis del anión de la sal escasamente soluble) con lo cual los equilibrios se desplazan hacia la derecha. Esto implica la disolución del precipitado.

Las sales de aniones básicos muy débiles, por ejemplo, $BaSO_4$ y $AgCl$, aumentan poco su solubilidad en ácidos fuertes debido a que es pequeña la combinación entre el anión y el ion hidrógeno para formar el ácido.

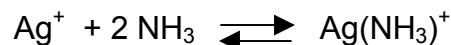
- Oxidación

Si el anión es un reductor, se puede eliminar por oxidación a una especie química que no intervenga en el equilibrio del precipitado con sus iones. Las disoluciones de los sulfuros en soluciones de ácido nítrico son ejemplos de este caso debido que ocurre la reacción:



- Formación de iones complejos

Si se tiene un precipitado como el cloruro de plata, al cual se le agrega solución de amoníaco, los equilibrios son:



En este caso el ligando NH_3 reacciona con los iones Ag^+ formando el complejo, desplazando el equilibrio hacia la derecha. Un exceso de ligando, favorece la formación del complejo, lo cual implica la disolución del precipitado.

Formación de los precipitados

Se han visto los factores que afectan la solubilidad de un sólido en un líquido, sin considerar aquellos que tienen en cuenta su formación y la pureza de un precipitado, en una solución. Consideremos las etapas involucradas en la formación de un precipitado, los factores que afectan el tamaño de las partículas y los tipos de impurezas que contaminan al precipitado.

Un sólido iónico en agua, comienza a disolverse desde la superficie, y por lo tanto, aumenta continuamente la concentración de iones en la solución. Sin embargo, al moverse los iones en la solución pueden aproximarse a la superficie del sólido lo suficientemente cerca como para ser reincorporados en el cristal.

La velocidad de disolución es una función de la temperatura y de la superficie específica, pero se puede considerar, constante para un sólido y una solución dados. La velocidad de reincorporación en el sólido es una función de la concentración de los iones en solución y por lo tanto, aumenta a medida que se disuelve el sólido. En estas circunstancias, se logra un equilibrio en el cual, la velocidad de disolución se iguala con la de reincorporación al sólido y la solución esta saturada.

O sea, una solución saturada contiene el sólido disuelto que se puede disolver, a esa temperatura, en contacto con el sólido no disuelto y se puede definir como una solución en la cual el soluto disuelto permanecerá en equilibrio con soluto sólido. Se debe tener en cuenta que la solución seguirá siendo saturada si se separa el sólido por decantación o filtración, siempre que la temperatura permanezca constante. El producto de las concentraciones de los iones la solución saturada iguala al producto de solubilidad.

La solubilidad de la mayoría de los sólidos aumenta cuando lo hace la temperatura, de manera que si se satura una determinada cantidad de solvente con un sólido a una temperatura elevada y se enfría la solución, es posible que se separe sólido de la solución. Tal solución es sobresaturada dado que contiene más sólido disuelto que el que podría disolverse a esa temperatura.

La sobresaturación es un estado metaestable y puede pasar a un estado estable por agitación, o por el agregado de cristales de soluto, u otras partículas pequeñas que pueden actuar como centros de nucleación.

Consideremos los distintos tipos de mezclas que se encuentran en el análisis, especialmente en relación con el tamaño de las partículas:

La solución es una mezcla homogénea de soluto y solvente. El soluto no se separa por decantación ni por filtración; el diámetro de los iones o moléculas es menor que 1×10^{-7} cm, es decir, de 1 nm o menos.

Las suspensiones de sólidos en líquidos, como arena en agua, son lo suficientemente grandes como para sedimentar por acción de la gravedad, si se las deja en reposo el tiempo adecuado; el tamaño de la partícula mínimo que sedimentará por gravedad es de 100 nm. La fase dispersa en las suspensiones, está constituida por las partículas formadas por muchos átomos o moléculas, que se dispersan en forma heterogénea entre las moléculas del medio de dispersión. Sedimentan y se pueden separar mediante filtración común.

Las dispersiones en las cuales el tamaño de las partículas está entre el de las soluciones y el de las suspensiones, son las coloidales o simplemente coloide.

Son heterogéneas, pues la fase dispersa está constituida por un gran número de átomos, moléculas o iones; sin embargo, los coloides no sedimentan y la fase dispersa no se puede separar por filtración común, pues las partículas son lo suficientemente pequeñas como para pasar por los filtros más finos.

Los coloides son estables y presentan el efecto Tyndall y el movimiento Browniano.

El efecto Tyndall es el fenómeno en que un haz de radiación al pasar por un coloide, si es visible, se puede ver pues las partículas coloidales difunden la radiación.

El movimiento desordenado o al azar de las partículas coloidales se denomina movimiento Browniano; las partículas parecen moverse en línea recta con cambios rápidos de dirección y velocidad.

La estabilidad de los coloides resulta, al menos en parte, del hecho que las partículas coloidales están cargadas y por eso, se repelen unas a otras debido a la repulsión eléctrica entre cargas semejantes.

Las partículas coloidales también poseen gran superficie específica.

Si se mezclan soluciones que contienen compuestos solubles iónicos, y que podría formarse un precipitado, que depende de las concentraciones de los iones; se formará el precipitado si el producto de las concentraciones de los iones (producto iónico) es mayor que el producto de solubilidad de la sustancia escasamente soluble.

Las etapas reales para la formación del precipitado pueden ser muy complicadas, pero para un compuesto formado por dos iones, primero se aproximan para formar pares iónicos, que se mantienen unidos por atracción electrostática.

Tales pares iónicos pueden crecer por el agregado de iones, o pares de iones, para constituir agrupaciones iónicas, formándose un núcleo, cuyo tamaño permite que pueda separarse. Este es un tamaño crítico por encima del cual continuará creciendo y formará una partícula con una estructura cristalina definida. Por debajo de este tamaño crítico, las agrupaciones se separan más rápidamente de lo que crecen.

El tamaño crítico depende de la sustancia, pero generalmente corresponde a agrupaciones entre seis y diez iones. La agrupación que ha alcanzado el tamaño crítico del crecimiento constituye un núcleo.

Así, las etapas involucradas en la formación de un sólido son: 1) formación de pares de iones; 2) formación de agrupaciones de iones; 3) formación de núcleos capaces de crecer en presencia de concentraciones de iones cuyo producto iónico supere al producto de solubilidad.

Los pares iónicos y las agrupaciones se pueden formar en soluciones en las cuales las concentraciones no son lo suficientemente grandes como para formar un precipitado, pues no se formarán los núcleos hasta que sea excedido el producto de solubilidad. El periodo que implica la formación de núcleos se denomina periodo de inducción; que varía de acuerdo con el precipitado y las condiciones de la precipitación; por ejemplo, el periodo de inducción es corto para el AgCl, moderado para el BaSO₄ y largo para el MgNH₄PO₄·6H₂O.

Tamaño de las partículas

El tamaño final de las partículas es una propiedad importante del precipitado: dependen, al menos en parte, la pureza y la posibilidad de filtración del mismo. Uno de los factores principales, que afectan el tamaño de las partículas es la velocidad de precipitación.

Von Weirmarn estudió el efecto de la velocidad de formación del precipitado sobre el tamaño de las partículas y constató que cuanto más rápida es la precipitación, menor es el tamaño de las partículas. También comprobó que la velocidad dependía de la sobresaturación relativa, expresada como $(Q - S) / S$; donde Q representa la concentración molar del soluto antes de que ocurra la precipitación (la concentración instantánea durante el mezclado) y S la solubilidad molar cuando el sistema ha alcanzado el equilibrio.

De acuerdo con la expresión de Von Weirmarn, la velocidad de formación de un precipitado depende de la sobresaturación relativa:

$$\text{Velocidad de formación de precipitado} = k (Q - S) / S$$

Se ha comprobado que el tamaño de la partícula final depende de las velocidades de formación de núcleos y de crecimiento del cristal. Estas velocidades dependen de la

sobresaturación y de la solubilidad; la velocidad de formación de núcleos es proporcional a $(Q - S)^n$ (siendo n un número que puede llegar hasta 4), y la velocidad de crecimiento del cristal también depende de la superficie específica de las partículas, o sea, es proporcional a $A(Q - S)$, siendo A la superficie específica.

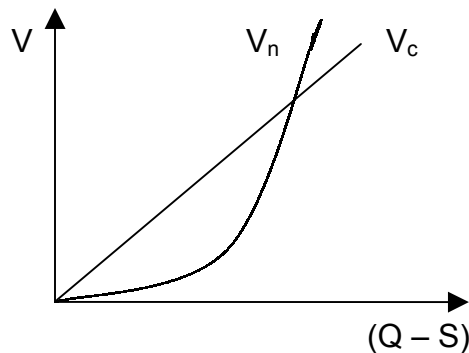
$$\text{Velocidad de formación de núcleos} \sim (Q - S)^n$$

$$\text{Velocidad de crecimiento del cristal} \sim A(Q - S)$$

Los valores de estas dos velocidades son tales que, después que se ha formado el primer grupo de núcleos, predomina el crecimiento de los cristales sobre la formación de núcleos, siempre que $(Q - S)$ sea pequeño.

Si $(Q - S)$ es grande, predomina la formación de núcleos sobre la de crecimiento de los cristales y se podrán formar muchas partículas pequeñas.

Figura 3



La variación en el tamaño de las partículas se puede explicar también mediante el empleo de curvas de supersolubilidad, curvas de concentración en función de la temperatura, con respecto a las curvas de solubilidad en función de la temperatura.

Teóricamente, una solución sobresaturada, a una temperatura constante, puede permanecer indefinidamente sin que se forme un precipitado, mientras no se agreguen cristales, es decir, se formen sitios de nucleación. Sin embargo, a una temperatura dada, hay una concentración durante el mezclado por arriba de la cual se producirá la nucleación aunque no haya sitios de nucleación.

En la Figura 4, la curva superior representa la supersolubilidad, y la inferior la de solubilidad. La zona por encima de la curva de supersolubilidad es la región inestable, cuando las concentraciones están en esta región, ocurre la nucleación rápidamente.

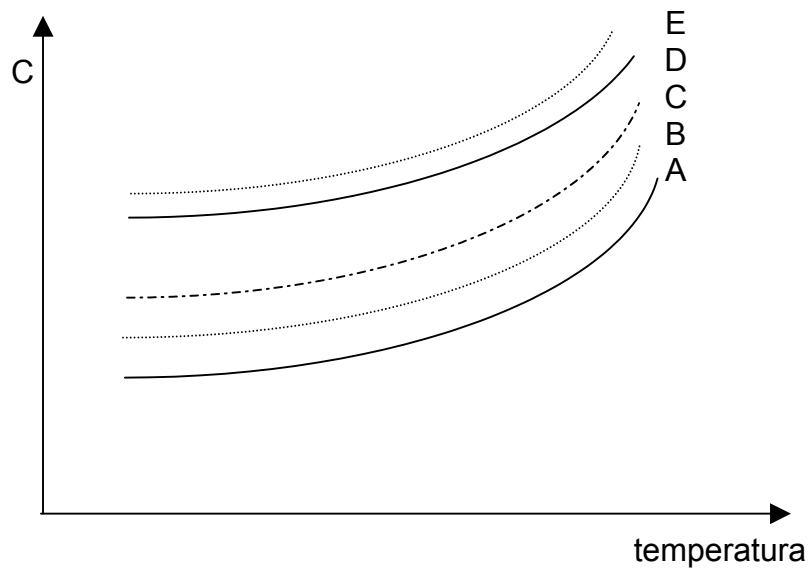
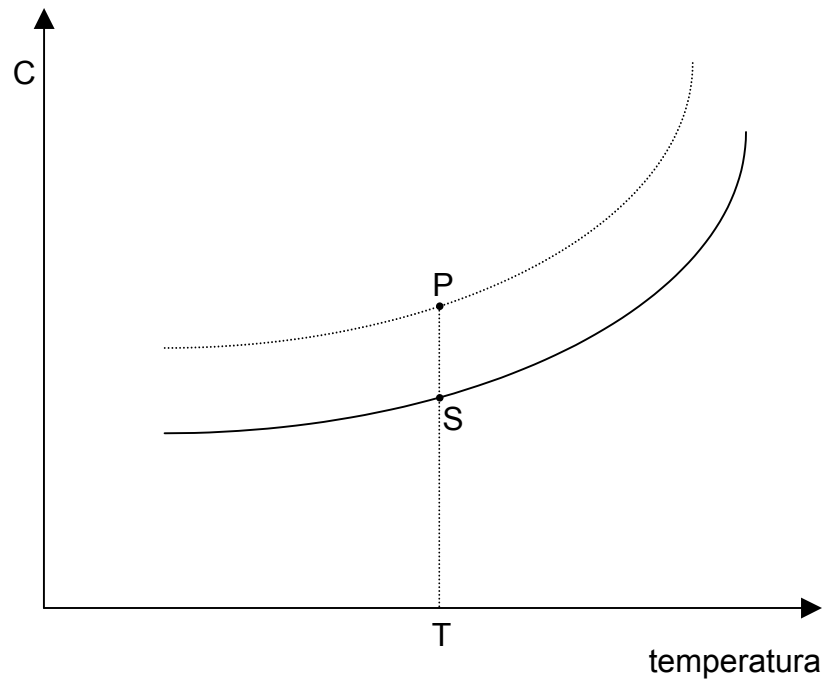
El área entre las dos curvas es la zona metaestable. En esta región no se forman nuevos núcleos, y las partículas crecen hasta que la concentración sea igual a la de una solución saturada.

Si se aumenta lentamente la concentración, a una temperatura T , uniformemente en toda la solución, no se produce precipitación hasta que se alcanza la concentración representada por el punto P .

En este punto se forman partículas de precipitado que crecerán hasta que la concentración en la solución haya disminuido hasta el valor del punto S , en la curva inferior.

El periodo de inducción depende de la diferencia entre las curvas de supersolubilidad y solubilidad, lo cual tiene gran efecto sobre el tamaño de las partículas del precipitado.

Figura 4



- A: curva de solubilidad del BaSO_4 y AgCl
- B: curva de supersolubilidad del AgCl
- C: curva de supersolubilidad del BaSO_4
- D: curva de solubilidad del $\text{Fe}(\text{HO})_3$
- E: curva de supersolubilidad del $\text{Fe}(\text{HO})_3$

El tamaño de las partículas de los precipitados gelatinosos es generalmente menor que 0,02µm, de los precipitados caseosos entre 0,02 y 0,10 µm y de los cristalinos 0,10 µm o mayor.

La región metaestable para el BaSO₄ es más grande que la del AgCl, y por eso, las partículas del BaSO₄ son más grandes que las de AgCl. El área metaestable del Fe(OH)₃ es pequeña y forma precipitado gelatinoso.

Evidentemente cualquier factor que afecte la solubilidad del precipitado, afectará el tamaño de las partículas y un mezclado vigoroso y uniforme es importante si se desea un número pequeño de cristales grandes, en lugar de un gran número de cristales pequeños.

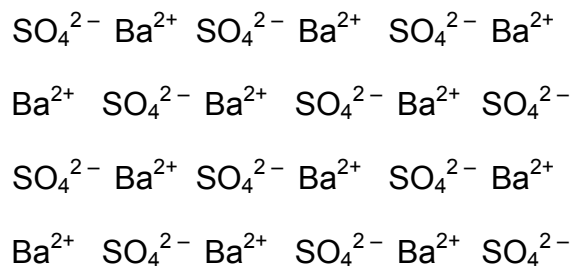
Crecimiento de las partículas

Para comprender la incorporación de impurezas en un precipitado es necesario conocer el proceso de crecimiento de las partículas individuales.

La mayoría de los precipitados se forma por el agregado de una solución de un reactivo precipitante a una solución que contiene el ion que se desea precipitar, de manera que las partículas se forman y crecen en presencia de exceso de uno de los iones del precipitado.

Tomemos como ejemplo el BaSO₄, cuando se forma por el agregado lento de una solución diluida de Na₂SO₄ a una solución de BaCl₂.

Como hemos analizado, los iones forman pares de iones, luego agrupaciones de iones, y finalmente núcleos, que pueden continuar creciendo. El BaSO₄ forma una estructura de manera que después de un corto tiempo una partícula contiene muchos iones dispuestos en forma alternada en las tres dimensiones espaciales.



El cristal crecerá por el agregado de iones bario y de iones sulfato en puntos particulares sobre la superficie. Esto lo motiva el hecho que cada ion sobre la superficie, tiene una pequeña carga, dado que no está completamente rodeado por otros iones de carga opuesta. Un ion bario en el interior del cristal está rodeado por seis iones sulfato, cuatro en el plano del ion y uno en cada uno de los planos adyacentes. Como consecuencia de esto, su carga está igualmente distribuida entre seis iones, o un sexto de su carga por ion.

Un ion bario en la superficie, está rodeado solamente por cinco iones sulfato, entonces tiene una pequeña carga residual positiva aproximadamente igual a un sexto de su carga. Un ion sulfato es atraído a esta área positiva sobre la superficie y toma su posición en la estructura; igualmente, los iones barios son atraídos hacia el área de los iones sulfato, y de esta forma el cristal crece.

Dado que se agrega el sulfato de sodio, el ion bario está en exceso hasta que se agreguen cantidades equivalentes.

Si se considera una partícula de sulfato de bario en la solución cuando se interrumpe el agregado de reactivo precipitante, antes de haber llegado a cantidades equivalentes, como en la solución hay exceso de iones bario, serán atraídos en las zonas de carga residual

provocada por los iones sulfato de la superficie de la partícula y permanecerán unidos, de manera que la partícula toma una carga positiva.

Debido a que el sistema tiene que ser eléctricamente neutro, esta carga es neutralizada por el exceso de iones cloruros en la proximidad de la partícula. Los iones cloruros no están firmemente unidos al cristal como los iones bario.

Los iones barios que están unidos al cristal en exceso, con respecto a la cantidad estequiométrica, están adsorbidos sobre el cristal. La solución alrededor del mismo donde se neutraliza la carga, es la región de contraiones.

Regla de Paneth, Fajans y Hahn

La existencia de una superficie cargada produce una inhomogeneidad en la solución adyacente a la partícula. Esta región es llamada capa de contraiones. Un exceso suficiente de iones de carga opuesta se encuentra en la capa de contraiones para balancear la que transporta la partícula coloidal. El desarrollo de esta capa es opuesto a la tendencia de homogeneidad de la solución.

Consideramos a la capa de contraiones como parte algo difusa de la solución y no parte del sólido.

Tomando en conjunto, a los iones adsorbidos sobre la superficie del sólido y los contraiones en la solución constituyendo una doble capa eléctrica que está alrededor de la partícula, el comportamiento de las partículas coloidales es atribuible, en gran medida, a la existencia de esa doble capa.

El efecto neto de la adsorción superficial es la contaminación del precipitado por los iones de carga opuesta de los componentes solubles de la solución; la regla de Paneth, Fajans y Hahn establece que los iones más fuertemente adsorbidos son aquellos que forman el precipitado menos soluble, con el ion del entramado de la partícula. Es importante aquí, la solubilidad del compuesto formado entre los iones primariamente adsorbidos y el potencial contraión. Si dos iones forman compuestos de aproximadamente igual solubilidad con el ion del entramado, habrá mayor tendencia para la adsorción del ion que posee la carga más alta.

Titulaciones por precipitación

Una reacción en la cual se forma un precipitado puede ser la base para la titulación, siempre que la reacción sea rápida y cuantitativa, y además haya una forma de indicar cuando se ha alcanzado el punto de equivalencia.

En la práctica, estas condiciones limitan seriamente el número de reacciones de precipitación que se pueden emplear en el análisis volumétrico.

Muchas precipitaciones son lentas a concentraciones bajas, pues se debe construir una estructura cristalina ordenada. Esto no es muy importante en el análisis gravimétrico, porque siempre se puede agregar un exceso de reactivo y dejar en digestión durante un tiempo antes de la filtración, pero en el análisis volumétrico no se puede esperar media hora después del agregado de cada gota de reactivo; la reacción debe ser rápida aún cuando solo haya presente un pequeño exceso de reactivo. En el análisis gravimétrico se puede disminuir la solubilidad del precipitado, si es necesario, agregando un exceso del reactivo precipitante; en el análisis volumétrico el producto de solubilidad debe ser suficientemente pequeño de manera que la precipitación sea cuantitativa, dentro del error experimental, cuando hay solamente una gota en exceso de reactivo.

Por supuesto, deben estar ausentes las reacciones laterales. La coprecipitación, que provoca errores en el análisis gravimétrico, provocará los mismos errores en el análisis volumétrico. La mayor limitación en el número de reacciones de precipitación que se puede emplear en las titulaciones es, sin embargo, la elección del indicador adecuado. Dado que esta es una restricción muy importante, es adecuado clasificar las titulaciones por precipitación de acuerdo con los medios que se emplean para detectar el punto final.

Indicadores para titulaciones por precipitación con iones plata

Método de Morh

Formación de un precipitado nuevo, coloreado:

De la misma forma que un sistema ácido base se puede emplear como indicador de una titulación ácido base, y un sistema redox para las titulaciones redox, se puede usar la formación de otro precipitado para indicar que se alcanzó el punto final de la titulación por precipitación. El mejor ejemplo conocido de este caso es el llamado Método de Mohr para la titulación de ion cloruro con ion plata, en el que se usa ion cromato como indicador.

Es necesario, por supuesto, que la precipitación del indicador ocurra en o cerca del punto de equivalencia de la titulación.

El cromato de plata es más soluble ($8,78 \times 10^{-5} \text{ M}$) que el cloruro de plata ($1,34 \times 10^{-5} \text{ M}$). Si se agrega iones plata a una solución que contiene una concentración considerable de ion cloruro y una pequeña concentración de ion cromato, precipitará primero el cloruro de plata, y no se formará el cromato de plata hasta que la concentración del ion plata alcance un valor lo suficientemente grande como para exceder el producto de solubilidad del cromato de plata. Se puede calcular la concentración de ion cromato que provocará la precipitación del cromato de plata en el punto de equivalencia del cloruro de plata.

$$K_{ps} (\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = [\text{Ag}^+]^2 [\text{CrO}_4^{2-}] = 2,7 \times 10^{-12}$$

$$[\text{Ag}^+] \text{ p. eq.} = 1,34 \times 10^{-5} \text{ M} = (K_{ps} (\text{AgCl}))^{1/2}$$

$$[\text{CrO}_4^{2-}] = 2,7 \times 10^{-12} / (1,34 \times 10^{-5})^2 = 0,015 \text{ M}$$

Esta concentración es alta para ser empleada en la práctica, dado que el color amarillo del ion cromato hace difícil ver la formación del precipitado coloreado de cromato de plata. Normalmente se emplea una concentración de ion cromato menor, una disminución de la concentración del ion cromato hace necesario un exceso de ion plata para lograr la precipitación del cromato de plata y esto conduce a un error por exceso, por lo que hay que realizar un blanco para corregir el error.

La titulación por el Método de Mohr se limita a soluciones con valores de pH comprendidos entre 6 y 10. En soluciones más alcalinas precipita el óxido de plata. En soluciones ácidas, disminuye mucho la concentración de cromato, dado que el ion HCrO_4^- está poco ionizado. Más aún, el ion hidrógeno cromato está en equilibrio con el ion dicromato:

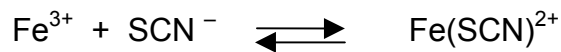


En Método de Mohr también se puede aplicar a la titulación de ion bromuro y de ion cianuro con ion plata. Los efectos de adsorción hacen que no sea adecuado para ion yoduro y tiocianato.

Método de Charpentier – Volhard

Formación de una sustancia coloreada en la solución:

La titulación más común en que el reactivo titulante produce una especie química coloreada en la solución es la titulación de una sal de plata con ion tiocianato, empleando una sal de hierro (III) como indicador. Durante la titulación, se forma tiocianato de plata, insoluble; en el punto final, el exceso de ion tiocianato se combina con los iones Fe^{3+} para formar un ion complejo de color rojo.



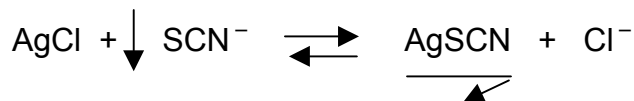
La cantidad de tiocianato que da un color visible es extremadamente pequeña; hay que tener una precaución cerca del punto final, hay que agitar al precipitado y a la solución vigorosamente entre agregados de tiocianato, pues el punto final puede llegar muy adelantado, debido a que los iones plata, al principio, son adsorbidos en el precipitado y luego desorbidos lentamente.

La principal aplicación de la titulación de ion plata con tiocianato es la determinación del ion cloruro por el Método de Charpentier – Volhard. Este método está muy difundido dado que permite determinar ion cloruro en solución ácida.

Verdaderamente la solución debe ser ácida o la sal de hierro(III) que se emplea como indicador se hidrolizaría.

Se agrega un exceso, medido con precisión, de nitrato de plata a una solución de ion cloruro; luego se agrega el indicador (alumbre férrico) y los iones plata que no han reaccionado, se titulan por retorno con una solución valorada de tiocianato hasta la aparición de un color rojo permanente.

El Método de Charpentier – Volhard tiene una fuente de error potencialmente muy seria. El precipitado de tiocianato de plata, es mucho menos soluble que el cloruro de plata, por eso, los iones tiocianato pueden reaccionar con el cloruro de plata.



Si esto sucede, se gastará demasiado tiocianato en la titulación por retorno, y parecerá que el contenido de cloruro fuera menor, en la muestra, que lo que realmente es.

El error que se comete es del 2% o mayor. Este error se puede evitar filtrando el cloruro de plata precipitado antes de titular por retorno el exceso de ion plata, pero ese proceso es tedioso.

Alternativamente, se puede agregar un poco de nitrobenzeno, luego de haber precipitado el cloruro de plata, y se agita; el nitrobenzeno se adhiere al flóculo de cloruro de plata, y lo cubre, protegiéndolo de la reacción con el tiocianato. Esto es mucho más rápido que filtrar y da resultados satisfactorios. Sin embargo, el nitrobenzeno solamente disminuye la velocidad de la reacción entre el cloruro de plata y el ion tiocianato en exceso, no la evita.

Este método se puede emplear para la determinación de ion yoduro y bromuro, en estos casos no hay que tomar precauciones por la reacción del ion tiocianato con el precipitado,

dado que el bromuro de plata tiene casi el mismo producto de solubilidad que el tiocianato de plata, y el del yoduro de plata es menor.

Método de Fajans.

Empleo de indicadores de adsorción:

Cuando se agrega solución de nitrato de plata a una solución neutra que contiene ion cloruro, y contiene un poco de fluoresceína, en el punto final de la titulación aparece un cambio de color, del amarillo claro a rosado.

A medida que el precipitado sedimenta, se ve que es uniformemente rosado mientras que la solución es incolora. La fluoresceína ha sido removida de la solución y adsorbida sobre el precipitado, acompañado de un cambio de color.

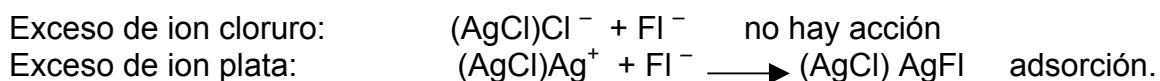
La sal fluoresceinato de plata es escasamente soluble. Se podría pensar que la fluoresceína actúa como indicador igual que el cromato de potasio. Que esto no es así lo demuestra el hecho, que si se agrega solución de nitrato de plata a una solución que no contiene cloruro, sino algunos miligramos de fluoresceinato de sodio no aparece un precipitado y no se percibe un cambio de color, hasta que se haya agregado una cantidad importante de solución de nitrato de plata y se forma fluoresceinato de plata, pero su color no es tan intenso como cuando está presente el cloruro de plata. Más aún, el color de cloruro de plata precipitado en presencia de fluoresceína es uniforme, no hay tendencia a la segregación, como sería si el color fuera debido a una segunda fase sólida.

El color de una sustancia es muy modificado por la adsorción sobre una superficie, y generalmente se intensifica.

Esta propiedad de la fluoresceína y fluoresceínas sustituidas fue descubierta por Fajans, quien demostró que ellas eran típicas de muchos indicadores de adsorción que se adsorben sobre un precipitado en el punto de equivalencia y de esta manera se pueden emplear como indicadores en titulación por precipitación.

Fajans explicó la acción de estos indicadores en la forma siguiente: ellos son todas sales, la fluoresceína es un ácido débil que en solución neutra da el anión fluoresceinato; desde el momento que hay exceso de iones cloruro durante la titulación con solución de nitrato de plata, las partículas del precipitado están cargadas negativamente, porque el precipitado adsorbe los propios iones del cristal de preferencia a otros.

En el punto de equivalencia el precipitado es neutro, mientras que un poco después, se carga positivamente debido a la adsorción del ion plata. Tan pronto como se carga positivamente atrae y adsorbe el anión fluoresceinato. El proceso se puede representar como sigue:



Después que el colorante ha sido adsorbido, se puede desorber otra vez agregando un exceso de ion cloruro, siempre que el precipitado no haya coagulado mientras tanto.

Si el precipitado coagula rápidamente, la fluoresceína no es un indicador adecuado para la operación inversa de la titulación de una sal de plata con una solución de ion cloruro, sin embargo, podrá usarse sólo si se agrega justo antes del punto final y se emplea un coloide protector tal como dextrina o gelatina.

Para la titulación en este sentido se puede emplear violeta de metilo. El catión del violeta de metilo es adsorbido por el cloruro de plata cuando está en exceso el ion cloruro, pero no cuando está en exceso el ion plata.

Exceso de ion cloruro: $(\text{AgCl}) \text{Cl}^- + (\text{V. M.})^+ \longrightarrow (\text{AgCl}) \text{Cl} (\text{V. M.})$ adsorción
 Exceso de ion plata: $(\text{AgCl}) \text{Ag}^+ + (\text{v. M.})^+ \longrightarrow$ no hay adsorción

Esta clase de indicador se denomina catiónico, en contraste con el tipo aniónico del indicador de adsorción ejemplificado por la fluoresceína.

Todos los indicadores de adsorción son iónicos o capaces de ionizarse. Los indicadores aniónicos son los aniones de ácidos débiles y los indicadores catiónicos, son los cationes de bases débiles. Por eso, siempre hay que considerar los equilibrios ácido base junto con los equilibrios de adsorción. El pH debe ser tal que esté presente el ion adecuado, no la molécula neutra.

La fluoresceína tienen una constante de ionización de aproximadamente 10^{-7} ; por debajo de pH 7 predomina el ácido no disociado y la sustancia es de poco o ningún uso como indicador. Además, el ácido no disociado de la fluoresceína es insoluble en agua.

Curva de titulación argentimétrica

Consideremos una curva de titulación de una solución de ion X^- , en la cual se ha de obtener pAg en función del volumen de iones plata agregado.

El volumen que corresponde al punto de equivalencia: v_{eq} .

$$C_1 V_{eq} = C_0 V_0$$

Para $V = 0$, el pAg no está definido.

Para $0 < V < V_{eq}$. Cuando se agrega la primera gota, precipita AgX ; quedan en solución los iones X^- tales que:

$$[X^-] = (C_0 V_0 - C_1 V) / (V_0 + V)$$

$$[\text{Ag}^+] = K_{ps} / [X^-] = K_{ps} (V_0 + V) / (C_0 V_0 - C_1 V)$$

$$\text{pAg} = \text{p}K_{ps} + \log (C_0 V_0 - C_1 V) / (V_0 + V)$$

Para $V = V_{eq}$.

$$[\text{Ag}^+] = [X^-] = K_{ps}$$

$$\text{pAg} = \frac{1}{2} \text{p}K_{ps}$$

Para $V > V_{eq}$. Se tiene un exceso de iones Ag^+

$$[\text{Ag}^+] = (C_1 V - C_0 V_0) / (V + V_0)$$

$$\text{pAg} = \log \{(V + V_0) / (C_1 V - C_0 V_0)\}$$

Método gráfico

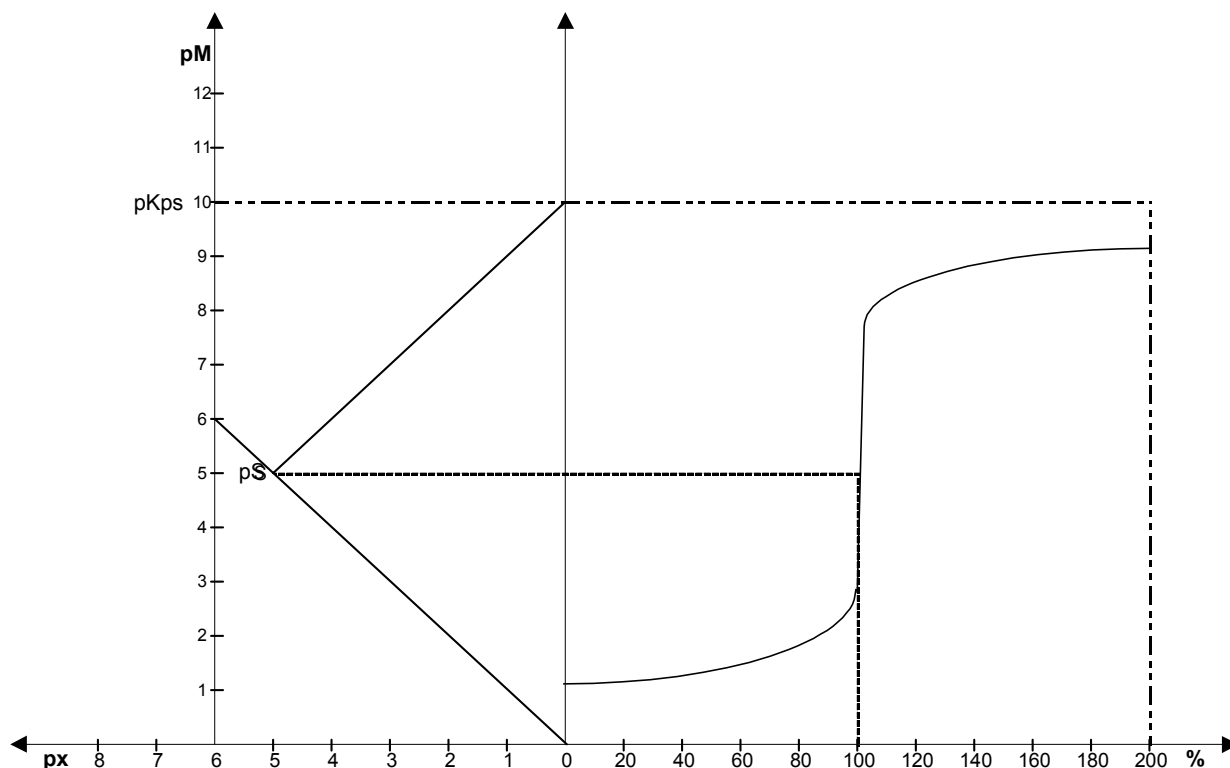
Para realizar la curva de titulación por el método gráfico, como en ácido base y en complejos, se hace un gráfico de escala doble logarítmica; en el eje x se representa p_x y en el eje y p_M . Ver Figura 5. Se representa la recta $p_M = p_x$. Luego se calcula la solubilidad del compuesto que se va a precipitar y se marca el punto p_S (entrando por el eje p_M); también se marca el punto p_{Kps} , y se traza una recta desde el punto p_S hasta la intersección entre p_{Kps} y $p_x = 0$. Si se titula una solución de M^+ con solución de X^- , cuando se agrega las primeras gotas de reactivo titulante precipita MX y la concentración de M^+ en solución disminuye, por lo tanto p_M aumenta.

A medida que continúa la titulación (antes del punto de equivalencia) p_M aumenta hasta acercarse a p_S .

El punto de equivalencia coincide con el punto p_S .

Después del punto de equivalencia hay exceso de reactivo titulante.

Figura 5



Ejemplo:

La titulación de una solución conteniendo iones plata, con reactivo titulante conteniendo iones cromato se representa en la Figura 6.

$$K_{ps} (\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 2,7 \times 10^{-12}$$

$$pK_{ps} = 12,4$$

$$S (\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 8,78 \times 10^{-3}$$

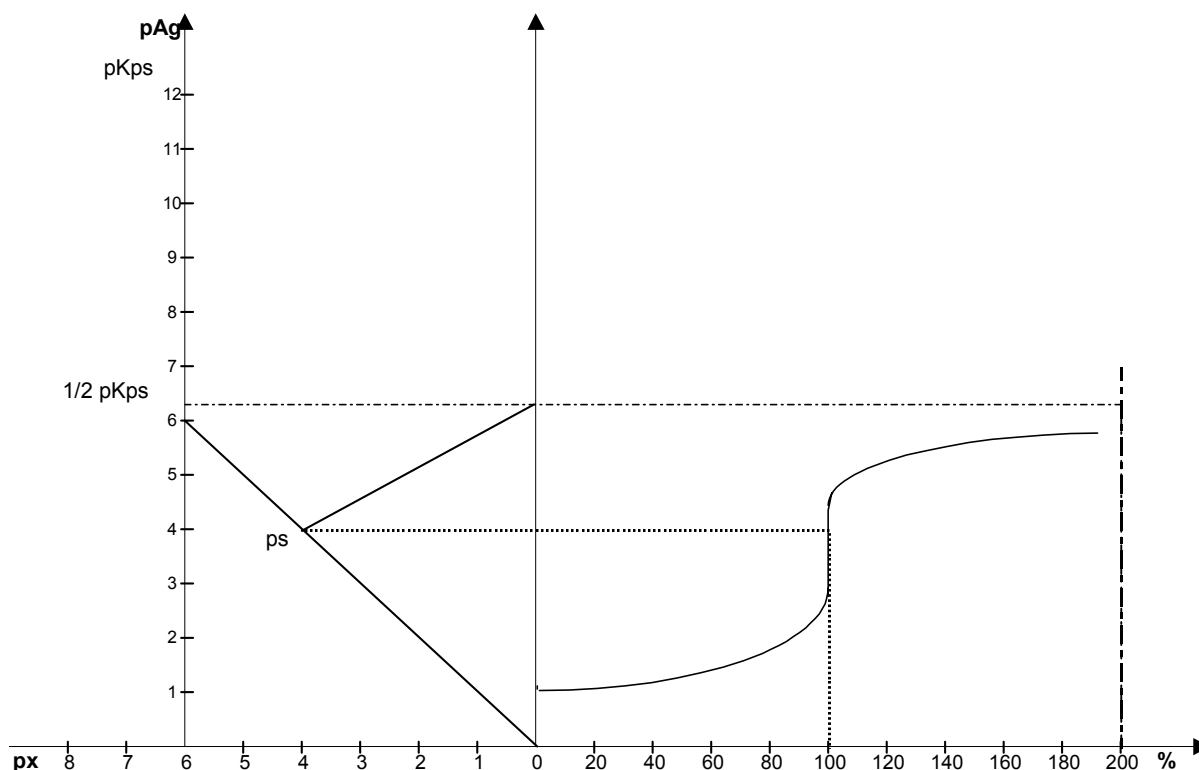
$$pS = 3,94$$

$$K_{ps} (\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = [\text{Ag}^+]^2 [\text{CrO}_4^{2-}] \Rightarrow pK_{ps} = 2 p\text{Ag} + p\text{CrO}_4$$

$$pAg = \frac{1}{2} pKps - \frac{1}{2} pCrO_4$$

$$pAg = 6,2 - \frac{1}{2} pCrO_4$$

Figura 6



Si se titula una solución conteniendo iones cromato, con reactivo titulante conteniendo iones plata, la curva queda en forma inversa.

Otro ejemplo:

Titulación de una solución 0,1 M de iones Br^- con solución 0,1 M de iones Ag^+ . Figura 7.

$$Kps = 7,7 \times 10^{-13} \quad pKps = 13,9 \quad pS = 6,95$$

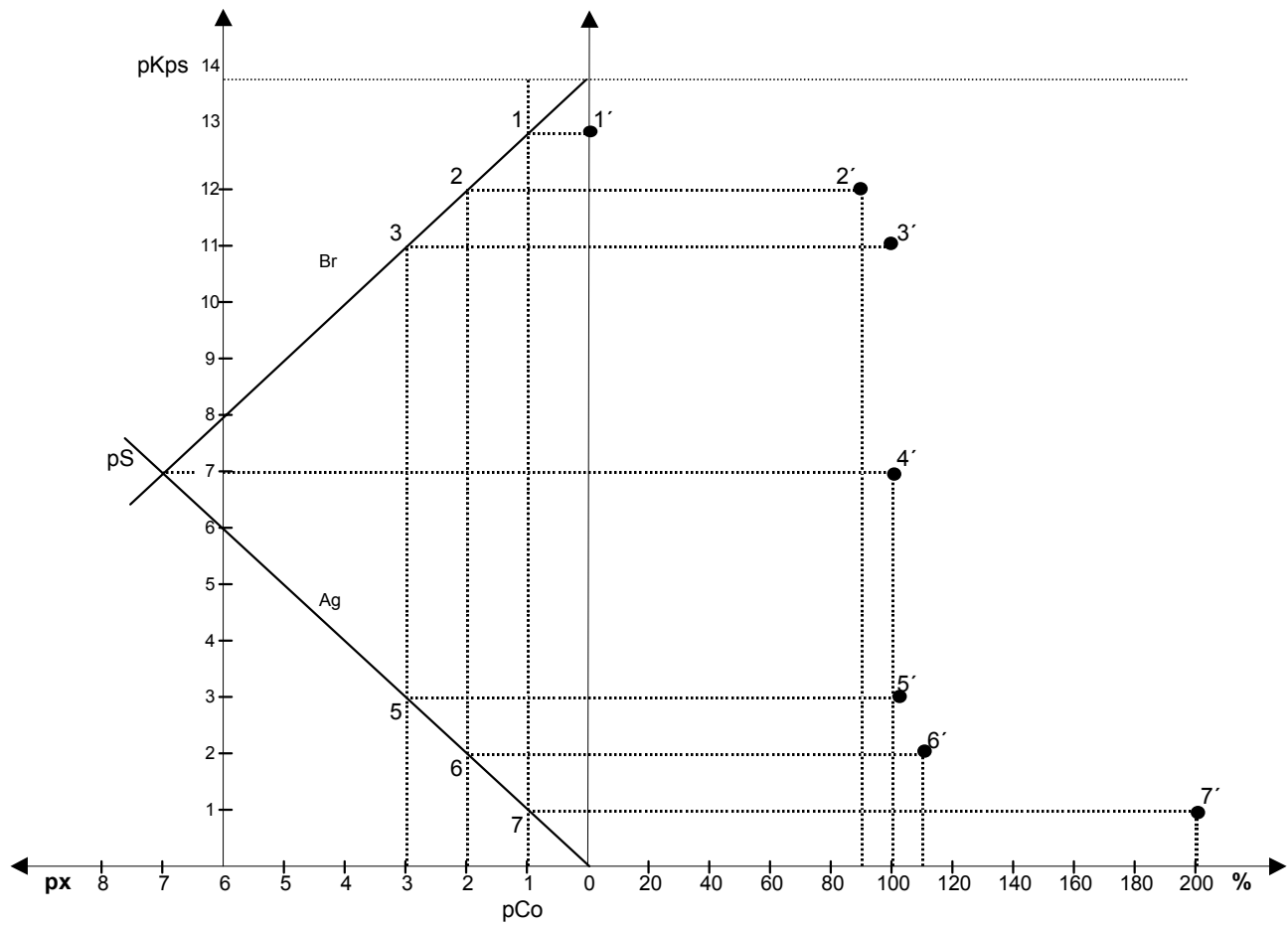
Punto inicial:	$[Br^-] = 0,1 \text{ M}$	$\Rightarrow pC_o = 1$	puntos 1, 1'
90% de titulación:	$[Br^-] = 0,01 \text{ M}$	$\Rightarrow px = 2$	puntos 2, 2'
99% de titulación:	$[Br^-] = 0,001 \text{ M}$	$\Rightarrow px = 3$	puntos 3, 3'

Punto de equivalencia: pS punto 4'

101% de titulación:	1% exceso de solución de Ag^+		
	$[Ag^+] = 0,001 \text{ M}$	$\Rightarrow px = 3$	puntos 5, 5'
110% de titulación:	$[Ag^+] = 0,01 \text{ M}$	$\Rightarrow px = 2$	puntos 6, 6'

200% de titulación: $[Ag^+] = 0,1 M \Rightarrow p_x = 1$ puntos 7, 7'

Figura 7



Bibliografía

Budevsky, O. *Foundations of Chemical Analysis*. John Wiley & Sons. 1979.

Skoog, D. & West, D. *Fundamentals of Analytical Chemistry*. Holt, Rinehart & Winston, Inc. 1969.