

6. Reacciones de precipitación

Las reacciones de precipitación son aquellas en las que el producto es un sólido; se utilizan en los métodos gravimétricos de análisis y en las titulaciones por precipitación.

- **Métodos gravimétricos:** se basan en las mediciones de masa, donde la sustancia a analizar se convierte en un precipitado escasamente soluble; se filtra, se lava para eliminar impurezas, se convierte mediante el tratamiento térmico adecuado en un producto de composición conocida y finalmente se pesa.
- **Métodos por titulación:** se basan en la medición de la cantidad de un reactivo de concentración conocida que se consume por la sustancia a analizar, formando un precipitado. Es necesario añadir un indicador colorido que indique el punto final de la reacción.
- **Solubilidad:** máxima cantidad de soluto que es posible disolver en un litro de agua. Cuando está expresado en mol/L se llama solubilidad molar (s), cuando se expresa en g/L o mg/L es solubilidad (S).

Factores que afectan la solubilidad:

- **La temperatura:**

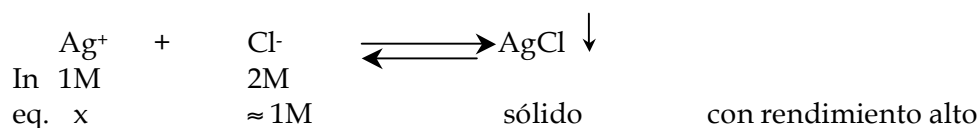
En la mayoría de los casos la solubilidad de una sustancia sólida aumenta con la temperatura; en los gases la solubilidad disminuye al aumentar la temperatura.

- **La presión:**

Para fines prácticos, la presión externa no tiene influencias sobre la solubilidad de líquidos y sólidos pero sí influye sobre la solubilidad de los gases. Ley de Henry: la solubilidad de un gas en un líquido es proporcional a la presión del gas sobre la disolución.

- **La adición de un ion común (efecto del ion común):**

Es el efecto que produce agregar determinada concentración de un ion que es común con uno de los iones de la sal cuando ambos se encuentran en la misma solución, dando como resultado la disminución de la solubilidad. El ion común desplaza el equilibrio de acuerdo con el principio de LeChatelier. Ejemplo:

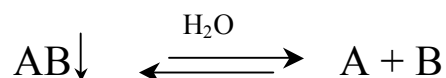


donde x es prácticamente cero.

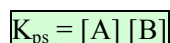
- **Efecto salino**

Es el efecto que produce agregar determinada concentración de un ion que no es común con uno de los iones de la sal cuando ambos se encuentran en la misma solución, dando por resultado el aumento de la solubilidad.

Un sólido siempre está en equilibrio con los iones que lo forman de acuerdo con:



El equilibrio se expresa mediante la constante K_{ps}:



K_{ps} = constante de producto de solubilidad

Ejercicios:

61.- Calcula la constante de producto de solubilidad para el Ag₂CrO₄ si experimentalmente se encontró que la solubilidad de este compuesto es 27.9 mg/L.

$$K_{ps} = 2.37 \times 10^{-12}$$

$$s = 8.403 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

62.- Calcula la solubilidad en g de Ba(IO₃)₂ por cada 500 ml de solución.

$$S = 0.178 \text{ g/500mL}$$

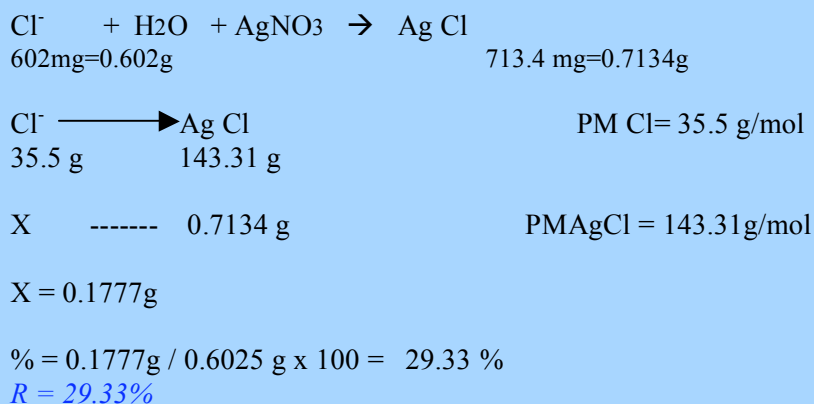
63.-Calcula la solubilidad molar del AgCl.

$$S = 1.34 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

64.- Calcula la solubilidad molar de una solución saturada de Pb₃(PO₄)₂ cuyo K_{ps} es 7.9 X 10⁻⁴³.

$$S = 1.48 \times 10^{-9} \text{ mol/L}$$

65.- Una muestra de 602.5 mg que contiene, entre otros compuestos, sales en formas de cloruros. La muestra se disuelve en agua y los cloruros se precipitan con un exceso de AgNO₃; el precipitado de AgCl se filtró, lavó, secó y calcinó obteniéndose un peso de precipitado de 713.4 mg. Calcula el porcentaje de cloruros en la muestra.



66.- Se tienen 485.2 mg de un mineral que contiene Fe, se disuelve con ácido hasta que el Fe se encuentra como Fe⁺³, posteriormente se precipita como Fe₂O₃. El precipitado se filtra, lava, seca y calcina. El precipitado pesó 245.7 mg. Calcular el porcentaje de Fe de la mezcla.

$$R = 35.41 \%$$

67.- Se analizó el fósforo contenido en una roca fosfórica para lo cual se pesó una muestra de 542.8 mg, la que se precipitó en forma de fosfato de amonio y magnesio MgNH₄PO₄. El precipitado se lavó, secó y calcinó. La calcinación produjo pirofosfato de magnesio que pesó 223.4 mg. Calcula el porcentaje de fósforo en la muestra y el porcentaje de P₂O₅ en caso de que el fósforo en la roca estuviera como ese compuesto.

$2P \longrightarrow Mg_2P_2O_7$
 Peso molecular del fósforo 31g/mol. Peso molecular del $Mg_2P_2O_7$ 222.6 g
 $62g - \quad 222.6 g \quad \quad \quad x = 6.5 \times 10^{-2}$
 $X \quad - \quad 0.2234g$

$$\% = 6.50 \times 10^{-2} g / 0.5428 g \quad \times 100 = \mathbf{11.97 \%}$$

b) $P_2O_5 \dashrightarrow Mg_2P_2O_7$ Peso molecular $P_2O_5 = 142 g/mol$

$142 g - \quad 222.6g \quad \quad \quad x = 0.1425 g$
 $x \quad \dashrightarrow \quad .2234 g$

$$\% = 0.1425g / 0.5428g \quad \times 100 = \mathbf{26.2\%}$$

$$\% \text{ de } P = 11.97 \%$$

$$\% \text{ de } P_2O_5 = 26.2 \%$$

68.- Se tiene una muestra de Fe^{+3} y Mg^{+2} . Están en solución 0.1M cada uno. Se requiere separar el Fe del Mg.

- ¿A qué pH precipita el Fe?
 - ¿A qué pH precipita el Mg?
 - Describe detalladamente cómo realizarías la separación en el laboratorio.
- a) pH = 2.34*
b) pH = 9.03

69.- Una muestra de 623.8 mg contiene cloruros. La muestra se disolvió con ácido y los cloruros precipitaron con Ag. El precipitado se filtra, lava, seca y calcina. El peso del precipitado fue 357.1 mg de AgCl.

- Calcula el porcentaje de cloruros de la muestra.
 - Calcula el porcentaje expresado en NaCl
- a) % de cloruros = 14.17 %*
b) % de NaCl = 23.37 %

70.- En una muestra de 200 mL de agua natural se determinó el contenido de Ca mediante la precipitación del catión como CaC_2O_4 . El precipitado se lavó, secó y calcinó en un crisol que vacío pesaba 26.6002 g. La masa del crisol más el óxido de calcio fue de 26.7134 g. Calcula la masa del Ca por cada 100 ml de H_2O .

$Ca \rightarrow CaC_2O_4 \dashrightarrow CaO$
 200 mL
 Peso Molecular del calcio = 40g/mol. Peso molecular del CaO = 56.08g/mol.
 Peso del precipitado = 26.7134 g – 26.6002 g = 0.1132 g
 $Ca \dashrightarrow CaO$
 $40g \dashrightarrow 56.08 g \quad \quad \quad x = 0.0808g \text{ de } CaO \text{ en } 200 \text{ mL}$
 $X \dashrightarrow 0.1132g$

$0.08080g \dashrightarrow 200mL$
 $X \dashrightarrow 100 \text{ mL}$
 $X = 0.040g$
R = 0.0404 g de Ca

71.- Un mineral de hierro se analizó disolviendo 1.1324 g en HCl concentrado. La solución resultante se diluyó con agua y el Fe^{+3} se precipitó como óxido hidratado al añadir NH_3 . Después de la filtración y lavado, el residuo se calcinó a alta temperatura pesando 0.5394 g.

- a) Calcule el % de Fe^{+3}
- b) Calcule el % expresado como Fe_3O_4 .
- a) % de $\text{Fe}^{+3} = 33.3 \%$
- b) % de $\text{Fe}_3\text{O}_4 = 46.01\%$

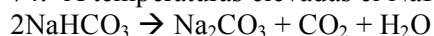
72.-Una muestra de 0.2356 g que contiene sólo NaCl y BaCl_2 produjo 0.4637 g de AgCl (seco) cuando la muestra se trató con AgNO_3 . Calcula el porcentaje de cada cloruro en la muestra.

$\text{NaCl} = 55 \%$
 $\text{BaCl}_2 = 45 \%$

73.- Calcula la solubilidad en g/L del BaSO_4 . Compárala con la solubilidad del $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$. Indica cuál es el más soluble.

$S_{\text{BaSO}_4} = 0.0023 \text{ g/L}$
 $S_{\text{Ba}(\text{IO}_3)_2} = 0.3566 \text{ g/L}$

74.- A temperaturas elevadas el NaHCO_3 se convierte cuantitativamente en Na_2CO_3 .



Una muestra de 0.3592 g. De una tableta de NaHCO_3 formaron un residuo que pesó 0.2103 g . Calcula el porcentaje de pureza en la muestra

Pureza $\text{NaHCO}_3 = 92.70\%$

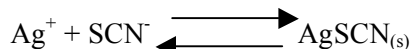
Titulaciones por Precipitación

De la misma manera que es posible determinar la concentración de una sustancia desconocida por neutralización, se puede hacer para una sustancia que precipita totalmente, como las precipitaciones generalmente son reacciones lentas, con frecuencia se efectúan con titulaciones por retroceso. Estas consisten en añadir a la solución problema un exceso de reactivo medido con exactitud, esperar a que la precipitación se complete y titular con bureta el exceso con un titulante adecuado.

También existen en el comercio indicadores para determinar el final de la titulación o se puede trazar la curva.

Como ejemplo tenemos el método de Volhard y el método de Mohr.

- **Método de Volhard:** Iones de plata se titulan con una solución patrón de tiocianato.



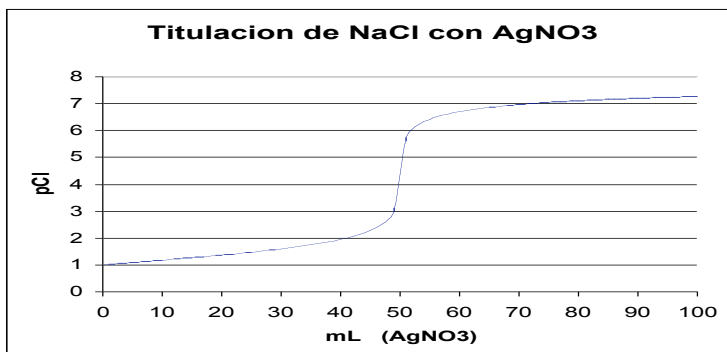
El indicador es el Fe (III) que se vuelve roja con un ligero exceso de SCN^- .

La titulación se debe realizar en un medio ácido para evitar que el Fe precipite.

- **Método de Mohr:** Se utiliza en determinaciones argentométricas (con Ag^+) de iones Cl^- , Br^- y CN^- . El indicador es Cromato de Sodio (amarillo) que cambia a rojo (Ag_2CrO_4) en el punto de equivalencia.

Ejercicios de titulaciones por precipitación

75.- Se titulan 50mL de NaCl 0.1 M con AgNO₃ 0.1 M. Calcula la concentración del ión cloruro. Tabular los datos y trazar la curva de titulación de pCl en función de los mL añadidos del ion plata



mL agregados	pCl
0	1
25	1.48
Igota antes (49.95)	4.3
Pto. de equivalencia	4.7
1 gota después (50.05)	6.44
75	12.24

<p> $\text{Cl}^- + \text{Ag}^+ \rightarrow \text{AgCl}_{(s)}$ Inic 50*0.1 .1 M 5 mmol 0 pCl = $-\log[\text{Cl}^-] = 1$ </p> <p>Agregando 25 mL</p> <p> $\text{Cl}^- + \text{Ag}^+ \rightarrow \text{AgCl}_{(s)}$ inicial 5 mmol 2.5 mmol reacc 2.5 mmol 2.5 mmol eq 2.5 mmol 0 solido </p> <p> pCl = $-\log [\text{Cl}^-] = -\log 2.5 \text{ mmol} / 75 \text{ mL}$ pCl = 1.477 </p> <p>Agregando 49.95 mL</p> <p> $\text{Cl}^- + \text{Ag}^+ \rightarrow \text{AgCl}_{(s)}$ Inicial 5 mmol 4.995 mmol Reacc 4.995 mmol 4.995 mmol Final .005 0 </p> <p> pCl = $-\log [0.005 / 99.95] = 4.30049$ </p>	<p>Agregando 50 mL</p> <p> $\text{Cl}^- + \text{Ag}^+ \rightarrow \text{AgCl}_{(s)}$ Inicial 5 mmol 5 mmol Reacc 5 mmol 5 mmol Eq 0 0 </p> <p> $K_{ps} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 1.8 \cdot 10^{-10}$ $K_{ps} = [\text{Cl}^-]^2$ $[\text{Cl}^-] = \sqrt{1.8 \cdot 10^{-10}} = 1.34 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ pCl = $-\log [\text{Cl}^-]$ pCl = 4.87 </p> <p>Agregando 75 mL</p> <p> $\text{Cl}^- + \text{Ag}^+ \rightarrow \text{AgCl}_{(s)}$ Inicial 5 mmol 7.5 mmol Reacc 5 mmol 5 Final 0 2.5 mmol </p> <p> $K_{ps} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$ $\text{Cl}^- = 1.8 \cdot 10^{-10} / (2.5 / 125) = 5.76 \cdot 10^{-13} \text{ M}$ pCl = 12.24 </p>
--	---

76.- Se titulan 50 mL de un compuesto NaX 0.1 M con 50 mL de AgNO₃ 0.1 M . Calcule el valor de la constante K_{ps} para el AgX, de modo que la reacción sea completa cuando se hayan añadido 49.95 mL de titulante y el pX cambie en 2 unidades con la adición de dos gotas más de titulante.

$$K_{ps} = 2.5 \cdot 10^{-11}$$

77.-Trazar la curva de titulación en el método de Volhard. Se titulan 50 mL de Ag⁺ 0.1 M con SCN⁻ 0.1 M. K_{ps}= 1*10⁻¹²

<i>mL agregados</i>	<i>pAg.</i>
0	1
25	1.47
50	6
75	10.31

78.- Calcula el pCl en una solución de CaCl₂ 0.02 M.

$$pCl = 1.4$$

79.-Calcula la solubilidad del hidróxido cúprico en mg por cada 100 mL.

$$S = 1.7121 \cdot 10^{-3} \text{ mg/100mL}$$

80.- Calcula la solubilidad en g/L del Ca(CO₃) cuando se encuentra en una solución de Na₂CO₃ 0.1 M. (efecto del Ion común)

$$\text{Sin Na}_2\text{CO}_3: s = 9.32 \cdot 10^{-3} \text{ g/L}$$

$$\text{Con Na}_2\text{CO}_3: s = 8.7 \cdot 10^{-6} \text{ g/L}$$