

Constantes condicionales predominantes en función del pH. I: productos de solubilidad

Vicente-Pérez, S.; Gómez del Río, M.I. y Sánchez Valenzuela, J.¹

Resumen

Se inicia una serie de trabajos en la que se presenta un nuevo tipo de constantes condicionales en función del pH, proponiéndose en este artículo un producto de solubilidad condicional K'_{s^*} que se define como el producto iónico de las concentraciones de las especies predominantes en los distintos intervalos de pH y que ofrece en muchos casos ventajas de orden práctico respecto al producto de solubilidad K'_s tradicional.

Introducción general

Tanto la representación gráfica de la función $pK'_{s^*} = \phi(\text{pH})$ como su utilización posterior para el cálculo de la composición de las disoluciones adolecen en algunos casos de ciertos inconvenientes de orden práctico.

Las dificultades de la construcción de dicha representación se presentan cuando coexisten con concentraciones significativas en ciertos intervalos de pH más de dos especies, con lo que se impone la necesidad de tener en cuenta las concentraciones de todas ellas.

Por otra parte, cuando se desea conocer la identidad y concentración de todas las especies en dichos intervalos de pH es preciso realizar un cálculo inverso al utilizado en la construcción con la consiguiente pérdida de tiempo.

Para soslayar estos inconvenientes se introduce en este artículo un nuevo producto de solubilidad condicional K'_{s^*} de valor igual al producto iónico de las especies catiónica y aniónica que son predominantes en los diferentes intervalos de pH.

Las ventajas de este nuevo parámetro sobre el K'_s usual son debidas a que la representación gráfica de la función $pK'_{s^*} = \psi(\text{pH})$, que se obtiene sin necesidad de recurrir al uso de coeficientes de reacciones secundarias, está constituida exclusivamente por segmentos rectos.

Además, mediante las correcciones necesarias se puede convertir la línea poligonal representativa de pK'_{s^*} en la curva pK'_s tradicional.

Para sustentar los razonamientos se opera con un ejemplo concreto cuyos resultados son fácilmente extrapolables a otros casos análogos: el cálculo, representación gráfica y utilización del pK'_{s^*} del ortofosfato de plata(I). En la tabla I se exponen los valores necesarios de las constantes de equilibrio.

Tabla I. Equilibrios y constantes (pK).

Plata (I)		Fosfato	
$\text{Ag}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{AgOH} + \text{H}^+$	11.7	$\text{H}_3\text{PO}_4 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{H}^+$	1.2
$\text{AgOH} \rightleftharpoons \text{AgO}^- + \text{H}^+$	12.1	$\text{H}_2\text{PO}_4^- \rightleftharpoons \text{HPO}_4^{2-} + \text{H}^+$	7.2
		$\text{HPO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{PO}_4^{3-} + \text{H}^+$	12.3
$\text{Ag}_3\text{PO}_4(\text{s}) \rightleftharpoons 3\text{Ag}^+ + \text{PO}_4^{3-}$		17.2	

Diseño del diagrama $pK'_{s^*} = \psi(\text{pH})$

A continuación se explican las etapas sucesivas de trabajo para el ejemplo seleccionado.

Especies solubles predominantes

Haciendo uso de las constantes expuestas en la tabla I, se deduce la naturaleza de las especies argéntica y fosfórica predominantes en función del pH. Véanse los resultados en la figura 1.a y en las dos primeras columnas de la tabla II.

Equilibrios predominantes y cálculo de la constante de uno de ellos

A partir de los resultados anteriores se deducen las ecuaciones de los equilibrios precipitado-disolución predominantes; se elige arbitrariamente uno de ellos (en este caso el que tiene lugar a $\text{pH} \leq 2.2$) y se calcula el valor de su constante. Véanse los resultados en la tercera columna de la tabla II.

Pueden calcularse las constantes de todos los equilibrios, pero más adelante se comprenderá que no es necesario.

Expresiones de pK'_{s^*}

De las ecuaciones químicas anteriores se deduce la forma de las ecuaciones $pK'_{s^*} = 3p\text{Ag}_{\text{pred}} + p\text{PO}_4_{\text{pred}}$, así como la ecuación exacta en el intervalo de $\text{pH} \leq 2.2$ elegido. Véase la cuarta columna de la tabla II.

Obsérvese que las ecuaciones son lineales y que la pendiente de los segmentos rectos que las representan tiene un valor igual al número de iones H^+ que interviene en la correspondiente reacción, con signo positivo o negativo según que el precipitado tome o ceda iones H^+ respectivamente.

Representación gráfica

Se traza el segmento recto que corresponde a $\text{pH} \leq 2.2$ y a continuación el resto de los segmentos haciendo uso del valor de la pendiente observada en la etapa anterior. Véase la quinta columna de la tabla II y el diagrama de segmentos rectos obtenido en la figura 1b.

¹Universidad Nacional de Educación a Distancia. Departamento de Ciencias Analíticas. 28040-Madrid, España.

Recibido: 9 de abril de 1999; aceptado: 1 de junio de 2000.

Tabla II. Diagrama $pK'_s = \Psi$ (pH)

pH	Especies predominantes	Equilibrios predominantes	Expresión de pK'_s	Representación gráfica (figura 1*)
≤ 2.2	Ag^+ H_3PO_4	$Ag_3PO_4(s) + 3 H^+ \rightleftharpoons 3 Ag^+ + H_3PO_4$ $pK_1 = -4.5$	$3pAg + pH_3PO_4 = -4.5 + 3pH$	Primer segmento recto de pendiente +3
2.2 a 7.2	Ag^+ $H_2PO_4^-$	$Ag_3PO_4(s) + 2 H^+ \rightleftharpoons 3 Ag^+ + H_2PO_4^-$ pK_2	$3pAg + pH_2PO_4 = pK_2 + 2pH$	Segmento de pendiente +2
7.2 a 11.7	Ag^+ HPO_4^{2-}	$Ag_3PO_4(s) + H^+ \rightleftharpoons 3 Ag^+ + HPO_4^{2-}$ pK_3	$3pAg + pHPO_4 = pK_3 + pH$	Segmento de pendiente +1
11.7 a 12.1	$AgOH$ HPO_4^{2-}	$Ag_3PO_4(s) + 3 H_2O \rightleftharpoons 3 AgOH + HPO_4^{2-} + 2 H^+$ pK_4	$3pAgOH + pHPO_4 = pK_4 - 2pH$	Segmento de pendiente -2
12.1 a 12.3	AgO^- HPO_4^{2-}	$Ag_3PO_4(s) + 3 H_2O \rightleftharpoons 3 AgO^- + HPO_4^{2-} + 5 H^+$ pK_5	$3pAgO + pHPO_4 = pK_5 - 5pH$	Segmento de pendiente -5
> 12.3	AgO^- PO_4^{3-}	$Ag_3PO_4(s) + 3 H_2O \rightleftharpoons 3 AgO^- + PO_4^{3-} + 6 H^+$ pK_6	$3pAgO + pPO_4 = pK_6 - 6pH$	Segmento de pendiente -6

(*) Los segmentos rectos se trazan en el orden expuesto.

Aplicaciones

Con ayuda del diagrama de segmentos rectos se calculan las concentraciones de las especies predominantes en las condiciones de trabajo que correspondan en cada caso.

A partir de los valores de estas concentraciones se pueden calcular numéricamente las restantes; sin embargo, estos cálculos son largos y tediosos y, por ello, están expuestos a frecuentes errores. Por lo tanto, se recomienda recurrir a la utilización de los diagramas de relaciones molares respecto a las especies predominantes, fáciles de construir (están constituidos también por segmentos rectos) y que fueron introducidos en un artículo anterior (Vicente-Pérez *et al.*, 1991). En las figuras 3 y 4 se exponen, respectivamente los diagramas de relaciones molares de las especies solubles de plata (I) y de fosfato en función del pH.

Ejemplo

Composición de la suspensión obtenida al mezclar en la misma disolución fosfato y plata (I), si las condiciones de equilibrio son las siguientes: concentración total de fosfato (incluida la que corresponde al precipitado) 10^{-1} M; pH = 8.0 y $pAg = 3.0$

Obsérvese la figura 1: a pH = 8.0 el valor de pK'_s es 12.9 y las especies predominantes Ag^+ y HPO_4^{2-} .

A partir del valor del pAg de equilibrio se deduce que $(Ag^+) = 10^{-3}$ (se omiten las unidades en que se expresan las concentraciones: todas se expresan en $mol \times L^{-1}$); conocido este valor se deduce la concentración de cada una de las especies

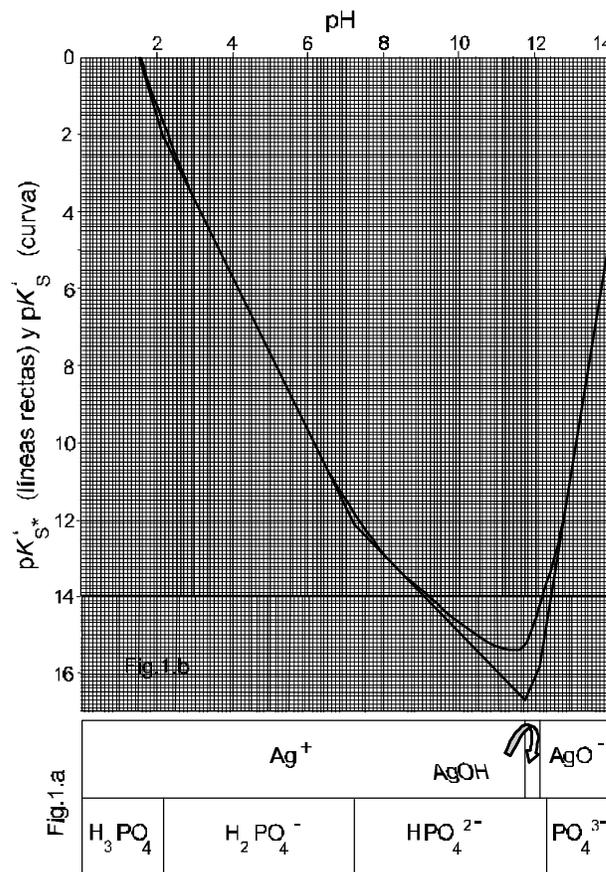


Fig.1.- a) Especies predominantes
b) Valores de pK'_s y de pK_s

argénticas a pH = 8.0 haciendo uso de la figura 2, resultando así:

$$(\text{AgOH}) = 10^{-3.7} \times (\text{Ag}^+) = 10^{-6.7}$$

$$\text{y } (\text{AgO}^-) = 10^{-7.7} \times (\text{Ag}^+) = 10^{-10.7}$$

Del valor de $\text{pK}'_s = 12.9$ se deduce que:

$$\text{pHPO}_4 = 12.9 - 3\text{pAg} = 3.9$$

de donde $(\text{HPO}_4^{2-}) = 10^{-3.9}$

Con ayuda del diagrama de la figura 3 se deduce que a pH = 8.0:

$$(\text{H}_2\text{PO}_4^-) = 10^{-0.8} \times (\text{HPO}_4^{2-}) = 10^{-4.7}$$

$$(\text{PO}_4^{3-}) = 10^{-4.3} \times (\text{HPO}_4^{2-}) = 10^{-8.2} \quad \text{y}$$

$$(\text{H}_3\text{PO}_4) = 10^{-6.6} \times (\text{HPO}_4^{2-}) = 10^{-10.5}$$

La cantidad relativa de precipitado (referida al volumen de la suspensión) puede expresarse en unidades de concentración (moles \times L⁻¹), calculándose a partir del balance de concentraciones. Así:

$$\{\text{Ag}_3\text{PO}_4(\text{s})\} = C_{\text{fosfato}} - [(\text{HPO}_4^{2-}) + (\text{H}_2\text{PO}_4^-) + (\text{PO}_4^{3-})]$$

Pero dada la escasa significación de los valores de las concentraciones fosfóricas residuales frente a $C_{\text{fosfato}} = 10^{-1}$ se puede admitir que:

$$\{\text{Ag}_3\text{PO}_4(\text{s})\} = 10^{-1}$$

Como es sabido (Vicente-Pérez, 1996) en los balances de concentraciones se puede prescindir de los sumandos cuya suma es igual o inferior al 1 por ciento del valor de la concentración analítica.

Nota: También podría calcularse la concentración total de plata (I) añadida para alcanzar el equilibrio:

$$C_{\text{Ag}} = 3\{\text{Ag}_3\text{PO}_4(\text{s})\} + (\text{Ag}^+) + (\text{AgOH}) + (\text{AgO}^-)$$

Transformación de pK'_s en pK_s

El diagrama de segmentos rectos de la figura 1 puede transformarse con facilidad en la curva $\text{pK}'_s = \varphi(\text{pH})$ sin más que tener en cuenta que el producto de solubilidad condicional tradicional K'_s es el producto iónico de las concentraciones totales de las especies argénticas Ag' y fosfóricas PO_4' siendo

$$(\text{Ag}') = (\text{Ag}^+) + (\text{AgOH}) + (\text{AgO}^-)$$

$$\text{y } (\text{PO}_4') = (\text{PO}_4^{3-}) + (\text{HPO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{PO}_4^-) + (\text{H}_3\text{PO}_4)$$

si bien en los segundos miembros de estas dos igualdades deben tenerse en cuenta solamente los sumandos con valor significativo.

Se obtiene una curva suficientemente aproximada llevando a cabo correcciones en los puntos de intersección de los segmentos rectos resultando los puntos que corresponden al valor del pK_s en dichos puntos y trazando a mano alzada o con ayuda de una plantilla de curvas la línea que pasa por dichos puntos. En la tabla III se indican las correcciones efectuadas y en la figura 1 se señalan con línea de trazos los resultados de dichas correcciones.

Obsérvese que de esta forma puede obtenerse la representación gráfica de la función $\text{pK}'_s = \varphi(\text{pH})$ sin necesidad de recurrir a coeficientes de reacciones parásitas, como se recomienda en general; véanse a modo de ejemplo las obras de Ringbom (1963) o de Kotrly y L. Sücha (1985).

Tabla III. Transformación de pK'_s en pK_s

pH	Valor de (Ag') (figura 2)	Valor de (PO ₄ ') (figura 3)	$\text{pK}'_s = 3 \text{pAg}' + \text{pPO}_4'$
2.2	(Ag ⁺)	(H ₃ PO ₄) + (H ₂ PO ₄ ⁻) = 2 (H ₃ PO ₄)	$\text{pK}'_s - \log 2 = \text{pK}'_s - 0.30$
7.2	(Ag ⁺)	(H ₂ PO ₄ ⁻) + (HPO ₄ ²⁻) = 2 (H ₂ PO ₄ ⁻)	$\text{pK}'_s - \log 2 = \text{pK}'_s - 0.30$
11.7	(Ag ⁺) + (AgOH) + (AgO ⁻) = 2 + 10 ^{-0.4} (Ag ⁺) = 2.4 (Ag ⁺)	(HPO ₄ ²⁻) + (PO ₄ ³⁻) = (1 + 10 ^{-0.6}) (HPO ₄ ²⁻) = 1.25 (HPO ₄ ²⁻)	$\text{pK}'_s - \log (2.4^3 \times 1.25) = \text{pK}'_s - 1.23$
12.1	(AgOH) + (AgO ⁻) + (Ag ⁺) = (2 + 10 ^{-0.4}) (AgOH) = 2.4 (AgOH)	(HPO ₄ ²⁻) + (PO ₄ ³⁻) = (1 + 10 ^{-0.2}) (HPO ₄ ²⁻) = 1.63 (HPO ₄ ²⁻)	$\text{pK}'_s - \log (2.4^3 \times 1.63) = \text{pK}'_s - 1.35$
12.3	(AgO ⁻) + (AgOH) + (Ag ⁺) = (1 + 10 ^{-0.2} + 10 ^{-0.7}) (AgO ⁻) = 1.83 (AgO ⁻)	(HPO ₄ ²⁻) + (PO ₄ ³⁻) = 2 (HPO ₄ ²⁻)	$\text{pK}'_s - \log (1.83^3 \times 2) = \text{pK}'_s - 1.09$

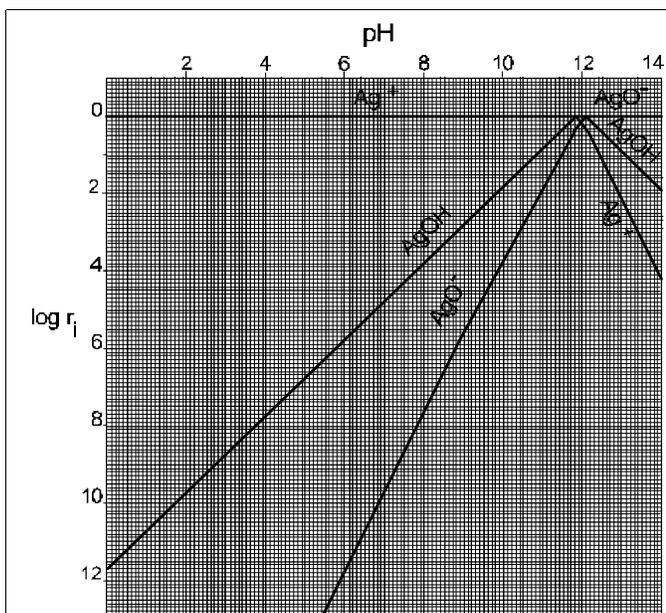


Figura 2. Relaciones molares de Ag(I) en función del pH.

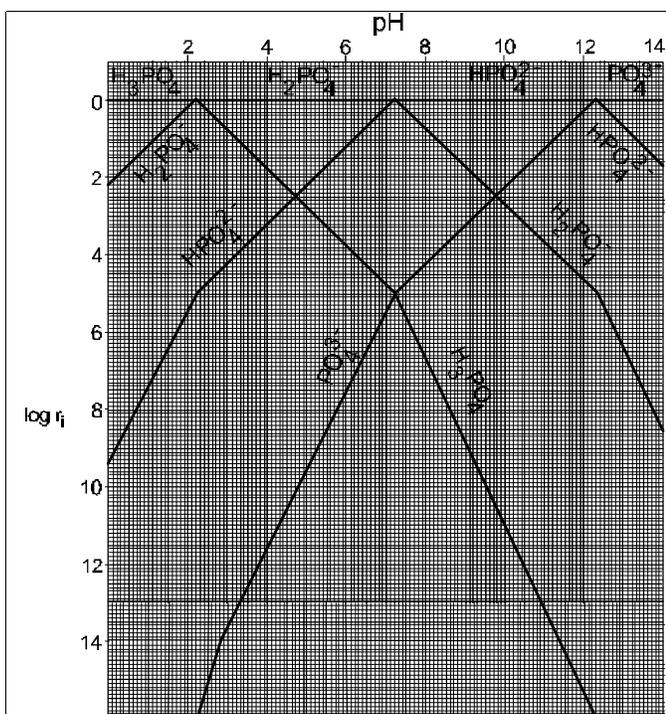


Figura 3. Relaciones molares del fosfato en función del pH.

Estudio comparativo entre pK'_s y pK'_s

El trazado de la curva $pK'_s = \varphi(\text{pH})$ es largo y tedioso; se ha visto (tabla III) que exige correcciones en muchos puntos de la línea poligonal $pK'_s = \Psi(\text{pH})$. Obsérvese que en la tabla III no se consideran más que unos cuantos puntos, pero que el trazado exacto exigiría realizar cálculos en bastantes puntos adicionales dada la gran magnitud de las correcciones en el intervalo de $\text{pH} > 9$ (en el ejemplo utilizado). En cambio, el trazado recto de la línea poligonal $pK'_s = \Psi(\text{pH})$ es rápido y sencillo.

El valor de pK'_s se utiliza para el cálculo directo de las concentraciones totales sin especificar a qué especies corresponden. Esto significa que para conseguir la especiación, se requieren cálculos en cierto modo inversos a los seguidos en el diseño de la curva pK'_s tradicional.

En cambio, el tiempo total consumido en el diseño de la línea poligonal pK'_s y en la “especiación” es considerablemente menor, razón por la cual se considera preferible la utilización de esta magnitud en los cálculos de solubilidades.

Nota final

En cualquier caso la aplicabilidad del producto de solubilidad condicional en función del pH está a su vez condicionada por la posible precipitación de óxidos hidratados del catión, cuya formación entra en competencia con la del precipitado correspondiente a valores suficientemente elevados de pH. Este límite de aplicabilidad depende de los productos de solubilidad del precipitado y del hidróxido y de la concentración del catión. \otimes

Bibliografía

- Kotly, S.; y Sücha, L. *Handbook of Chemical Equilibria in Analytical Chemistry*, Wiley, New York, 1985.
- Ringbom, A. *Complexation in Analytical Chemistry*. Wiley, New York, 1963.
- Vicente-Pérez, S. *Química de las disoluciones. Diagramas y cálculos gráficos*, Universidad Nacional de Educación a Distancia. Madrid, 1996.
- Vicente-Pérez, S.; Cabrera Martín, A.; y Boticario, C., *An. Quim.*, **87**[7] 884-887 (1991).