

PRECIPITACIÓN

¿Qué es? Cuando se juntan dos productos en forma acuosa (aq) y tras la reacción el resultado es una sustancia poco soluble, por lo que se vuelve sólida.



Pongamos por ejemplo que, tenemos en un recipiente leche y en otro zumo limón. Mientras se mantengan separados los dos serán líquidos. **¿Pero si los juntamos?** El limón hará que la leche se separe en dos, por un lado, el suero (líquido) y el otro la casida (sólido). Es decir, reaccionarán generando una precipitación.

CONCEPTOS CLAVE

Solubilidad

- Este concepto hace referencia a la capacidad que tiene una sustancia de disolver algo. Dicho de otra manera, se trata de la mezcla homogénea de las moléculas o los iones de una sustancia con las moléculas de su solvente.
- Ya que el agua H_2O es una de las sustancias más disolventes, podemos decir que, la solubilidad es, cuanto una sustancia se disuelve en agua. O, dicho de otro modo, la cantidad, en gramos, de la sustancia que se disuelve en un litro de agua en una temperatura determinada



Pongamos que tenemos un litro agua H_2O en un recipiente y, queremos echarle sal común $NaCl$. En un principio se devolverá y la mezcla será homogénea, pero, al llegar a un punto la sal se empezará a ver en el fondo **¿Por qué?** La sal de mesa $NaCl$ tiene una solubilidad de 359 g/l a 20 °C, por lo que, si en el agua echamos más de 359 gramos de sal, todo lo que pase de esa cantidad se precipitará al fondo en modo sólido.

- Pero no todas las precipitaciones se dan porque el agua no es capaz de disolver toda una sustancia. En muchos casos esas precipitaciones vienen dadas por una reacción. Por ejemplo, teniendo $AgNO_3 + NaCl \rightarrow AgCl + NaNO_3$ sabremos que, $AgCl$ se precipitará ya que su solubilidad es baja (5, 2 g/l) y aparecerá en estado sólido. Por lo que, $NaNO_3$ permanecerá disuelto
- Según la solubilidad que presentan, podemos clasificar las sustancias en:
 - **Solubles:** cuando su solubilidad es **mayor de 0,02 molar**
 - **Poco solubles** si su solubilidad está **próxima a 0,02 M**
 - **Insolubles** cuando tienen una solubilidad **menor de 0,02 M**

Precipitación

- Es el fenómeno de formación de un sólido dentro de un líquido. Al sólido resultante se le llama **precipitación**.
- **¿Cómo se forma?**

Un sólido se disuelve cuando sus partículas, sean iónicas o moleculares, pasen a la disolución gracias a que las interacciones entre las moléculas o iones y el disolvente vencen las fuerzas de cohesión del soluto.

A medida que esto ocurre las moléculas disueltas van aumentando en número y así van disminuyendo las distancias entre ellas, lo que aumenta la probabilidad de que se produzcan interacciones que dan lugar al sólido.

Disolución saturada

- Cuando la velocidad de disolución se iguala a la de formación del sólido se alcanza una situación de equilibrio
- Para entenderlo veremos un nuevo ejemplo , $\text{AgI(s)} \rightleftharpoons \text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{I}^-(\text{aq})$ donde hay un equilibrio iónico en el que las partículas sólidas se disuelven a la misma velocidad que las disueltas vuelven al estado sólido.

Disolución sobresaturada

- Es una disolución en la que la concentración de soluto es superior a la de la disolución saturada a la misma temperatura.



Producto de solubilidad

- Es la constante de equilibrio de la reacción química en la que aparece un sólido iónico como reactivo y sus correspondientes iones disueltos en agua como productos.
 $\text{AnBm(s)} \leftrightarrow n \text{A}^{n+}(\text{ac}) + m \text{B}^{m-}(\text{ac})$
- La disolución ha de estar saturada de iones, con el máximo de iones posibles disueltos en el equilibrio.
- En el producto de solubilidad solo aparecen las concentraciones en moles por litro de los iones elevadas a sus coeficientes estequiométricos porque el sólido tiene actividad uno.
- Supongamos una sal iónica poco soluble (solubilidad $< 10^{-2}$ M) en agua; la agitamos y esperamos a que se alcance el equilibrio: parte del sólido se disuelve y constante de equilibrio: $K_{ps} = [\text{A}^{n+}]^m [\text{B}^{m-}]^n$ Y tras ello hay tres posibles soluciones

Condición de disolución. Las concentraciones permiten que todo el soluto esté disuelto.
Disolución no saturada (no se formará precipitado)

$$K_{ps} > [\text{A}^{n+}]^m [\text{B}^{m-}]^n$$

$$K_{ps} > Q$$

Condición de precipitación. Hay iones en exceso y se produce la formación del precipitado
Disolución saturada (se formará precipitado hasta que Q alcance el valor de K_{ps})

$$K_{ps} < [\text{A}^{n+}]^m [\text{B}^{m-}]^n$$

$$K_{ps} < Q$$

Condición de saturación. El sólido se encuentra en equilibrio con los iones disueltos
Disolución saturada (sin precipitado)

$$K_{ps} = [\text{A}^{n+}]^m [\text{B}^{m-}]^n$$

$$K_{ps} = Q$$

EJEMPLO PRACTICO Y EJERCICIOS

1.-Volvamos al ejemplo de , $\text{AgI(s)} \rightleftharpoons \text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{I}^-(\text{aq})$ que se trata de al obtener una disolución saturada de AgI en agua, en donde el soluto disuelto se encontrará disociado en sus iones, se establecerá un equilibrio dinámico entre la sal no disuelta (en estado sólido) y los iones presentes en la disolución. Es decir, se trata de un equilibrio iónico en el que las partículas sólidas se disuelven a la misma velocidad que las disueltas vuelven al estado sólido. Por lo que;

EQUILIBRIO DE SOLUBILIDAD



EXPRESIONDE Kps

$$K_c = \frac{[\text{Ag}^+][\text{I}^-]}{[\text{AgI}]}$$

$$K_c \cdot [\text{AgI}] = [\text{Ag}^+][\text{I}^-] = K_{ps}$$

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

2.- La expresión del producto de solubilidad para el yoduro de plomo (II) cuyo equilibrio de solubilidad es:

EQUILIBRIO DE SOLUBILIDAD



EXPRESIONDE Kps

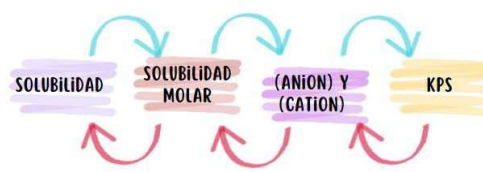
$$K_{ps} = [\text{Pb}^{2+}][\text{I}^-]^2$$

3.- Los siguientes compuestos son poco solubles. Realiza

Compuesto	Equilibrio de solubilidad	Expresión de K_{ps}
Ag_2S		
$\text{Fe}(\text{OH})_2$		
MgCO_3		
Sb_2S_3		

RELACION ENTRE SOLUBILIDAD Y Kps

Tras conocer los conceptos básicos de este tema, nos será de ayuda saber que todos los ejercicios no serán tan básicos, por lo que iremos paso a paso resolviendo diferentes problemas posibles.



Al disolver un compuesto iónico del tipo AB en agua, por cada mol de soluto que se disuelve se producirá un mol de iones A^+ y un mol de iones B^- . Si la solubilidad molar de este compuesto la denominamos por s , las concentraciones molares de los iones en disolución serán:

$[\text{A}^+] = s$ y $[\text{B}^-] = s$ y su equilibrio de solubilidad $\text{AB(s)} \rightleftharpoons \text{AB(aq)} \rightarrow \text{A}^+(\text{aq}) + \text{B}^-(\text{aq})$

	AB(s)	\rightleftharpoons	$\text{A}^+(\text{aq})$	$+$	$\text{B}^-(\text{aq})$
$[\]_0$			0		0
$\Delta [\]$	-s		+s		+s
$[\]_{eq}$			s		s

$$K_{ps} = [\text{A}^+][\text{B}^-] = (s)(s) = s^2$$

$$K_{ps} = s^2$$

Compuesto	K_{ps}
AgCl	$1,6 \cdot 10^{-10}$
AgBr	$5,1 \cdot 10^{-13}$
Ag_2S	$5,5 \cdot 10^{-31}$
AgI	$8,3 \cdot 10^{-17}$
Ag_2CrO_4	$1,2 \cdot 10^{-12}$
AgSCN	$1,1 \cdot 10^{-12}$
Ag_2CO_3	$8,5 \cdot 10^{-12}$
$\text{Al}(\text{OH})_3$	$3,1 \cdot 10^{-34}$
BaCO_3	$5,1 \cdot 10^{-9}$
BaCrO_4	$2,1 \cdot 10^{-10}$
BaF_2	$1,7 \cdot 10^{-6}$
BaSO_4	$1,5 \cdot 10^{-9}$
$\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$	$6,5 \cdot 10^{-10}$
CaCO_3	$4,5 \cdot 10^{-9}$
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	$1,3 \cdot 10^{-32}$
CaF_2	$3,9 \cdot 10^{-11}$
CaSO_4	$2,4 \cdot 10^{-5}$
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	$5,5 \cdot 10^{-6}$
$\text{Cu}(\text{OH})_2$	$4,8 \cdot 10^{-20}$
CuCO_3	$2,5 \cdot 10^{-10}$
$\text{Cu}(\text{IO}_3)_2$	$7,4 \cdot 10^{-8}$
$\text{Fe}(\text{OH})_2$	$4,9 \cdot 10^{-17}$
FeS	$6,3 \cdot 10^{-17}$
$\text{La}(\text{OH})_3$	$2,1 \cdot 10^{-21}$
PbF_2	$3,3 \cdot 10^{-8}$
PbBr_2	$1,6 \cdot 10^{-8}$
PbBr_2	$6,5 \cdot 10^{-5}$
PbCl_2	$1,7 \cdot 10^{-5}$
PbI_2	$9,8 \cdot 10^{-9}$
PbS	$3,1 \cdot 10^{-7}$
MgCO_3	$1,1 \cdot 10^{-5}$
$\text{Mg}(\text{OH})_2$	$1,5 \cdot 10^{-11}$

Para un compuesto del tipo AB_2 , por cada mol que se disuelva se producirán 1 mol de iones A^{2+} y 2 mol de iones B^- . Si la solubilidad molar del compuesto (AB_2) es s , la de los iones que produce al disolverse serán:

$[A^{2+}] = s$ y $[B^-] = 2s$ y su equilibrio de solubilidad $AB_2(s) \rightleftharpoons AB_2(aq) \rightarrow A^{2+}(aq) + 2B^-(aq)$

	$AB_2(s)$	\rightleftharpoons	$A^{2+}(aq)$	$+ 2B^-(aq)$
$[]_0$			0	0
$\Delta []$	- s		+ s	+ 2.s
$[]_{eq}$			s	2.s

$$K_{ps} = [A^{2+}] \cdot [B^-]^2 = (s) \cdot (2s)^2 = 4.s^3$$

$$s = \sqrt[3]{\frac{K_{ps}}{4}}$$

EJERCICIOS RESUELTOS

Calcula el producto de solubilidad del fluoruro de estroncio sabiendo que la máxima cantidad que podemos disolver, a una determinada temperatura, en medio litro de agua es 36,5 mg. Halla la concentración de los iones presentes en dicha disolución.

Paso 1.- Equilibrio de solubilidad $SrF_2(s) \rightleftharpoons SrF_2(aq) \rightarrow Sr^{2+}(aq) + 2F^-(aq)$

Paso 2.- Calculamos la solubilidad molar (s) del compuesto:

$$s = \frac{n_{SrF_2}}{V(l)} = \frac{36,5 \cdot 10^{-3} \text{ g} / 125,6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{0,5 \text{ litros}} = 5,81 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

Paso 3.- A partir del valor de s hallaremos las concentraciones de los iones en el equilibrio de solubilidad

	$SrF_2(s)$	\rightleftharpoons	$Sr^{2+}(aq)$	$+ 2F^-(aq)$
$[]_0$			0	0
$\Delta []$	- s		+ s	+ 2.s
$[]_{eq}$			s	2.s

Paso 4.- Concentración de iones $[Sr^{2+}] = s = 5,81 \cdot 10^{-4} \text{ M}$; $[F^-] = 2 \cdot 5,81 \cdot 10^{-4} \text{ M} = 1,16 \cdot 10^{-3} \text{ M}$

Paso 5.- Sustituyendo los valores de las concentraciones de los iones en la expresión de K_{ps} , se obtiene: $K_{ps} = [Sr^{2+}] \cdot [F^-]^2 = 5,81 \cdot 10^{-4} \cdot (1,16 \cdot 10^{-3})^2 = 7,84 \cdot 10^{-10}$

EJERCICIOS PROPUESTOS

- Hallar s en función de K_{ps} en los siguientes equilibrios: a) $BaSO_4$, b) Ag_2CO_3 , c) PbS_2 , d) $Al(OH)_3$ y $Ca_3(PO_4)_2$

- Ordena en orden creciente de su solubilidad los compuestos AgI , Ag_2S , $Cu(OH)_2$ y $Al(OH)_3$ teniendo en cuenta sus valores de K_{ps}

EJERCICIOS RESUELTOS

Calcula la solubilidad del cloruro de plomo (II) en g/litro, sabiendo que su producto de solubilidad es $1,7 \cdot 10^{-5}$. Indica la concentración molar de los iones que produce en la disolución saturada.

Paso 1.- Escribimos el equilibrio de solubilidad: $PbCl_2(s) \rightleftharpoons Pb^{2+}(aq) + 2Cl^-(aq)$

Paso 2.- or cada mol de $PbCl_2(s)$ que se disuelve se producen 1 mol de iones Pb^{2+} y 2 mol de iones Cl^- . Si llamamos s a la solubilidad molar del compuesto:

	$PbCl_2(s)$	\rightleftharpoons	$Pb^{2+}(aq)$	$+ 2Cl^-(aq)$
$[]_0$			0	0
$\Delta []$			+ s	+ 2.s
$[]_{eq}$			s	2.s

Paso 3.- Sustituyendo en la expresión de su producto de solubilidad:

$$K_{ps} = [Pb^{2+}]_{eq} \cdot [Cl^-]^2 = (s) \cdot (2s)^2 = 1,7 \cdot 10^{-5} \rightarrow s = \sqrt[3]{\frac{1,7 \cdot 10^{-5}}{4}} = 1,62 \cdot 10^{-2} \text{ Molar}$$

Paso 4.- la solubilidad de este compuesto, en g/l, será: $1,62 \cdot 10^{-2} \frac{\text{mol}}{\text{litro}} \cdot \frac{278 \text{ g}}{\text{mol}} = 4,5 \text{ g/l}$

Paso 5.- La concentración de los iones en la disolución saturada:

$$[Pb^{2+}] = s = 1,62 \cdot 10^{-2} \text{ M}; [Cl^-] = 2s = 2 \cdot 1,62 \cdot 10^{-2} \text{ M} = 3,24 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

RELACIONES DE PRECIPITACION

¿Qué ocurrirá si mezclamos 200 ml de una disolución 0,2 M de sulfato de sodio y 200 ml de otra disolución de nitrato de plomo (II) 0,2 M? Como ambos compuestos son electrolitos fuertes se encontrarán totalmente disociados; vamos a calcular la concentración de cada uno de los iones presentes en la disolución:

1paso.- equilibrio $Na_2SO_4 (s) \rightarrow 2 Na^+ (aq) + SO_4^{2-} (aq)$

$$n_{Na_2SO_4} = M \cdot V = 0,2 \frac{\text{mol}}{l} \cdot 0,2 l = 0,04 \text{ mol} \rightarrow \begin{cases} n_{Na^+} = 2 \cdot 0,04 \text{ mol} = 0,08 \\ n_{SO_4^{2-}} = 0,04 \text{ mol} \end{cases}$$

2paso.-

3.- paso – equilibrio segunda disolución $Pb(NO_3)_2 (s) \rightarrow 2 NO_3^- (aq) + Pb^{2+} (aq)$

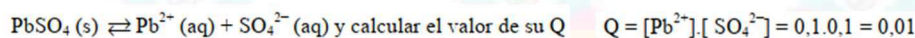
$$n_{Pb(NO_3)_2} = M \cdot V = 0,2 \frac{\text{mol}}{l} \cdot 0,2 l = 0,04 \text{ mol} \rightarrow \begin{cases} n_{NO_3^-} = 2 \cdot 0,04 \text{ mol} = 0,08 \text{ mol} \\ n_{Pb^{2+}} = 0,04 \text{ mol} \end{cases}$$

4.- Paso

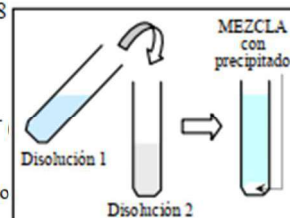
5.-Paso. - mezclamos las dos disoluciones como el volumen total es 0,4 litros, las concentraciones de los iones presentes serán:

$$[Na^+] = [NO_3^-] = \frac{n}{V_T} = \frac{0,08 \text{ mol}}{0,4 l} = 0,2 \text{ M} \quad [Pb^{2+}] = [SO_4^{2-}] = \frac{n}{V_T} = \frac{0,04 \text{ mol}}{0,4 l} = 0,1 \text{ M}$$

6.- Paso.- Como en la disolución final se encuentran los dos iones que constituyen el sulfato de plomo (II), que es un compuesto poco soluble, existirá la posibilidad de que el producto de sus concentraciones sobrepase el valor de su Kps y se forme un precipitado. Para saber si esto sucederá vamos a considerar el equilibrio:



7.-paso.- Al compararlo con Kps, que es (tabla 1) $1,6 \cdot 10^{-8}$, comprobamos que: $Q > K_{ps}$ y por tanto se formará un precipitado de $PbSO_4$



EJERCICIOS RESUELTOS

Mezclamos 200 ml de una disolución de carbonato de sodio 0,1 M con 100 ml de otra disolución de cloruro de magnesio 0,2 M. ¿Qué cantidad de carbonato de magnesio precipitará?

1 paso.- calculamos Q para comprobar que el $MgCO_3$ va a precipitar: $Q = [Mg^{2+}] \cdot [CO_3^{2-}]$

2 paso.- Calculamos los moles de los iones presentes en la mezcla de las dos disoluciones:

$$n_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = M \cdot V = 0,1 \frac{\text{mol}}{\text{l}} \cdot 0,2 \text{ l} = 0,02 \text{ mol} \rightarrow \begin{cases} n_{\text{Na}^+} = 2 \cdot 0,02 \text{ mol} = 0,04 \text{ mol} \\ n_{\text{CO}_3^{2-}} = 0,02 \text{ mol} \end{cases}$$

$$n_{\text{MgCl}_2} = M \cdot V = 0,2 \frac{\text{mol}}{\text{l}} \cdot 0,1 \text{ l} = 0,02 \text{ mol} \rightarrow \begin{cases} n_{\text{Mg}^{2+}} = 0,02 \text{ mol} \\ n_{\text{Cl}^-} = 2 \cdot 0,02 \text{ mol} = 0,04 \text{ mol} \end{cases}$$

3.- paso concentración de iones $[\text{Na}^+] = [\text{Cl}^-] = \frac{n}{V_T} = \frac{0,04 \text{ mol}}{0,3 \text{ l}} = 1,33 \cdot 10^{-1} \text{ M}$

$$[\text{Mg}^{2+}] = [\text{CO}_3^{2-}] = \frac{n}{V_T} = \frac{0,02 \text{ mol}}{0,3 \text{ l}} = 6,67 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

4paso.- sacamos Q $Q = [\text{Mg}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}] = 6,67 \cdot 10^{-2} \cdot 6,67 \cdot 10^{-2} = 4,45 \cdot 10^{-3}$

5paso. Aparece era un precipitado ya que $Q (4,45 \cdot 10^{-3}) > K_{ps} (1,1 \cdot 10^{-5})$

6paso La cantidad de precipitado será aquella que logre que $Q = K_{ps}$. Para ello x mol/l de iones Mg^{2+} se unirán x mol/l de iones carbonato para formar un precipitado de x mol/l de MgCO_3

$$K_{ps} = [\text{Mg}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}] = (6,67 \cdot 10^{-2} - x) \cdot (6,67 \cdot 10^{-2} - x) = 1,1 \cdot 10^{-5} \rightarrow x = 6,34 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

$$[\text{MgCO}_3] = 6,34 \cdot 10^{-2} \text{ M} \rightarrow m_{\text{MgCO}_3} = 0,0634 \frac{\text{mol}}{\text{l}} \cdot 0,3 \text{ l} \cdot 84,3 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 1,6 \text{ g de } \text{MgCO}_3 \downarrow$$

PARA ESTUDIAR REACCIÓNES DE PRECIPITACION

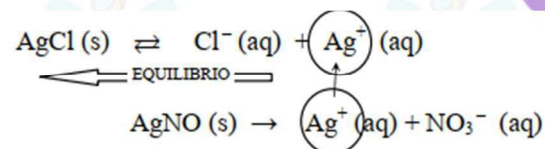


EFFECTO DE ION COMÚN

La solubilidad de una sustancia se puede ver modificada si el medio en donde queremos disolverla contiene un ion común a alguno de los que la forman. Este se denomina efecto del ion común.

Por ejemplo, Si en una disolución que contiene AgNO_3 tratamos de disolver AgCl la solubilidad de éste último se verá alterada pues en el medio de disolución ya se hallaban iones Ag^+ procedentes del AgNO_3 . El ion Ag^+ es un ion común a los dos compuestos.

Esta situación originará, en un principio, que las concentraciones presentes en la disolución produzcan un valor de $Q > K_{ps}$ del compuesto poco soluble. El equilibrio de solubilidad se desplazará hacia la formación de AgCl tratando de disminuir Q , es decir produciendo una disminución en la solubilidad del compuesto aumentando su precipitación.



Por lo que podemos concluir que: **La solubilidad de un compuesto poco soluble disminuye en presencia de otras sustancias que proporcionen iones comunes**

EJERCICIOS RESUELTOS

Calcular la solubilidad del yoduro de plomo (II): a) en agua y b) en una disolución 0,05 M de yoduro de

sodio.

Apartado a

Paso 1..-equilibrio de solubilidad $\text{PbI}_2 (\text{s}) \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} (\text{aq}) + 2 \text{I}^- (\text{aq})$

Paso 2..- $K_{ps} = [\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{I}^-]^2$

Paso 3..-Por cada mol de $\text{PbI}_2 (\text{s})$ que se disuelve se producen 1 mol de iones Pb^{2+} y 2 mol de iones I^- . Si llamamos s a la solubilidad molar del compuesto:

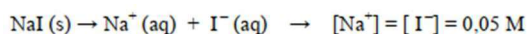
	$\text{PbI}_2 (\text{s})$	\rightleftharpoons	$\text{Pb}^{2+} (\text{aq})$	$+$	$2 \text{I}^- (\text{aq})$
$[\]_0$			0		0
$\Delta [\]$	- s		+ s		+ 2.s
$[\]_{eq}$			s		2.s

Paso4..- Sustituyendo en la expresión de su producto de solubilidad:

$$K_{ps} = [\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{I}^-]^2 = (s) \cdot (2.s)^2 = 9,8 \cdot 10^{-9} \rightarrow s = \sqrt[3]{\frac{9,8 \cdot 10^{-9}}{4}} = 1,35 \cdot 10^{-3} \text{ Molar}$$

Apartado b

Paso 1..- Equilibrio de solubilidad. En una disolución 0,05 M de NaI. El NaI se encuentra totalmente disociado; por cada mol/l de NaI se producirán 1 mol/l de Na^+ y 1 mol/l de I^- .



Paso 2..- Al disolver $\text{PbI}_2 (\text{s})$

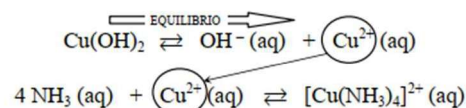
	$\text{PbI}_2 (\text{s})$	\rightleftharpoons	$\text{Pb}^{2+} (\text{aq})$	$+$	$2 \text{I}^- (\text{aq})$
$[\]_0$			0		0,05
$\Delta [\]$	- s		+ s		+ 2.s + 0,05
$[\]_{eq}$			s		2.s + 0,05

Paso 3..- Sustituyendo en la expresión de K_{ps} : $K_{ps} = [\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{I}^-]^2 = (s) \cdot (2.s + 0,05)^2 = 9,8 \cdot 10^{-9} \rightarrow s = 3,92 \cdot 10^{-6} \text{ M}$

Paso 4..- La respuesta que corresponde a una solubilidad mucho menor, debido a la presencia en la disolución inicial de iones I^- . (cuando K_{ps} es muy pequeño respecto de la concentración inicial del ion común podemos despreciar la contribución de la solubilidad del compuesto poco soluble a la concentración de ese ion) $(2.s + 0,05) \approx 0,05$ en nuestro ejemplo. Si observamos el equilibrio de solubilidad del PbI_2 la presencia inicial de iones yoduro (provenientes de la disociación del NaI), hace que éste se desplace, de acuerdo con el principio de Le Chatelier, "hacia la izquierda"; como consecuencia la solubilidad del compuesto disminuirá.

FORMACION DE IONES COMPLEJOS O DE COORDINACION

- Aunque muchos compuestos son muy poco solubles (y menos en presencia de un ion común) la presencia de determinadas sustancias hace que su solubilidad aumente notablemente. Algunos iones metálicos provenientes de la disolución de compuestos poco solubles son capaces de unirse, mediante enlaces covalentes coordinados, a diferentes iones o moléculas (denominados ligandos) para formar iones complejos solubles
- Como consecuencia de esta unión, la concentración del catión metálico en la disolución disminuirá, haciendo que el correspondiente equilibrio de solubilidad se desplace hacia la formación de más iones metálicos, incrementando la solubilidad del compuesto del que formaba parte.
 - EJEMPLO.- Así, añadir una disolución de amoníaco a otra saturada de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ provoca que los iones Cu^{2+} de ésta última, se unan a moléculas de amoníaco formando un ion complejo soluble ($[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$) que hace disminuir su concentración.
 - De acuerdo con el principio de Le Chatelier esta situación provocará un desplazamiento del equilibrio de solubilidad “hacia la derecha” aumentando, de esta forma, la solubilidad del hidróxido.
- Por lo que debemos recordar que : **La formación de iones complejos aumenta la solubilidad de un compuesto poco soluble**



SOLUBILIDAD Y pH

Como hemos visto en el apartado anterior la presencia de un ion común disminuye la solubilidad de un compuesto poco soluble. Por el contrario, si disminuimos la concentración de alguno de los iones del compuesto, éste aumentará su solubilidad; de acuerdo con el principio de Le Chatelier el equilibrio de solubilidad tratará de compensar esa disminución provocando que el compuesto se disuelva más.

Como veremos más adelante (“Reacciones de transferencia de protones”), un ácido es una sustancia capaz de ceder iones H^+ (en disoluciones acuosas se unen a moléculas de agua formando iones hidronio (H_3O^+): sus disoluciones tienen un pH menor de 7. Una base es toda sustancia que es capaz de aceptar iones H^+ ; sus disoluciones tienen $\text{pH} > 7$

- Ejemplo 1.- si, a una disolución saturada de $\text{Mg}(\text{OH})_2$, se le añade un ácido.
 - Equilibrio de solubilidad $\text{Mg}(\text{OH})_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{OH}^-(\text{aq})$
 - Si añadimos HCl , los H_3O^+ , que provienen de su ionización, reaccionarán con los iones OH^- formando agua:
 $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cl}^- + \text{H}_3\text{O}^+ \quad \Rightarrow \quad \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$ lo que provocará que el anterior equilibrio de solubilidad (principio de Le Chatelier) se desplace “hacia la derecha”, es decir aumente la cantidad de hidróxido de magnesio disuelto. En el caso de que aumentásemos el pH de la disolución ($\text{pH} > 7$) el equilibrio de solubilidad se desplazaría en sentido contrario, “hacia la izquierda”, disminuyendo la solubilidad del hidróxido.

- Por lo que debemos recordar que: **La solubilidad de un hidróxido poco soluble aumenta cuando disminuye el pH**
- **Ejemplo 2.-** ¿Y qué sucederá si se añade un ácido a una disolución saturada de una sal como el CaF_2 ?-
 - Equilibrio de solubilidad- $\text{CaF}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{F}^{-}(\text{aq})$
 - Por otro lado, como el ion fluoruro proviene del HF, que es un ácido débil (Unidad “Reacciones de transferencia de protones”) sufrirá hidrólisis, por lo que deberemos tener en cuenta también el equilibrio: $\text{F}^{-}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{HF}(\text{aq}) + \text{OH}^{-}(\text{aq})$
 - Al añadir un ácido, los iones OH^{-} se combinan con los H^{+} para formar agua, haciendo que el equilibrio de hidrólisis (el segundo) se desplace “hacia la derecha” provocando una disminución de iones fluoruro. Como consecuencia, el equilibrio de solubilidad (el primero) también se desplazará “hacia la derecha” incrementándose la solubilidad del CaF_2
 - Por lo que debemos recordar que: **La solubilidad de una sal de ácido débil aumenta cuando disminuye el pH**

EJERCICIOS RESUELTOS

Calcular la solubilidad y el pH de una disolución saturada de $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Halla la solubilidad de ese compuesto cuando el pH sea 8,5 (tabla 1)

- Equilibrio de solubilidad. - $\text{Mg}(\text{OH})_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{OH}^{-}(\text{aq})$
- $K_{ps} = [\text{Mg}^{2+}] \cdot [\text{OH}^{-}]^2$
- Por cada mol de $\text{Mg}(\text{OH})_2(\text{s})$ que se disuelve se producen 1 mol de iones Mg^{2+} y 2 mol de iones OH^{-} .
- Si llamamos s a la solubilidad molar del compuesto:
- Sustituyendo en la expresión de su producto de solubilidad:

	$\text{Mg}(\text{OH})_2(\text{s})$	\rightleftharpoons	$\text{Mg}^{2+}(\text{aq})$	$+ 2\text{OH}^{-}(\text{aq})$
$[\]_0$			0	0
$\Delta [\]$	- s		+ s	+ 2.s
$[\]_{\text{eq}}$			s	2.s

$$K_{ps} = [\text{Mg}^{2+}] \cdot [\text{OH}^{-}]^2 = (s) \cdot (2.s)^2 = 1,5 \cdot 10^{-11} \Rightarrow s = \sqrt[3]{\frac{1,5 \cdot 10^{-11}}{4}} = 1,55 \cdot 10^{-4} \text{ Molar}$$

$$\Rightarrow [\text{OH}^{-}] = 2.s = 2 \cdot 1,55 \cdot 10^{-4} = 3,1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

$$\text{Como } \text{pOH} = -\log[\text{OH}^{-}] = -\log(3,1 \cdot 10^{-4}) = 3,51 \Rightarrow \text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 3,51 = 10,49$$

- En una disolución cuyo pH sea 8,5 $\Rightarrow \text{pOH} = -\log[\text{OH}^{-}] = 14 - \text{pH} = 14 - 8,5 = 5,5$ y por tanto $[\text{OH}^{-}] = 3,16 \cdot 10^{-6} \text{ M}$
- Sustituyendo en la expresión de K_{ps} : $K_{ps} = [\text{Mg}^{2+}] \cdot [\text{OH}^{-}]^2 = (s) \cdot (3,16 \cdot 10^{-6})^2 = 1,5 \cdot 10^{-11} \rightarrow s = 1,5 \text{ M}$
- Como podemos comprobar la solubilidad del hidróxido aumenta cuando el pH disminuye; ha pasado de $1,55 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ a pH 10,49 a 1,5 M cuando el pH es de 8,5

PRECIPITACION FRACCIONADA

Podemos separar mezclas de iones presentes en una misma disolución haciendo uso de las reacciones de precipitación. Adicionando el ion de carga opuesta adecuado, se puede conseguir formar compuestos de diferente solubilidad con los iones a separar y de esa forma provocar la precipitación de uno de ellos manteniendo los otros disueltos. Para conseguir un buen resultado deberá existir una diferencia significativa entre las solubilidades de las sustancias que se quiere separar. Esta práctica se denomina **precipitación fraccionada o selectiva** y es frecuentemente utilizada en los laboratorios como técnica de análisis.

EJERCICIOS RESUELTOS

ñadimos, lentamente, AgNO_3 sólido (sin variación de volumen) a una disolución que es $0,001 \text{ M}$ en los siguientes compuestos: NaCl , NaBr y NaI . a) Averigua la concentración de Ag^+ necesaria para que precipite cada halogenuro de plata e indica el orden de precipitación. b) Halla el porcentaje de I^- que queda en disolución cuando comienza a precipitar AgBr y cuando lo hace AgCl c) Calcula el Br^- disuelto al comenzar la precipitación de AgCl (Tabla 1)

apartado a

- Una vez añadido el nitrato de plata los equilibrios de solubilidad correspondientes a los compuestos poco solubles y las expresiones de sus respectivas K_{ps} son:

$$\begin{array}{lll} \text{AgCl (s)} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ \text{ (aq)} + \text{Cl}^- \text{ (aq)} & K_{ps}(\text{AgCl}) = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 1,6 \cdot 10^{-10} \\ \text{AgBr (s)} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ \text{ (aq)} + \text{Br}^- \text{ (aq)} & K_{ps}(\text{AgBr}) = [\text{Ag}^+][\text{Br}^-] = 5 \cdot 10^{-13} \\ \text{AgI (s)} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ \text{ (aq)} + \text{I}^- \text{ (aq)} & K_{ps}(\text{AgI}) = [\text{Ag}^+][\text{I}^-] = 8,3 \cdot 10^{-17} \end{array}$$
- Las $[\text{Ag}^+]$ para iniciar las sucesivas precipitaciones serán: y el orden de precipitación será: AgI , AgBr y AgCl (precipitará primero el compuesto que en el que antes se alcance la concentración de Ag^+ suficiente para alcanzar su K_{ps})

$$\left. \begin{array}{l} [\text{Ag}^+] = \frac{K_{ps}(\text{AgCl})}{[\text{Cl}^-]} = \frac{1,6 \cdot 10^{-10}}{0,001} = 1,6 \cdot 10^{-7} \text{ M} \\ [\text{Ag}^+] = \frac{K_{ps}(\text{AgBr})}{[\text{Br}^-]} = \frac{5 \cdot 10^{-13}}{0,001} = 5 \cdot 10^{-10} \text{ M} \\ [\text{Ag}^+] = \frac{K_{ps}(\text{AgI})}{[\text{I}^-]} = \frac{8,3 \cdot 10^{-17}}{0,001} = 8,3 \cdot 10^{-14} \text{ M} \end{array} \right\}$$

Apartado b

- Cuando comience a precipitar AgBr la $[\text{Ag}^+]$ será $5 \cdot 10^{-10} \text{ M}$ y por lo tanto:

$$[\text{I}^-] = \frac{K_{ps}(\text{AgI})}{[\text{Ag}^+]} = \frac{8,3 \cdot 10^{-17}}{5 \cdot 10^{-10}} = 1,66 \cdot 10^{-7} \text{ M}$$
- el porcentaje de I^- que quedará disuelto será:

$$\% (\text{I}^- \text{ disuelto}) = \frac{[\text{I}^-]_{\text{disuelto}}}{[\text{I}^-]_{\text{inicial}}} \cdot 100 = \frac{1,66 \cdot 10^{-7} \text{ M}}{0,001 \text{ M}} \cdot 100 = 0,016 \%$$
- Y cuando lo haga el AgCl la $[\text{Ag}^+]$ será $1,6 \cdot 10^{-7} \text{ M}$, por lo tanto:

$$[\text{I}^-] = \frac{K_{ps}(\text{AgI})}{[\text{Ag}^+]} = \frac{8,3 \cdot 10^{-17}}{1,6 \cdot 10^{-7}} = 5,19 \cdot 10^{-10} \text{ M}$$
- quedando un porcentaje de I^- disuelto

$$\% (\text{I}^- \text{ disuelto}) = \frac{[\text{I}^-]_{\text{disuelto}}}{[\text{I}^-]_{\text{inicial}}} \cdot 100 = \frac{5,19 \cdot 10^{-10} \text{ M}}{0,001 \text{ M}} \cdot 100 = 5,19 \cdot 10^{-5} \%$$

Apartado c

- Al comenzar la precipitación de AgCl , la $[\text{Ag}^+]$ es $1,6 \cdot 10^{-7} \text{ M}$, por lo que:

$$[\text{Br}^-] = \frac{K_{ps}(\text{AgBr})}{[\text{Ag}^+]} = \frac{5 \cdot 10^{-13}}{1,6 \cdot 10^{-7}} = 3,13 \cdot 10^{-16} \text{ M}$$