

REACCIONES DE PRECIPITACIÓN

Al añadir un poco de sal común, NaCl, a un vaso de agua observamos que se disuelve rápidamente. Repitiendo el proceso varias veces, manteniendo constante la temperatura, comprobamos que cada vez le cuesta más tiempo al soluto disolverse, hasta que llega un momento en que el agua no es capaz de disolver más cantidad de NaCl; si continuamos añadiendo soluto éste precipitará. El agua se encuentra saturada de sal.

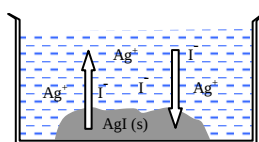
La cantidad de NaCl que admite la disolución acuosa hasta que se satura es bastante grande: decimos que la sal común es muy soluble en agua. Hay, sin embargo, otras sustancias que son muy poco solubles; basta disolver una pequeña cantidad de ellas para obtener una disolución saturada.

Denominamos **solubilidad** a una determinada temperatura, de un soluto en un disolvente, a la concentración de su disolución saturada. Se expresa en g/litro, g/ml o mol/l (s, solubilidad molar)

Según la solubilidad que presentan, podemos clasificar las sustancias en:

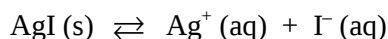
- Solubles: cuando su solubilidad es mayor de 0,02 molar
- Poco solubles si su solubilidad está próxima a 0,02 M
- Insolubles cuando tienen una solubilidad menor de 0,02 M

En las disoluciones saturadas se produce un equilibrio entre la sustancia disuelta y la que permanece en estado sólido.



Disolución saturada de AgI en agua

Por ejemplo, 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:



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.

Para este equilibrio, la constante adoptará la forma: $K_c = \frac{[\text{Ag}^+][\text{I}^-]}{[\text{AgI}]}$

Pero teniendo en cuenta que se trata de un equilibrio heterogéneo, en los que las concentraciones de sólidos y líquidos puros, al ser constantes, se engloban en la K_c , podremos escribir:

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

La constante K_{ps} recibe el nombre de constante del producto de solubilidad o simplemente **producto de solubilidad**. Para una determinada sustancia su valor *depende exclusivamente de la temperatura*.

Para un compuesto iónico poco soluble su producto de solubilidad es el producto de las concentraciones de los iones que lo componen elevadas, cada una de ellas, a los coeficientes estequiométricos que aparecen en su ecuación de disolución.

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



En general para un compuesto iónico del tipo C_nA_m cuyo equilibrio de solubilidad sea:



su producto de solubilidad adoptará la forma $K_{ps} = [\text{C}^{m+}]^n \cdot [\text{A}^{n-}]^m$

RP1.- Escribe los equilibrios de solubilidad, y sus correspondientes K_{ps} , para los siguientes compuestos poco solubles:

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

Cuando las concentraciones de los iones no corresponden a las de equilibrio se utiliza el cociente de reacción Q , que recibe el nombre de **producto iónico**, para predecir si se formará o no precipitado. En estas condiciones Q toma la forma de la constante de K_{ps} en la que se han sustituido las concentraciones en equilibrio de los iones que lo componen por las existentes en una determinada situación.

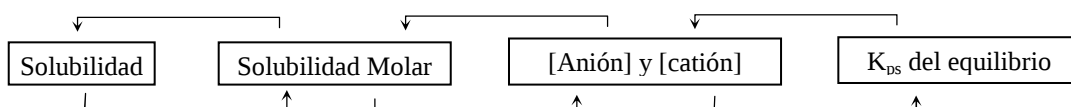
Si se compara el valor de Q con el de K_{ps} , nos podemos encontrar con tres circunstancias:

$Q < K_{ps} \rightarrow$ Disolución no saturada (no se formará precipitado)

$Q = K_{ps} \rightarrow$ Disolución saturada (sin precipitado)

$Q > K_{ps} \rightarrow$ Disolución saturada (se formará precipitado hasta que Q alcance el valor de K_{ps})

Relación entre la solubilidad y K_{ps}



Compuesto	K_{ps}
AgCl	$1,6 \cdot 10^{-10}$
AgBr	$5 \cdot 10^{-13}$
Ag ₂ S	$5,5 \cdot 10^{-31}$
AgI	$8,3 \cdot 10^{-17}$
Ag ₂ CrO ₄	$1,2 \cdot 10^{-12}$
AgSCN	$1,1 \cdot 10^{-12}$
Ag ₂ CO ₃	$8,5 \cdot 10^{-12}$
Al(OH) ₃	$3 \cdot 10^{-34}$
BaCO ₃	$5 \cdot 10^{-9}$
BaCrO ₄	$2,1 \cdot 10^{-10}$
BaF ₂	$1,7 \cdot 10^{-6}$
BaSO ₄	$1,5 \cdot 10^{-9}$
Ba(IO ₃) ₂	$6,5 \cdot 10^{-10}$
CaCO ₃	$4,5 \cdot 10^{-9}$
Ca ₃ (PO ₄) ₂	$1,3 \cdot 10^{-32}$
CaF ₂	$3,9 \cdot 10^{-11}$
CaSO ₄	$2,4 \cdot 10^{-5}$
Ca(OH) ₂	$5,5 \cdot 10^{-6}$
Cu(OH) ₂	$4,8 \cdot 10^{-20}$
CuCO ₃	$2,5 \cdot 10^{-10}$
Cu(IO ₃) ₂	$7,4 \cdot 10^{-8}$
Fe(OH) ₂	$4,9 \cdot 10^{-17}$
FeS	$6,3 \cdot 10^{-18}$
La(OH) ₃	$2 \cdot 10^{-21}$
PbF ₂	$3,3 \cdot 10^{-8}$
PbSO ₄	$1,6 \cdot 10^{-8}$
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	$1,1 \cdot 10^{-5}$
Mg(OH) ₂	$1,5 \cdot 10^{-11}$

Tabla 1

• Cálculo de K_{ps} a partir de la solubilidad (s) de un compuesto iónico poco soluble. 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:

$$[A^+] = s \quad y \quad [B^-] = s$$

Equilibrio de solubilidad: $AB(s) \rightleftharpoons AB(aq) \rightarrow A^+(aq) + B^-(aq)$

	AB (s)	$A^+(aq)$	$B^-(aq)$
[] ₀		0	0
Δ []	- s	+ s	+ s
[] _{eq}		s	s

Por lo tanto: $K_{ps} = [A^+].[B^-] = (s).(s) = s^2$

• Cálculo de la solubilidad (s) de un compuesto iónico poco soluble a partir de su K_{ps} . 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:

$$[A^{2+}] = s \quad y \quad [B^-] = 2s$$

Equilibrio: $AB_2(s) \rightleftharpoons AB_2(aq) \rightarrow A^{2+}(aq) + 2B^-(aq)$

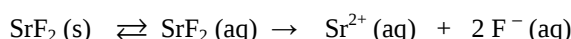
	$AB_2(s)$	$A^{2+}(aq)$	$2B^-(aq)$
[] ₀		0	0
Δ []	- s	+ s	+ 2s
[] _{eq}		s	2s

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

y despejando el valor de s , se obtendrá: $s = \sqrt[3]{\frac{K_{ps}}{4}}$

Ejercicio resuelto 1. 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.

Escribimos el equilibrio de solubilidad:



A partir de los datos que se dan calculamos la solubilidad molar (s) del compuesto:

$$s = \frac{n_{\text{SrF}_2}}{V(l)} = \frac{36,5 \cdot 10^{-3} \text{ g} / 125,6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{0,5 \text{ litros}} = 5,81 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

Y a partir del valor de s hallaremos las concentraciones de los iones en el equilibrio de solubilidad

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

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

Sustituyendo los valores de las concentraciones de los iones en la expresión de K_{ps} , se obtiene:

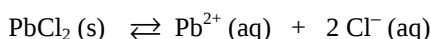
$$K_{\text{ps}} = [\text{Sr}^{2+}] \cdot [\text{F}^{-}]^2 = 5,81 \cdot 10^{-4} \cdot (1,16 \cdot 10^{-3})^2 = 7,84 \cdot 10^{-10}$$

RP2.- Hallar s en función de K_{ps} en los siguientes equilibrios: a) BaSO_4 , b) Ag_2CO_3 , c) PbS_2 , d) $\text{Al}(\text{OH})_3$ y $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$

RP3.- Ordena en orden creciente de su solubilidad los compuestos AgI , Ag_2S , $\text{Cu}(\text{OH})_2$ y $\text{Al}(\text{OH})_3$ teniendo en cuenta sus valores de K_{ps} (Tabla 1)

Ejercicio resuelto 2. 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.

Escribimos el equilibrio de solubilidad:



Por cada mol de $\text{PbCl}_2(s)$ 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:

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

Sustituyendo en la expresión de su producto de solubilidad:

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

por lo que la solubilidad de este compuesto, en g/l, será:

$$1,62 \cdot 10^{-2} \frac{\text{mol}}{\text{litro}} \cdot \frac{278 \text{ g}}{\text{mol}} = 4,5 \text{ g/l}$$

La concentración de los iones en la disolución saturada:

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

RP4.- Preparando 100 ml de disolución disolviendo 2,2 mg de cromato de plata obtenemos una disolución saturada de esta sal, a 25 °C. Calcula el K_{ps} de este compuesto. Sol: $1,164 \cdot 10^{-12}$

RP5.- El $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ es uno de los compuestos más comunes en los cálculos renales ¿Cuál será, aproximadamente, la concentración en mg/litro de esta sustancia en la orina de una persona que tiene cálculos renales? (Tabla 1) Sol: 0,0664 mg/l

Reacciones de precipitación.

¿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:



$$n_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = M \cdot V = 0,2 \frac{\text{mol}}{\text{l}} \cdot 0,2 \text{ l} = 0,04 \text{ mol} \rightarrow \begin{cases} n_{\text{Na}^{+}} = 2 \cdot 0,04 \text{ mol} = 0,08 \text{ mol} \\ n_{\text{SO}_4^{2-}} = 0,04 \text{ mol} \end{cases}$$

De la segunda disolución: $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 (\text{s}) \rightarrow 2 \text{NO}_3^- (\text{aq}) + \text{Pb}^{2+} (\text{aq})$

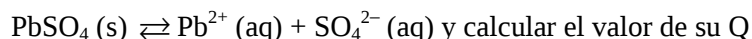
$$n_{\text{Pb}(\text{NO}_3)_2} = M \cdot V = 0,2 \frac{\text{mol}}{\text{l}} \cdot 0,2 \text{ l} = 0,04 \text{ mol} \rightarrow \begin{cases} n_{\text{NO}_3^-} = 2 \cdot 0,04 \text{ mol} = 0,08 \text{ mol} \\ n_{\text{Pb}^{2+}} = 0,04 \text{ mol} \end{cases}$$

Al mezclar las dos disoluciones, como el volumen total es 0,4 litros, las concentraciones de los iones presentes serán:

$$[\text{Na}^+] = [\text{NO}_3^-] = \frac{n}{V_T} = \frac{0,08 \text{ mol}}{0,4 \text{ l}} = 0,2 \text{ M}$$

$$[\text{Pb}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}] = \frac{n}{V_T} = \frac{0,04 \text{ mol}}{0,4 \text{ l}} = 0,1 \text{ M}$$

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 K_{ps} y se forme un precipitado. Para saber si esto sucederá vamos a considerar el equilibrio:



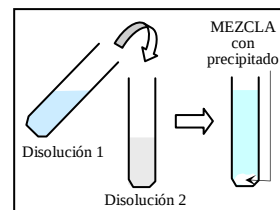
$$Q = [\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = 0,1 \cdot 0,1 = 0,01$$

Al compararlo con K_{ps} , que es (tabla 1) $1,6 \cdot 10^{-8}$, comprobamos que:

$$Q > K_{ps}$$

y por tanto se formará un precipitado de PbSO_4

Una reacción de precipitación es por tanto la formación de un precipitado (que se suele representar mediante ↓) a partir de la mezcla de dos disoluciones de compuestos solubles cada una de las cuales aporta uno de los dos iones que forman el compuesto que precipita.



Ejercicio resuelto 3. 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?

En primer lugar calculamos Q para comprobar que el MgCO_3 va a precipitar:

$$Q = [\text{Mg}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}]$$

Calculamos los moles de los iones presentes en la mezcla de las dos disoluciones:

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

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

y teniendo en cuenta que el volumen total de la mezcla es de 0,3 litros, las concentraciones de los iones serán:

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

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

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

Como $Q (4,45 \cdot 10^{-3}) > K_{ps} (1,1 \cdot 10^{-5})$ aparecerá un precipitado de MgCO_3 .

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 las reacciones de precipitación:

- 1.- Escribiremos las disociaciones de los compuestos presentes y detectaremos la sustancia insoluble
- 2.- Plantearemos su equilibrio de solubilidad
- 3.- Hallaremos las concentraciones de los iones que forman ese compuesto
- 4.- Calcularemos el valor de Q con esas concentraciones y lo compararemos con el K_{ps} del compuesto insoluble.

RP6.- ¿Qué concentración mínima de iones fluoruro se debe lograr en una disolución que contiene iones Ca^{2+} en concentración 0,020 M para que comience la precipitación de CaF_2 ? (Tabla 1) Sol: $4,42 \cdot 10^{-5}$ M

RP7.- Calcula la masa de KI que deberemos añadir a 250 ml de una disolución de 0,1 M de nitrato de plomo (II) para que, suponiendo que no ha existido variación de volumen, comience a formarse un precipitado. (Tabla 1) Sol: 13 mg

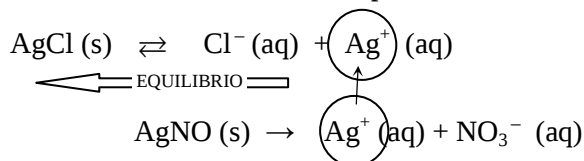
RP8.- ¿Se formará precipitado si se mezcla medio litro de disolución 0,01 M de nitrato de plomo (II) con 1 litro de disolución de sulfato de sodio $5 \cdot 10^{-3}$ M? (Tabla 1) Sol: $Q(1,11 \cdot 10^{-5}) > K_{ps}$: se formará precipitado de PbSO_4

Efecto del 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.

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.

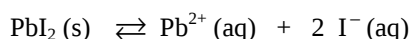
Esta situación originará, en un principio, que las concentraciones presentes en la disolución produzcan un valor de Q superior al de K_{ps} del compuesto poco soluble. El equilibrio de solubilidad se desplazará hacia la formación de AgCl tratando de disminuir Q, es decir produciendo una disminución en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



La solubilidad de un compuesto poco soluble disminuye en presencia de otras sustancias que proporcionen iones comunes

Ejercicio resuelto 4. Calcular la solubilidad del yoduro de plomo (II): a) en agua y b) en una disolución 0,05 M de yoduro de sodio. Tabla 1

a) En agua. El equilibrio de solubilidad para el PbI_2 es:



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

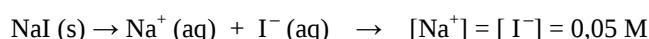
Por cada mol de $\text{PbI}_2 (\text{s})$ que se disuelve se producen 1 mol de iones Pb^{2+} y 2 mol de iones I^- . Si llamamos s a la solubilidad molar del compuesto:

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

Sustituyendo en la expresión de su producto de solubilidad:

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

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



Al disolver PbI_2 (s):

PbI_2 (s) $\rightleftharpoons$ Pb^{2+} (aq) + 2I^- (aq)			
$[\text{I}]_0$		0	0,05
$\Delta [\text{I}]$	- s	+ s	+ 2.s + 0,05
$[\text{I}]_{\text{eq}}$		s	2.s + 0,05

Sustituyendo en la expresión de K_{ps} :

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

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.

RP9.- La solubilidad en agua del Ca(OH)_2 es $1,08 \cdot 10^{-2}$ M. Cálculala en una disolución: a) 0,02 M de hidróxido de sodio y b) 0,02 de CaCl_2 (e3g) Sol: $5,35 \cdot 10^{-3}$ y $6,85 \cdot 10^{-3}$ M

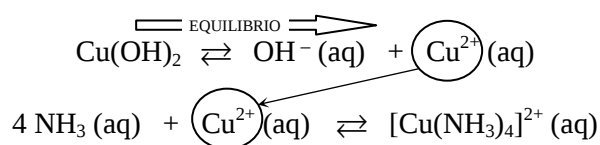
Formación de iones complejos o de coordinación.

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.

Así, añadir una disolución de amoníaco a otra saturada de Cu(OH)_2 provoca que los iones Cu^{2+} de ésta última, se unan a moléculas de amoníaco formando un ion complejo soluble $[\text{Cu(NH}_3)_2]^{2+}$ 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.



La formación de iones complejos aumenta la solubilidad de un compuesto poco soluble

Nomenclatura y formulación de algunos iones complejos			
$[\text{Ag(NH}_3)_2]^+$	Ion diaminoplatá	$[\text{Co(H}_2\text{O)}_6]^{2+}$	Ion hexaaquacobalto (II)
$[\text{Cu(NH}_3)_2]^{2+}$	Ion diaminocobre (II)	$[\text{PtCl}_4]^{2-}$	Ion tetracloroplatinato (II)
$[\text{FeF}_6]^{3-}$	Ion hexafluoroferrato (III)	$[\text{CrCl}_2(\text{NH}_3)_4]^{3+}$	I. Tetraaminadiclorocromo (III)
$[\text{Fe(CN)}_6]^{4-}$	Ion hexacianoferrato (II)	$[\text{Hg(SCN)}_4]^{2-}$	I. Tetraquistiocianomercuriato (II)

Solubilidad y pH

Como hemos visto en el apartado anterior la presencia de un ion común disminuye la solubilidad de un compuesto poco soluble.

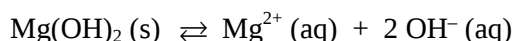
Por el contrario, si disminuimos la concentración de alguno de los iones del compuesto, éste aumentará su solubilidad; de acuerdo con el principio de Le Chatelier el equilibrio de solubilidad tratará de compensar esa disminución provocando que el compuesto se disuelva más.

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 $pH > 7$

- Veamos qué sucede si, a una disolución saturada de $Mg(OH)_2$, se le añade un ácido.

Equilibrio de solubilidad del hidróxido de magnesio:



Si añadimos HCl, los H_3O^+ , que provienen de su ionización, reaccionarán con los iones OH^- formando agua:



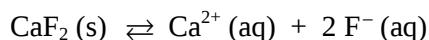
lo que provocará que el anterior equilibrio de solubilidad (principio de Le Chatelier) se desplace “hacia la derecha”, es decir aumente la cantidad de hidróxido de magnesio disuelto.

En el caso de que aumentásemos el pH de la disolución ($pH > 7$) el equilibrio de solubilidad se desplazaría en sentido contrario, “hacia la izquierda”, disminuyendo la solubilidad del hidróxido.

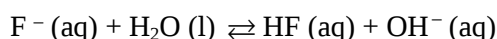
La solubilidad de un hidróxido poco soluble aumenta cuando disminuye el pH

- ¿Y qué sucederá si se añade un ácido a una disolución saturada de una sal como el CaF_2 ?

Por una parte deberemos considerar el equilibrio de solubilidad de la sal, que es:



y 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:

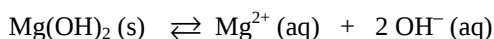


Al añadir un ácido, los iones OH^- se combinan con los H^+ para formar agua, haciendo que el equilibrio de hidrólisis (el segundo) se desplace “hacia la derecha” provocando una disminución de iones fluoruro. Como consecuencia, el equilibrio de solubilidad (el primero) también se desplazará “hacia la derecha” incrementándose la solubilidad del CaF_2

La solubilidad de una sal de ácido débil aumenta cuando disminuye el pH

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

- a) El equilibrio de solubilidad para el $Mg(OH)_2$ es:



y la expresión de su $K_{ps} = [Mg^{2+}] \cdot [OH^-]^2$

Por cada mol de $Mg(OH)_2 (s)$ 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:

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

Sustituyendo en la expresión de su producto de solubilidad:

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

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

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

b) En una disolución cuyo pH sea 8,5 $\Rightarrow \text{pOH} = 14 - \text{pH} = 14 - 8,5 = 5,5$

$$\text{y por tanto } [\text{OH}^-] = 3,16 \cdot 10^{-6} \text{ M}$$

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 10,45 a 1,5 M cuando el pH es de 8,5

RP10.- Disponemos de una disolución 0,2 molar de CaCl_2 , ¿se formará precipitado de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a pH 11? Calcula a qué pH comenzará a precipitar este hidróxido. (Tabla 1) Sol: No; 11,72

RP11.- Calcula el pH de una disolución saturada de hidróxido de calcio sabiendo que su solubilidad en agua es 0,82 g/l. Si a 1 litro de esa disolución le añadimos 1 g de NaOH ¿cuál será la nueva solubilidad? Sol: 12,34; $4,57 \cdot 10^{-3}$

Precipitación 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.

Ejercicio resuelto 6. Añadimos, lentamente, AgNO_3 sólido (sin variación de volumen) a una disolución que es 0,001 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)

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:



Las $[\text{Ag}^+]$ para iniciar las sucesivas precipitaciones serán:

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

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})

b) Cuando comience a precipitar AgBr la $[Ag^+]$ será 5.10^{-10} M y por lo tanto:

$$[I^-] = \frac{K_{ps}(AgI)}{[Ag^+]} = \frac{8,3.10^{-17}}{5.10^{-10}} = 1,66.10^{-7} \text{ M}$$

y el porcentaje de I^- que quedará disuelto será:

$$\% (I^- \text{ disuelto}) = \frac{[I^-]_{\text{disuelto}}}{[I^-]_{\text{inicial}}} \cdot 100 = \frac{1,66.10^{-7} \text{ M}}{0,001 \text{ M}} \cdot 100 = 0,016 \%$$

Y cuando lo haga el AgCl la $[Ag^+]$ será $1,6.10^{-7}$ M, por lo tanto:

$$[I^-] = \frac{K_{ps}(AgI)}{[Ag^+]} = \frac{8,3.10^{-17}}{1,6.10^{-7}} = 5,19.10^{-10} \text{ M}$$

quedando un porcentaje de I^- disuelto:

$$\% (I^- \text{ disuelto}) = \frac{[I^-]_{\text{disuelto}}}{[I^-]_{\text{inicial}}} \cdot 100 = \frac{5,19.10^{-10} \text{ M}}{0,001 \text{ M}} \cdot 100 = 5,19.10^{-5} \%$$

c) Al comenzar la precipitación de AgCl, la $[Ag^+]$ es $1,6.10^{-7}$ M, por lo que:

$$[Br^-] = \frac{K_{ps}(AgBr)}{[Ag^+]} = \frac{5.10^{-13}}{1,6.10^{-7}} = 3,13.10^{-16} \text{ M}$$