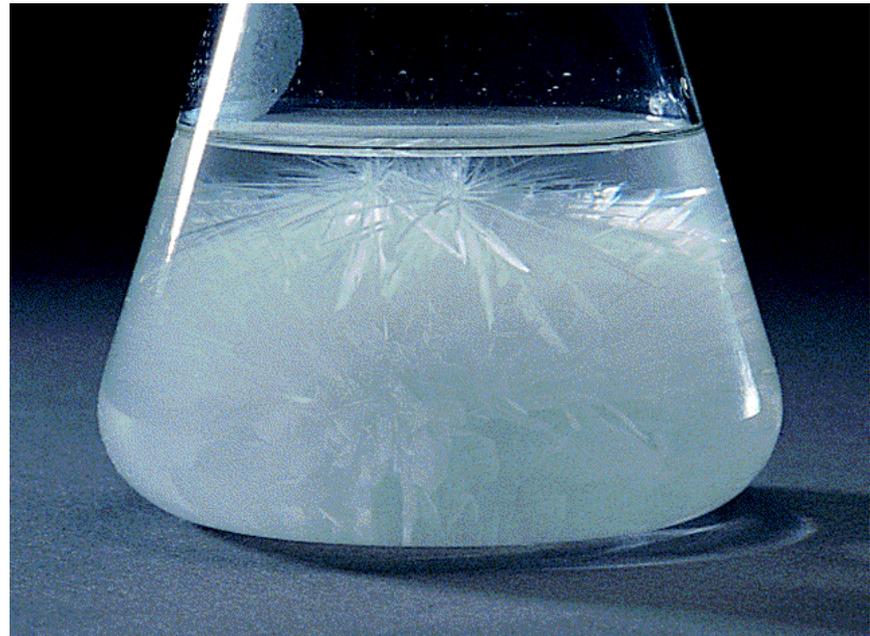


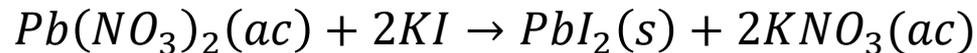
Tema 7: Equilibrio en fase acuosa. Reacciones de precipitación

- 7.1 Introducción
- 7.2 El producto de solubilidad
- 7.3 Solubilidad y solubilidad molar
- 7.4 Reglas de solubilidad
- 7.5 Precipitación selectiva
- 7.6 Efecto del ion común y el pH en la solubilidad
- 7.7 Equilibrios combinados
- 7.8 Otros ejercicios resueltos

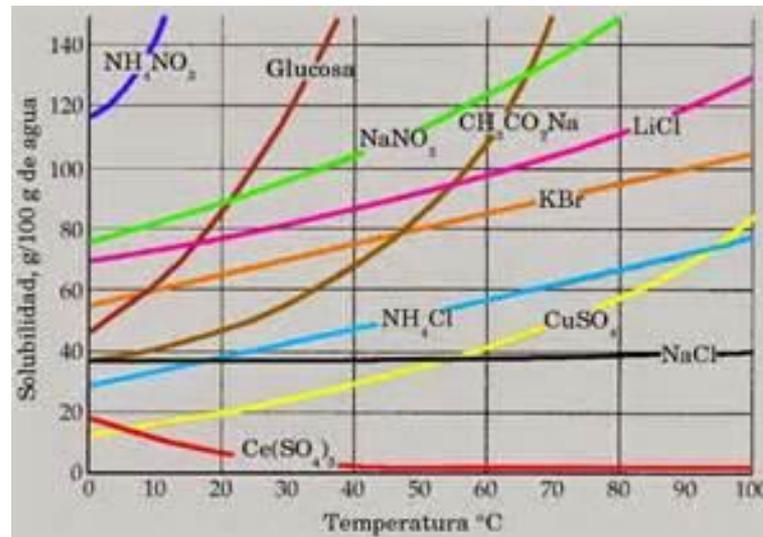


Reacciones de precipitación

Las **reacciones de precipitación** son un tipo común de reacciones en disolución acuosa que se caracterizan por la formación de un producto insoluble o precipitado. Un **precipitado** es un *sólido insoluble que se separa de la disolución*.



Para predecir la formación de un precipitado hay que tener en cuenta la **solubilidad** del soluto, que se define como la *máxima cantidad de soluto que se disolverá en una cantidad dada de disolvente a una temperatura específica*.



Producto de solubilidad

El **producto de solubilidad** no es más que la constante de equilibrio para el proceso de disociación de un sólido insoluble que se disocia en iones. Como la concentración del sólido precipitado no varía se incluye en la constante y esta se expresa solo como el producto de las concentraciones de los iones elevadas a sus coeficientes estequiométricos (siguiendo la *ley de acción de masas*).



Las sales solubles presentan valores de K_{ps} grandes, por lo que no se consideran, por la misma razón que no se consideran los valores de K_a de los ácidos fuertes.

Hay que tener en cuenta que este tratamiento es algo simplista y supone un comportamiento ideal. La formación de especies como pares iónicos, así como la hidrólisis que sufren ciertos cationes metálicos muy polarizantes (pequeños y con carga elevada), disminuyen las concentraciones que aparecen en la expresión del producto de solubilidad.

Productos de solubilidad de algunas sustancias a 25 °C

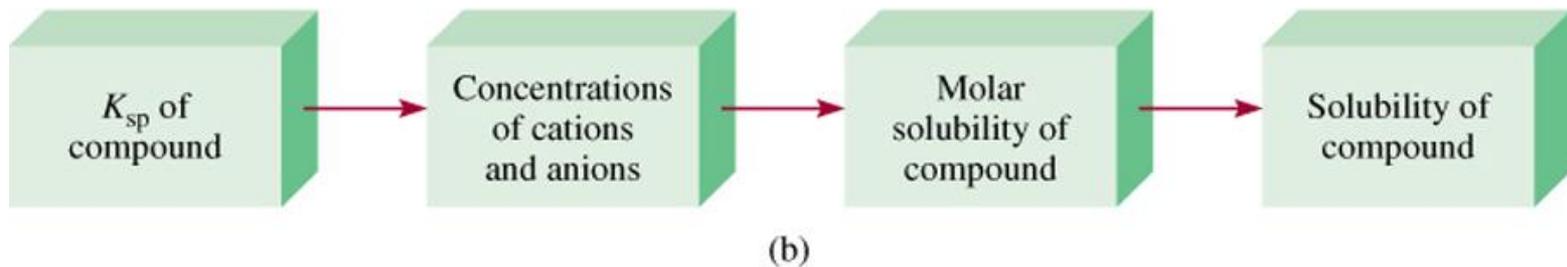
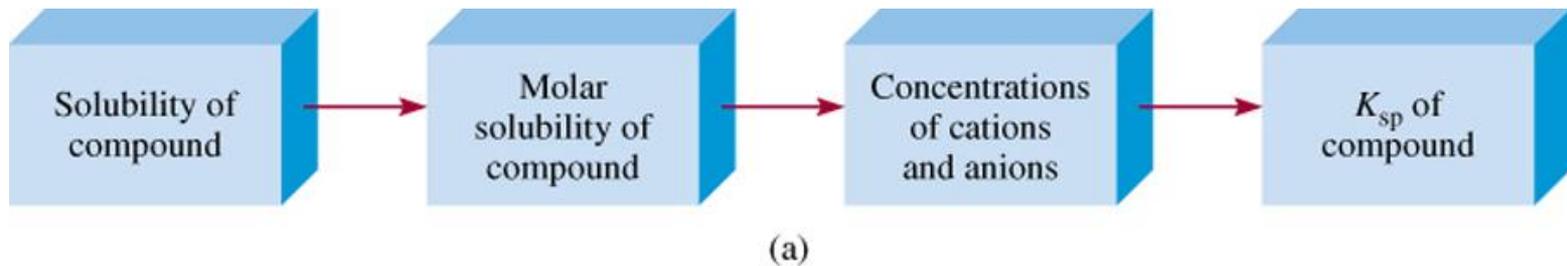
Compound	K_{sp}	Compound	K_{sp}
Aluminum hydroxide [Al(OH) ₃]	1.8×10^{-33}	Lead(II) chromate (PbCrO ₄)	2.0×10^{-14}
Barium carbonate (BaCO ₃)	8.1×10^{-9}	Lead(II) fluoride (PbF ₂)	4.1×10^{-8}
Barium fluoride (BaF ₂)	1.7×10^{-6}	Lead(II) iodide (PbI ₂)	1.4×10^{-8}
Barium sulfate (BaSO ₄)	1.1×10^{-10}	Lead(II) sulfide (PbS)	3.4×10^{-28}
Bismuth sulfide (Bi ₂ S ₃)	1.6×10^{-72}	Magnesium carbonate (MgCO ₃)	4.0×10^{-5}
Cadmium sulfide (CdS)	8.0×10^{-28}	Magnesium hydroxide [Mg(OH) ₂]	1.2×10^{-11}
Calcium carbonate (CaCO ₃)	8.7×10^{-9}	Manganese(II) sulfide (MnS)	3.0×10^{-14}
Calcium fluoride (CaF ₂)	4.0×10^{-11}	Mercury(I) chloride (Hg ₂ Cl ₂)	3.5×10^{-18}
Calcium hydroxide [Ca(OH) ₂]	8.0×10^{-6}	Mercury(II) sulfide (HgS)	4.0×10^{-54}
Calcium phosphate [Ca ₃ (PO ₄) ₂]	1.2×10^{-26}	Nickel(II) sulfide (NiS)	1.4×10^{-24}
Chromium(III) hydroxide [Cr(OH) ₃]	3.0×10^{-29}	Silver bromide (AgBr)	7.7×10^{-13}
Cobalt(II) sulfide (CoS)	4.0×10^{-21}	Silver carbonate (Ag ₂ CO ₃)	8.1×10^{-12}
Copper(I) bromide (CuBr)	4.2×10^{-8}	Silver chloride (AgCl)	1.6×10^{-10}
Copper(I) iodide (CuI)	5.1×10^{-12}	Silver iodide (AgI)	8.3×10^{-17}
Copper(II) hydroxide [Cu(OH) ₂]	2.2×10^{-20}	Silver sulfate (Ag ₂ SO ₄)	1.4×10^{-5}
Copper(II) sulfide (CuS)	6.0×10^{-37}	Silver sulfide (Ag ₂ S)	6.0×10^{-51}
Iron(II) hydroxide [Fe(OH) ₂]	1.6×10^{-14}	Strontium carbonate (SrCO ₃)	1.6×10^{-9}
Iron(III) hydroxide [Fe(OH) ₃]	1.1×10^{-36}	Strontium sulfate (SrSO ₄)	3.8×10^{-7}
Iron(II) sulfide (FeS)	6.0×10^{-19}	Tin(II) sulfide (SnS)	1.0×10^{-26}
Lead(II) carbonate (PbCO ₃)	3.3×10^{-14}	Zinc hydroxide [Zn(OH) ₂]	1.8×10^{-14}
Lead(II) chloride (PbCl ₂)	2.4×10^{-4}	Zinc sulfide (ZnS)	3.0×10^{-23}

Podemos saber si una disolución está saturada o no conociendo el valor del cociente de reacción frente a K_{ps} .

- Disolución no saturada (sin precipitación) $\rightarrow Q_{ps} < K_{ps}$
- Disolución saturada (sin precipitación) $\rightarrow Q_{ps} = K_{ps}$
- Disolución sobresaturada (existe precipitación hasta que las concentraciones iónicas sea igual a K_{ps}) $\rightarrow Q_{ps} > K_{ps}$

Solubilidad y solubilidad molar

- **Solubilidad** (g/L): Gramos de soluto disueltos en 1 L de disolución saturada
- **Solubilidad molar** (mol/L): Moles de soluto disueltos en 1 L de disolución saturada



Solubilidad y solubilidad molar

Por tanto, el producto de solubilidad y la solubilidad son cantidades que están relacionadas, y conociendo una podemos conocer la otra. Conviene tener siempre en cuenta los siguientes puntos:

1. La solubilidad es la cantidad de sustancia que se disuelve en una cantidad determinada de agua para producir una disolución saturada y se puede expresar en g/L o mol/L.
2. El producto de solubilidad es una constante de equilibrio y tiene las propiedades de esta.
3. La solubilidad, solubilidad molar y producto de solubilidad se refieren siempre a una disolución saturada.

La solubilidad de una sustancia en otra está determinada por el equilibrio de fuerzas intermoleculares entre el disolvente y el soluto, y la variación de entropía que acompaña a la solvatación. Factores como la temperatura y la presión influyen también en este equilibrio, cambiando así la solubilidad.

Reglas de solubilidad

Existen unas pequeñas reglas empíricas para poder saber de antemano si una sal será o no soluble:

1) Sales generalmente solubles:

- a) Todas las sales amónicas, sódicas y potásicas son solubles.
- b) Todos los nitratos son solubles.
- c) Todos los acetatos son solubles, excepto el de plata que es poco soluble ($K_{ps} = 1.94 \times 10^{-3}$).
- d) Todos los sulfatos son solubles, excepto los de bario y plomo(II). Los de plata ($K_{ps} = 1.4 \times 10^{-5}$), mercurio(I) ($K_{ps} = 7.4 \times 10^{-7}$) y calcio ($K_{ps} = 2.4 \times 10^{-5}$) son poco solubles.
- e) Cloruros, bromuros y yoduros son solubles excepto los de plata, plomo y mercurio.

2) Sales generalmente insolubles (excepto las que son solubles teniendo en cuenta el punto anterior).

- a) Carbonatos.
- b) Cromatos, excepto además el cromato de magnesio.
- c) Fosfatos.
- d) Silicatos.
- e) Sulfuros, excepto además los de magnesio, calcio y bario.
- f) Hidróxidos, excepto además los de litio, rubidio y cesio. Los de Ba ($K_{ps} = 2.55 \times 10^{-4}$), Ca ($K_{ps} = 5.5 \times 10^{-6}$) y Sr ($K_{ps} = 1.5 \times 10^{-4}$) son poco solubles.
- g) Las sales de plata son insolubles, excepto además el perclorato.

Precipitación selectiva

En ocasiones es posible separar una mezcla de diferentes cationes por la precipitación selectiva de los mismos mediante la adición de sales solubles que contienen un anión con el dichos cationes generan sales insolubles. Esta precipitación selectiva vendrá en función de la cantidad de anión añadida y los valores correspondientes de K_{ps} .

Ejemplo. (Basándonos en los metales que, estando en una cantidad apreciable en el agua de mar, pueden formar hidróxidos insolubles) Una muestra de agua de mar contiene, entre otros cationes, una concentración 0,050 M en $Mg^{2+}(ac)$ y 0,01 M en $Ca^{2+}(ac)$. Establezca el orden de precipitación de cada uno de esos cationes al añadir NaOH, y la concentración de OH al comenzar la precipitación, suponiendo que no hay variación de volumen al añadir la base. Datos: $K_{ps}[Mg(OH)_2] = 1.8 \times 10^{-11}$; $K_{ps}[Ca(OH)_2] = 8.0 \times 10^{-6}$

Una sal empezará a precipitar cuando se rebase su solubilidad a una temperatura dada, siendo $Q_{ps} > K_{ps}$

a) $Mg(OH)_2 \rightarrow K_{ps}[Mg(OH)_2] = 1.8 \times 10^{-11} = [Mg^{2+}][OH^-]^2 \rightarrow [OH^-] = \sqrt{K_{ps}/[Mg^{2+}]}$
 $[OH^-] = 1.9 \times 10^{-5} \text{ M.}$

Por tanto, **el $Mg(OH)_2$ empezará a precipitar cuando $[OH^-] > 1.9 \times 10^{-5} \text{ M}$**

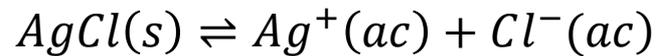
b) $Ca(OH)_2 \rightarrow K_{ps}[Ca(OH)_2] = 8.0 \times 10^{-6} = [Ca^{2+}][OH^-]^2 \rightarrow [OH^-] = \sqrt{K_{ps}/[Ca^{2+}]}$
 $[OH^-] = 2.8 \times 10^{-2} \text{ M.}$

Por tanto, **el $Ca(OH)_2$ empezará a precipitar cuando $[OH^-] > 2.8 \times 10^{-2} \text{ M}$**

El orden de precipitación será, por tanto: **1) $Mg(OH)_2$ y 2) $Ca(OH)_2$**

Efecto del ión común y del pH en la solubilidad

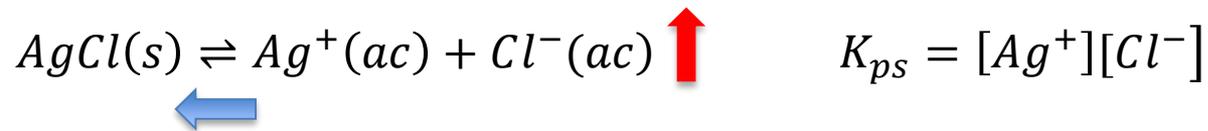
Hay que tener en cuenta que cuando añadimos un ion común estamos modificando la concentración de uno de los iones de la expresión de equilibrio, con lo que el proceso, de acuerdo al principio de Le Chatelier, se desplazará hacia la izquierda, es decir, precipitará una fracción mayor del compuesto insoluble. Por tanto, **el efecto del ion común hace que disminuya la solubilidad de la sal** en disolución.



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

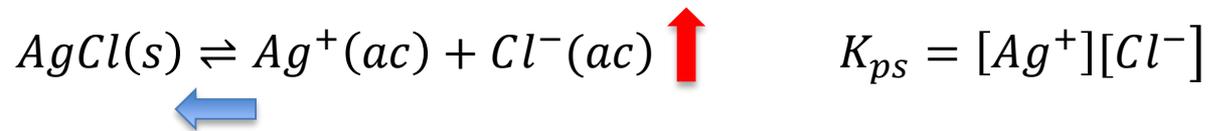
Efecto del ión común y del pH en la solubilidad

Hay que tener en cuenta que cuando añadimos un ion común estamos modificando la concentración de uno de los iones de la expresión de equilibrio, con lo que el proceso, de acuerdo al principio de Le Chatelier, se desplazará hacia la izquierda, es decir, precipitará una fracción mayor del compuesto insoluble. Por tanto, **el efecto del ion común hace que disminuya la solubilidad de la sal** en disolución.



Efecto del ión común y del pH en la solubilidad

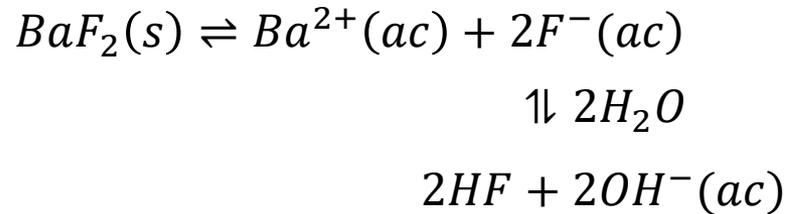
Hay que tener en cuenta que cuando añadimos un ion común estamos modificando la concentración de uno de los iones de la expresión de equilibrio, con lo que el proceso, de acuerdo al principio de Le Chatelier, se desplazará hacia la izquierda, es decir, precipitará una fracción mayor del compuesto insoluble. Por tanto, **el efecto del ion común hace que disminuya la solubilidad de la sal** en disolución.



De forma similar, la solubilidad de muchas sustancias depende del pH de la disolución. Por ejemplo, en el caso de los hidróxidos alcalinotérreos que son parcialmente solubles, como el $Mg(OH)_2$, por ejemplo. Al añadir iones hidroxilos (aumento de pH) el equilibrio se desplaza hacia la izquierda, disminuyendo la solubilidad (en este caso sería equivalente al efecto del ión común). Si añadimos protones (disminución de pH), disminuye la concentración de hidroxilos y el equilibrio se desplaza hacia la derecha, aumentando la solubilidad.

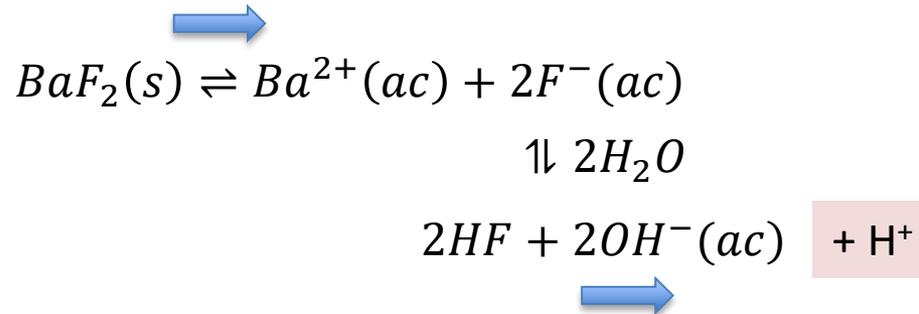
Efecto del ión común y del pH en la solubilidad

El pH también influye en la solubilidad de las sales que contienen un anión que puede sufrir hidrólisis, como el BaF_2 , ya que el F^- puede reaccionar con los protones del agua en un medio ácido para dar HF. De esta forma se retiran aniones fluoruro de la disolución, por lo que el equilibrio de solubilidad tiene que desplazarse a la derecha y el BaF_2 se disuelve más.



Efecto del ión común y del pH en la solubilidad

El pH también influye en la solubilidad de las sales que contienen un anión que puede sufrir hidrólisis, como el BaF_2 , ya que el F^- puede reaccionar con los protones del agua en un medio ácido para dar HF. De esta forma se retiran aniones fluoruro de la disolución, por lo que el equilibrio de solubilidad tiene que desplazarse a la derecha y el BaF_2 se disuelve más.



Equilibrios combinados

Consideremos que un lecho de carbonato de calcio y un agua natural en contacto con aquel se encuentran en equilibrio. Para una sal poco soluble como el carbonato de calcio dicho equilibrio consiste en el siguiente proceso:



Dado que la solubilidad vendrá definida como la cantidad de Ca^{2+} presente en el equilibrio (esto es, la cantidad disuelta), y dado que, en este caso, se generan por cada molécula de carbonato de calcio un ion calcio y un ion carbonato, se tendrá que $S = [Ca^{2+}] = [CO_3^{2-}]$ y, por tanto, $K_{ps} = S^2$. De aquí se tiene que, a $25^\circ C$, $S = 6,8 \times 10^{-5}$ M. Habitualmente, las unidades en las que se expresa la solubilidad son g/L por lo simplemente nos quedaría multiplicar por el peso molecular del $CaCO_3$ (100,09) para saber qué cantidad de esta sal se encuentra disuelta (obviamente hay el mismo número de moles de Ca^{2+} que de $CaCO_3$ solubilizado y de ahí que empleemos el PM de la sal). Por tanto, la solubilidad, a $25^\circ C$, será $6,9 \times 10^{-3}$ g/L. O dicho de otro modo, el agua natural, en contacto con un terreno calizo, es capaz de solubilizar unos 7 mg de carbonato cálcico por cada litro de agua, siempre que el sistema se encuentre el equilibrio y obviando cualesquiera otros procesos que involucren estas especies químicas, lo cual es mucho suponer. No obstante, este valor nos ayuda en cualquier caso a tener una idea del grado de solubilidad en agua de esta sal, corroborando así su baja solubilidad.

Equilibrios combinados

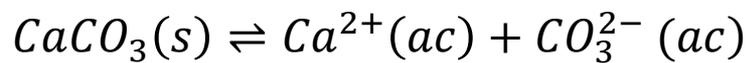
Una vez que existe carbonato presente en el agua, este se hidroliza (el Ca^{2+} , por su parte, no hidroliza al agua de forma significativa). Esto supone un aporte extra de OH^- e hidrogenocarbonatos al medio. ¿Qué constante de equilibrio define a este proceso de hidrólisis? Dado que el ion carbonato actúa como base en agua, el equilibrio al que nos referimos vendrá definido por la K_b del carbonato.



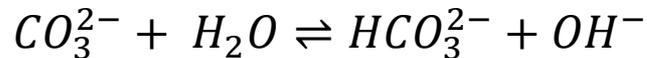
Ya vimos anteriormente que, si esta reacción expresada en función de la base (CO_3^{2-}) viene definida por K_b , la de su ácido conjugado (HCO_3^-) dando un protón vendrá determinada por K_a , caracterizando esta, en realidad, a la segunda disociación del ácido carbónico para la que se sabe que $\text{p}K_{a2} = 10,33$ (normalmente sólo se tabulan los valores de $\text{p}K_a$) y que, por tanto, para la base conjugada (CO_3^{2-}) $\text{p}K_b = 3,67$, que define precisamente el proceso de hidrólisis mencionado arriba. De esta forma, $K_b = 2,1 \times 10^{-4}$.

Equilibrios combinados

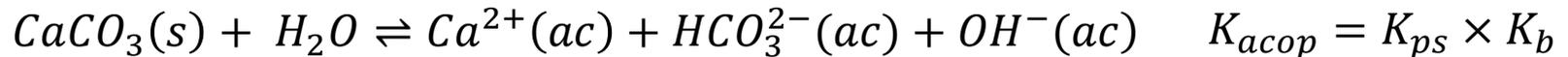
En un proceso natural real, lo normal es que tanto la disolución de la caliza como el proceso de hidrólisis estén acoplados entre sí dando origen a un nuevo proceso que no es sino la suma de ambos:



$$K_{ps} = [Ca^{2+}][CO_3^{2-}] = 4.6 \times 10^{-9}$$



$$K_b = \frac{[HCO_3^{2-}][OH^{-}]}{[CO_3^{2-}]} = 2.1 \times 10^{-4}$$



siendo la constante de equilibrio de la reacción suma igual al producto de las constantes de equilibrio de los sumandos, como ya se mencionó en el tema anterior. De donde, $K_{acop} = 4,6 \times 10^{-9} \cdot 2,1 \times 10^{-4} = 9,7 \times 10^{-13} = [Ca^{2+}][HCO_3^{-}][OH^{-}]$.

Equilibrios combinados

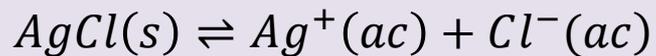
Suponiendo que el Ca^{2+} no interviene en otros procesos, sigue siendo cierto que $S = [\text{Ca}^{2+}]$, pero ya no es igual a la concentración de carbonatos ya que parte del carbonato se convierte en bicarbonato según K_b . En una primera aproximación, y suponiendo que inicialmente no hay bicarbonatos en el agua, podemos establecer que se cumplen las siguientes igualdades: $S = [\text{Ca}^{2+}] = [\text{HCO}_3^-] = [\text{OH}^-]$. Así, el producto de las concentraciones de esas tres especies es K_{acop} , pero también equivale a S^3 . Por tanto, $S^3 = 9,7 \times 10^{-13}$ de donde $S = 9,9 \times 10^{-5} \text{ M}$ o, lo que es lo mismo, $9,9 \times 10^{-3} \text{ g/L}$. Es decir, que la solubilidad del carbonato cálcico en agua a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ha variado de unos 7 mg/L a 10 mg/L al considerar la hidrólisis del carbonato. ¿Por qué? Porque este nuevo equilibrio acoplado retira carbonato del medio y hace que el equilibrio se desplace a la formación de más carbonato disuelto siguiendo el principio de Le Chatelier.

Otros ejercicios resueltos

Ejercicio 1. A una cierta temperatura se disuelven 2.4 mg de AgCl en 1 L de agua.
a) Determina el valor de K_{ps} a esa temperatura. b) ¿Cuál es la solubilidad, en forma de AgCl, a 25 °C?

$$\text{Datos: } \begin{cases} PM(\text{AgCl}) = 143,32 \text{ g/mol} \\ K_{ps}(\text{AgCl}) = 1.6 \times 10^{-10} \end{cases}$$

El equilibrio a considerar es, por tanto:



$$K_{ps} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 1.6 \times 10^{-10}$$

$$\text{a) } S = 2.4 \times 10^{-3} \text{ g/L} = 1.67 \times 10^{-5} \text{ M} = [\text{Ag}^+]$$

$$K_{ps} = [\text{Ag}^+]^2 = \mathbf{2.8 \times 10^{-10}}$$
 dado que $[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-]$

$$\text{b) } \text{Como } S = [\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] \xrightarrow{K_{ps}} S^2 = 1.6 \times 10^{-10} \text{ M}^2$$

$$\mathbf{S = 1.26 \times 10^{-5} \text{ M} = 1.8 \times 10^{-3} \text{ g/L}}$$

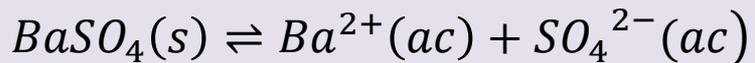
Otros ejercicios resueltos

Ejercicio 2. El producto de solubilidad del sulfato de bario es 8.7×10^{-11} . Compara las concentraciones (molar y en g/L) de Ba^{2+} cuando se satura con aquella sal:

- a) agua pura
- b) una disolución 1 M de sulfato de sodio.

Datos: $PM(BaSO_4) = 233,39 \text{ g/mol}$

El equilibrio a considerar es, por tanto:



$$K_{ps} = [Ba^{2+}][SO_4^{2-}] = 8.7 \times 10^{-11}$$

a) $[Ba^{2+}] = [SO_4^{2-}] = \sqrt{K_{ps}} = 9.3 \times 10^{-6} M \xrightarrow{\text{PM}} [Ba^{2+}] = 2.2 \times 10^{-3} g/L$

b) Como $[SO_4^{2-}] = 1 M \Rightarrow K_{ps} = [Ba^{2+}] \times 1 M = 8.7 \times 10^{-11}$

$$[Ba^{2+}] = 8.7 \times 10^{-11} M = 2.0 \times 10^{-8} g/L$$

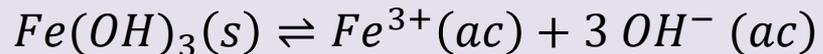
La presencia del ión común sulfato hace disminuir 100,000 veces la solubilidad del $BaSO_4$.

Otros ejercicios resueltos

Ejercicio 3. Se dispone de una disolución acuosa saturada de $Fe(OH)_3$, con $K_{ps} = 2.79 \times 10^{-39}$. a) Escribe la expresión del producto de solubilidad para este compuesto; b) Calcula la solubilidad (molar y en g/L) del compuesto a partir del producto de solubilidad; c) Determina la solubilidad (molar y en g/L) del hidróxido de hierro(III) a pH 4 y pH 10.

Datos: $PM(Fe(OH)_3) = 106,87 \text{ g/mol}$

a) El equilibrio a considerar es, por tanto:



La expresión del producto de solubilidad sería entonces: $K_{ps} = [Fe^{3+}][OH^{-}]^3$

b) Dado que $[Fe^{3+}] = S$ (siendo S la solubilidad molar) y $[OH^{-}] = 3S$ (al generarse 3 moles), sustituyendo en el producto de solubilidad, obtendremos:

$$K_{ps} = [Fe^{3+}][OH^{-}]^3 = S \times (3S)^3 = 27S^4 \quad \Rightarrow \quad S = \sqrt[4]{\frac{K_{ps}}{27}} = 1.0 \times 10^{-10} M$$

$$S = 1.0 \times 10^{-10} M \cdot 106.87 \text{ g/mol} = 1.1 \times 10^{-8} \text{ g/L}$$

Otros ejercicios resueltos

Ejercicio 3. Se dispone de una disolución acuosa saturada de $\text{Fe}(\text{OH})_3$, con $K_{ps} = 2.79 \times 10^{-39}$. a) Escribe la expresión del producto de solubilidad para este compuesto; b) Calcula la solubilidad (molar y en g/L) del compuesto a partir del producto de solubilidad; c) Determina la solubilidad (molar y en g/L) del hidróxido de hierro(III) a pH 4 y pH 10.

Datos: $PM(\text{Fe}(\text{OH})_3) = 106,87 \text{ g/mol}$

c) $\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 + \log[\text{OH}^-] \Rightarrow \text{pH} - 14 = \log[\text{OH}^-]$

$$[\text{OH}^-] = 10^{(\text{pH}-14)} \text{ M} \Rightarrow K_{ps} = [\text{Fe}^{3+}][\text{OH}^-]^3 = S \times [10^{(\text{pH}-14)}]^3$$

$$S = \frac{K_{ps}}{[10^{(\text{pH}-14)}]^3} \text{ M}$$

Así, a pH 4: $S = \frac{2.79 \times 10^{-39}}{1.0 \times 10^{-30}} \text{ M} = 2.79 \times 10^{-9} \text{ M} = 3.0 \times 10^{-7} \frac{\text{g}}{\text{L}}$ PM

Y a pH 10: $S = \frac{2.79 \times 10^{-39}}{1.0 \times 10^{-12}} \text{ M} = 2.79 \times 10^{-27} \text{ M} = 3.0 \times 10^{-25} \frac{\text{g}}{\text{L}}$ PM

Queda patente la fuerte influencia del pH en los procesos de disociación donde intervienen grupos OH. La diferencia de solubilidad entre pH 4 y 10 decrece en un factor de 10^{18} .