

# Compuestos poco Solubles

## Capítulo 4

La disolución y la precipitación de compuestos son fenómenos que se presentan corrientemente en la naturaleza. Por ejemplo la preparación de muchos productos químicos industriales, como el  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , está basada en reacciones de precipitación. Por otro lado, la disolución del esmalte de los dientes, que está formado principalmente por hidroxiapatita ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ ), por medio de soluciones ácidas es la causante del deterioro de los dientes.

Existen reglas generales que permiten predecir la solubilidad de los compuestos iónicos en el agua. Aunque estas reglas son muy útiles no permiten hacer predicciones cuantitativas acerca de cuanto de estos compuestos iónicos será posible disolver en una cantidad dada de agua. Estas reglas generales se muestran en la Tabla 4.1

**Tabla 4.1.** Reglas de solubilidad para compuestos iónicos a 25°C

Compuestos Solubles	Excepciones
Compuestos que contienen iones de los metales alcalinos ( $\text{Li}^+$ , $\text{Na}^+$ , $\text{K}^+$ , $\text{Rb}^+$ , $\text{Cs}^+$ ) y el ion amonio ( $\text{NH}_4^+$ )	
Compuestos que contengan los aniones nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ), bicarbonato ( $\text{HCO}_3^-$ ) y clorato ( $\text{ClO}_3^-$ )	
Compuestos que contengan iones haluros ( $\text{Cl}^-$ , $\text{Br}^-$ , $\text{I}^-$ )	Haluros de $\text{Ag}^+$ , $\text{Hg}_2^{2+}$ y $\text{Pb}^{2+}$
Compuestos que contengan ion sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ )	Sulfatos de $\text{Ag}^+$ , $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Sr}^{2+}$ ; $\text{Ba}^{2+}$ y $\text{Pb}^{2+}$
Compuestos que contengan ion acetato ( $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$ )	
Compuestos Insolubles	Excepciones
Compuestos que contengan los aniones carbonato ( $\text{CO}_3^{2-}$ ), fosfato ( $\text{PO}_4^{3-}$ ), cromatos ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ), sulfuro ( $\text{S}^{2-}$ )	Compuestos que contengan iones de metales alcalinos y ion amonio
Compuestos que contengan ion hidróxido ( $\text{OH}^-$ )	Compuestos que contngan iones de los metales alcalinos y el ion $\text{Ba}^{2+}$

Para desarrollar una aproximación cuantitativa a la predicción de la solubilidad en agua se aplicarán los conceptos de equilibrio ya conocidos. A menos que se exprese de otra manera, en la siguiente discusión el solvente es agua y la temperatura 25°C.

#### 4.1. PRODUCTO DE SOLUBILIDAD

Considere una solución saturada de cloruro de plata que está en contacto con cloruro de plata sólido. El equilibrio de la solubilidad puede expresarse como:

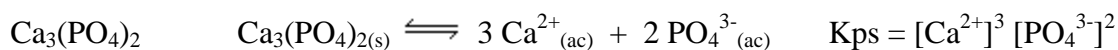
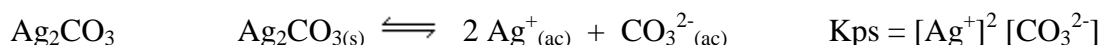
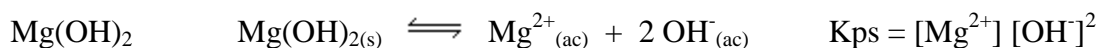


Debido a que las sales como el AgCl se consideran electrolitos fuertes, todo el cloruro de plata que se disuelve en el agua se asume que se disocia completamente para formar iones  $\text{Ag}^+$  y  $\text{Cl}^-$ . Además se sabe que en un equilibrio heterogéneo la concentración del sólido es constante, así se puede escribir la expresión de equilibrio para la disolución del AgCl:

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

donde  $K_{ps}$  representa la llamada constante del producto de solubilidad, o simplemente el producto de solubilidad. En general, el **producto de solubilidad** de un compuesto *es el producto de las concentraciones molares de los iones constituyentes, cada uno elevado a una potencia igual a su coeficiente estequiométrico*.

Como el cloruro de plata contiene sólo un ion  $\text{Ag}^+$  y un ion  $\text{Cl}^-$ , su expresión del producto de solubilidad es particularmente simple de escribir. Los siguientes casos son un poco más complejos:



En el Apéndice C se muestran los productos de solubilidad de los compuestos de baja solubilidad más comunes. El valor del  $K_{ps}$  indica la solubilidad de un compuesto iónico. Mientras más pequeño sea su valor, menor es la solubilidad del compuesto en agua. Sin embargo, al usar los valores de  $K_{ps}$  para comparar solubilidades, se deben escoger compuestos que tienen fórmulas similares, tales como AgCl y ZnS ó  $\text{BaF}_2$  y  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ .

#### 4.2. SOLUBILIDAD Y SOLUBILIDAD MOLAR

Hay dos maneras de expresar la solubilidad de una sustancia: **solubilidad molar**, que representa *el número de moles de soluto en un litro de solución saturada a una temperatura*

*determinada* y **solubilidad** que se define como *los gramos de soluto en un litro de disolución saturada a una temperatura determinada* (usualmente 25°C).

Por **disolución saturada** se entiende aquella que se encuentra en equilibrio con un exceso de soluto.

### 4.3. PREDICCIÓN DE REACCIONES DE PRECIPITACIÓN

A partir de las reglas de solubilidad (Tabla 4.1) y las constantes del producto de solubilidad (Apéndice C) se puede predecir si se formará precipitado al mezclar dos soluciones, o al agregar un compuesto soluble a una solución.

Por ejemplo, supóngase que se mezcla una solución de  $\text{AgNO}_3$  con una solución de  $\text{NaI}$ . De acuerdo a las reglas de solubilidad, podría precipitar el  $\text{AgI}$ . Para predecir si habrá precipitación se reemplazan las concentraciones de ion  $\text{Ag}^+$  y ion  $\text{I}^-$  calculadas en la expresión de equilibrio del  $\text{AgI}$  y se determina el *producto iónico* (P.I.), que en este caso será:

$$\text{P.I.} = [\text{Ag}^+_{(\text{ac})}] [\text{I}^-_{(\text{ac})}]$$

El valor obtenido para el P.I. se compara entonces con el producto de solubilidad:

- » Si el  $\text{P.I.} = K_{\text{ps}}$ , la concentración de los iones se encuentra en el máximo permitido, lo cual significa que la disolución está saturada. No hay precipitación.
- » Si el  $\text{P.I.} > K_{\text{ps}}$ , la concentración de los iones excede la cantidad que puede estar en solución y entonces se producirá precipitación de  $\text{AgI}$ .
- » Si el  $\text{P.I.} < K_{\text{ps}}$ , significa que la concentración de los iones está por debajo del valor permitido por la solubilidad y por lo tanto no se producirá precipitación.

### 4.4. SEPARACIÓN DE IONES POR PRECIPITACIÓN FRACCIONADA

En el análisis químico, la precipitación de compuestos insolubles constituye uno de los procedimientos más utilizados. Ocurre que a veces se necesita precipitar uno de los iones que están en disolución sin que precipiten otros que están con él.

Por ejemplo si se tiene una mezcla de iones  $\text{K}^+$  y iones  $\text{Ba}^{2+}$  se pueden separar agregando solución de iones sulfato. Precipitará  $\text{BaSO}_4$ , quedando los iones  $\text{K}^+$  en la solución, ya que el sulfato de potasio es soluble.

Aún cuando ambos iones formen productos insolubles, es posible lograr algún grado de separación escogiendo el agente precipitante adecuado. Esta técnica se denomina **precipitación fraccionada** y se basa en el hecho de que al agregar el agente precipitante precipitará primero el compuesto cuyo  $K_{\text{ps}}$  sea menor. A medida que aumenta la concentración del agente precipitante en la solución, aumenta la fracción que precipita del primer ion, hasta que la concentración del agente precipitante llega a un valor tal que se alcanza el  $K_{\text{ps}}$  del segundo compuesto y entonces comenzará a precipitar el segundo ion.

El éxito de esta separación depende de los valores relativos de los  $K_{ps}$ , de modo que alcance a precipitar completamente el primer ion antes de que comience a precipitar el segundo

Si se desea separar los iones  $\text{SO}_4^{2-}$  de los iones fosfato  $\text{PO}_4^{3-}$  de una disolución de manera fraccionada para su posterior análisis, se utilizará esta técnica, usando iones  $\text{Ca}^{2+}$  como agente precipitante, ya que las respectivas sales de calcio tienen constantes del producto de solubilidad muy diferentes:

$$K_{ps} \text{ CaSO}_4 = 2,5 \times 10^{-5} \quad K_{ps} \text{ Ca}_3(\text{PO}_4)_2 = 1,3 \times 10^{-32}$$

#### 4.5. FACTORES QUE AFECTAN LA SOLUBILIDAD

- **Efecto del ion común**

De la definición de producto de solubilidad se deduce que al aumentar la concentración de uno de los iones que forman el precipitado, la concentración del otro debe disminuir, de modo que  $K_{ps}$  permanezca constante a una determinada temperatura.. Este fenómeno es conocido como **efecto del ion común**.

Dicho efecto es de gran utilidad en análisis químico y se considera útil para reducir la solubilidad de muchos precipitados, o para precipitar completamente a un ion, usando un exceso de agente precipitante.

*Ejemplo:* La solubilidad de  $\text{AgCl}$  en agua pura es

$$s = \sqrt{K_{ps}} = \sqrt{1 \times 10^{-10}} = 1 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

$$s = [\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = 1 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

Si se añade  $\text{KCl}$  de modo que la concentración de  $\text{Cl}^-$  sea  $10^{-3} \text{ M}$ , la solubilidad ahora será:

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

$$1 \times 10^{-10} = [s] [10^{-3} + s]$$

$$s = 1 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$$

Se puede observar que la concentración de iones  $\text{Ag}^+$  ha disminuído 100 veces tras añadir un ion común, que en este caso ha sido el ion  $\text{Cl}^-$ .

- **Formación de un ácido o una base débil**

Si consideramos una sal poco soluble, AB, de un ácido débil HB, tenemos:



la presencia de iones  $H^+$  en el sistema determinará que se produzca el equilibrio:



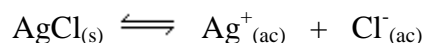
con lo cual, si  $K_a$  del ácido HB es pequeña, el ion  $B^-$  va desapareciendo del sistema y la sal precipitada AB se va disolviendo poco a poco, al tener que desplazarse el equilibrio (I) hacia la derecha para compensar la pérdida de iones  $B^-$  de la solución.

Este mecanismo se produce también por formación de bases débiles, como por ejemplo la presencia de iones  $NH_4^+$  provoca la disolución del  $Mg(OH)_2$ , debido a la formación de  $NH_3$ .

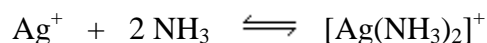
- **Formación de un complejo estable.**

Este método es bastante utilizado para disolver precipitados que son muy insolubles.

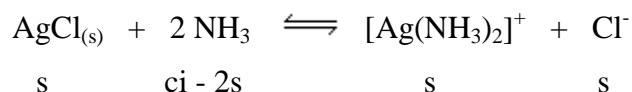
*Ejemplo:* Para disolver un precipitado de AgCl, basta con añadir un poco de amoníaco a la disolución. Tenemos que:



Al añadir  $NH_3$  forma con el ion  $Ag^+$  un complejo de coordinación  $[Ag(NH_3)_2]^+$  de acuerdo con la ecuación siguiente:



La constante de formación o estabilidad de este complejo es  $K_f = 1,47 \times 10^7$ . A menudo se utiliza la constante de inestabilidad o de disociación de un ion complejo, que se define  $\therefore K_i = 1/K_f$ . El proceso de disolución del AgCl sólido en solución de  $NH_3$  queda representado por la ecuación:



La expresión de equilibrio de este proceso resulta:

$$K = \frac{[Ag(NH_3)_2^+][Cl^-]}{[NH_3]^2}$$

El valor de esta constante de equilibrio debe obtenerse de una adecuada combinación de las expresiones de equilibrio conocidas:



Sumando las ecuaciones (1) y (2) se obtiene la ecuación buscada y por lo tanto, la constante de equilibrio resulta igual al producto de las constantes respectivas:

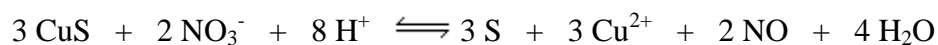
$$K = K_f \times K_{ps}$$

$$K = (1,47 \times 10^7) \times (1 \times 10^{-10}) = 1,47 \times 10^{-3}$$

- **Procesos redox**

El efecto de los sistemas redox en la solubilidad de los precipitados se debe a que algunos de los iones que forman parte de estos precipitados pueden experimentar una oxidación o reducción, con lo que su concentración en la disolución disminuirá, desplazándose el equilibrio de solubilidad, produciéndose la disolución del precipitado.

Ejemplo: El sulfuro de cobre se disuelve en  $\text{HNO}_3$  diluído y no lo hace en  $\text{HCl}$  concentrado, porque con el ácido nítrico tiene lugar un proceso de oxidación, según la reacción:

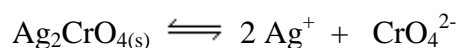


## Problemas Resueltos

1. Si se tiene una solución en equilibrio con  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  sólido, en la que hay  $[\text{Ag}^+] = 4,4 \times 10^{-6} \text{ M}$  y  $[\text{CrO}_4^{2-}] = 0,100 \text{ M}$ . ¿Cuál es el producto de solubilidad del cromato de plata?

### Solución

La ecuación de disolución del  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  sólido es:



La expresión de equilibrio es:

$$K_{ps} = [\text{Ag}^+]^2 [\text{CrO}_4^{2-}]$$

Como las concentraciones dadas para los iones representan concentraciones de equilibrio, entonces se reemplazan directamente en la expresión de equilibrio:

$$K_{ps} = (4,4 \times 10^{-6})^2 (0,100)$$

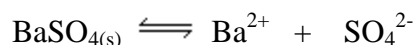
$$K_{ps} = 1,9 \times 10^{-12}$$

Cabe hacer notar que, el producto de las concentraciones iónicas es constante y por lo tanto en el equilibrio, las concentraciones de los iones no tiene por qué estar en relación estequiométrica. Si uno de los iones tiene una concentración alta, la del otro ion deberá ser proporcionalmente más baja, para que el producto sea igual al  $K_{ps}$ .

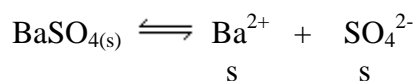
2. La solubilidad del  $\text{BaSO}_4$  es  $3,9 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ . Calcular el  $K_{ps}$  del  $\text{BaSO}_4$ .

### Solución:

En la solución saturada se establece el equilibrio:



Al analizar la estequiometría de la reacción se observa que por cada mol de sulfato de bario disuelto se forma 1 mol de iones  $\text{Ba}^{2+}$  y 1 mol de iones  $\text{SO}_4^{2-}$ , por lo tanto si designamos como  $s$  los moles por litro de  $\text{BaSO}_4$  que se disuelven, entonces las concentraciones de ambos iones será también  $s$ :



pero  $s = 3,9 \times 10^{-5}$  mol/L, entonces reemplazando este valor en la expresión de equilibrio, se tiene:

$$K_{ps} = [\text{Ba}^{2+}] [\text{SO}_4^{2-}]$$

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

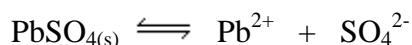
$$K_{ps} = (3,9 \times 10^{-5})^2$$

$$K_{ps} = 1,5 \times 10^{-9}$$

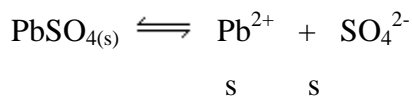
3. La solubilidad del sulfato de plomo(II),  $\text{PbSO}_4$  es 0,038 gramos por litro. Calcular el producto de solubilidad del  $\text{PbSO}_4$ .

**Solución:**

La ecuación de disolución del  $\text{PbSO}_4$  es:



La estequiometría de la reacción nos indica que por cada mol de  $\text{PbSO}_4$  que se disuelva, se formará 1 mol de iones  $\text{Pb}^{2+}$  y 1 mol de iones  $\text{SO}_4^{2-}$ , por lo tanto si se asume como  $s$  la cantidad de moles de  $\text{PbSO}_4$  que se disuelven en un litro de disolución, se tendrá:



El equilibrio del producto de solubilidad es:

$$K_{ps} = [\text{Pb}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]$$

El problema indica la solubilidad de esta sal, pero expresada en gramos por litro, entonces previamente se deberá expresar esta cantidad en moles por litro. Para esto se requiere conocer el peso molecular de la sal:

$$\text{Pesos atómicos} = \text{Pb} = 207,2 \text{ uma}; \text{S} = 32 \text{ uma}; \text{O} = 16 \text{ uma}$$

$$\text{Peso Molecular} = [207,2 + 32 + (16 \times 4)] = 303,2 \text{ g/mol}$$

Utilizando el peso molecular se calcula cuantos moles son los 0,038 g de  $\text{PbSO}_4$ .  
Aplicando:

$$n = \frac{\text{masa (g)}}{\text{P.M. (g/mol)}}$$

$$n = \frac{0,038 \text{ g}}{303,2 \text{ g/mol}} = 1,25 \times 10^{-4} \text{ moles}$$

Entonces la solubilidad molar es  $1,25 \times 10^{-4}$  mol/L. Reemplazando este valor en la expresión de equilibrio para el  $K_{ps}$ :

$$K_{ps} = [\text{Pb}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]$$

$$K_{ps} = s^2 = (1,25 \times 10^{-4})^2 = 1,6 \times 10^{-8}$$

4. El bromuro mercurioso  $\text{Hg}_2\text{Br}_2$  se disocia en  $\text{Hg}_2^{2+}$  y  $2 \text{Br}^-$ . Su solubilidad es de 0,039 mg/L. Calcular su producto de solubilidad. P.A : Hg = 200,6 uma; Br = 79,9 uma.

**Solución:**

Primero se expresará la solubilidad en moles por litro:

$$\frac{0,039 \text{ mg}}{1.000 \text{ mg/g}} = 3,9 \times 10^{-5} \text{ g}$$

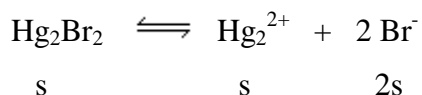
$$s = 3,9 \times 10^{-5} \text{ g/L}$$

Cálculo del peso molecular del  $\text{Hg}_2\text{Br}_2 = [(200,6 \times 2) + (79,9 \times 2)] = 561 \text{ g/mol}$

Cálculo de la solubilidad molar:

$$n = \frac{\text{g/L}}{\text{PM}} = \frac{3,9 \times 10^{-5} \text{ g}}{561 \text{ g/mol}} = 7 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$$

La ecuación de la disolución del  $\text{Hg}_2\text{Br}_2$  es:



$$K_{ps} = [\text{Hg}_2^{2+}][\text{Br}^-]^2$$

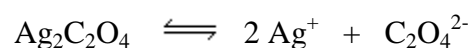
$$K_{ps} = [s][2s]^2 = 4s^3$$

$$K_{ps} = 4(7 \times 10^{-8})^3 = 1,4 \times 10^{-21}$$

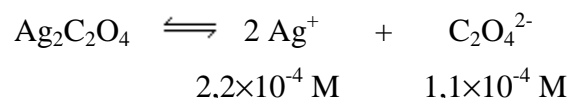
5. La concentración de ion  $\text{Ag}^+$  en una disolución saturada de  $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$  es  $2,2 \times 10^{-4}$  mol/L. Calcular el producto de solubilidad del  $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$ .

**Solución:**

La ecuación que representa la disolución del oxalato de plata:



Como se trata de una solución saturada de la sal, las concentraciones de ambos iones dependen exclusivamente de la cantidad de sal que se haya disuelto, por lo tanto si se conoce la concentración de ion  $\text{Ag}^+$ , se puede deducir la concentración de iones oxalato por la estequiometría de la reacción. Nótese que la concentración de  $\text{Ag}^+$  corresponde al valor dado en el enunciado del problema : **no debe multiplicarse por 2**. Los coeficientes en la ecuación química indican la proporción que existe entre los productos: por cada 2 moles de iones  $\text{Ag}^+$  que se producen, se forma 1 mol de iones oxalato, entonces la concentración de iones oxalato será la mitad de la de ion  $\text{Ag}^+$ :



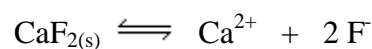
$$K_{ps} = [\text{Ag}^+]^2 [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$$

$$K_{ps} = (2,2 \times 10^{-4})^2 (1,1 \times 10^{-4}) = 5,3 \times 10^{-12}$$

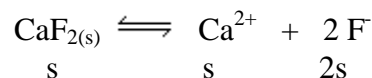
6. El producto de solubilidad del fluoruro de calcio es  $4,0 \times 10^{-11}$  a  $25^\circ\text{C}$ . Determinar la solubilidad molar del  $\text{CaF}_2$ .

**Solución**

La ecuación de la disolución del fluoruro de calcio es:



Cuando se disuelve 1 mol de la sal se produce 1 mol de iones  $\text{Ca}^{2+}$  y 2 moles de iones  $\text{F}^-$ , por lo tanto si se disuelven  $s$  moles/L de  $\text{CaF}_2$ , la concentración de los iones en solución serán  $s$  y  $2s$ , respectivamente:



La expresión de equilibrio del producto de solubilidad es:

$$K_{ps} = [\text{Ca}^{2+}] [\text{F}^-]^2$$

Reemplazando el valor del  $K_{ps}$  y las concentraciones en el equilibrio, expresadas en función de  $s$ , se calcula la solubilidad molar:

$$K_{ps} = [\text{Ca}^{2+}] [\text{F}^-]^2$$

$$4,0 \times 10^{-11} = s (2s)^2 = 4s^3$$

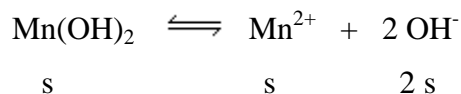
$$s = \sqrt[3]{\frac{4,0 \times 10^{-11}}{4}}$$

$$s = 2,15 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

7. El producto de solubilidad del hidróxido de manganeso(II) es  $4,6 \times 10^{-14}$ . Calcular su solubilidad en g/L.

**Solución:**

La ecuación de la disolución del  $\text{Mn}(\text{OH})_2$ :



La expresión de equilibrio del producto de solubilidad es:

$$K_{ps} = [\text{Mn}^{2+}] [\text{OH}^-]^2$$

$$K_{ps} = s(2s)^2 = 4s^3$$

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

$$s = \sqrt[3]{\frac{4,6 \times 10^{-14}}{4}} = 2,25 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

La solubilidad en g/L se obtiene ahora multiplicando la solubilidad molar por el peso molecular del  $\text{Mn(OH)}_2$ : P.A.: Mn = 55 uma; O uma = 16; H = 1 uma

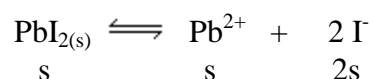
$$\text{PM} = [55 + (16 \times 2) + (1 \times 2)] = 89 \text{ g/mol}$$

$$s = 2,25 \times 10^{-5} \left[ \frac{\text{mol}}{\text{L}} \right] \times 89 \left[ \frac{\text{g}}{\text{mol}} \right] = 2,0 \times 10^{-3} \text{ g/L}$$

8. El producto de solubilidad del yoduro de plomo(II) es  $1,4 \times 10^{-8}$  a  $25^\circ\text{C}$ . Determinar los gramos de  $\text{PbI}_2$  que se disolverán en 350 mL de disolución.

### Solución

La ecuación de disolución del  $\text{PbI}_2$  sólido es:



La expresión de equilibrio del producto de solubilidad es:

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

reemplazando las concentraciones de equilibrio en función de la solubilidad:

$$K_{ps} = 4s^3$$

$$1,4 \times 10^{-8} = 4s^3$$

de donde  $s = 1,52 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$

Esta cantidad representa los moles de  $\text{PbI}_2$  que se disuelven en 1 L de disolución, por lo tanto los gramos que se disuelven en 350 mL serán:

$$\text{masa PbI}_2 = s [\text{mol L}^{-1}] \times V [\text{L}] \times \text{PM} [\text{g mol}^{-1}]$$

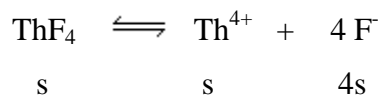
$$\text{masa PbI}_2 = (1,52 \times 10^{-3} \text{ mol/L}) (0,350 \text{ L}) (461 \text{ g mol}^{-1})$$

$$\text{masa PbI}_2 = 0,24 \text{ g}$$

9. El  $K_{ps}$  del  $\text{ThF}_4$  es  $1,3 \times 10^{-19}$  ¿cuántos gramos de  $\text{Th}^{4+}$  están presentes en 2,5 L de una solución saturada de  $\text{ThF}_4$ ?

**Solución:**

Primero se calcula la solubilidad de la sal en mol/L:



$$K_{ps} = [\text{Th}^{4+}] [\text{F}^-]^4$$

$$1,3 \times 10^{-19} = (\text{s}) (4\text{s})^4 = 256 \text{s}^5$$

$$\text{s} = \sqrt[5]{\frac{1,3 \times 10^{-19}}{256}}$$

$$\text{s} = [\text{Th}^{4+}] = 5,5 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

La solubilidad corresponde a los moles de ion  $\text{Th}^{4+}$  que se disuelven por cada litro de solución. Para determinar la cantidad de ion  $\text{Th}^{4+}$  (PA = 232 u.m.a.) en g, presentes en 2,5 L de disolución:

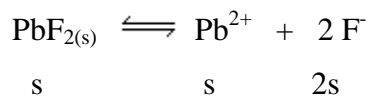
$$\text{masa de ion } \text{Th}^{4+} = 5,5 \times 10^{-5} [\text{mol L}^{-1}] \times 2,5 [\text{L}] \times 232 [\text{g mol}^{-1}]$$

$$\text{masa de ion } \text{Th}^{4+} = 0,032 \text{ g}$$

10. Calcular la solubilidad del  $\text{PbF}_2$  ( $K_{ps} = 4,1 \times 10^{-8}$ ) en: a) agua pura; b) solución  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  0,1 M; c) solución  $\text{NaF}$  0,01 M.

**Solución**

(a) Cálculo de la solubilidad en agua pura:



Usando la expresión de equilibrio del producto de solubilidad:

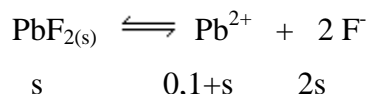
$$K_{ps} = [\text{Pb}^{2+}] [\text{F}^-]^2$$

$$4,1 \times 10^{-8} = 4 \text{s}^3$$

de donde  $\text{s} = 2,2 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$

(b) Solución  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  0,1 M

Cuando se disuelve  $\text{PbF}_2$  en una solución de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ , la solubilidad debe resultar menor que en agua pura, debido al efecto de ion común ( $\text{Pb}^{2+}$ ). Aquí, igual que en los problemas anteriores se designa por  $s$  los moles/L de sal que se disuelven, lo que da origen a  $s$  moles/L de ion  $\text{Pb}^{2+}$  y  $2s$  moles/L de iones  $\text{F}^-$ , de acuerdo a la estequiometría de la ecuación. Sin embargo, la concentración de iones  $\text{Pb}^{2+}$  se ve aumentada por la concentración de iones  $\text{Pb}^{2+}$  que aporta el  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ , que es un electrolito fuerte y por tanto se disocia en un 100 %. La concentración total de iones  $\text{Pb}^{2+}$  en el equilibrio será entonces  $0,01+s$ :



Usando la expresión de equilibrio:

$$\begin{aligned} K_{ps} &= [\text{Pb}^{2+}] [\text{F}^-]^2 \\ 4,1 \times 10^{-8} &= (0,1 + s) (2s)^2 \end{aligned}$$

Para resolver más fácilmente esta expresión se puede asumir que la solubilidad tendrá un valor bajo dado que el  $K_{ps}$  tiene un valor bajo. Además, considerando que la solubilidad en agua pura resultó  $2,2 \times 10^{-3}$  mol/L y que se espera que resulte menor por el efecto del ion común, se desprecia el término  $s$  en la concentración de ion plomo(II), por tanto  $0,1 + s \approx 0,1$ :

$$\begin{aligned} 4,1 \times 10^{-8} &= (0,1) (2s)^2 \\ 4,1 \times 10^{-8} &= 0,4 s^2 \end{aligned}$$

de donde  $s = 3,2 \times 10^{-4}$  mol/L

Aquí se puede apreciar que el valor de  $s$  resultó ser realmente muy pequeño con respecto a 0,1 (alrededor de 0,3%) y por lo tanto fue correcto despreciarlo. Este porcentaje corresponde a la diferencia entre el valor aproximado y el valor que resultaría realmente, si no se despreciara  $s$  :

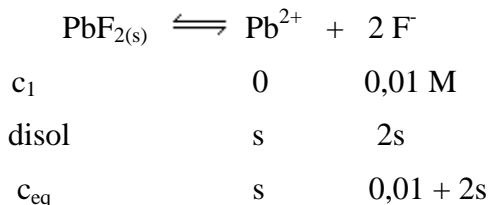
$$\frac{0,1}{100\%} = \frac{3,2 \times 10^{-4}}{X\%}$$

$$X = 0,3\%$$

Cabe hacer notar que el valor de  $K_{ps}$  es sólo uno de los parámetros a considerar al estimar si se debe despreciar algún término. Lo más importante es tomar en cuenta el valor con el cual se compara. Cuando la concentración del ion común es 0,1 M como en este caso, se puede despreciar  $s$ , pero puede no ser despreciable cuando la concentración del ion común es 0,01 M ó 0,001M.

## (c) Solución NaF 0,01 M.

Esta sal es también un electrolito fuerte, por lo tanto la concentración de iones  $\text{Na}^+$  y iones  $\text{F}^-$  en solución son ambas 0,01 M. Por lo tanto, aplicando la ecuación de disolución de  $\text{PbF}_2$ :



reemplazando en la expresión de equilibrio:

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

$$4,1 \times 10^{-8} = (s) (0,01 + 2s)^2$$

Para resolver esta expresión se hará la misma suposición que en la parte (b), es decir se asumirá que  $2s$  es despreciable comparado con 0,01 y entonces:

$$4,1 \times 10^{-8} = (s) (0,01)^2$$

$$s = 4,1 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

El término  $2s = 8,2 \times 10^{-4}$ , que representa el 8,2% con respecto a 0,01, ya no es tan insignificante para despreciarlo, por lo tanto deberá resolverse la ecuación con todos sus términos:

$$4,1 \times 10^{-8} = (s) (0,01 + 2s)^2$$

que desarrollada da una ecuación cúbica:

$$4s^3 + 0,04 s^2 + 1 \times 10^{-4} s = 4,1 \times 10^{-8}$$

que se resuelve por el método del tanteo, dando

$$s = 3,6 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

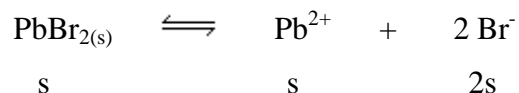
**Nota:** Respecto de lo que es adecuado para considerar insignificante o no, en términos generales se establece que si el valor calculado está dentro de un 5% de error, se puede considerar despreciable el término de solubilidad para facilitar el cálculo algebraico.

11. Determinar la solubilidad de  $\text{PbBr}_2$  ( $K_{ps} = 8,9 \times 10^{-6}$ ) en (a) agua pura; (b) solución 0,20 M de  $\text{KBr}$ ; (c) solución 0,20 M de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$

### Solución

- (a) Cálculo de la solubilidad en agua pura:

Primero se escribe la ecuación balanceada :



La expresión de equilibrio es:

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

reemplazando

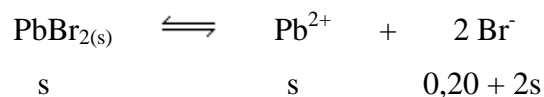
$$8,9 \times 10^{-6} = (s) (2s)^2 = 4s^3$$

de donde  $s = 0,013$  moles/L

- (b) La presencia de un ion común como el  $\text{Br}^-$  provoca una disminución de la solubilidad de la sal.

Una solución 0,20 M de  $\text{KBr}$  se disocia en un 100 %, por lo tanto la concentración de iones  $\text{Br}^-$  es también 0,20 M.

En el equilibrio la concentración de iones  $\text{Br}^-$  estará dada por la suma de los iones bromuro provenientes de la solución de  $\text{KBr}$  y de  $\text{PbBr}_2$  que se disuelva:



reemplazando en la expresión de equilibrio:

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

$$8,9 \times 10^{-6} = s (0,20 + 2s)^2$$

Se sabe que la solubilidad del  $\text{PbBr}_2$  en esta solución que contiene un ion común será menor que en agua pura, pero por la magnitud del  $K_{ps}$ , la solubilidad en agua pura no resultó muy pequeña. Entonces, para evitar resolver una ecuación cúbica, se hará la aproximación y se comparará el resultado obtenido para ver si la aproximación fue correcta:

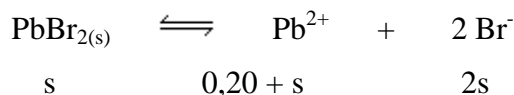
$$8,9 \times 10^{-6} = s (0,20)^2$$

$$s = 2,2 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

Este resultado representa sólo el 0,1% de 0,20, y por tanto no se comete un error significativo al despreciarlo.

(c) Solución 0,20 M de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$

Se procede de igual manera que en la parte (b):



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

$$8,9 \times 10^{-6} = (0,20 + s) (2s)^2$$

Despreciando  $s$ , se obtiene:

$$8,9 \times 10^{-6} = (0,20) (2s)^2 = 0,80 s^2$$

$$s = 3,3 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

Este resultado representa el 1,7 % de 0,20. Esto confirma la validez de la aproximación.

12. Determinar si se formará precipitado al mezclar 10 mL de solución de  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  0,01 M con 10 mL de NaF 0,02 M.  $K_{ps} \text{ BaF}_2 = 1,7 \times 10^{-6}$

### Solución

Siempre que se mezclan soluciones, las concentraciones de todas las especies presentes cambia, por efecto de la aditividad de los volúmenes. Como se usan volúmenes iguales de ambas soluciones, el volumen total es el doble de los volúmenes de cada solución y las concentraciones disminuyen a la mitad. Como ambas sales son electrolitos fuertes las concentraciones de iones  $\text{Ba}^{2+}$  y iones  $\text{F}^-$  quedan:

$$[\text{Ba}^{2+}] = 0,01/2 = 0,005 \text{ M}$$

$$[\text{F}^-] = 0,02/2 = 0,01 \text{ M}$$

Una vez determinadas las nuevas concentraciones, se calcula el producto iónico (P.I.):

$$\text{P.I.} = [\text{Ba}^{2+}] [\text{F}^-]^2$$

$$\text{P.I.} = 0,005 (0,01)^2$$

$$\text{P.I.} = 5 \times 10^{-7}$$

Comparando este valor con el  $K_{ps} = 1,7 \times 10^{-6}$ , se puede ver que el P.I. es inferior al  $K_{ps}$  y por lo tanto no se producirá precipitación.

13. Predecir si habrá precipitación al mezclar volúmenes iguales de soluciones 0,002 M de  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  y  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .  $K_{ps} \text{SrSO}_4 = 3,8 \times 10^{-7}$ .

### Solución

Primero se calculan las concentraciones de  $\text{Sr}^{2+}$  y  $\text{SO}_4^{2-}$ . Dado que se mezclan volúmenes iguales de soluciones 0,001 M de ambos iones, las nuevas concentraciones resultan:

$$[\text{Sr}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}] = 0,002/2 = 1 \times 10^{-3} \text{ M}$$

Luego se determina el producto iónico:

$$\text{P.I.} = [\text{Sr}^{2+}] [\text{SO}_4^{2-}]$$

$$\text{P.I.} = (1 \times 10^{-3}) (1 \times 10^{-3})$$

$$\text{P.I.} = 1 \times 10^{-6}$$

El P.I. resultó mayor que el  $K_{ps} (3,8 \times 10^{-7})$  por lo tanto sí habrá precipitación.

14. Determinar si se formará precipitado al mezclar 10 mL de  $\text{BaCl}_2$  0,001 M con 20 mL de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,02 M.  $K_{ps} \text{BaSO}_4 = 1,1 \times 10^{-10}$ .

### Solución

En primer lugar se debe calcular las concentraciones molares de los iones  $\text{Ba}^{2+}$  y iones  $\text{SO}_4^{2-}$ , que pertenecen a la sal poco soluble.

Como se mezclan dos soluciones, las concentraciones estarán referidas al volumen total:

10 mL BaCl<sub>2</sub> 0,001 M + 20 mL Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,02 M = 30 mL de solución final.

Aplicando  $V_1 \times M_1 = V_2 \times M_2$ , se calculan las nuevas concentraciones:

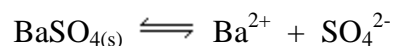
$$[\text{BaCl}_2] = \frac{10 \text{ mL} \times 0,001 \text{ M}}{30 \text{ mL}} = 3,33 \times 10^{-4} \text{ M}$$

Esta sal se disocia completamente y por lo tanto la  $[\text{Ba}^{2+}] = 3,33 \times 10^{-4} \text{ M}$

$$[\text{Na}_2\text{SO}_4] = \frac{20 \text{ mL} \times 0,02 \text{ M}}{30 \text{ mL}} = 0,0133 \text{ M}$$

El sulfato de sodio se disocia 100 % y por consiguiente la  $[\text{SO}_4^{2-}] = 0,0133 \text{ M}$

La expresión para calcular el producto iónico tiene la misma forma que la expresión de equilibrio del Kps:



$$\text{P.I.} = [\text{Ba}^{2+}] [\text{SO}_4^{2-}]$$

$$\text{P.I.} = 3,33 \times 10^{-4} \text{ M} \times 0,0133 \text{ M}$$

$$\text{P.I.} = 4,44 \times 10^{-6}$$

El producto iónico resultó mucho mayor que el Kps ( $1,1 \times 10^{-10}$ ), por lo cual se concluye que habrá precipitación de sulfato de bario al realizar la mezcla.

- 15.** Suponiendo que mezclamos 10 mL de Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 0,5 M con 30 mL de NaF 0,1 M, calcular la cantidad de PbF<sub>2</sub> que precipita y las concentraciones de los iones F<sup>-</sup> y Pb<sup>2+</sup> después de la precipitación. Kps PbF<sub>2</sub> =  $3,7 \times 10^{-8}$ .

### Solución

Nuevamente hay que calcular las nuevas concentraciones de cada especie después de realizar la mezcla de soluciones:

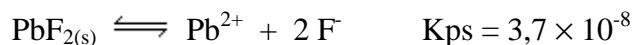
10 mL de Pb(OH)<sub>2</sub> 0,5 M + 30 mL de NaF 0,1 M = 40 mL de solución

$$[\text{Pb}(\text{NO}_3)_2] = \frac{10 \text{ mL} \times 0,5 \text{ M}}{40 \text{ mL}} = 0,125 \text{ M}$$

Suponiendo disociación de 100 %, entonces  $[Pb^{2+}] = 0,125 M$

$$[NaF] = \frac{30 \text{ mL} \times 0,1 M}{40 \text{ mL}} = 0,075 M$$

Las concentraciones de ambos iones son relativamente altas, aún así se calcula el P.I. para asegurar que hay precipitación:

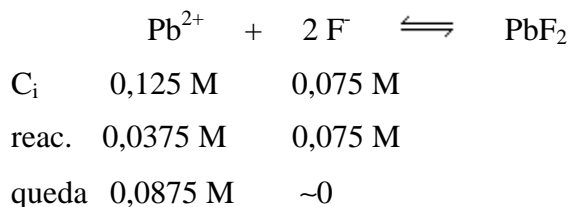


$$P.I. = [Pb^{2+}] [F^-]^2$$

$$P.I. = (0,125) (0,075)^2 = 7 \times 10^{-4}$$

Este valor es muchísimo más alto que el  $K_{ps}$ , por lo tanto eso confirma que habrá precipitación.

Para determinar las concentraciones de estas especies después de la precipitación, hay que tomar en cuenta que las concentraciones disponibles no se encuentran en proporción estequiométrica y que el ion  $F^-$  será el reactivo limitante de la reacción:



Hay un gran exceso de iones  $Pb^{2+}$  y por lo tanto reacciona todo el ion fluoruro presente (0,075 M), lo que determina que se forme 0,0375 moles del sólido por cada litro de solución, ya que la relación entre los iones  $F^-$  y el  $PbF_2$  es 2:1.

Considerando que la cantidad total de solución es 40 mL, los moles de sólido que se forma será:

$$\text{moles } PbF_2 = 0,0375 \text{ mol } L^{-1} \times 0,040 L$$

$$\text{moles } PbF_2 = 1,5 \times 10^{-3} \text{ moles precipitados}$$

Aunque no se especifica en que unidad debe expresarse la cantidad de sólido formado, se puede calcular la masa formada:

$$\text{masa de } PbF_2 = 1,5 \times 10^{-3} \text{ moles} \times 367,2 \text{ g mol}^{-1}$$

$$\text{masa de } PbF_2 = 0,55 \text{ g}$$

De acuerdo a la tabla desarrollada debajo de la ecuación, la concentración de ion  $Pb^{2+}$  después de la precipitación corresponde al exceso de estos iones, o sea 0,0875 M. Respecto a los iones fluoruro, aparentemente su concentración sería cero después

de la precipitación, sin embargo no podría existir equilibrio si alguna de las especies desaparece completamente, por lo tanto hay que asumir que la concentración de ion fluoruro es muy pequeña en el equilibrio y se calcula a partir de la expresión de equilibrio:

$$3,7 \times 10^{-8} = [\text{Pb}^{2+}] [\text{F}^-]^2$$

$$3,7 \times 10^{-8} = 0,0875 X^2$$

$$X = 6,5 \times 10^{-4} \text{ M}$$

Por lo tanto, después de ocurrida la precipitación, las concentraciones de los iones son:

$$[\text{F}^-] = 6,5 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$\begin{aligned} [\text{Pb}^{2+}] &= 0,0875 \text{ M} + X \\ &= 0,0875 \text{ M} + 6,5 \times 10^{-4} \text{ M} \\ &= 0,0881 \text{ M} \end{aligned}$$

16. Determinar cuánto AgCl sólido se forma al mezclar 5 mL de solución de NaCl 0,1 M con 10 mL de solución AgNO<sub>3</sub> 0,05 M y calcular las concentraciones finales de los iones en solución.  $K_{ps} \text{ AgCl} = 1,6 \times 10^{-10}$ .

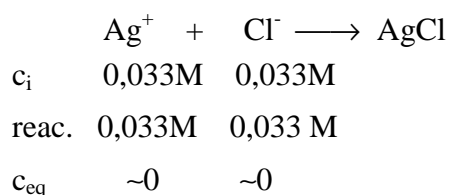
### Solución

Cálculo de las nuevas concentraciones:

$$[\text{Ag}^+] = \frac{10 \text{ mL} \times 0,05 \text{ M}}{15 \text{ mL}} = 0,033 \text{ M}$$

$$[\text{Cl}^-] = \frac{5 \text{ mL} \times 0,1 \text{ M}}{15 \text{ mL}} = 0,033 \text{ M}$$

Las concentraciones de ambos iones son suficientemente altas para no necesitar calcular el P.I. para saber que habrá precipitación. Las concentraciones están en proporción estequiométrica, por tanto la precipitación será total:



Se sabe que las concentraciones de equilibrio de los iones no puede ser cero, pero son lo suficientemente bajas y por lo tanto para determinar la cantidad de sólido formado, se considerará precipitación total. Los moles de AgCl formados por cada litro de solución son 0,033, de acuerdo a la estequiometría. Los gramos de sólido, entonces serán:

$$\text{masa AgCl} = 0,033 \text{ mol L}^{-1} \times 0,015 \text{ L} \times 143,4 \text{ g mol}^{-1}$$

$$\text{masa AgCl} = 0,071 \text{ g}$$

Respecto a las concentraciones de los iones después de la precipitación, se sabe que no es cero. Para determinar su valor exacto se utiliza la expresión de equilibrio. Si inicialmente había concentraciones iguales de ambos iones y se sabe que reaccionan en proporción 1:1, entonces sus concentraciones de equilibrio serán también iguales:

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

$$1,6 \times 10^{-10} = x^2$$

$$x = [\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = 1,3 \times 10^{-5} \text{ M}$$

Como se puede apreciar, este valor corresponde a la solubilidad de esta sal en agua pura.