

# Tema I (segunda parte).Equilibrios de solubilidad

## IES As Telleiras

### REACCIONES DE PRECIPITACIÓN

#### Solubilidad y precipitación

Cuando se van añadiendo cantidades sucesivas de un sólido ( soluto) a un disolvente a una determinada temperatura, se alcanza un punto en que ya no se disuelve más sólido. En tal momento se dice que la disolución está **saturada**.

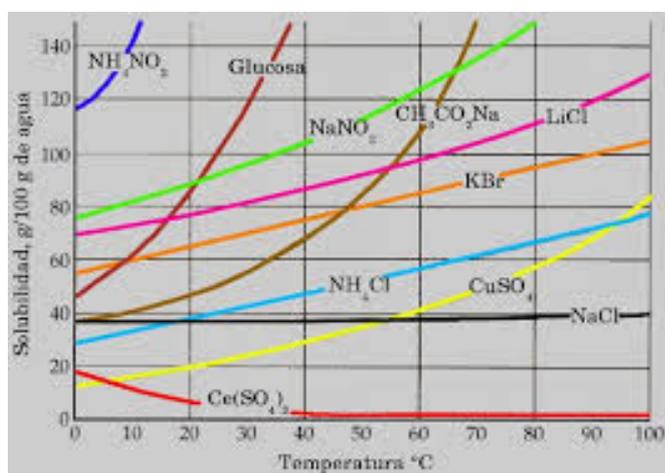
La concentración de soluto en una disolución saturada es lo que denominamos **solubilidad** del soluto en ese disolvente y a esa temperatura:

**Solubilidad (s)** : máxima cantidad de soluto que puede disolverse en un disolvente a una cierta temperatura. Se expresará en unidades de masa o cantidad de materia por unidad de volumen ( g/ cc. mol/l .ma/cc etc)

Si añadimos al disolvente mayor soluto que el que permite su solubilidad, el soluto queda sin disolver y aparecerá una **fase sólida** llamada **precipitado**.

En este tema nos vamos a centrar en disoluciones acuosas de compuestos inorgánicos iónicos. La mayoría de ellos son muy solubles en agua, pero también existen otros a muchos que son prácticamente insolubles. Para disolver un compuesto iónico en agua, es preciso romper la red cristalina, hay que vencer las fuerzas de atracción entre iones de signos opuestos, esto es superar la “energía de red” del compuesto iónico. Esto se consigue porque los iones se “hidratan” en la disolución, proceso en el que se desprende energía, la llamada energía de hidratación. Los compuestos iónicos poco solubles son aquellos que tienen elevada energía de red y bajas energías de hidratación.

Normalmente el **aumento de temperatura** del disolvente acostumbra a favorecer la disolución del compuesto iónico, **incrementa la solubilidad**. Lo podemos apreciar en la gráfica en que se representa la solubilidad de diferentes sales a diferentes temperaturas:



Según el valor de la solubilidad las sustancias se clasifican:

**Solubles:** solubilidad mayor de 0,1M

**Poco solubles:** solubilidad comprendida entre 0,1 - 0,01M

**Insolubles:** solubilidad inferior a 0,01M

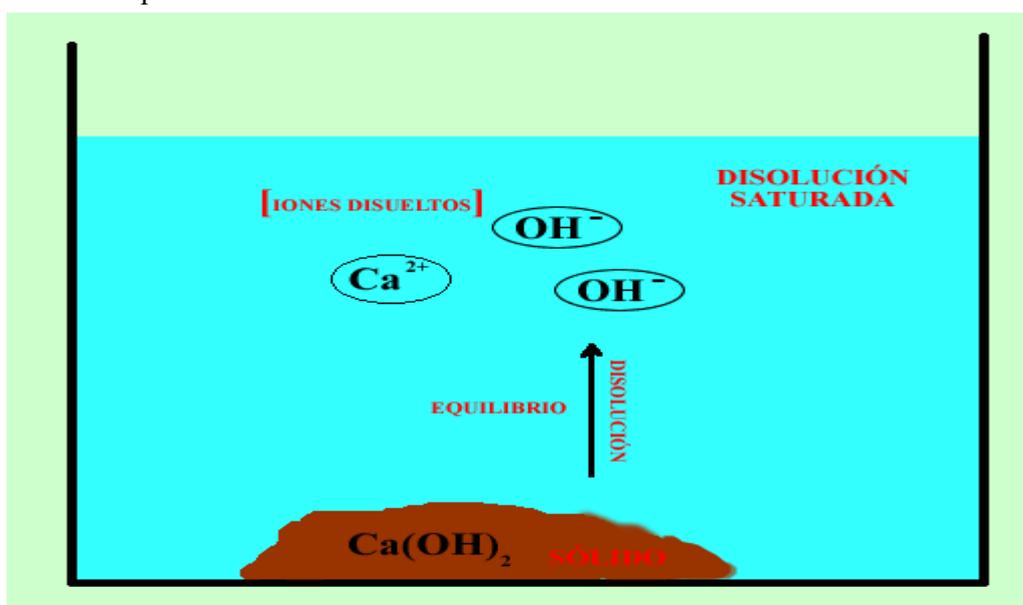
## Tema I (segunda parte).Equilibrios de solubilidad IES As Telleiras

ANIONES	CATIONES	SOLUBILIDAD
Todos	Alcalinos, amonio	solubles
Nitratos, nitritos,cloratos , percloratos	Casi todos	solubles
Cloruros, bromuros,ioduros	$Ag^+$ , $Pb^{+2}$ , $Cu^+$	Insolubles
Sulfatos	$Ca^{+2}$ , $Sr^{+2}$ , $Ba^{+2}$ , $Pb^{+2}$	Insolubles
Sulfuros	Alcalinos, alcalino térreos, amónio	solubles
	Los demás	insolubles
Hidróxidos	Alcalinos, amonio, $Sr^{+2}$ , $Ba^{+2}$ , $Zn^{+2}$	solubles
	los demás	Insolubles
carbonatos	Alcalinos, amónio, $Mg^{+2}$	Solubles
	Los demás	Insolubles

### EQUILIBRIO HETEROGÉNEO . PRODUCTO DE SOLUBILIDAD

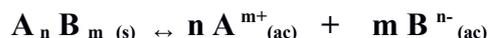
Un sistema químico está en **equilibrio heterogéneo** cuando las sustancias presentes en él no están en la misma fase.

El tipo de equilibrios heterogéneos que vamos a estudiar es el sólido-líquido; se observa en compuestos iónicos muy insolubles, en los que **cuando se sobrepasa el valor de la solubilidad, aparece un precipitado sólido**, estableciéndose un equilibrio entre la **fase sólida y la fase disuelta** que está ionizada, que llamaremos **equilibrio de solubilidad**. Siempre existirá una pequeña parte de sal disuelta que está en equilibrio con el sólido que está sin disolver.



Representando el compuesto insoluble como  $A_n B_m$ , el equilibrio establecido entre el compuesto y sus iones en disolución se puede expresar:

## Tema I (segunda parte).Equilibrios de solubilidad IES As Telleiras



La constante de equilibrio, vendrá expresada en función de las concentraciones de los iones en disolución, ya que la fase sólida no aparecerá en la expresión de la constante. Recibe el nombre de **Producto de solubilidad, K<sub>s</sub> o K<sub>ps</sub>** :

$$K_s = [A^{m+}]^n \cdot [B^{n-}]^m$$

Como todas las constantes de equilibrio, es adimensional y sólo depende de la temperatura.

### CONDICIONES DE PRECIPITACIÓN

Cuanto menos soluble sea un compuesto, más fácil será exceder las concentraciones de las especies iónicas del equilibrio y se depositará el sólido en el fondo formando el precipitado. **Se puede predecir cuando se va a formar un precipitado a partir de K<sub>s</sub>**: un compuesto se disolverá hasta que el producto de las concentraciones iónicas elevadas a sus respectivos coeficientes estequiométricos es igual al producto de solubilidad, de modo que:

$$[A^{m+}]^n \cdot [B^{n-}]^m \leq K_s, \text{ NO se forma precipitado}$$

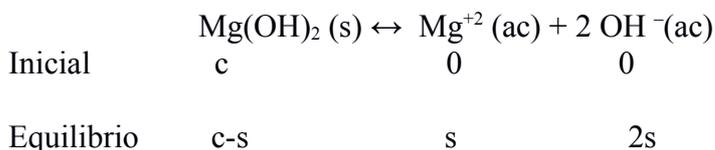
$$[A^{m+}]^n \cdot [B^{n-}]^m > K_s, \text{ SI se forma precipitado}$$

Por decirlo de un modo sencillo, el valor de K<sub>s</sub>, es el valor límite: el compuesto se disuelve hasta que se alcance el K<sub>s</sub>, una vez superado, el compuesto precipita.

### EXPRESIÓN DEL K<sub>s</sub> EN FUNCIÓN DE LA SOLUBILIDAD

Existe una relación entre el K<sub>s</sub> y la solubilidad de la sal. Se puede calcular el valor de la solubilidad a partir del K<sub>s</sub> y lo contrario, esto es, a partir de valores de solubilidad, calcular el K<sub>s</sub>.

Veamos cómo con unos ejemplos:



Formulando la expresión del equilibrio de solubilidad:

$$K_s = [Mg^{+2}] \cdot [OH^{-}]^2 = s \cdot (2s)^2 = 4s^3$$

Para el cromato de estroncio, sería:

## Tema I (segunda parte).Equilibrios de solubilidad IES As Telleiras

	$\text{Sr CrO}_4 (\text{s}) \leftrightarrow \text{Sr}^{+2} (\text{ac}) + \text{CrO}_4^{-2} (\text{ac})$		
Inicial	c	0	0
Equilibrio	c-s	s	s

Formulando la expresión del equilibrio de solubilidad:

$$K_s = [\text{Sr}^{+2}] \cdot [\text{CrO}_4^{-2}] = s \cdot s = s^2$$

Por ello, conocido el  $K_s$  se podrá determinar la solubilidad o a la inversa.

### MODIFICACIÓN DE LA SOLUBILIDAD: EFECTO IÓN COMÚN

El cumplimiento de la ley del producto de solubilidad es válido no solamente en el caso de una disolución en agua pura, sino también cuando ya existe otra u otras sales disueltas. El caso más interesante se da cuando en la disolución hay presente un ión que es común con la sal poco soluble. Se conoce como **efecto ión común :el descenso de solubilidad de una sal ocasionado por la adicción de sustancias que contengan un ión común con dicha sal.**

Este descenso de solubilidad se puede explicar de un modo cualitativo, a partir del principio de Le Chatelier, puesto que al aumentar la concentración de uno de los iones de la sal insoluble la reacción reversible progresará en el sentido en que esta concentración disminuya, es decir, progresará hacia la izquierda, hacia la formación de más precipitado.

Veámoslo como afecta al cálculo de la solubilidad:

#### ☒ CON IÓN COMÚN

Sal insoluble: AgCl

Sal soluble (ión común): NaCl (totalmente dissociada  $\alpha = 1$ )

	$\text{AgCl} (\text{s}) \leftrightarrow \text{Ag}^+ (\text{ac}) + \text{Cl}^- (\text{ac})$		
Equilibrio	c-s	s'	s'
	$\text{NaCl} (\text{ac}) \rightarrow \text{Na}^+ (\text{ac}) + \text{Cl}^- (\text{ac})$		
	0	$c_0$	$c_0$

La expresión del  $K_s$ :

$$K_s = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] = s' \cdot (s' + c_0)$$

**s': Solubilidad con efecto ión común**

Con el objeto de simplificar los cálculos, en el sumando que aparece entre paréntesis en el  $K_s$  vamos a poder desprejir lo que nos da el compuesto poco soluble,  $s'$ , frente a  $c_0$  que es lo que proporciona el compuesto soluble:

$$K_s = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] = s' \cdot (s' + c_0)$$

desprejir

#### ☒ SI NO HAY IÓN COMÚN:



# Tema I (segunda parte).Equilibrios de solubilidad

## IES As Telleiras

Equilibrio      c-s                  s                  s

La expresión del  $K_s$  :

$$K_s = [Ag^+][Cl^-] = s \cdot s = s^2 \qquad s = \text{Solubilidad en agua}$$

$$s' < s$$

**La solubilidad en presencia de ión común SIEMPRE es menor que en agua pura.**

**Este efecto del ión común se aplica ampliamente en química analítica para precipitar casi completamente un ión.**

### DISOLUCIÓN DE PRECIPITADOS

**Hay ocasiones en que interesa disolver un precipitado.** Un aumento de temperatura o un aumento de disolvente no suelen ser métodos prácticos para aumentar la solubilidad de una sal insoluble. La mejor manera de hacer que se disuelva el precipitado será consiguiendo que el equilibrio de solubilidad se desplace a la derecha, esto es hacia la fase disuelta. Si conseguimos que reaccione alguno de los iones, estos desaparecen y por el principio de Le Chatelier, el equilibrio se desplazará hacia la derecha para que se vuelvan a formar, con lo que conseguiremos disolver el precipitado.

Los métodos son diversos según el tipo de precipitado. Veamos los más usuales:

#### ➤ **AÑADIENDO ÁCIDOS FUERTES**

Si añadimos un ácido fuerte, los aniones del compuesto poco soluble van a reaccionar con los protones ( $H^+$ ) formando un ácido débil y el equilibrio se desplazará hacia la derecha disolviéndose el precipitado.

Por ejemplo:

-se pueden disolver los hidróxidos:



Si añado un ácido fuerte, proporciona  $H^+$ , que reaccionan con los  $OH^-$

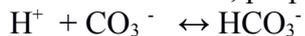


Al disminuir la concentración de  $OH^-$ , el equilibrio se desplaza a la derecha para volver a aumentarla y se disolverá el precipitado.

-se pueden disolver carbonatos:



Si añado un ácido fuerte, proporciona  $H^+$ , que reaccionan con el anión carbonato:



Disminuyendo la concentración del anión carbonato, el equilibrio se desplaza a la derecha.

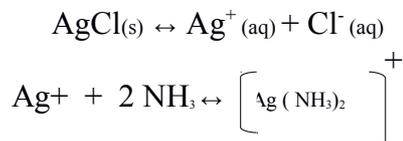
Los hidróxidos y las sales insolubles de ácidos débiles (sulfuros, carbonatos, cromatos, etc) se disuelven muy fácilmente así.

#### ➤ **FORMACIÓN DE IONES COMPLEJOS**

Un complejo es una especie química muy estable constituida por un átomo o ión central (habitualmente cationes de elementos de transición), rodeado por moléculas covalentes llamadas ligandos. Son muy estables.

## Tema I (segunda parte).Equilibrios de solubilidad IES As Telleiras

Uno de los casos más frecuentes es la disolución de precipitados que forma la plata. Por ejemplo el cloruro de plata se disuelve al añadirle amoníaco pues el catión plata forma un ión complejo con el amoníaco (catión diamín plata).



al retirar iones plata de la disolución se desplaza el equilibrio hacia la derecha disolviéndose el precipitado.

### Problemas y cuestiones

1. Escribe la expresión para el producto de solubilidad de las siguientes sustancias: Ioduro de plomo (II), hidróxido de aluminio, sulfuro de plata y cromato de plata.
2. ¿Precipitará hidróxido de zinc cuando se mezclen 150 cc de disolución  $10^{-3}$  M de cloruro de zinc con 50 cc de disolución 0,01 M de hidróxido de sodio?  
 $K_s$  (hidróxido de zinc) =  $1,8 \cdot 10^{-14}$
3. ¿Habrà precipitación de fluoruro de bario al mezclar 25 ml de disolución 0,01M de cloruro de bario con 25 ml de fluoruro de sodio 0,01M?  
 $K_s$  (fluoruro de bario) =  $2,4 \cdot 10^{-5}$
4. Se mezclan 20 ml de cloruro de bario 0,1M con 30 ml de cromato de potasio 0,2M. Calcula a) concentración de ión bario y de ión cromato en la disolución resultante.  
b) ¿se formará precipitado?  $K_s$  (cromato de bario) =  $10^{-10}$
5. 0,02 mg de cloruro de sodio caen en un frasco con 400 ml de disolución  $2 \cdot 10^{-5}$  M de nitrato de plata. ¿Aparecerá precipitado?  $K_s$  (cloruro de plata) =  $1,8 \cdot 10^{-10}$
6. Se dispone de volúmenes iguales de dos disoluciones, ambas 0,1 M en nitrato de plata y cloruro sódico. Si las mezclo y el  $K_s$  (cloruro de plata) =  $1,8 \cdot 10^{-10}$ , razona si aparece o no precipitado.
7. El fluoruro de calcio es una sal poco soluble. Cuando se disuelven 25,6 mg de él en un litro de agua, la disolución está saturada. Calcula a) solubilidad de la sal expresada en g/L y moles/L. b) la concentración de los iones fluoruro y calcio en la disolución saturada. c) el valor del  $K_s$ .
8. La solubilidad del fluoruro de bario a 25°C es 1,3 g/L. Calcula, a esa T, el  $K_s$  del fluoruro de bario.
9. Sabiendo que el  $K_s$  del cromato de plata a 25°C es de  $1,9 \cdot 10^{-12}$ , calcula a) solubilidad en g/L b) concentración de catión plata y anión cromato.
10. Una disolución saturada de hidróxido de calcio contiene 0,296 g por cada 200ml. Determina la solubilidad de la sal y su  $K_s$ .
11. Si el  $K_s$  del cloruro de plomo(II) a 25°C, es  $2,4 \cdot 10^{-4}$ . ¿cuántos gramos de cloruro de plomo habrá en 50 ml de disolución saturada a esa temperatura?
12. A 25 °C la  $K_s$  (AgCl) =  $1,8 \cdot 10^{-10}$ , calcula: a) la solubilidad (mg/L) del AgCl en agua; b) la solubilidad (mg/L) del AgCl en una disolución 0,10 M de cloruro de sodio.
13. El producto de solubilidad, a 25°C, del ioduro de plomo (II) es de  $9,6 \cdot 10^{-9}$ . Calcula: a) La solubilidad de la sal en agua; b) La solubilidad de la sal en una disolución 0,01 M de ioduro de calcio.
14. El producto de solubilidad, a 25°C, del fluoruro de magnesio es de  $8,0 \cdot 10^{-8}$   
a) ¿Cuántos gramos de fluoruro de magnesio se pueden disolver en 250 ml de agua?  
b) ¿Cuántos gramos de fluoruro de magnesio se disolverán en 250 ml de una

## Tema I (segunda parte).Equilibrios de solubilidad IES As Telleiras

disolución 0,1 M de nitrato de magnesio?

15. Se tienen 250 ml una disolución saturada de ioduro de mercurio (II) a 25 °C. Calcula: a) La solubilidad de la sal en agua; b) La nueva solubilidad de la sal si se echa 1 g de HgCl<sub>2</sub>. Dato:  $K_s(\text{HgI}_2) = 9,20 \cdot 10^{-12}$

15. Calcula la solubilidad, en g/L, del cloruro de mercurio(I) en disolución 0,01 M de cloruro sódico.  $K_s(\text{cloruro de mercurio(I)}) = 1,2 \cdot 10^{-8}$

16. El  $K_s$  del bromuro de plomo(II) es  $8 \cdot 10^{-6}$ . Calcula su solubilidad:

a) en agua pura b) en una disolución 0,3M de bromuro de sodio c) en una disolución 0,3 M de nitrato de plomo (II)

17. Justifique si las siguientes afirmaciones son correctas: a) La presencia de un ión común reduce la solubilidad de una sal ligeramente soluble; b) Si añadimos agua a una sal ligeramente soluble, aumenta su solubilidad.

18. El sulfato de bario es una sal poco soluble y el sulfato de sodio es soluble. Dos frascos de laboratorio han perdido sus etiquetas y se sabe que uno es de cloruro de bario y otro de cloruro de sodio. ¿cómo harás para distinguirlos?

19. Sabiendo que a 25 °C el  $K_{ps}(\text{BaSO}_4)$  es  $1,1 \cdot 10^{-10}$ , determina: a) La solubilidad de la sal en g/L b) Si se formará precipitado cuando se mezclan 250 ml de BaCl<sub>2</sub> 0,0040 M con 500 ml de K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,0080 M.

20. El sulfato de estroncio es una sal muy poco soluble en agua. La cantidad máxima de esta sal que se puede disolver en 250 ml de agua a 25 °C es de 26,0 mg. a) Calcule el valor de la constante del producto de solubilidad de la sal a 25 °C; b) Indique si se formará un precipitado de sulfato de estroncio al mezclar volúmenes iguales de disoluciones de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,02 M y de SrCl<sub>2</sub> 0,01 M, . Supón volúmenes aditivos.

21. El producto de solubilidad del ioduro de plata es  $8,3 \cdot 10^{-17}$ . Calcula: a) la solubilidad del ioduro de plata expresada en g/L b) la masa de ioduro de sodio que se debe añadir a 100 ml de disolución de 0,005 M de nitrato de plata para iniciar la precipitación del ioduro de plata.

22. ¿Qué operaciones se podrían realizar en el laboratorio para separar un precipitado de una disolución que lo contiene? Descríbelas, dibujando el material utilizado.

Supón que el precipitado es trioxocarbonato (IV) de calcio [carbonato de calcio]

¿Cómo disolverás el precipitado? Razona la respuesta.

Si el precipitado es cloruro de plata ¿Cómo disolverás el precipitado?

Razona la respuesta.

23. Una disolución es 0,001 M en ión estroncio y 2,0 M en ión calcio. Si los  $K_{ps}$  del sulfato de estroncio y del sulfato de calcio son, respectivamente,  $2,8 \cdot 10^{-7}$  y  $6,4 \cdot 10^{-5}$  ¿qué catión precipitará antes al añadir lentamente sulfato de sodio 0,1 M? ¿Cuál será la concentración del primero cuando comience a precipitar el segundo?

24. Una disolución es 0,1M en catión hierro(II) y 0,1 M en catión cobalto (II). Si añado anión sulfuro ¿Cuál precipita primero? ¿Cuál es la concentración del primer catión cuando empieza a precipitar el segundo?

$K_s(\text{FeS}) = 5,6 \cdot 10^{-19}$   $K_s(\text{CoS}) = 1,9 \cdot 10^{-27}$

25. A una disolución que contiene iones cloruro y ioduro, ambos en concentración 0,01M, se le añade nitrato de plata. ¿Qué anión precipita primero? ¿Cuál será la concentración del primero cuando empiece a precipitar el segundo?

$K_s(\text{cloruro de plata}) = 1,8 \cdot 10^{-10}$   $K_s(\text{ioduro de plata}) = 10^{-16}$

26. Se mezclan en el laboratorio disoluciones de cromato de potasio y nitrato de plata, formándose un precipitado pardo-rojizo. ¿De qué compuesto se trata? Formula el

## Tema I (segunda parte).Equilibrios de solubilidad IES As Telleiras

equilibrio de solubilidad entre el precipitado y sus iones. Expresión de  $K_s$ . ¿Cómo se podría separar el precipitado de la disolución? Indica el material que usarías.

27. El producto de solubilidad del yoduro de plata es  $8,3 \cdot 10^{-17}$ .

Calcula: a) La solubilidad del yoduro de plata expresada en g/L b) La masa de yoduro de sodio que se debe añadir la  $100 \text{ cm}^3$  de disolución de concentración  $0,005 \text{ mol/dm}^3$  de nitrato de plata para iniciar la precipitación del yoduro de plata.

28. Se pone en un vaso con agua cierta cantidad de una sal poco soluble de fórmula general soluble,  $AB_3$ , y no se disuelve completamente. a) Deduce la expresión que relaciona la concentración de  $A^{3+}$  con el producto de solubilidad de la sal.

b) A continuación se introduce en el vaso una cantidad de una sal soluble  $CB_2$  ¿Qué variación produce en la solubilidad de la sal  $AB_3$ ?

29. Justifica si esta afirmación es correcta:

La presencia de un ión común disminuye la solubilidad de una sal ligeramente soluble.

30. Se dispone de una disolución saturada de cloruro de plata en agua. Indica razonadamente, que sucedería si a esta disolución:

a) Se le añaden 2 g de NaCl.

b) Se le añaden  $10 \text{ cm}^3$  de agua

31a) Expresa la relación que existe entre la solubilidad y el producto de solubilidad para el yoduro de plomo(II).

b) Si se dispone de una disolución saturada de carbonato de calcio en equilibrio con su sólido, ¿cómo se verá modificada la solubilidad del precipitado al añadirle carbonato de sodio? Razona las respuestas.

32. Como es conocido, el ión plata precipita con iones  $Cl^-$ ,  $I^-$  y  $CrO_4^{2-}$ , con los siguientes datos:  $K_s(AgCl) = 1,7 \cdot 10^{-10}$ ;  $K_s(Ag_2CrO_4) = 1,1 \cdot 10^{-12}$  y  $K_s(AgI) = 8,5 \cdot 10^{-17}$

a) Explica razonadamente lo que sucederá si se añade una disolución acuosa de nitrato de plata lentamente, a una disolución acuosa que contiene los tres aniones a la misma concentración.

b) Indica los equilibrios y las expresiones de la constante del producto de solubilidad para cada una de las reacciones entre el anión y el ión plata.

33. ¿Para qué sirve un embudo büchner? ¿Y un matraz kitasato? Haz un esquema de montaje para la utilización de ambos.

34. ¿Para qué se emplea en el laboratorio un matraz kitasato? Haz un esquema de un montaje en el que se demuestre su utilización. Nombra también el resto de los elementos de ese montaje.

35. Se mezclan  $25,0 \text{ cm}^3$  de una disolución de  $CaCl_2$  de concentración  $0,02 \text{ mol/dm}^3$  y  $25,0 \text{ cm}^3$  de una disolución de  $Na_2CO_3$  de concentración  $0,03 \text{ mol/dm}^3$ .

a) Indica el precipitado que se obtiene y la reacción química que tiene lugar.

B) Describe el material y el procedimiento empleado para su separación.

36. Al hacer reaccionar una disolución de cloruro de calcio y otra de carbonato de sodio, se obtiene un precipitado de carbonato de calcio.

a) Escribe la reacción que tiene lugar e indica cómo calcularías el porcentaje del rendimiento de la reacción.

b) Indica el material y describe el procedimiento a seguir en el laboratorio para la obtención y separación del precipitado.

## **Tema I (segunda parte).Equilibrios de solubilidad IES As Telleiras**

**37** .Se mezclan 50 cm<sup>3</sup> de disolución de concentración 0,1 mol/dm<sup>3</sup> de KI y 20 cm<sup>3</sup> de disolución de concentración 0,1 mol/dm<sup>3</sup> de Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> obteniéndose 0,51 g de un precipitado de PbI<sub>2</sub>.

a) Escribe la reacción que tiene lugar e indica el porcentaje del rendimiento de la reacción.

b) Indica el material y describe el procedimiento a seguir en el laboratorio para la obtención y separación del precipitado.

**38**. ¿Qué operaciones se podrían emplear en el laboratorio para separar un precipitado de una disolución que lo contiene? Descríbelas, dibujando los distintos tipos de material. Supón que el precipitado es carbonato de calcio, ¿cómo disolverías dicho precipitado? Razona la respuesta.