



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA

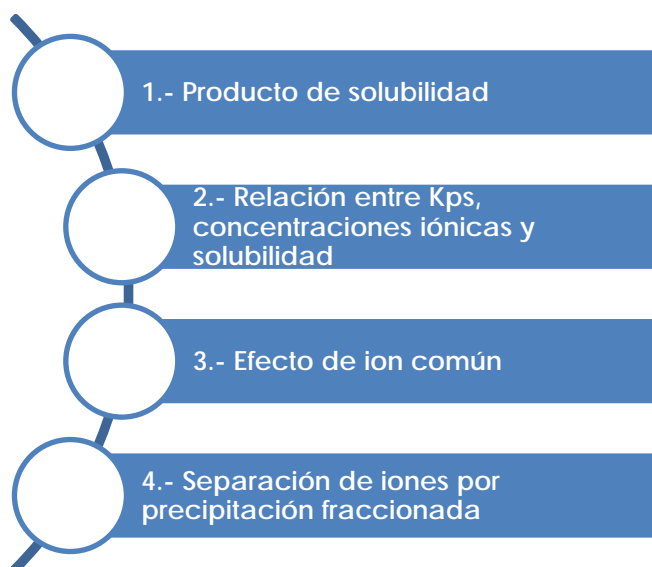
Equilibrios de solubilidad

Apellidos, nombre	Atienza Boronat, Julia (matien@qim.upv.es) Morais Ezquerro, Sergi (smorais@qim.upv.es)
Departamento	Departamento de Química
Centro	ETSIAMN (Universitat Politècnica de València)



1 Resumen de las ideas clave

Este objeto de aprendizaje te permitirá estudiar conceptos básicos sobre los equilibrios de solubilidad. El esquema a seguir es el siguiente:



2 Introducción

Diariamente tenemos contacto con compuestos que se disuelven en agua en mayor o menor medida. Por ejemplo, sales de uso común como el bicarbonato son sustancias que hemos disuelto en agua alguna vez. En este proceso se establece un equilibrio de solubilidad. Este tipo de equilibrio se aplica también en procesos de interés industrial y tiene lugar cotidianamente en nuestro entorno. Así por ejemplo, el carbonato sódico se obtiene industrialmente a partir de reacciones de precipitación; las estalactitas y estalagmitas se producen por precipitación del carbonato cálcico y las caries aparecen cuando el esmalte de los dientes, la hidroxiapatita, $(Ca_5(PO_4)_3OH)$ se disuelve en medio ácido. Así pues, los equilibrios de solubilidad que vamos a estudiar tienen lugar en disolución acuosa y se caracterizan por la formación de precipitados. Por ello, vamos a ver el comportamiento de distintos compuestos en disolución para responder a preguntas como:

¿Qué es un precipitado? ¿Cuándo comenzará a precipitar un compuesto? ¿Existe alguna relación entre la constante del producto de solubilidad (K_{ps}) de un soluto y su solubilidad? ¿Qué sal será más soluble? Cuando se mezclan dos disoluciones o cuando se añade un determinado compuesto a una disolución **¿se formará un precipitado?**



3 Objetivos

El objetivo principal de este artículo es introducir los conceptos básicos que te permitirán comprender los equilibrios de solubilidad en disolución acuosa. Este objetivo general se desglosa en los siguientes objetivos particulares:

- Definir qué es un precipitado
- Expresar la constante del producto de solubilidad
- Relacionar el efecto de ion común y la solubilidad de una sal
- Predecir la separación de iones de una disolución por precipitación fraccionada

4 Desarrollo

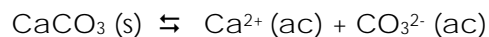
Teniendo claro que los equilibrios de solubilidad forman parte de nuestra vida y entorno, en este apartado vas a profundizar en su estudio, para así poder contestar a las preguntas planteadas en la introducción.

La estructura de este apartado es:

- Producto de solubilidad
- Relación de la Kps con las concentraciones iónicas y la solubilidad
- Efecto del ion común sobre la solubilidad
- Separación de iones por precipitación fraccionada

4.1 Producto de solubilidad

En este objeto de aprendizaje vamos a tratar con sales y compuestos poco solubles y su disociación transcurre a través de un equilibrio. Por ejemplo, el agua de la Comunidad Valenciana contiene cantidades elevadas de CaCO_3 , sal poco soluble que al precipitar, origina obstrucciones en los difusores de riego por goteo o en los grifos de agua. El equilibrio entre los iones Ca^{2+} (ac) y CO_3^{2-} (ac) y el CaCO_3 (s) sin disolver, viene dado por la siguiente reacción de disociación:



Para la reacción de disociación del CaCO_3 , el producto de las concentraciones iónicas que intervienen en el equilibrio de solubilidad se conoce como producto iónico (PI), y se expresa como $\text{PI} = [\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]$. En el caso de que las concentraciones iónicas sean las de equilibrio, se habla de producto de solubilidad o constante del equilibrio, y se expresa como $\text{Kps} = [\text{Ca}^{2+}]_{\text{eq}}[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{eq}}$.

Ves que la Kps de un compuesto es el producto de las concentraciones molares de los iones constituyentes, cada una elevada a su coeficiente estequiométrico en la ecuación de equilibrio. El cálculo de Kps de la reacción de disociación de la sal CaCO_3 es sencillo, ya que la estequiometría es 1:1. Para otras sales como Ag_2CO_3 y $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$, la expresión de Kps será:

- $\text{Ag}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons 2\text{Ag}^+ (\text{ac}) + \text{CO}_3^{2-} (\text{ac}) \quad \text{Kps} = [\text{Ag}^+]^2[\text{CO}_3^{2-}]$
- $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2 \rightleftharpoons 3\text{Ba}^{2+} (\text{ac}) + 2\text{PO}_4^{3-} (\text{ac}) \quad \text{Kps} = [\text{Ba}^{2+}]^3[\text{PO}_4^{3-}]^2$



Como habrás observado, las concentraciones molares de las especies iónicas se elevan a la potencia de su coeficiente estequiométrico. A partir de ahora podemos empezar a contestar las preguntas planteadas en la introducción

¿Qué es un precipitado? Un sólido que se separa de la disolución.

¿Cuándo comenzará a precipitar un compuesto?

- 1) Si $PI < K_{ps}$ la disolución no está saturada y no habrá precipitación
- 2) Cuando $K_{ps} = PI$ se trata de una disolución saturada
- 3) Si $PI > K_{ps}$ la disolución está sobresaturada y **comenzará la precipitación**

4.2 Relación entre la K_{ps} , concentraciones iónicas y solubilidad

La **solubilidad** (s) de un soluto es la concentración que se disolverá de este, expresada en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ o $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$.

Otra cuestión que se ha planteado en la introducción era saber si existía alguna relación entre K_{ps} de un soluto y su solubilidad. Veamos por ejemplo que ocurre para una sal como el AgCl que se disocia según la reacción $\text{AgCl} (s) \rightleftharpoons \text{Ag}^+ (ac) + \text{Cl}^- (ac)$. Se observa que por estequiometría se cumple que la solubilidad, $s = [\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-]$ y por tanto, $K_{ps} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = s^2$. Así pues, fácilmente se puede calcular la K_{ps} de esta sal a partir de la solubilidad y viceversa, ya que existe una relación directa entre ambas y la concentración iónica). Esta relación es distinta según la estequiometría de la sal (ver Tabla 1).

Tabla 1 Relación entre K_{ps} , concentración iónica y solubilidad para distintos tipos de sales

Sal	Reacción	Relación entre K_{ps} , concentración iónica y solubilidad
AB	$\text{AB}(s) \rightleftharpoons \text{AB} (ac) \rightarrow \text{A}^+ + \text{B}^-$ $[\text{A}^+] = [\text{B}^-] = s$	$K_{ps} = [\text{A}^+][\text{B}^-] = s^2$
AB_2	$\text{AB}_2(s) \rightleftharpoons \text{AB}_2 (ac) \rightarrow \text{A}^+ + 2\text{B}^-$ $[\text{A}^+] = s; [\text{B}^-] = 2s$	$K_{ps} = [\text{A}^+][\text{B}^-]^2 = s (2s)^2 = 4s^3$
A_2B	$\text{A}_2\text{B} (s) \rightleftharpoons \text{A}_2\text{B} (ac) \rightarrow 2\text{A}^+ + \text{B}^-$ $[\text{A}^+] = 2s; [\text{B}^-] = s$	$K_{ps} = [\text{A}^+]^2[\text{B}^-] = (2s)^2 s = 4s^3$
AB_3	$\text{AB}_3(s) \rightleftharpoons \text{AB}_3 (ac) \rightarrow \text{A}^+ + 3\text{B}^-$ $[\text{A}^+] = s; [\text{B}^-] = 3s$	$K_{ps} = [\text{A}^+][\text{B}^-]^3 = s (3s)^3 = 27s^4$
A_2B_3	$\text{A}_2\text{B}_3 (s) \rightleftharpoons \text{A}_2\text{B}_3 (ac) \rightarrow 2\text{A}^+ + 3\text{B}^-$ $[\text{A}^+] = 2s; [\text{B}^-] = 3s$	$K_{ps} = [\text{A}^+]^2[\text{B}^-]^3 = (2s)^2(3s)^3 = 108 s^5$

Actividad 1: Siguiendo estas pautas, rellena la siguiente tabla



Sal	Reacció	Relació entre Kps, concentració iònica y solubilitat
Ag ₂ CO ₃		
CaF ₂		
Al(OH) ₃		
Ca ₃ (PO ₄) ₂		

Observar que se puede calcular la solubilidad de una sal a partir de su Kps y viceversa, es decir determinar la Kps a partir de la solubilidad.

Actividad 2: 1) La solubilidad del CuS es $7,7 \cdot 10^{-9}$ mol·L⁻¹. Calcular el valor de su Kps
2) La Kps del Mg(OH)₂ es $1,2 \cdot 10^{-11}$, calcula su solubilidad

Otra cuestión planteada es **¿Qué sal será más soluble?**

Cuando las sales tienen la misma estequiometría, sus solubilidades se relacionan de la misma forma con su Kps, y por lo tanto será más soluble la sal que tenga mayor Kps. Así, el CaCO₃ (Kps = $8,7 \cdot 10^{-9}$) es más soluble que el PbCO₃ (Kps = $3,3 \cdot 10^{-14}$), porque tiene mayor Kps. Para este tipo de compuesto con estequiometría AB se cumple que $Kps = s^2$.

Si los solutos no tienen la misma estequiometría, habrá que calcular la solubilidad y comparar los valores (ver tabla 2). Por ejemplo, el PbCrO₄, (Kps = $2 \cdot 10^{-14}$), tiene mayor Kps que el Cu(OH)₂ (Kps = $2,2 \cdot 10^{-20}$) pero su solubilidad es menor, siendo $1,4 \cdot 10^{-7}$ y $1,7 \cdot 10^{-7}$ mol·L⁻¹, para PbCrO₄ y Cu(OH)₂, respectivamente.

Tabla 2 Cálculo de la solubilidad de las sales PbCrO₄ y Cu(OH)₂

Sal	Reacció	Relació entre Kps y concentració iònica	Relació entre Kps y solubilitat
PbCrO ₄	$PbCrO_4 \rightleftharpoons Pb^{+2} + CrO_4^{2-}$	$Kps = 2 \cdot 10^{-14} = [Pb^{+2}][CrO_4^{2-}]$ $[Pb^{+2}] = [CrO_4^{2-}] = s$	$Kps = s^2$ $s = \sqrt{Kps}$
Cu(OH) ₂	$Cu(OH)_2 \rightleftharpoons Cu^{+2} + 2OH^-$	$Kps = 2,2 \cdot 10^{-20} = [Cu^{+2}][OH^-]^2$ $[Cu^{+2}] = s; [OH^-] = 2s$	$Kps = 4s^3$ $s = \sqrt[3]{Kps/4}$

Actividad 3: De los compuestos que a continuación se muestran ¿Cuáles son poco solubles? Escribe sus reacciones de disociación, indicando si existe o no un



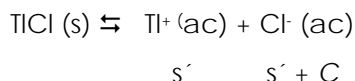
equilibrio NaCl , CaF_2 , AgNO_3 , BaSO_4 . **Datos:** $K_{ps}(\text{CaF}_2) = 5,3 \cdot 10^{-9}$; $K_{ps}(\text{BaSO}_4) = 1,1 \cdot 10^{-10}$

4.3 Efecto de ion común

Una disolución saturada de TlCl en agua se representa con la siguiente reacción de equilibrio; $\text{TlCl (s)} \rightleftharpoons \text{Tl}^+ (\text{ac}) + \text{Cl}^- (\text{ac})$,

donde $[\text{Tl}^+] = [\text{Cl}^-] = s$, y por tanto, $K_{ps} = [\text{Tl}^+][\text{Cl}^-] = s \cdot s = s^2$. Si a este equilibrio se le añade KCl , es decir un ion común (Cl^-), de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el equilibrio se desplaza en el sentido de formación de TlCl (\leftarrow). Por tanto, la adición de un **ion común afecta a la solubilidad de la sal, disminuyéndola** al desplazar el equilibrio hacia el compuesto sin disolver.

Lo podemos comprobar fácilmente: El KCl es una sal muy soluble que se disocia según la siguiente reacción: $\text{KCl} \rightarrow \text{K}^+ + \text{Cl}^-$. Si la concentración de la sal es por ejemplo C , por estequiometría, la concentración de cloruro (Cl^-) será también C . Si esta sal se adiciona a una disolución acuosa de TlCl , el equilibrio de solubilidad se verá afectado ya que la concentración de cloruro aumenta.



En esta situación, $[\text{Tl}^+] = s'$ y $[\text{Cl}^-] = s' + C$; es decir $K_{ps} = [\text{Tl}^+][\text{Cl}^-] = s'(s' + C)$. Como la solubilidad (s') es mucho menor que C , esta primera es despreciable frente a C , y por tanto K_{ps} será igual al producto de s' por C ($K_{ps} = s' \cdot C$). Conocido el valor de K_{ps} se puede obtener la solubilidad s' por sustitución en la ecuación anterior ($s' = K_{ps}/C$).

Actividad 4 : Calcular la solubilidad del AgCl a) en agua y b) en una disolución de KCl $0,01\text{M}$. **Dato:** $K_{ps}(\text{AgCl}) = 1,8 \cdot 10^{-10}$

4.4 Separación de iones por precipitación fraccionada

La precipitación fraccionada es un proceso que permite separar uno o más iones de una disolución y dejar disueltos los demás, con la condición de que se formen precipitados que tengan distinta solubilidad.

Vamos a considerar una disolución que contiene iones cloruro e ioduro. Estos iones se pueden separar como halogenuros de plata insolubles (AgCl y AgI), añadiendo lentamente a esta disolución un compuesto de plata soluble, como el nitrato de plata. Este concepto lo vamos a ilustrar con el siguiente ejemplo:

Ejemplo: A una disolución que contiene iones cloruro (Cl^-) e ioduro (I^-) en concentración $0,1\text{M}$, cada uno de ellos, se le añade nitrato de plata. ¿Se podrán separar ambos iones por precipitación fraccionada?

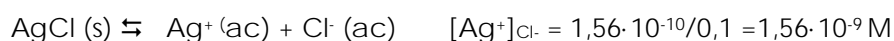
Datos: $K_{ps}(\text{AgCl}) = 1,56 \cdot 10^{-10}$ $K_{ps}(\text{AgI}) = 1,56 \cdot 10^{-16}$



Para resolver este ejercicio tenemos que tener en cuenta que el ion común es Ag^+ y reacciona con los iones Cl^- e I^- para formar precipitados de AgCl y AgI , respectivamente y plantearnos las siguientes preguntas:

¿Qué sal precipitará antes, el AgCl o el AgI ?

Identificado el ion común, que en este caso es el ion Ag^+ , se calcula la $[\text{Ag}^+]$ necesaria para que **se inicie** la precipitación a partir de la K_{ps} de cada sal, teniendo en cuenta el equilibrio de solubilidad.



Se observa que la concentración de Ag^+ necesaria para que precipite en forma de AgI es menor que la requerida para precipitar en forma de AgCl . Por tanto, la sal AgI será la primera en precipitar, es decir, la sal que menos concentración del ion común necesita para alcanzar la K_{ps} .

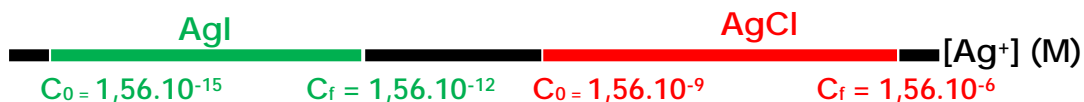
¿Cuándo acaban de precipitar las sales AgCl y AgI ?

Por convenio, una sal termina de precipitar cuando en disolución queda la milésima parte de su concentración inicial, $c = 10^{-3} \cdot c_0$. Así pues, en este caso $[\text{Cl}^-] = [\text{I}^-] = 0,1 \cdot 10^{-3} = 10^{-4} \text{ M}$. A continuación, se determina la $[\text{Ag}^+]$ para estas concentraciones de cloruro e ioduro con el fin de calcular las concentraciones de Ag^+ a la que **acaban** de precipitar las sales:

$$[\text{Ag}^+]_{\text{Cl}^-} = 1,56 \cdot 10^{-10} / 10^{-4} = 1,56 \cdot 10^{-6} \text{ M} \quad [\text{Ag}^+]_{\text{I}^-} = 1,56 \cdot 10^{-16} / 10^{-4} = 1,56 \cdot 10^{-12} \text{ M}$$

¿Se podrán separar los precipitados de AgCl y AgI ?

Una manera de responder a esta pregunta es trazando una línea horizontal la cual representa la concentración del ion común $[\text{Ag}^+]$. A continuación se anotan las concentraciones a la que empiezan (C_0) y acaban (C_f) de precipitar las sales, para así determinar el intervalo de concentración de precipitación.



Finalmente, se observa si los intervalos de concentración de precipitación de las sales se solapan o no. En este caso, como los intervalos de concentración de precipitación de AgCl (en verde) y AgI (en rojo) no se solapan se puede afirmar que estas sales **si se pueden separar por precipitación fraccionada**.

Actividad 5: A una disolución acuosa que contiene iones Ca^{2+} y Ba^{2+} a una concentración 0,01M se añade lentamente sulfato de sodio. Determinar qué



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA

compuesto precipitará primero y si los precipitados se podrán separar por precipitación fraccionada. **Datos:** $K_{ps} \text{BaSO}_4 = 1 \cdot 10^{-10}$ $K_{ps} \text{CaSO}_4 = 1 \cdot 10^{-5}$

5 Cierre

En este objeto de aprendizaje hemos visto qué es el producto y la constante de solubilidad, su relación con las concentraciones iónicas y la solubilidad, cómo el efecto de ion común disminuye la solubilidad de los compuestos, y si es posible separar sales con un ion común por precipitación fraccionada.

6 Bibliografía

6.1 Libros:

[1] Chang, R.: "Química" 10ª edición, Ed. McGraw-Hill, México, 2010, pág. 735-742; 124-125

[2] Petrucci, R.H.; Herring, F.G.; Madura, J.D.; Bissonette, C.: "Química General" 10ª edición, Ed. Pearson Educación, Madrid, 2011, pág. 785-797.