Equilibrios de solubilidad

$$A_aB_b$$
 (s) \leftrightarrow aA^{b+} (ac) + bB^{a-} (ac)

Guadalupe Martínez Juárez Julio César Botello Pozos Berenice Gómez Zaleta

Trabajo realizado con el apoyo de los programas:

UNAM PAPROTUL 2015 C2015-7 UNAM DGAPA PAPIME PE201818 Si añadimos una sal A_aB_b a un volumen dado de agua, se solubilizará. Si seguimos añadiendo dicha sal sólida, eventualmente llegamos a un punto en el que no se solubilizará más. Entonces se dice que la disolución está *saturada*. Así, la solubilidad de un compuesto se refiere a la cantidad máxima de éste que se disuelve en un volumen determinado de solvente.

Como la solubilidad de un compuesto establece un equilibrio químico, éste tiene una constante de equilibrio que se designa como *constante del producto de solubilidad* **Kps**, o simplemente **Ks**. Así, la expresión de la Kps es:

$$Ks = [A^{b+}]^a [B^{a-}]^b *$$

Ejemplo:

La expresión del producto de solubilidad de las siguientes especies es:

$$AgBr_{(s)} \longleftrightarrow Ag^{+}_{(ac)} + Br^{-}_{(ac)}$$

 $ks = [Ag^{+}][Br^{-}]$

b) Al₂(
$$SO_4$$
)₃

Al₂(SO₄)_{3(s)}
$$\leftrightarrow$$
 2 Al³⁺_(ac) + 3 SO₄²⁻_(ac)

$$ks = [Al^{3+}]^2 [SO_4^{2-}]^3$$

*La actividad de un sólido por convenio es 1 ya que no se puede definir una concentración, por tanto la especie sólida en el denominador se omite de la expresión ya que es constante.

Si en el equilibrio se han disuelto s moles por litro del soluto, entonces definimos a s como la solubilidad molar de este. Así si se disuelven s moles por litro de $AB_{(s)}$ para dar s moles/litro de A^+ y s moles/litro de B^- , entonces la constante de equilibrio sería:

$$K_S = [A^+][B^-]$$

 $K_S = [S][S] = S^2$

Así, para el sulfato de bario

$$BaSO_4 \leftrightarrow Ba^{2+} + SO_4^{2-}$$

Si s representa la solubilidad molar, $[Ba^{2+}] = s$, $[SO_4^{2-}] = s$; por tanto

$$K_S = [Ba^{2+}][SO_4^{2+}] = s \times s = s^2$$

Para el fluoruro de calcio

$$CaF_2 \leftrightarrow Ca^{2+} + 2F^{-}$$

Si s representa la solubilidad molar, $[Ca^{2+}] = s$ y $[F^{-}] = 2s$, puesto que cada molécula de CaF_2 origina dos iones fluoruro. Entonces

$$K_s = [Ca^{2+}][F^-]^2 = s \times 2s^2 = 4s^3$$

Cálculo de la Ks a partir de la solubilidad molar

Si se conoce la solubilidad molar de los iones que participan en una reacción de precipitación, es posible calcular la *Ks* de dicha reacción.

Ejemplo

La solubilidad del AgCl es 0.00019 g por cada 100 mL. Calcular su Ks.

$$AgCl \leftrightarrow Ag^{+} + Cl^{-}$$

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

Si la solubilidad dada es de 0.00019 g/100 mL, que es lo mismo que 0.0019 g/litro, y el peso molecular del AgCl es 143 g/mol, entonces la solubilidad molar será:

$$\frac{0.0019 \, g/L}{143 \, g/mol} = 1.33 \times 10^{-5} \, M$$
 Nótese que **s** tiene como unidad moles/litro

Cada molécula de AgCl que se disuelve genera un ion Ag⁺ y un ion Cl⁻; por consiguiente

$$[Cl^{-}] = 1.33 \times 10^{-5} \text{ M}$$
 $[Ag^{+}] = 1.33 \times 10^{-5} \text{ M}$

Sustituyendo las concentraciones

$$K_S = [Ag^+][Cl^-] = [1.33 \times 10^{-5}][1.33 \times 10^{-5}] = \mathbf{1.78} \times \mathbf{10^{-10}}$$

Cálculo de solubilidad molar a partir de la Ks

Debido a que la Ks de un compuesto puede encontrarse reportado en la literatura, es más común calcular la solubilidad molar a partir de esta constante.

Ejemplo

Teniendo que la Ks del Ag_2CrO_4 es igual a 1.3 x 10^{-12} , la solubilidad molar es calculada de la siguiente forma:

$$Ag_2CrO_4 \longrightarrow 2Ag^+ + CrO_4^{2-}$$
 $Ks = [Ag^+]^2[CrO_4^{2-}] = 1.3 \times 10^{-12}$

Dado que por cada mol de Ag_2CrO_4 tenemos **2** moles de iones Ag^+ y **1** mol de CrO_4^{2-} ; entonces $[Ag^+] = 2s$ y $[CrO_4] = s$, por tanto

$$Ks = [Ag^{+}]^{2}[CrO_{4}^{2-}] = (2s)^{2}(s) = 4s^{3} = 1.3 \times 10^{-12}$$

Despejando s

$$4s = \sqrt[3]{1.3 \times 10^{-12}}$$

$$s = \sqrt[3]{\frac{1.3 \times 10^{-12}}{4}} = \sqrt[3]{325 \times 10^{-15}} = 6.9 \times 10^{-5}$$

$$[CrO4^{2-}] = s = 6.9 \times 10^{-5}$$

 $[Ag^+] = 2s = 1.4 \times 10^{-4}$

La Ks establece, entonces, el criterio para la formación de un precipitado de acuerdo a lo siguiente:

$$Ks > [A^+][B^-]$$

 Si el producto de la concentración de los iones en solución es menor a la ks, en la solución no se observa la formación de precipitado.

$$Ks = [A^+][B^-]$$

• Si el producto de los iones es igual a la Ks, no se forma precipitado y la solución está saturada.

$$Ks < [A^+][B^-]$$

• Si el producto de los iones es mayor que la Ks, entonces se formará un precipitado.

Ejemplo

El BaSO₄ tiene una Ks de 1.0×10^{-10} . Si en un litro de disolvente coexisten $0.001 \text{ moles de Ba}^{2+} \text{ y } 0.0001 \text{ moles de SO}_4^{2-}$, ¿precipitará el BaSO₄?

BaSO₄
$$\longleftrightarrow$$
 Ba²⁺ + SO₄²⁻
 $Ks = [Ba^{2+}][SO_4^{\ 2-}] = 1.0 \times 10^{-10}$
 $[Ba^{2+}] = 1.0 \times 10^{-3}$
 $[SO_4^{\ 2-}] = 1.0 \times 10^{-4}$

Por tanto, el producto de las concentraciones de los iones es igual a

$$(1.0 \times 10^{-3})(1.0 \times 10^{-4}) = \mathbf{1.0} \times \mathbf{10}^{-7}$$

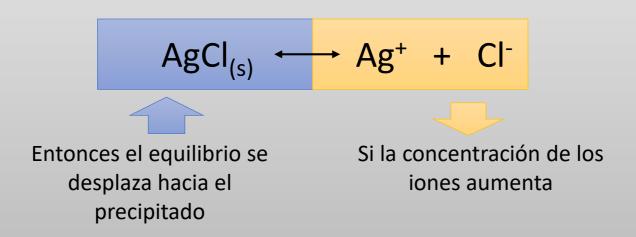
Es mayor que la Ks; por tanto precipitará el BaSO₄

Hasta ahora se ha revisado el producto de solubilidad de la sal pura; sin embargo, en la mayoría de los experimentos en el laboratorio se precipita una sal en presencia de otros iones.

En el caso de una disolución saturada que solo contiene AgCl, la Ks = 1.8×10^{-10} la solubilidad molar de los iones, por tanto, es

$$[Ag^+][Cl^-] = \sqrt{1.8 \times 10^{-10}} = 1.34 \times 10^{-5}$$

Si a esta disolución añadimos más cantidad de ion Cl⁻ (como NaCl o HCl, por ejemplo), entonces el equilibrio del sistema se desplazará de acuerdo con el principio de Le Chatelier. Así, el Cl⁻ reaccionará con el Ag⁺ para formar el precipitado de AgCl.



El desplazamiento del equilibrio hacia la izquierda de este sistema es un ejemplo del *efecto del ión común.*

$$Ks = [Cl^-][Ag^+]$$

 Si partimos de la sal pura, la concentración de ambos iones será igual

$$Ks = [Cl^-][Ag^+]$$

• Si aumenta la concentración de Cl⁻ en el sistema, entonces disminuye la concentración de Ag⁺ y la *Ks* se mantiene constante

$$Ks = [CI^-][Ag^+]$$

• Si aumenta la concentración de Ag⁺ en el sistema, entonces disminuye la concentración de Cl⁻ y la *Ks* no cambia

Por tanto, a partir de la *Ks* podemos calcular la solubilidad del AgCl en disoluciones con concentraciones conocidas de Cl⁻ o de Ag⁺ en exceso sobre la concentración estequiométrica (1.3 x 10⁻⁵ M).

Por ejemplo, si añadimos Cl⁻ hasta tener una concentración 1.0 x 10⁻³ M, la concentración y, por consiguiente, la solubilidad de Ag⁺ se calcula de la siguiente manera:

$$Ks = [Ag^+][Cl^-]$$

$$[Ag^+] = \frac{Ks}{[Cl^-]} = \frac{1.8 \times 10^{-10}}{1.0 \times 10^{-3}} = 1.8 \times 10^{-7} M$$

Podemos ver entonces que la solubilidad del cloruro de plata en una disolución de Cl^- 1.0 x 10^{-3} M es aproximadamente 100 veces menor que en agua.

Ejemplo

Determinar la solubilidad molar del TICI en una solución de NaCl 0.0168 M. Ks TICI = 1.7×10^{-4}

TICI
$$\leftrightarrow$$
 TI⁺ + CI⁻
 $Ks = [Tl^+][Cl^-]$
 $Ks = [s][s + 0.0168]$

1.7 × 10⁻⁴ = [s][s + 0.0168]

Lo que es igual a

$$s^2 + 0.0168 \, s - 1.7 \times 10^{-4} = 0$$

Que resolviendo mediante la fórmula para ecuaciones de segundo grado resulta

$$x = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$

$$s = \frac{-0.0168 \pm \sqrt{0.0168^2 - 4(1)(-1.7 \times 10^{-4})}}{2(1)}$$

$$s = 0.0071$$

Otra utilidad de la Ks es que nos permite conocer el orden de formación de precipitados en el caso de una mezcla de iones en solución con un agente precipitante común.

Ejemplo

Se tienen 200 mL de una solución que contiene Bi³⁺, Ag⁺ y Cu⁺ en una concentración 0.3 M cada especie. Se agrega una solución de NaI; establecer el orden de precipitación de los yoduros.

Datos

$$Ks \ BiI_3 = 8.1 \times 10^{-19}$$

 $Ks \ AgI = 8.31 \times 10^{-17}$
 $Ks \ CuI = 5.1 \times 10^{-12}$

Se calcula la concentración de l⁻ necesario para comenzar la formación de cada uno de los precipitados :

•
$$Bil_3 \longrightarrow 3l^- + Bi^{3+}$$

$$Ks = [I^-]^3[Bi^{3+}]$$

$$8.1 \times 10^{-19} = [I^-]^3[0.3]$$

$$[I^-] = \sqrt[3]{\frac{8.1 \times 10^{-19}}{0.3}} = 1.39 \times 10^{-6} \text{ M}$$

• AgI
$$\leftrightarrow$$
 Ag⁺ + I⁻

$$Ks = [Ag^+][I^-]$$

$$[I^{-}] = \frac{8.31 \times 10^{-17}}{0.3} = 2.77 \times 10^{-16} M$$

• Cul
$$\leftrightarrow$$
 Cu⁺ + I⁻

$$Ks = [Cu^+][I^-]$$

$$[I^{-}] = \frac{5.1 \times 10^{-12}}{0.3} = 1.7 \times 10^{-11} M$$

Por tanto el orden de formación de los precipitados es:

- 1. Agl, ya que es el que requiere la más baja concentración de l-
- 2. Cul
- 3. Bil₃, ya que es el que requiere mayor cantidad de l⁻

Institución

Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán Universidad Nacional Autónoma de México

Autores

Guadalupe Martínez Juárez Julio César Botello Pozos Berenice Gómez Zaleta

Agradecimiento

Se agradece el apoyo para la elaboración de este trabajo a los proyectos PAPROTUL 2015 C2015-7
DGAPA PAPIME PE 201818