



Universidad de Concepción
Facultad de Ciencias Químicas

Química General para Ingeniería

Unidad 12

Tema: Equilibrios de solubilidad

Unidad 12. Equilibrios de compuestos iónicos ligeramente solubles.

- **Solubilidad.**
- **Reacción de disolución. Constante de producto de solubilidad, K_{ps} .**
- **Factores que afectan el equilibrio de solubilidad.**
- **Reacción de precipitación.**
- **Precipitación selectiva.**
- **Interconversión de precipitados.**
- **Disolución de precipitados.**





En esta unidad se estudiarán los equilibrios de solubilidad de compuestos iónicos poco solubles o muy poco solubles.

Muchas de las reacciones químicas que involucran a estos compuestos tienen aplicaciones importantes en diversos ámbitos:

laboratorios de investigación y de análisis químico, procesos industriales, área de la salud, naturaleza y ambiente, etc.

Solubilidad.



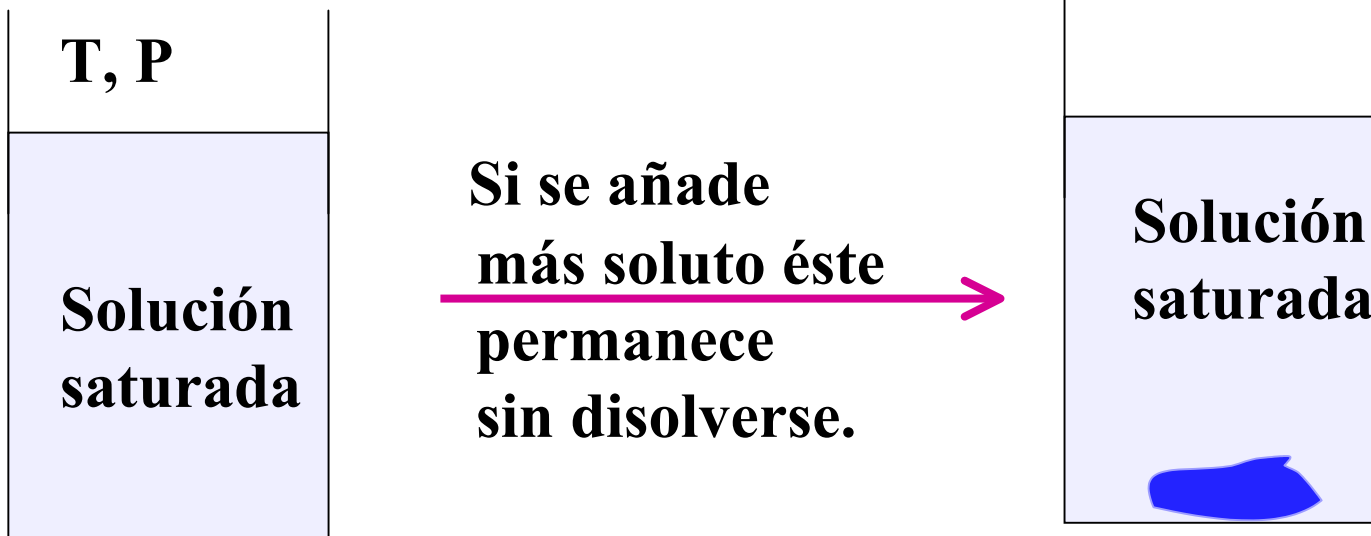
Solubilidad, s : es la cantidad máxima de una sustancia que se disuelve en una cantidad especificada de disolvente a T y P fijas.

Solubilidad depende de:

- naturaleza de soluto
- naturaleza del disolvente
- temperatura
- presión (en el caso de disolver gases)

La solubilidad \Rightarrow concentración máxima de la solución a T (P).

La solución que tiene la concentración máxima se denomina solución saturada.



Reacción de disolución. Constante de producto de solubilidad, K_{ps} .



Todas las sustancias se disuelven hasta que la solución se satura.

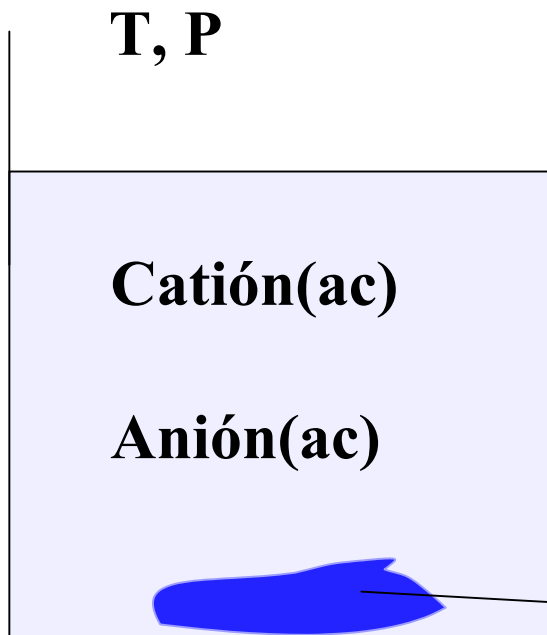
El proceso de disolución, a T y P, de un **soluto iónico sólido** en agua se representa por:



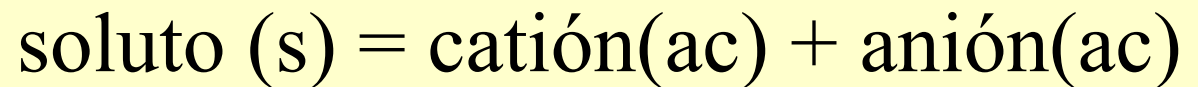
o simplemente:



Las soluciones saturadas en presencia de soluto sin disolver (como el caso que muestra la figura) establecen equilibrio entre el soluto sin disolver y la solución.



Este equilibrio corresponde al de la reacción:



soluto(s) sin disolver



La reacción de disolución:



tiene una constante de equilibrio que se denomina “constante de producto de solubilidad” y se designa K_{ps} .

Como el sólido es poco o muy poco soluble, la reacción de disolución está poco desplazada hacia los productos, en consecuencia el valor de K_{ps} (a T) siempre es pequeño.

Ejemplos.



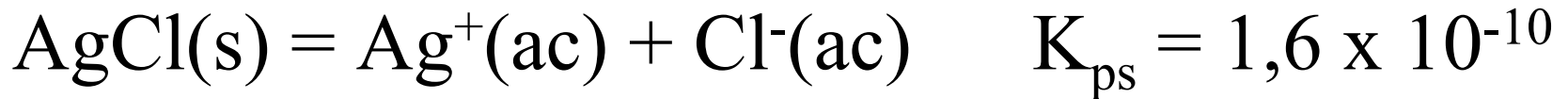
Reacción

K_{ps} a 25°C

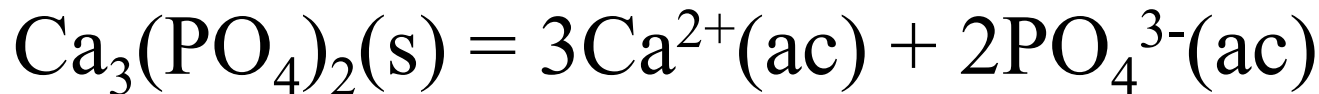
$\text{BaCO}_3(\text{s}) = \text{Ba}^{2+}(\text{ac}) + \text{CO}_3^{2-}(\text{ac})$	$8,1 \times 10^{-9}$
$\text{AgCl}(\text{s}) = \text{Ag}^+(\text{ac}) + \text{Cl}^-(\text{ac})$	$1,6 \times 10^{-10}$
$\text{AgI}(\text{s}) = \text{Ag}^+(\text{ac}) + \text{I}^-(\text{ac})$	$8,3 \times 10^{-17}$
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2(\text{s}) = 3\text{Ca}^{2+}(\text{ac}) + 2\text{PO}_4^{3-}(\text{ac})$	$1,2 \times 10^{-26}$
$\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s}) = \text{Al}^{3+}(\text{ac}) + 3\text{OH}^-(\text{ac})$	$1,8 \times 10^{-33}$
$\text{CuS}(\text{s}) = \text{Cu}^{2+}(\text{ac}) + \text{S}^{2-}(\text{ac})$	$6,0 \times 10^{-37}$
$\text{Ag}_2\text{S}(\text{s}) = 2\text{Ag}^+(\text{ac}) + \text{S}^{2-}(\text{ac})$	$6,0 \times 10^{-51}$



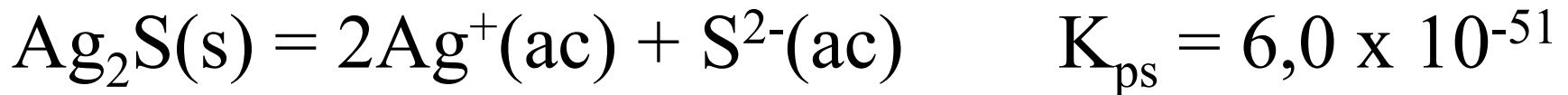
Ejemplos de expresiones de K_{ps} .



$$K_{ps} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 1,6 \times 10^{-10}$$



$$K_{ps} = [\text{Ca}^{2+}]^3 [\text{PO}_4^{3-}]^2 = 1,2 \times 10^{-26}$$



$$K_{ps} = [\text{Ag}^+]^2[\text{S}^{2-}] = 6,0 \times 10^{-51}$$



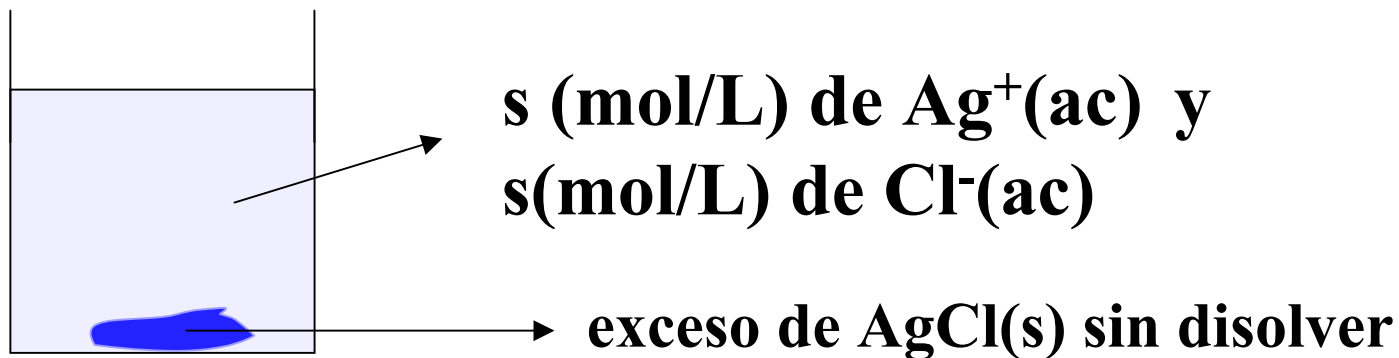
Relación entre K_{ps} y solubilidad.

Ejemplos.

1) Sea “s” la solubilidad (en moles/L) de $\text{AgCl}(s)$ en agua a 25°C .

¿Qué relación tiene “s” con K_{ps} ?

Si la solubilidad es $s \Rightarrow$ los moles/L de cloruro de plata disueltos son s, y éstos dan origen a





El equilibrio se alcanza a través de la reacción de disolución:



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

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

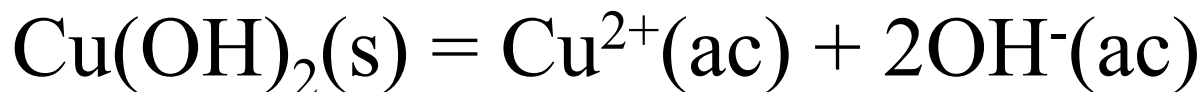
Tanto $[\text{Ag}^+]$ como $[\text{Cl}^-]$ miden la solubilidad del AgCl .

2) Sea “s” la solubilidad (en moles/L) de $\text{Cu(OH)}_2(\text{s})$ en agua a 25°C .

¿Qué relación tiene “s” con K_{ps} ?



Reacción:



M i) a 0 0

M eq) a – s s 2s

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

$$K_{\text{ps}} = s (2s)^2$$

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

Sólo $[\text{Cu}^{2+}]$ mide la solubilidad del Cu(OH)_2 .



La relación entre solubilidad y K_{ps} cambia con la estequiometría de la reacción de disolución:

Coeficientes estequiométricos	Relación entre K_{ps} y s
Catión : Anión	
1:1	$K_{ps} = s^2$
2:1 ó 1:2	$K_{ps} = 4 s^3$
1:3 ó 3:1	$K_{ps} = 27 s^4$
2:3 ó :2	$K_{ps} = 108 s^5$ } verificar

Cálculos de K_{ps} y de solubilidad.



I) Determinación de K_{ps} a partir de valor de solubilidad.

Problema 1.

La solubilidad del sulfato de plomo en agua a 25°C es $4,25 \times 10^{-3}$ g/100 mL de solución.

Calcule el valor de K_{ps} del sulfato de plomo a 25°C .



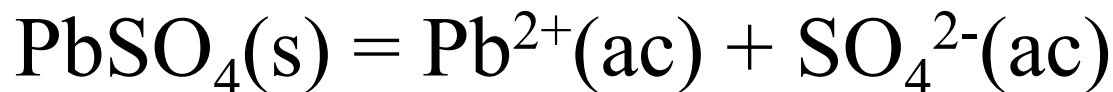
Solución.

$$s = 4,25 \times 10^{-3} \text{ g/100 mL} \Rightarrow s = 0,0425 \text{ g/L}$$

$$M \text{ PbSO}_4 = 303,3 \text{ g/mol}$$

$$s = (0,0425 \text{ g/L}) / 303,3 \text{ g/mol} = 1,40 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

Reacción:



$$M \text{ i) } \quad a \quad \quad 0 \quad \quad 0$$

$$M \text{ eq) } \quad a - s \quad \quad s \quad \quad s$$

$$K_{ps} = [\text{Pb}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = s^2 = (1,40 \times 10^{-4})^2 = \text{ } -8$$



Problema 2.

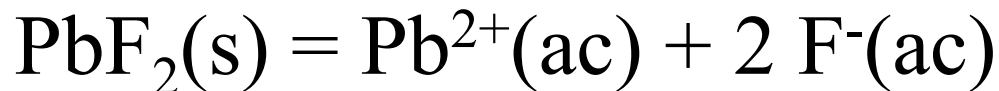
Cuando se agita fluoruro de plomo en agua a 25°C, se encuentra que la $[F^-]$ en la solución saturada es $5,2 \times 10^{-3}$ mol/L.

Calcule el valor de K_{ps} del fluoruro de plomo a 25°C.



Solución.

Reacción:



$$[\text{F}^{-}] = 2\text{s} = 5,2 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$\text{Por tanto } \text{s} = [\text{Pb}^{2+}] = 2,6 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

y

$$K_{\text{ps}} = [\text{Pb}^{2+}][\text{F}^{-}]^2 = 4\text{s}^3 = 4 \times (2,6 \times 10^{-3})^3 =$$

-8

II) Cálculo de solubilidad a partir de valor de K_{ps} .

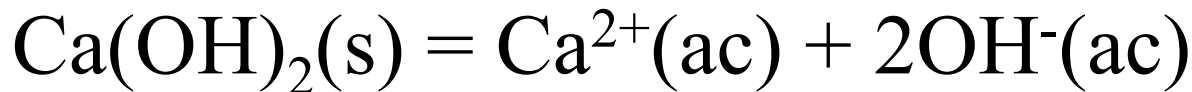


Problema 3.

El hidróxido de calcio (cal apagada) es una parte principal del mortero, el yeso y el cemento. Las soluciones de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ se usan en la industria como una base fuerte barata.

Calcule la solubilidad de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en agua si su K_{ps} es $6,5 \times 10^{-6}$ a 25°C . Expresar la solubilidad en g/100 mL.

Solución.



$$\text{M i)} \quad \mathbf{a} \quad \quad \quad \mathbf{0} \quad \quad \quad \mathbf{0}$$

$$\text{M eq)} \quad \mathbf{a - s} \quad \quad \quad \mathbf{s} \quad \quad \quad \mathbf{2s}$$

$$K_{\text{ps}} = 4s^3 = 6,5 \times 10^{-6}$$

$$s = \sqrt[3]{\frac{6,5 \times 10^{-6}}{4}} = 1,18 \times 10^{-2} \text{ M}$$

$$s = 1,18 \times 10^{-2} \text{ mol/L} \times 74,0 \text{ g/mol} = 0,87 \text{ g/L}$$

$$s = 0,087 \text{ g/100 mL}$$

Problema 4. (Tarea)



Una suspensión de $\text{Mg}(\text{OH})_2(\text{s})$ en agua se vende como “leche de magnesia” para aliviar trastornos estomacales menores provocados por la acidez. La $[\text{OH}^-]$ es muy baja como para lastimar la boca y garganta, pero la suspensión se disuelve en los jugos estomacales ácidos, neutralizándolos.

¿Cuál es la solubilidad molar del $\text{Mg}(\text{OH})_2$ en agua pura a 25°C ?

$K_{\text{ps}} \text{Mg}(\text{OH})_2 = 6,3 \times 10^{-10}$ a 25°C .

Resp.: $5,4 \times 10^{-4}$ M

Uso de valores de K_{ps} para comparar solubilidades.

Los valores de K_{ps} permiten comparar solubilidad relativa, en tanto se comparen compuestos que generan el mismo número total de iones.



En tales casos, mientras mayor sea K_{ps} mayor es la solubilidad del compuesto.

Nº de iones	Fórmula	Catión : anión	K_{ps}	s (mol/L)
2	$MgCO_3$	1:1	$3,5 \times 10^{-8}$	$1,9 \times 10^{-4}$
2	$BaCrO_4$	1:1	$2,1 \times 10^{-10}$	$1,4 \times 10^{-5}$
3	BaF_2	1:2	$1,5 \times 10^{-6}$	$7,2 \times 10^{-3}$
3	Ag_2CrO_4	2:1	$2,6 \times 10^{-12}$	$8,7 \times 10^{-5}$

Factores que afectan el equilibrio de solubilidad.



I) Efecto de un ion común (en la solubilidad).

La presencia de un ion común disminuye la solubilidad de un compuesto poco soluble.

Ejemplo:

La solubilidad de BaF_2 en una solución que contiene iones Ba^{2+} o iones F^- es menor que la solubilidad en agua pura. (Principio de LeChâtelier).



Problema 5.

Calcule la solubilidad de $\text{Al}(\text{OH})_3$ a 25°C en:

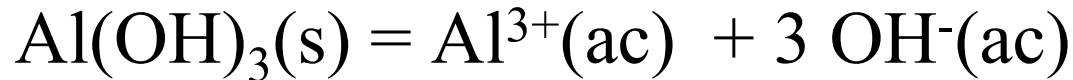
- agua (pura)
- solución $0,10\text{ M}$ de AlCl_3
- solución $0,10\text{ M}$ de NaOH

$$K_{\text{ps}} \text{Al}(\text{OH})_3 = 1,8 \times 10^{-33}$$

Solución.



c) en solución 0,10 M de NaOH:



$$\text{M i) a} \quad 0 \quad 0,10$$

$$\text{M eq) a - s} \quad s \quad 0,10 + 3s$$

$$s(0,10 + \cancel{3s})^3 = 1,8 \times 10^{-33}$$

Este valor de “s” debe ser más pequeño que los anteriores.

$$s = 1,8 \times 10^{-30} \text{ M}$$

Análisis de resultados:



A pesar que la concentración del ion Al^{3+} y la del ion OH^- es la misma, la disminución que produce el ion OH^- en la solubilidad es mayor que la que produce el ion Al^{3+} .

Puesto que en: $K_{ps} = [\text{Al}^{3+}] [\text{OH}^-]^3$

la $[\text{OH}^-]$ afecta en potencia 3, en cambio la $[\text{Al}^{3+}]$, afecta en primera potencia.

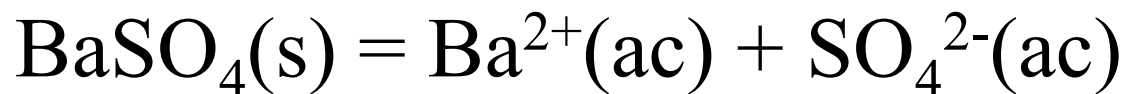


Problema 6.

Ordene en forma creciente la solubilidad de BaSO_4 en:

- 1) BaCl_2 0,05M
- 2) agua
- 3) NaCl 0,05 M
- 4) Na_2SO_4 0,05 M
- 5) $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 0,10M

Solución.



BaSO₄(s) se disuelve en:	Efecto de ion comun		Solubi- lidad
	si - no	ion	
1) BaCl₂ 0,05 M	Sí	Ba²⁺ 0,05 M	↓
2) agua	No	_____	
3) NaCl 0,05 M	No	_____	
4) Na₂SO₄ 0,05 M	Sí	SO₄²⁻ 0,05 M	↓
5) Ba(NO₃)₂ 0,10 M	Sí	Ba²⁺ 0,10 M	↓

Solubilidad: 5) < 4) = 1) < 2) = 3)

II) Efecto del pH en la solubilidad.

La concentración de ion H^+ puede tener un efecto muy marcado sobre la solubilidad de un compuesto iónico.

Si el compuesto contiene el anión de un ácido débil, la adición de un ácido fuerte (H^+) aumenta su solubilidad.

(Le Châtelier)

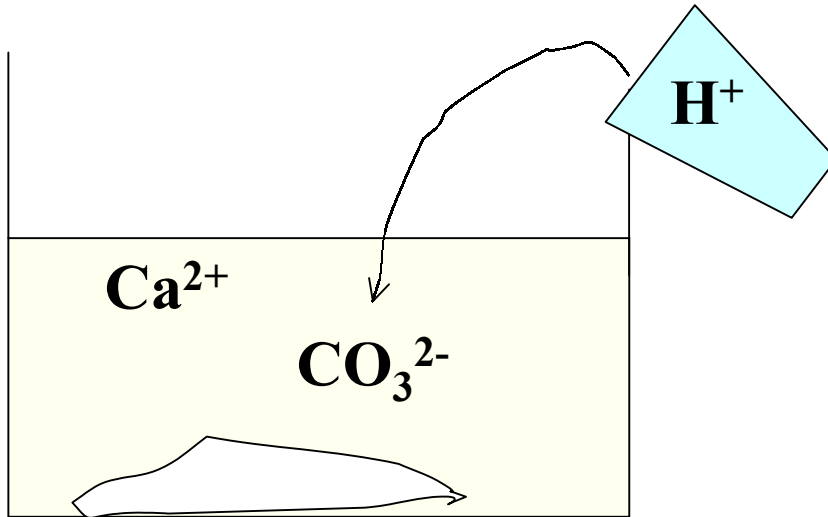
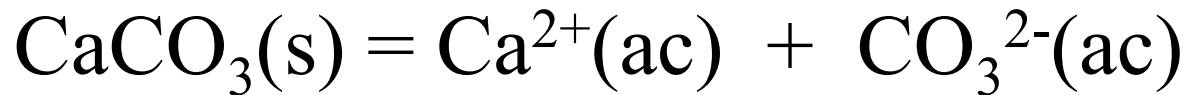


Ejemplo.

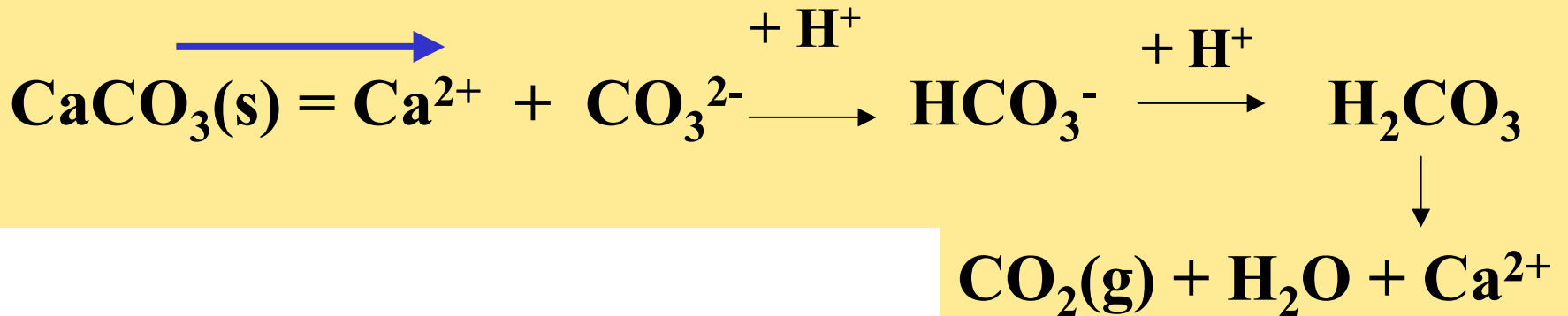
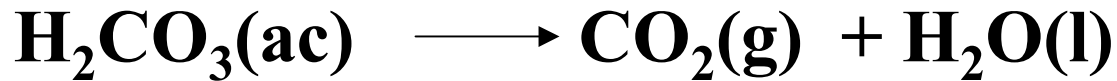
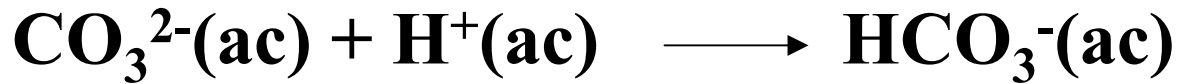


Considérese una solución saturada de carbonato de calcio.

El equilibrio de disolución es:



**Ocurren reacciones
ácido - base**



La adición de ácido sobre carbonatos insolubles produce desprendimiento de $\text{CO}_2(\text{g})$.



¿Qué efecto produce la adición de $\text{H}^+(\text{ac})$ sobre una solución saturada en AgCl ?



NINGUN efecto puesto que el Cl^- es base conjugada de ácido fuerte.

El ion Cl^- es base extremadamente débil.



Problema 7.

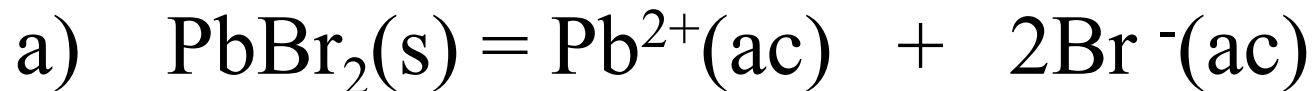
Escriba las ecuaciones balanceadas para explicar si la adición de ácido nítrico afecta la solubilidad de:

- a) bromuro de plomo (II)
- b) hidróxido de cobre (II)
- c) sulfuro de hierro (II)

Solución.



El ácido nítrico \Rightarrow $\text{H}^+(\text{ac})$ y $\text{NO}_3^-(\text{ac})$



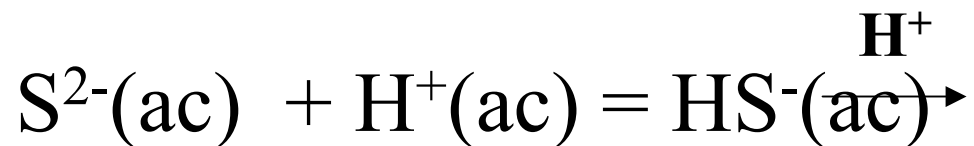
Br^- anión de ácido fuerte, no reacciona con H^+
por tanto no se afecta la solubilidad de PbBr_2 .



OH^- base fuerte y reacciona con H^+ . Al consumirse los iones OH^- aumenta la solubilidad de $\text{Cu}(\text{OH})_2$.



S^{2-} anión del ácido débil HS^- , por tanto ocurren las reacciones:



aumentando la solubilidad de FeS(s)

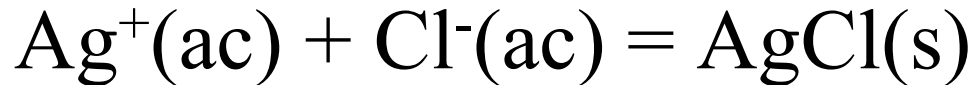


Reacción de precipitación.

Se denomina reacción de precipitación de una sustancia poco soluble a la inversa de la reacción de disolución de dicha sustancia.

Ejemplos de reacciones de precipitación:

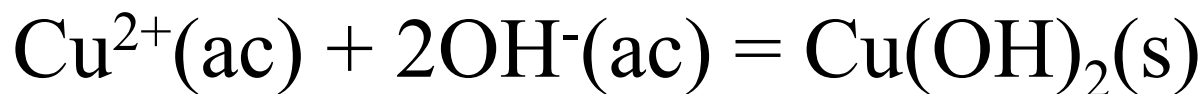
1) Precipitación de AgCl(s):



$$K = \frac{1}{K_{\text{ps}}} = \frac{1}{[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]} = \frac{1}{1,6 \times 10^{-10}} = 6,2 \times 10^9$$



2) Precipitación de $\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{s})$:



$$K = \frac{1}{K_{\text{ps}}} = \frac{1}{[\text{Cu}^{2+}][\text{OH}^{-}]^2} = \frac{1}{2,2 \times 10^{-20}} = 4,5 \times 10^{19}$$



El proceso de precipitación consiste en hacer reaccionar soluciones tales que cada una de ellas aporta uno de los iones que forman el compuesto poco soluble.

Ejemplos:

Solución de $\text{AgNO}_3(\text{ac})$ + solución de $\text{NaCl}(\text{ac})$

→ puede pp $\text{AgCl}(\text{s})$

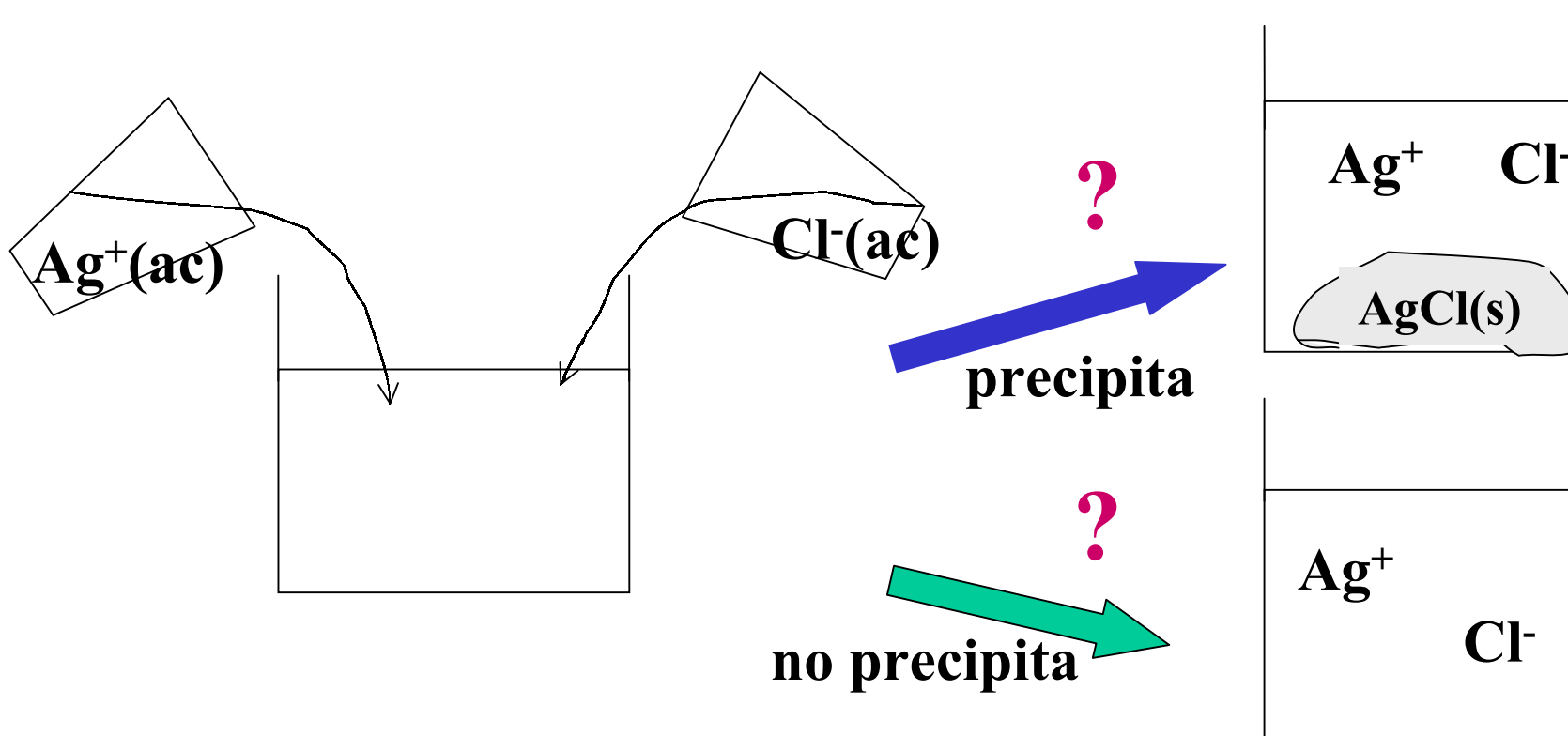
Solución de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2(\text{ac})$ + solución de $\text{NaOH}(\text{ac})$

→ puede pp $\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{s})$

Condición de precipitación



Para que ocurra la formación del sólido (precipitación) es necesario que el sistema satisfaga la condición de equilibrio.





La reacción es:

$\text{Ag}^+(\text{ac}) + \text{Cl}^-(\text{ac}) = \text{AgCl}(\text{s})$ y su condición de equilibrio es:

$$K = \frac{1}{K_{\text{ps}}} = \frac{1}{[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]} = \frac{1}{1,6 \times 10^{-10}} = 6,2 \times 10^9$$

o bien:

$$K_{\text{ps}} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 1,6 \times 10^{-10}$$

¿Cómo saber si se cumple la condición de equilibrio? es decir, ¿cómo saber si se forma precipitado?



- La condición de equilibrio se cumple cuando

$$Q = K_{ps}$$

- La reacción ocurre de $R \longrightarrow P$ cuando

$$Q > K_{ps}$$

Entonces con las concentraciones iniciales de los iones $Ag^+(ac)$ y $Cl^-(ac)$, se determina el valor de Q_i :

$$Q_i = [Ag^+]_i [Cl^-]_i$$



Si $Q_i > K_{ps}$ habrá reacción de precipitación hasta que $Q = K_{ps}$

Si $Q_i < K_{ps}$ no hay pp

Si $Q_i = K_{ps}$ la solución está justo en el punto de saturación (1 cristal del sólido).

Problema 8.

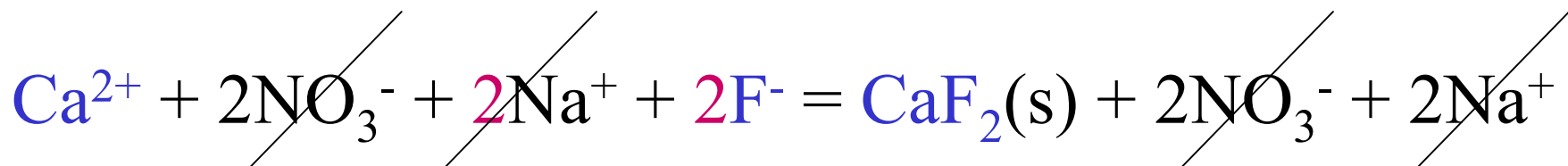


Determine si se forma o no precipitado cuando se mezclan 0,100 L de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 0,30 M con 0,200 L de NaF 0,06 M.

Solución.



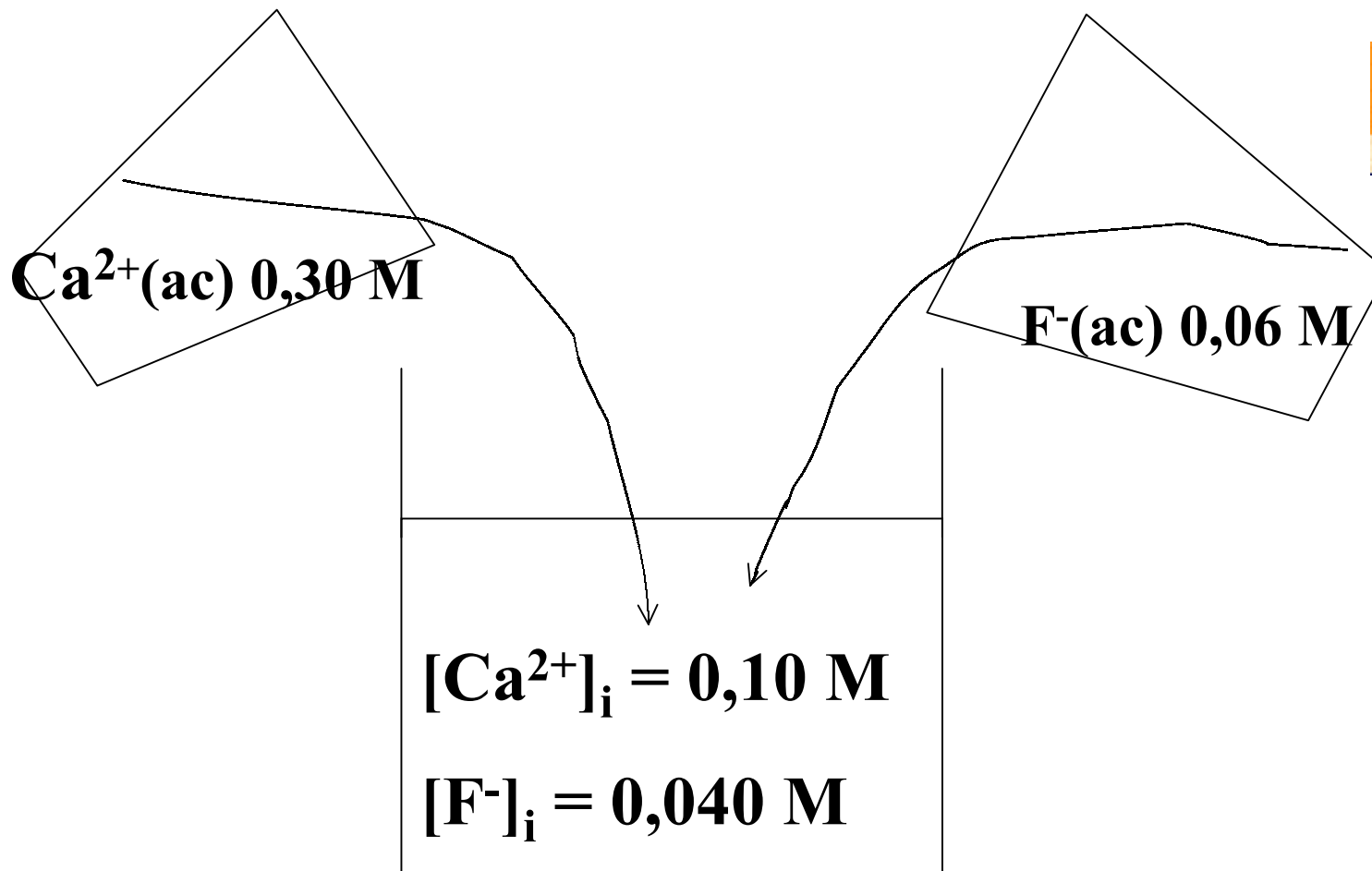
¿Qué compuesto podría precipitar?



Podría pp CaF_2 por ser poco soluble.

La reacción de pp sería:





$$Q_i = [\text{Ca}^{2+}]_i [\text{F}^-]_i^2 = (0,10)(0,040)^2 = 1,6 \times 10^{-4}$$

Q_i debe compararse con valor de K_{ps} de CaF₂(s)



$$K_{ps} \text{ de } \text{CaF}_2(\text{s}) = 4,0 \times 10^{-11}$$

$Q_i > K_{ps}$ luego precipita CaF_2 .

Precipita CaF_2 hasta que $Q = K_{ps}$

Problema 9.



Los fosfatos en aguas naturales frecuentemente precipitan como sales insolubles como el $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$.

Determine si en un río donde las concentraciones de Ca^{2+} y PO_4^{3-} son 10^{-6} M y 10^{-7} M, respectivamente, precipita o no fosfato de calcio.

K_{ps} de fosfato de calcio = $1,2 \times 10^{-29}$

Solución.



Para que pp $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ se debe cumplir que

$$Q > K_{\text{ps}}$$

Como la expresión de $K_{\text{ps}} = [\text{Ca}^{2+}]^3[\text{PO}_4^{3-}]^2$

$$Q = [\text{Ca}^{2+}]_{\text{río}}^3 [\text{PO}_4^{3-}]_{\text{río}}^2$$

$$Q = (10^{-6})^3 (10^{-7})^2 = 10^{-32}$$

Como $Q < K_{\text{ps}} \Rightarrow$ no precipita fosfato de calcio.

Problema 10. (Tarea).



- a) ¿Se formará algo de $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2(\text{s})$ cuando se disuelven 6,5 mg de BaCl_2 en 500 mL de $\text{NaIO}_3(\text{ac})$ 0,033 M? $K_{\text{ps}} \text{Ba}(\text{IO}_3)_2 = 1,5 \times 10^{-9}$
- b) ¿Precipitará $\text{Ag}_2\text{CrO}_4(\text{s})$ si se agregan 15,0 mL de $\text{AgNO}_3(\text{ac})$ 10^{-4}M a 35,0 mL de $\text{K}_2\text{CrO}_4(\text{ac})$ 10^{-3}M ?
- $K_{\text{ps}} \text{Ag}_2\text{CrO}_4 = 2,6 \times 10^{-12}$.



Precipitación selectiva.

Es posible separar uno o varios iones de otros iones presentes en una solución aprovechando las diferencias de las solubilidades de los compuestos que ellos forman con un ion precipitante dado.

Este proceso se conoce como “precipitación selectiva”



Ejemplo.

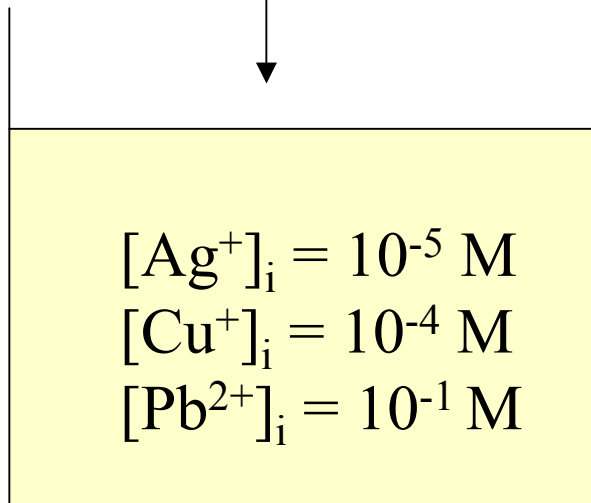
Los compuestos AgCl , CuCl y PbCl_2 son poco solubles y sus K_{ps} son $1,6 \times 10^{-10}$; $1,9 \times 10^{-7}$ y $1,7 \times 10^{-5}$, respectivamente.

Desde una solución que contiene los iones Ag^+ , Cu^+ y Pb^{2+} , es posible separarlos precipitando selectivamente uno o dos de ellos con Cl^- .



A la solución que contiene los tres iones se va agregando en forma controlada iones Cl^- .

Se agrega Cl^- (puede ser como $\text{NaCl}(\text{s})$)





Para que se inicie la pp $\text{AgCl}(s)$ debe cumplirse que $Q \geq K_{ps}$ de $\text{AgCl} \Rightarrow$

$$[\text{Ag}^+]_i [\text{Cl}^-]_i \geq 1,6 \times 10^{-10}$$

$$\Rightarrow [\text{Cl}^-]_i \geq 1,6 \times 10^{-10} / 10^{-5}$$

$$[\text{Cl}^-]_i \geq 1,6 \times 10^{-5} \text{ M}$$

Para que se inicie la pp $\text{CuCl}(s)$ debe cumplirse que $Q \geq K_{ps}$ de $\text{CuCl} \Rightarrow$

$$[\text{Cu}^+]_i [\text{Cl}^-]_i \geq 1,9 \times 10^{-7}$$

$$\Rightarrow [\text{Cl}^-]_i \geq 1,9 \times 10^{-7} / 10^{-4}$$

$$[\text{Cl}^-]_i \geq 1,9 \times 10^{-3} \text{ M}$$

Para que se inicie la pp $\text{PbCl}_2(\text{s})$ debe cumplirse que $Q \geq K_{\text{ps}}$ de $\text{PbCl}_2 \Rightarrow$

$$[\text{Pb}^{2+}]_i [\text{Cl}^-]_i^2 \geq 1,7 \times 10^{-5}$$

$$\Rightarrow [\text{Cl}^-]_i^2 \geq 1,7 \times 10^{-5} / 10^{-1}$$

$$[\text{Cl}^-]_i \geq 1,3 \times 10^{-2} \text{ M}$$



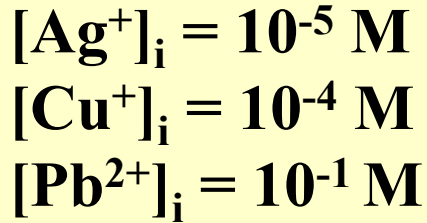
A medida que se agrega el NaCl la concentración de Cl^- en la solución empieza a aumentar. La primera condición de pp que se satisface es la del AgCl , pues ella es la que necesita la menor concentración de Cl^- . El AgCl empieza a pp cuando $[\text{Cl}^-] = 1,6 \times 10^{-5} \text{ M}$. Cuando Cl^- alcance el valor de $1,3 \times 10^{-2} \text{ M}$ se inicia la pp de $\text{PbCl}_2(\text{s})$ y en último lugar precipitaría el $\text{CuCl}(\text{s})$.



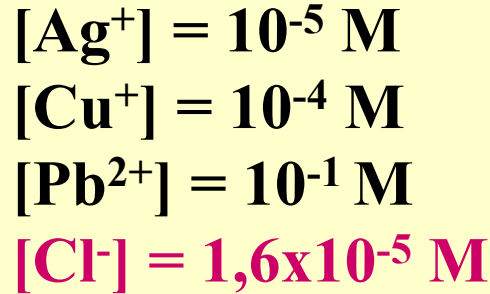
Resumen de los valores calculados:

Para que precipite	en solución con	[Cl ⁻] mínima debe ser	Orden de pp
AgCl(s)	[Ag ⁺] = 10 ⁻⁵ M	1,6 x 10 ⁻⁵ M	1°
CuCl(s)	[Cu ⁺] = 10 ⁻⁴ M	1,9 x 10 ⁻³ M	2°
PbCl ₂ (s)	[Pb ²⁺] = 10 ⁻¹ M	1,3x10 ⁻² M	3°

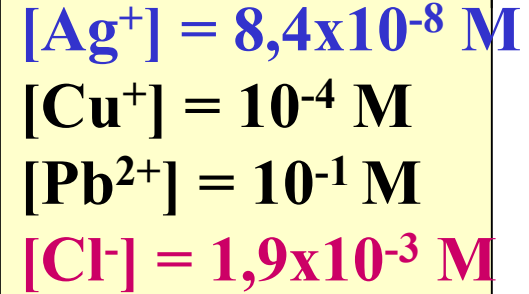
inicial



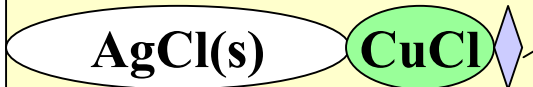
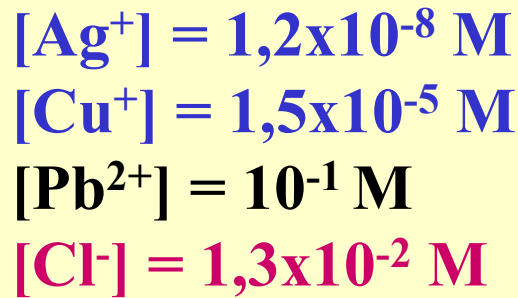
Cl^- ↓ 1°



Cl^- 2°



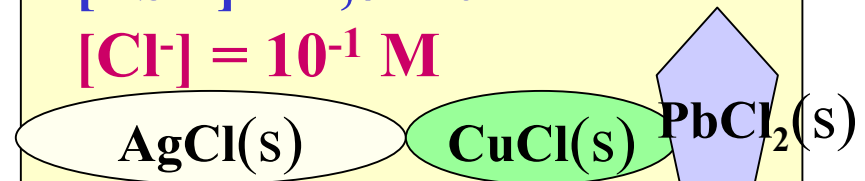
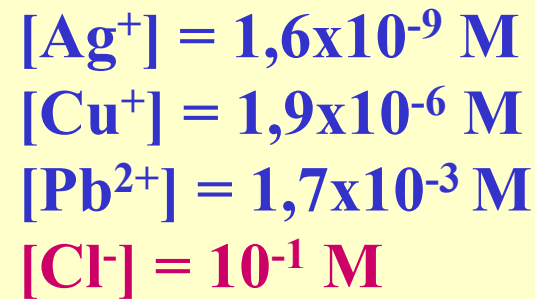
Cl^- ↓ 3°



Se inicia pp de AgCl(s)

Se inicia pp de CuCl(s)

Se inicia pp de PbCl₂(s)



Problema 11.



Se agrega controladamente $\text{AgNO}_3(\text{s})$ a 0,500 L de una solución que contiene iones CN^- 0,05 M y iones PO_3^{3-} 0,05 M.

- ¿qué compuestos poco solubles pueden precipitar?
- Determine cuál de ellos precipita primero.
- Calcule la concentración del anión que precipita primero cuando se inicia la precipitación del otro compuesto.

(Similar a problema 13 guía de ejercicios)

Solución



a) ¿qué compuestos poco solubles pueden precipitar?

Los iones presentes en la solución son CN^- y PO_4^{3-} y a éstos se agregan iones Ag^+ y NO_3^- , luego los compuestos que se podrían formar son AgCN y Ag_3PO_4 y debido a que ellos son poco solubles podrían precipitar como sólidos.

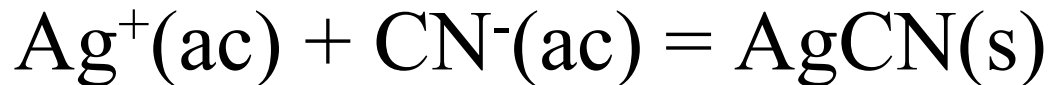
Para resolver se necesitan los valores de K_{ps} :



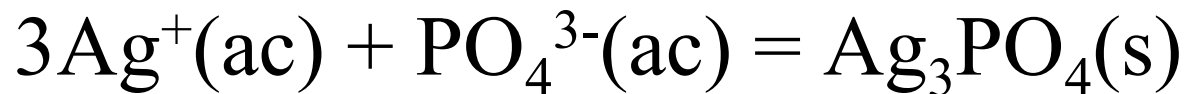
b) Determine cuál de ellos precipita primero.



Las reacciones de precipitación son:



$$K_{\text{ps}} = [\text{Ag}^+][\text{CN}^-] = 2,2 \times 10^{-16}$$



$$K_{\text{ps}} = [\text{Ag}^+]^3[\text{PO}_4^{3-}] = 2,6 \times 10^{-18}$$



Para que precipite AgCN debe cumplirse:

$$Q \geq K_{ps} \Rightarrow [\text{Ag}^+][\text{CN}^-] \geq 2,2 \times 10^{-16}$$

$$[\text{Ag}^+] \geq 2,2 \times 10^{-16} / 0,05$$

$$[\text{Ag}^+] \geq 4,4 \times 10^{-15} \text{ M}$$

Para que precipite Ag_3PO_4 debe cumplirse:

$$Q \geq K_{ps} \Rightarrow [\text{Ag}^+]^3[\text{PO}_4^{3-}] \geq 2,6 \times 10^{-18}$$

$$[\text{Ag}^+]^3 \geq 2,6 \times 10^{-18} / 0,05$$

$$[\text{Ag}^+]^3 \geq 5,2 \times 10^{-17}$$

$$[\text{Ag}^+] \geq 3,7 \times 10^{-6} \text{ M}$$



Precipita primero el compuesto que requiere la concentración más baja de iones Ag^+ , en este caso precipita primero AgCN(s) .

c) Calcule la concentración del anión que precipita primero cuando se inicia la precipitación del otro compuesto.

El anión del compuesto que precipita primero es el ion CN^- , luego debe determinarse $[\text{CN}^-] = ?$ en el instante que se inicia la pp de $\text{Ag}_3\text{PO}_4(\text{s})$.

La pp de $\text{Ag}_3\text{PO}_4(\text{s})$ se inicia cuando la $[\text{Ag}^+]$ alcanza el valor $3,7 \times 10^{-6} \text{ M}$ y debido a que en el sistema ya hay AgCN precipitado, se debe satisfacer que:

$$[\text{Ag}^+][\text{CN}^-] = 2,2 \times 10^{-16}$$

luego $[\text{CN}^-] = 2,2 \times 10^{-16} / 3,7 \times 10^{-6}$

$$[\text{CN}^-] = 5,9 \times 10^{-11} \text{ M}$$

Respuesta: Cuando empieza a pp $\text{Ag}_3\text{PO}_4(\text{s})$ la concentración de CN^- es $5,9 \times 10^{-11} \text{ M}$.



Problema 12.

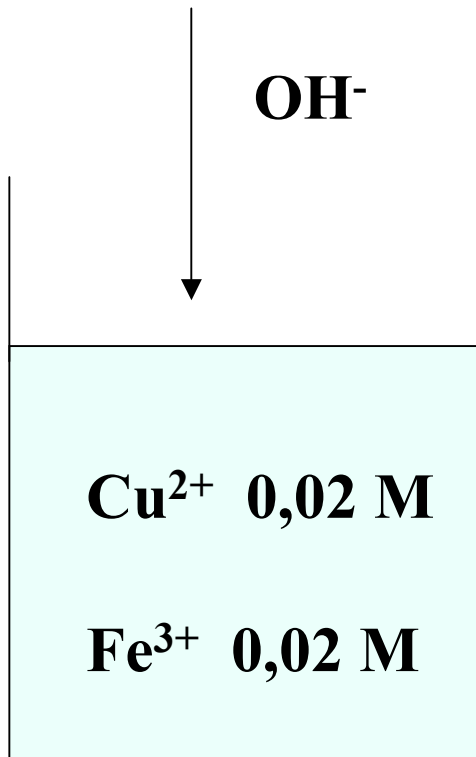


Determine el intervalo de pH que permite separar los iones Cu^{2+} y Fe^{3+} por precipitación de uno de los hidróxidos desde una solución que contiene Cu^{2+} 0,02 M y Fe^{3+} 0,02 M.

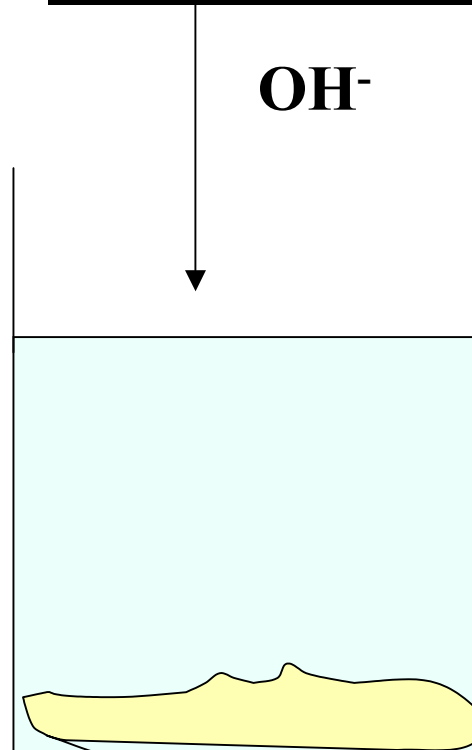


(Similar a problema 14 guía de ejercicios)

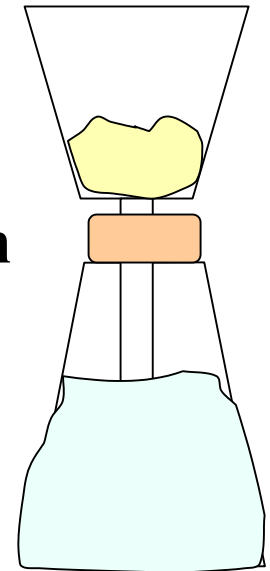
Solución.



Para separar es necesario que precipite uno de los hidróxidos y NO el otro.



filtración





Para que pp $\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{s})$:

$$[\text{Cu}^{2+}][\text{OH}^-]^2 \geq 2,2 \times 10^{-20}$$

$$[\text{OH}^-] \geq (2,2 \times 10^{-20}/0,02)^{1/2}$$

$$[\text{OH}^-] \geq 1,0 \times 10^{-9} \text{ M}$$

Para que pp $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$:

$$[\text{Fe}^{3+}][\text{OH}^-]^3 \geq 1,1 \times 10^{-36}$$

$$[\text{OH}^-] \geq (1,1 \times 10^{-36}/0,02)^{1/3}$$

$$[\text{OH}^-] \geq 3,8 \times 10^{-12} \text{ M}$$

El $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$ es el primero que pp, debe ser el único que pp y debe pp la máxima cantidad posible para lograr la separación deseada.



- Para que pp el máximo de $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$:

$$[\text{OH}^-] > 3,8 \times 10^{-12} \text{ M}$$

- Para EVITAR que pp $\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{s})$:

$$[\text{OH}^-] < 1,0 \times 10^{-9} \text{ M}$$

Luego debe cumplirse que:

$$3,8 \times 10^{-12} \text{ M} < [\text{OH}^-] < 1,0 \times 10^{-9} \text{ M}$$

Este intervalo de $[\text{OH}^-]$ debe expresarse como un intervalo de pH:



Cuando $[\text{OH}^-] > 3,8 \times 10^{-12} \text{ M}$

$$[\text{H}^+] < 10^{-14} / 3,8 \times 10^{-12}$$

$$[\text{H}^+] < 2,6 \times 10^{-3} \text{ M} \quad \Rightarrow \quad \text{pH} > 2,58$$

Cuando $[\text{OH}^-] < 10^{-9} \text{ M}$

$$[\text{H}^+] > 10^{-14} / 10^{-9}$$

$$[\text{H}^+] > 10^{-5} \text{ M} \quad \Rightarrow \quad \text{pH} < 5,00$$

El intervalo de pH que permite la separación es:

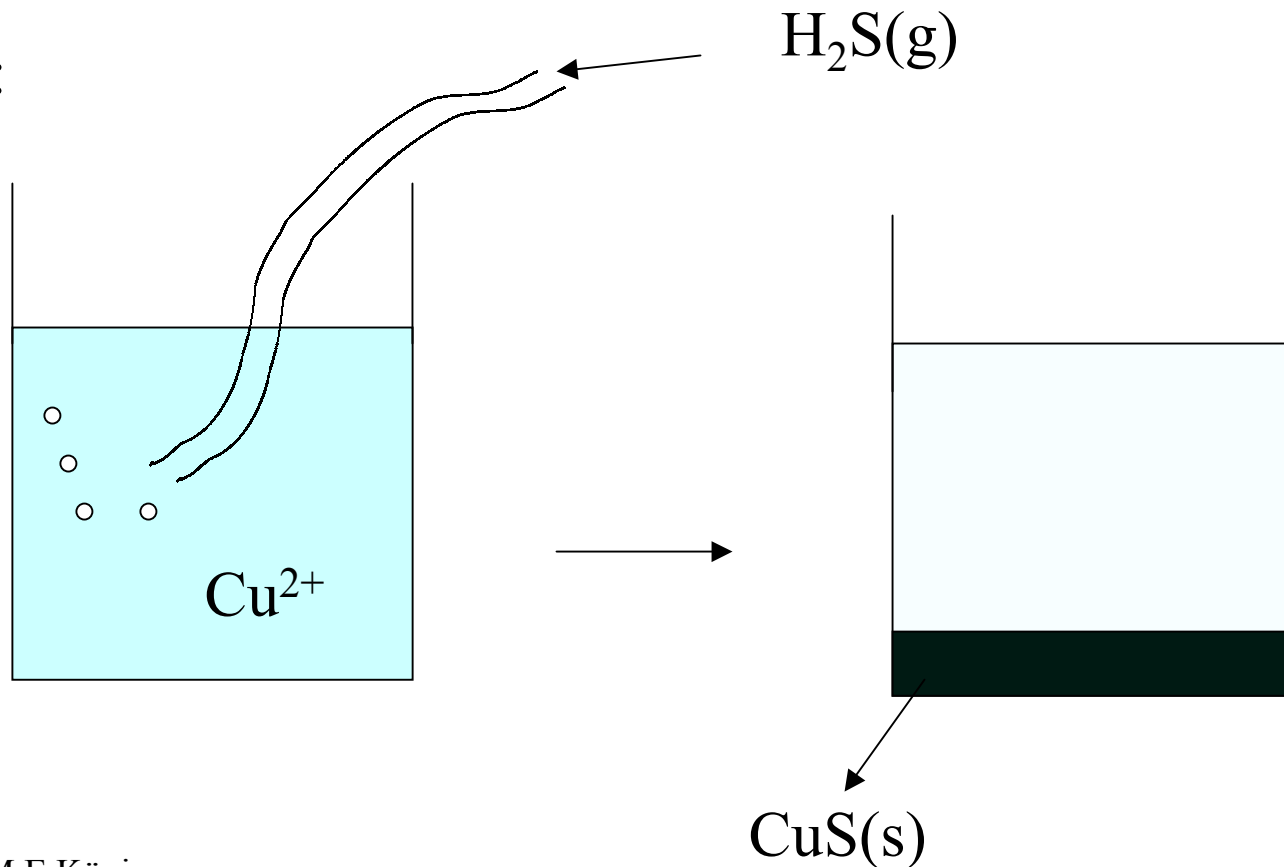
$$2,58 < \text{pH} < 5,00$$



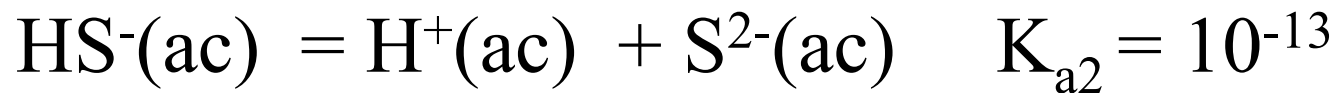
Precipitación de sulfuros.

Los sulfuros insolubles se precipitan usando $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$ como agente precipitante.

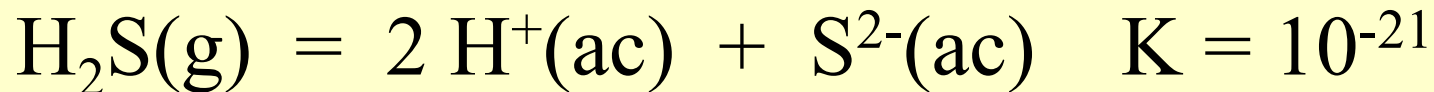
Ejemplo:



¿Cómo se generan iones $S^{2-}(ac)$ a partir del $H_2S(g)$?



El cambio global es:



Luego:

$$K = \frac{[H^+]^2 [S^{2-}]}{P_{H_2S}} = 10^{-21} \quad \text{a } 25^\circ\text{C}$$

de donde:

$$[S^{2-}] = \frac{10^{-21} \times P_{H_2S}}{[H^+]^2}$$



La $[S^{2-}]$ depende de

{ Presión de H_2S
pH de la solución

A $25^\circ C$ y presión de $H_2S = 1 \text{ atm}$:

$$[S^{2-}] = \frac{10^{-21} \times P_{H_2S}}{[H^+]^2} \quad \mathbf{1 \text{ atm}}$$

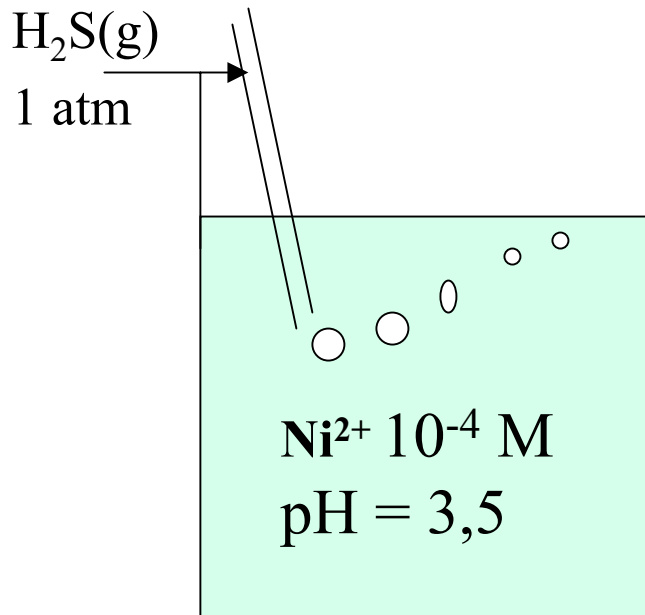
pH	$[S^{2-}]$ mol/L
1	10^{-19}
3	10^{-15}
5	10^{-11}
7	10^{-7}
10	10^{-3}
etc.	



Problema 13.

Determine si precipita o no sulfuro de níquel, NiS, cuando se burbujea $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$ a 1 atm en una solución 10^{-4} M en iones Ni^{2+} cuyo pH es 3,5.

$$K_{\text{ps}} \text{ de NiS} = 10^{-29}$$



¿Precipita NiS ?



Para que pp NiS se debe cumplir que:

$Q_i = [\text{Ni}^{2+}]_i [\text{S}^{2-}]_i$ sea mayor o igual a K_{ps} de NiS.

Cálculo de $[\text{S}^{2-}]_i$:

$$[\text{S}^{2-}] = \frac{10^{-21} \times P_{\text{H}_2\text{S}}}{[\text{H}^+]^2}$$

con $\begin{cases} P \text{ de } \text{H}_2\text{S} = 1 \text{ atm} \\ \text{pH} = 3,5 \Rightarrow [\text{H}^+] = 10^{-3,5} = 3,16 \times 10^{-4} \text{ M} \end{cases}$

Reemplazando:

$$[\text{S}^{2-}] = \frac{10^{-21} \times 1}{(3,16 \times 10^{-4})^2} = 10^{-14} \text{ M}$$

Luego $Q_i = 10^{-4} \times 10^{-14} = 10^{-18}$

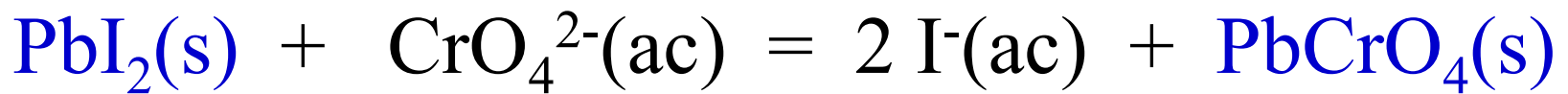
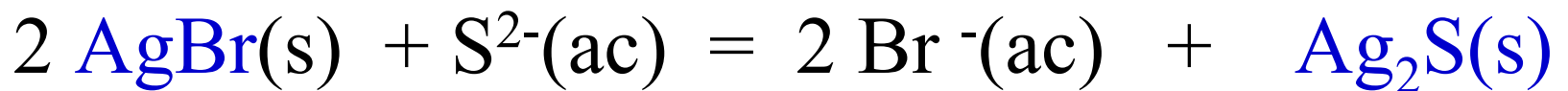
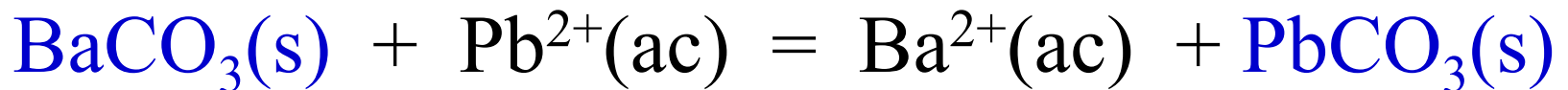
$Q_i > K_{ps}$ entonces pp NiS.

Interconversión de precipitados.



Las reacciones mediante las cuales una sustancia poco soluble (pp) se disuelve para formar otra sustancia poco soluble (pp), se conocen como reacciones de interconversión de precipitados.

Ejemplos.





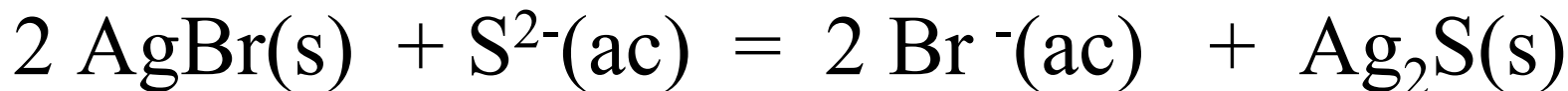
Las reacciones de interconversión de pp son útiles cuando se desea liberar un ion desde una especie poco soluble.

Para que la reacción ocurra su constante de equilibrio debe tener un valor por lo menos 10^2 .

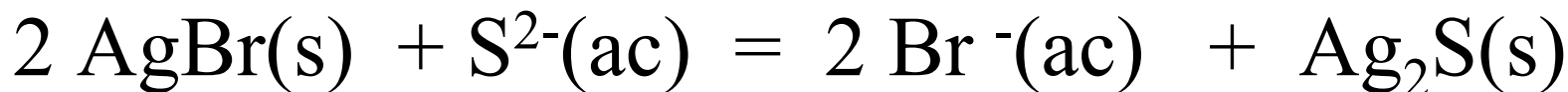
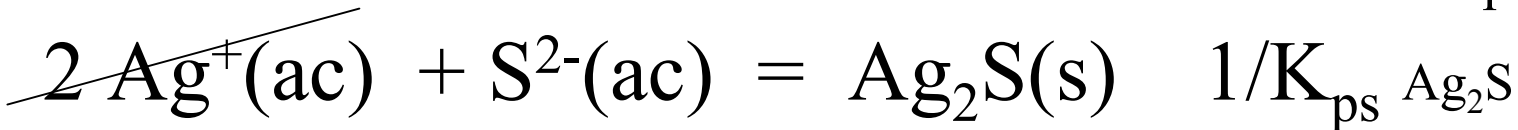
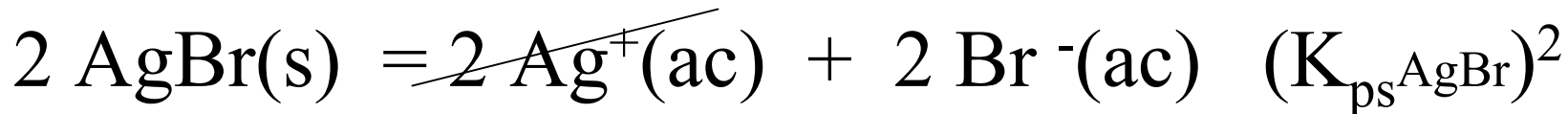
Cálculo de K de una reacción de interconversión de pp.



Ejemplo.



Esta reacción se obtiene a partir de las reacciones:



$$K = (\text{K}_{\text{ps}} \text{AgBr})^2 / \text{K}_{\text{ps}} \text{Ag}_2\text{S}$$

$$K = (K_{ps, AgBr})^2 / K_{ps, Ag_2S}$$



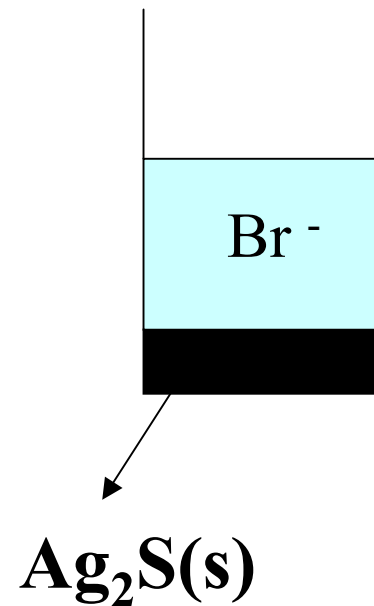
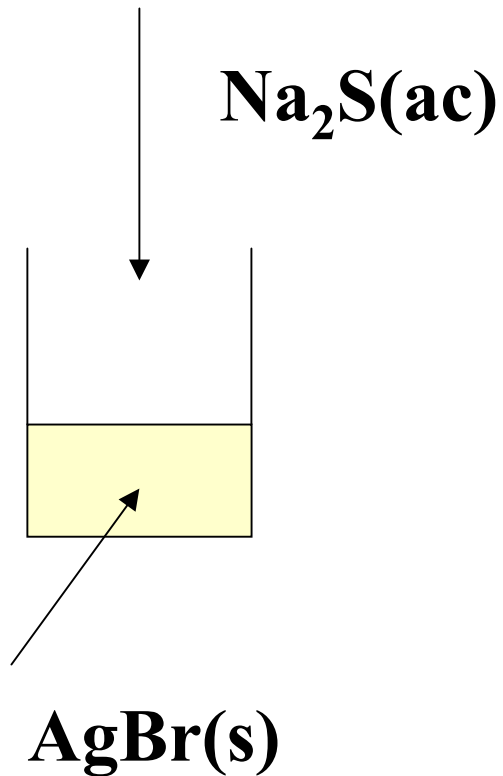
Reemplazando los valores de K_{ps} :

$$K = (5,0 \times 10^{-13})^2 / 8 \times 10^{-48} = 3,1 \times 10^{22}$$

La reacción ocurre, prácticamente 100%

⇒ Si se agrega solución de $Na_2S(ac)$ sobre $AgBr(s)$ se forma $Ag_2S(s)$ y se libera hacia la solución el ion $Br^-(ac)$

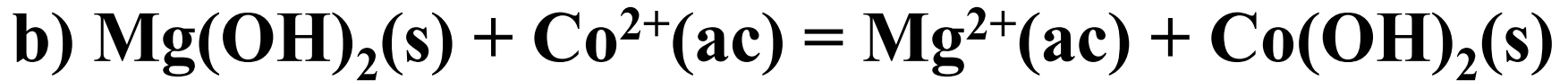
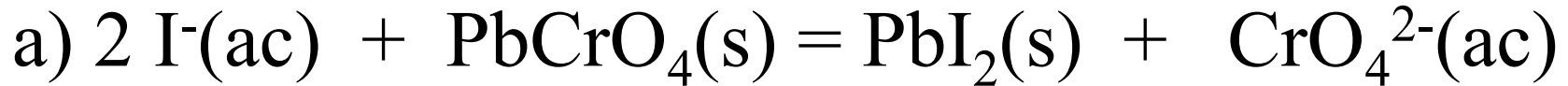
AgBr(s) es de color amarillo, $\text{Ag}_2\text{S(s)}$ es negro.



Problema 14.



Determine si las siguientes reacciones ocurren o no.



Datos:

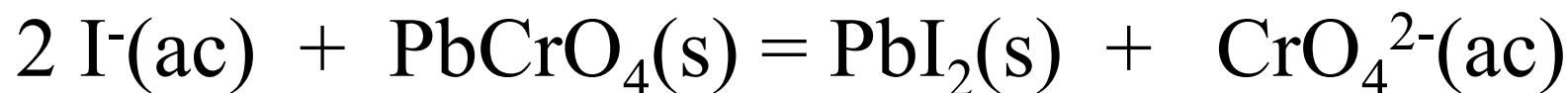
sustancia	K_{ps}
PbCrO_4	$2,3 \times 10^{-13}$
PbI_2	$7,9 \times 10^{-9}$
$\text{Mg}(\text{OH})_2$	$6,3 \times 10^{-10}$
$\text{Co}(\text{OH})_2$	$1,3 \times 10^{-15}$

Solución.



Se deben determinar las K de las reacciones:

a)



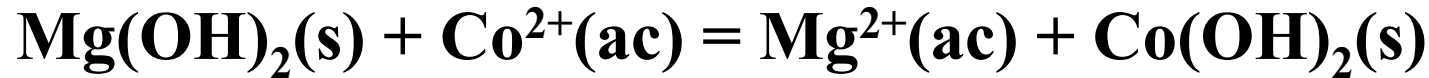
$$K = K_{\text{ps}} \text{ de PbCrO}_4 / K_{\text{ps}} \text{ de PbI}_2$$

$$K = 2,3 \times 10^{-13} / 7,9 \times 10^{-9} = 2,9 \times 10^{-5}$$

El valor pequeño de K indica que la reacción no ocurre: NHR



b)



$$K = K_{\text{ps}} \text{ de } \text{Mg(OH)}_2 / K_{\text{ps}} \text{ de } \text{Co(OH)}_2$$

$$K = 6,3 \times 10^{-10} / 1,3 \times 10^{-15}$$

$$K = 4,9 \times 10^5$$

El valor alto de K indica que la reacción ocurre, es decir el $\text{Mg(OH)}_2(\text{s})$ se disuelve al agregarle solución de iones Co^{2+} precipitando $\text{Co(OH)}_2(\text{s})$ y liberando iones Mg^{2+} .