

Principio del producto de solubilidad

13.1. Concepto de precipitación y solubilidad

13.1.1. Equilibrio de precipitación

13.2. Solubilidad y producto de solubilidad

13.3. Factores que afectan a la solubilidad

13.3.1. Efecto de ión común

13.3.2. El pH de la disolución

13.4. Disolución de precipitados

13.5. Precipitación fraccionada

13.6. Análisis cualitativo de elementos metálicos

Concepto de precipitación y solubilidad

CUANDO A UNA CANTIDAD DETERMINADA DE DISOLVENTE SE AÑADEN CANTIDADES SUCESIVAS DE SOLUTO LLEGA UN MOMENTO EN EL QUE YA NO SE DISUELVE MÁS SOLUTO, EN ESTE MOMENTO SE DICE QUE EL DISOLVENTE ESTA SATURADO DE SOLUTO Y LA DISOLUCIÓN ESTÁ **SATURADA**.

PRECIPITACIÓN APARICIÓN DE UNA FASE SÓLIDA EN EL SENO DE UNA DISOLUCIÓN, RECIBIENDO EL NOMBRE DE PRECIPITADO EL SÓLIDO QUE SE ORIGINA

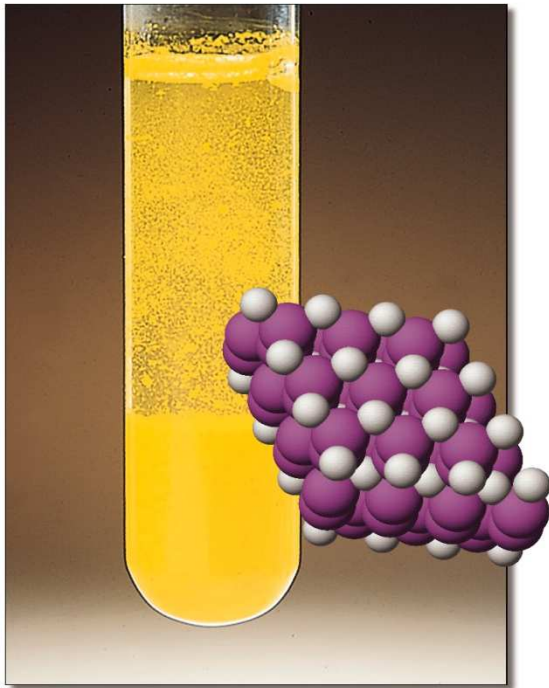
SOLUBILIDAD LA MÁXIMA CANTIDAD DE SOLUTO QUE PUEDE DISOLVERSE EN UNA CANTIDAD DE DISOLVENTE DADA , A UNA TEMPERATURA DEFINIDA, ES DECIR, LA CONCENTRACIÓN DE SOLUTO DE UNA DISOLUCIÓN SATURADA. **SUELE EXPRESARSE EN MOLES O EN GRAMOS DE SOLUTO POR LITRO DE DISOLUCIÓN**

Equilibrio de precipitación

EQUILIBRIO HETEROGÉNEO

PRECIPITACIÓN APARICIÓN DE UNA FASE SÓLIDA

PRECIPITADO: FASE SÓLIDA FORMADA



LÍQUIDO

Equilibrio de precipitación



SÓLIDO

Equilibrio de solubilidad



Equilibrio de precipitación

La química definen sustancias insolubles a aquellas escasamente solubles (la insolubilidad no existe). En principio aquellas que originan disoluciones saturadas con concentraciones $< 10^{-2}$ - 10^{-3} mol/L

Compuestos Solubles	Excepciones importantes	
Compuestos que contienen	NO_3^-	Ninguna
Compuestos Insolubles Compuestos que contienen	Cl^-	Sales de Ag^+ , Hg_2^{2+} y Pb^{2+}
	Br^-	Sales de Ag^+ , Hg_2^{2+} y Pb^{2+}
	I^-	Sales de Ag^+ , Hg_2^{2+} y Pb^{2+}
	SO_4^{2-}	Sales de Ca^{+2} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Hg_2^{2+} y Pb^{2+}
	Excepciones importantes	
	S^{2-}	Sales de NH_4^+ , los cationes de metales alcalinos y Ca^{+2} , Sr^{2+} , Ba^{2+}
	CO_3^{2-}	Sales de NH_4^+ y los cationes de metales alcalinos
	PO_4^{3-}	Sales de NH_4^+ y los cationes de metales alcalinos
	OH^-	Compuestos de los cationes de metales alcalinos, Ca^{+2} , Sr^{2+} , Ba^{2+}

Equilibrio de precipitación

EL PROCESO DE PRECIPITACIÓN O LA FORMACIÓN DE UN PRECIPITADO EN EL SEÑO DE UNA DISOLUCIÓN SE PRODUCE AL AUMENTAR LA CONCENTRACIÓN DE UNA DETERMINADA SUSTANCIA DE MODO QUE SOBREPASE EL PUNTO DE SATURACIÓN.

PUEDEN POR TANTO LLEGAR A PRECIPITAR ESPECIES QUÍMICAS QUE SE CLASIFICAN COMO SOLUBLES.

**CAUSAS
DE LA
PRECIPITACIÓN**

TEMPERATURA

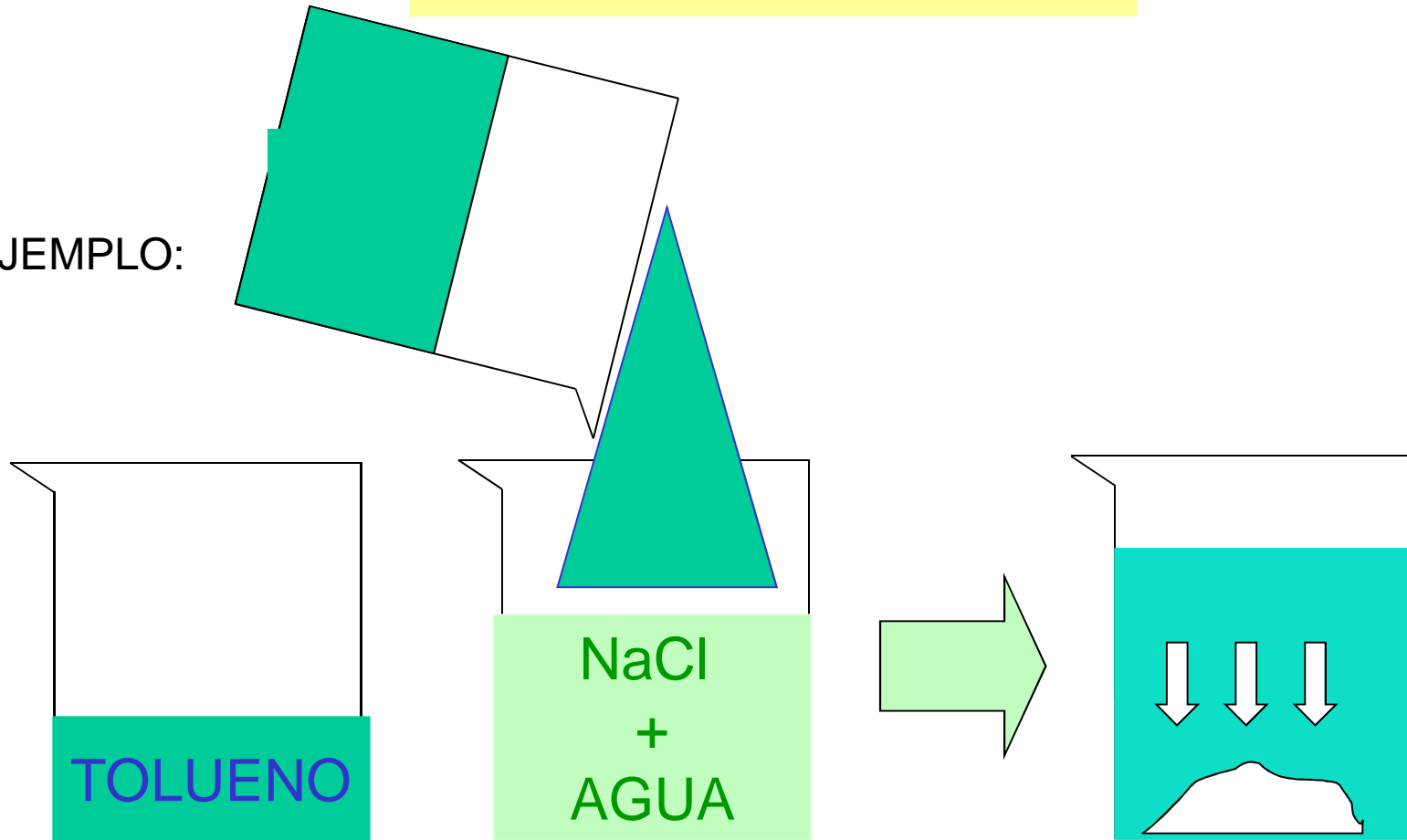
NATURALEZA DEL DISOLVENTE

POR REACCIÓN ENTRE ESPECIES EN DISOLUCIÓN

Equilibrio de precipitación

NATURALEZA DEL DISOLVENTE

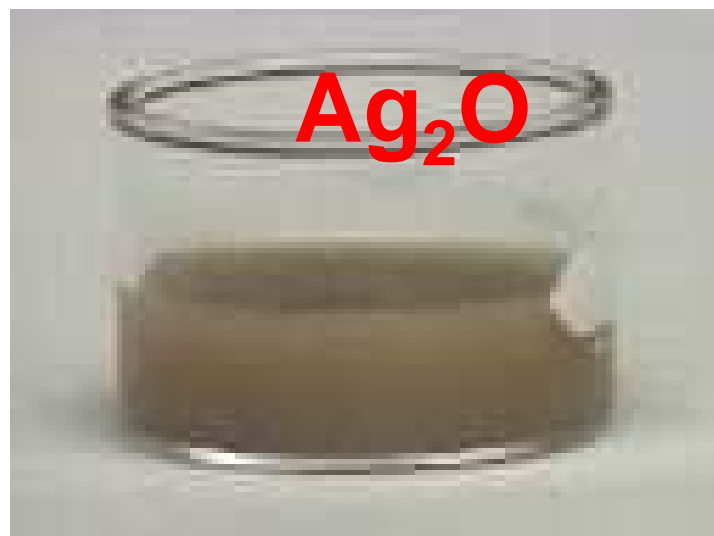
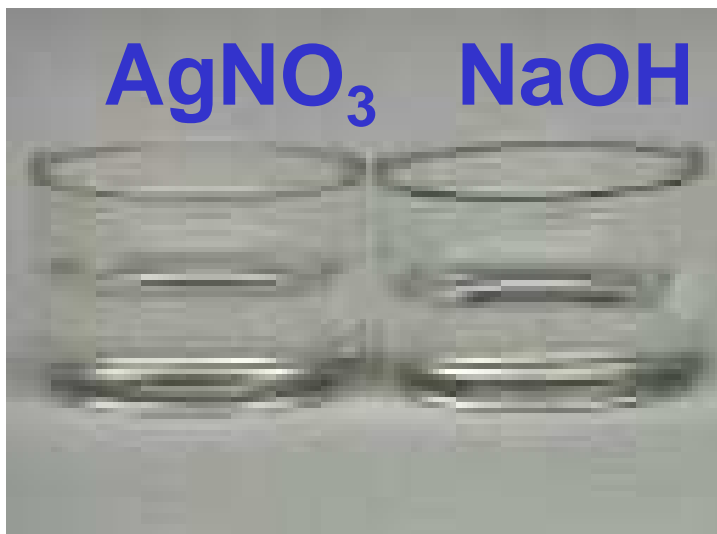
EJEMPLO:



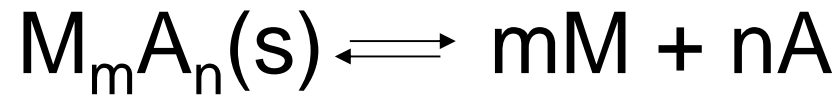
EL NaCl ES UN COMPUESTO IÓNICO SOLUBLE EN DISOLVENTES POLARES E INSOLUBLE EN DISOLVENTES APOLARES. LA ADICIÓN DE TOLUENO A UNA DISOLUCIÓN ACUOSA DE CLORURO DE SODIO PROVOCA LA PRECIPITACIÓN DEL MISMO

Equilibrio de precipitación

POR REACCIÓN ENTRE ESPECIES EN DISOLUCIÓN



Solubilidad y producto de solubilidad



CONSTANTE DEL PRODUCTO DE SOLUBILIDAD

$$K_S = [M]^m [A]^n$$

PRODUCTO DE SOLUBILIDAD

Solubilidad: número de gramos de soluto en 1 L de disolución g/L (mol/L)

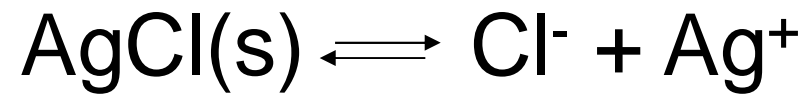
SOLUBILIDAD

$$S_{M_m A_n} = \frac{[M]}{m} = \frac{[A]}{n}$$

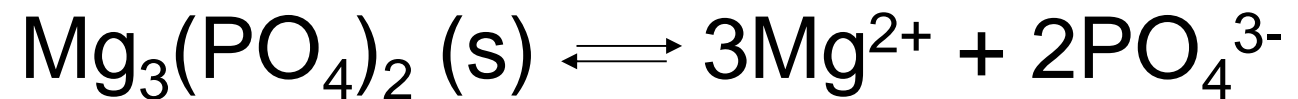
$$K_S = (mS)^m (nS)^n = m^m S^m n^n S^n = m^m n^n S^{(m+n)}$$

$$S = \sqrt[m+n]{\frac{K_S}{m^m n^n}}$$

EJEMPLO



EJEMPLO

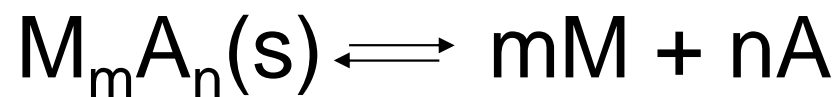


Solubilidad y producto de solubilidad

Criterios para la precipitación


PRODUCTO IÓNICO

$$Q_S = [M]_{inic}^m [A]_{inic}^n$$



$Q_S > K_S$  [M] y [A]  precipitación

$Q_S < K_S$  [M] y [A]  no precipitación

$Q_S = K_S$  disolución saturada

Solubilidad y producto de solubilidad

Criterios para la precipitación

Ejemplo. Se mezclan dos disoluciones de nitrato de plata (0,010 M) y yoduro de potasio (0,015 M). ¿Se formará precipitado? Dato: $K_s (\text{AgI}) = 8,5 \times 10^{-17}$



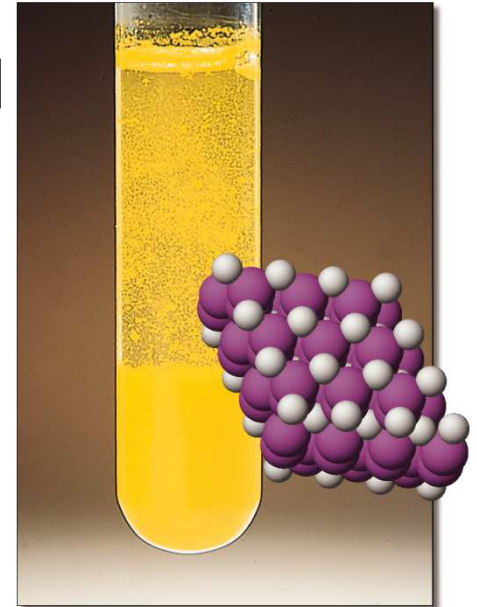
TABLE 18.1 Several Solubility Product Constants at 25 °C^a

Solute	Solubility Equilibrium	K_{sp}
Aluminum hydroxide	$\text{Al(OH)}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Al}^{3+}(\text{aq}) + 3 \text{OH}^{-}(\text{aq})$	1.3×10^{-33}
Barium carbonate	$\text{BaCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+}(\text{aq}) + \text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$	5.1×10^{-9}
Barium sulfate	$\text{BaSO}_4(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+}(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$	1.1×10^{-10}
Calcium carbonate	$\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + \text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$	2.8×10^{-9}
Calcium fluoride	$\text{CaF}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{F}^{-}(\text{aq})$	5.3×10^{-9}
Calcium sulfate	$\text{CaSO}_4(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$	9.1×10^{-6}
Chromium(III) hydroxide	$\text{Cr(OH)}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Cr}^{3+}(\text{aq}) + 3 \text{OH}^{-}(\text{aq})$	6.3×10^{-31}
Iron(III) hydroxide	$\text{Fe(OH)}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + 3 \text{OH}^{-}(\text{aq})$	4×10^{-38}
Lead(II) chloride	$\text{PbCl}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{Cl}^{-}(\text{aq})$	1.6×10^{-5}
Lead(II) chromate	$\text{PbCrO}_4(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+}(\text{aq}) + \text{CrO}_4^{2-}(\text{aq})$	2.8×10^{-13}
Lead(II) iodide	$\text{PbI}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{I}^{-}(\text{aq})$	7.1×10^{-9}
Magnesium carbonate	$\text{MgCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+}(\text{aq}) + \text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$	3.5×10^{-8}
Magnesium fluoride	$\text{MgF}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{F}^{-}(\text{aq})$	3.7×10^{-8}
Magnesium hydroxide	$\text{Mg(OH)}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{OH}^{-}(\text{aq})$	1.8×10^{-11}
Magnesium phosphate	$\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2(\text{s}) \rightleftharpoons 3 \text{Mg}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{PO}_4^{3-}(\text{aq})$	1×10^{-25}
Mercury(I) chloride	$\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Hg}_2^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{Cl}^{-}(\text{aq})$	1.3×10^{-18}
Silver bromide	$\text{AgBr}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ag}^{+}(\text{aq}) + \text{Br}^{-}(\text{aq})$	5.0×10^{-13}
Silver carbonate	$\text{Ag}_2\text{CO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons 2 \text{Ag}^{+}(\text{aq}) + \text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$	8.5×10^{-12}
Silver chloride	$\text{AgCl}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ag}^{+}(\text{aq}) + \text{Cl}^{-}(\text{aq})$	1.8×10^{-10}
Silver chromate	$\text{Ag}_2\text{CrO}_4(\text{s}) \rightleftharpoons 2 \text{Ag}^{+}(\text{aq}) + \text{CrO}_4^{2-}(\text{aq})$	1.1×10^{-12}
Silver iodide	$\text{AgI}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ag}^{+}(\text{aq}) + \text{I}^{-}(\text{aq})$	8.5×10^{-17}
Strontium carbonate	$\text{SrCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Sr}^{2+}(\text{aq}) + \text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$	1.1×10^{-10}
Strontium sulfate	$\text{SrSO}_4(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Sr}^{2+}(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$	3.2×10^{-7}

^aA more extensive listing of K_{sp} values is given in Appendix D.

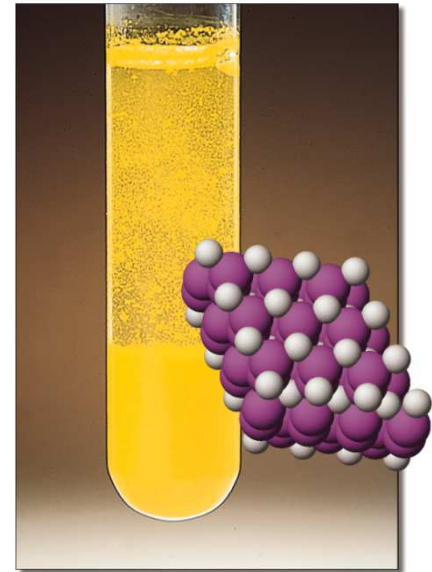
Cálculo de producto de solubilidad

Ejemplo. Calcular K_{ps} de PbI_2 sabiendo que su solubilidad en agua es $1,30 \times 10^{-3}$



Cálculo de producto de solubilidad

Ejemplo. Calcular K_{ps} de PbI_2 sabiendo que su solubilidad en agua es $1,30 \times 10^{-3} \text{ M}$



Factores que afectan a la solubilidad

TEMPERATURA

K_s aumenta con la T para la mayoría de las especies



El proceso de disolución es generalmente endotérmico

DISOLVENTE

K_s disminuye en general con una disminución de la constante dieléctrica del medio



Esta disminución favorece la asociación iónica

PRESENCIA DE IONES COMUNES



Sal que aporta un ión común

pH DE LA DISOLUCIÓN



El anión de la sal es la base conjugada de un ácido débil o el OH^-

Efecto de ión común

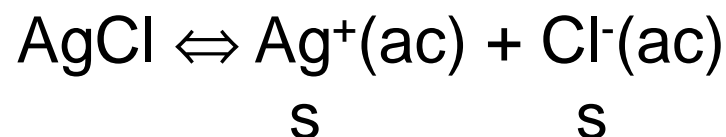
PRESENCIA DE IONES COMUNES

La solubilidad de una sal poco soluble disminuye por la presencia de un segundo soluto que aporta un ión común.



$$K_s = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 1,76 \cdot 10^{-10} \text{ (25}^\circ\text{C)}$$

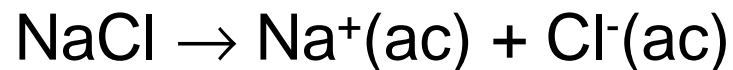
Calculo de la solubilidad



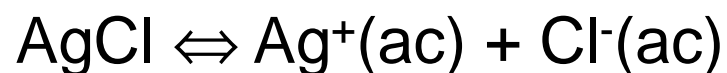
$$K_s = s^2 = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 1,76 \cdot 10^{-10}$$

$$s = (1,76 \cdot 10^{-10})^{1/2} = 1,32 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$$

Si se adiciona NaCl soluble de concentración $1,00 \cdot 10^{-3} \text{M}$



PRINCIPIO DE LE CHATELIER



$$s \qquad s + 1,00 \cdot 10^{-3}$$

$$K_s = s^2 = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 1,76 \cdot 10^{-10}$$

$$[\text{Cl}^-] = 1,00 \cdot 10^{-3} + s \approx 1,00 \cdot 10^{-3} \text{M}$$

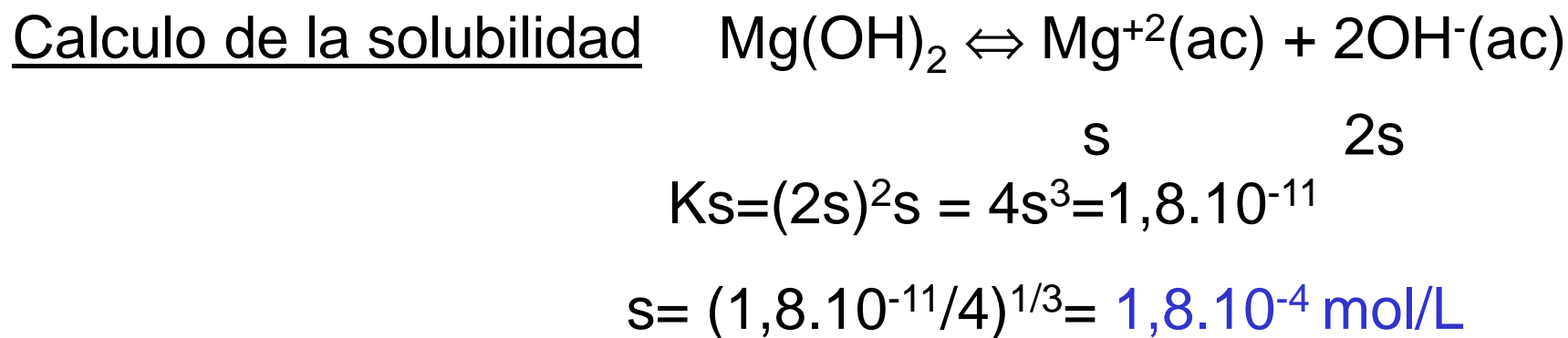
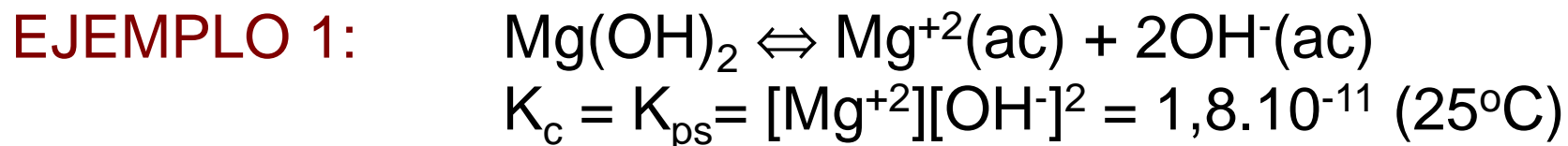
$$s = [\text{Ag}^+] = 1,76 \cdot 10^{-10} / 1,00 \cdot 10^{-3} = 1,76 \cdot 10^{-7} \text{mol/L}$$

LA ADICION DEL ION CLORURO COMO ION COMÚN DISMINUYE LA SOLUBILIDAD MOLAR DEL CLORURO DE PLATA

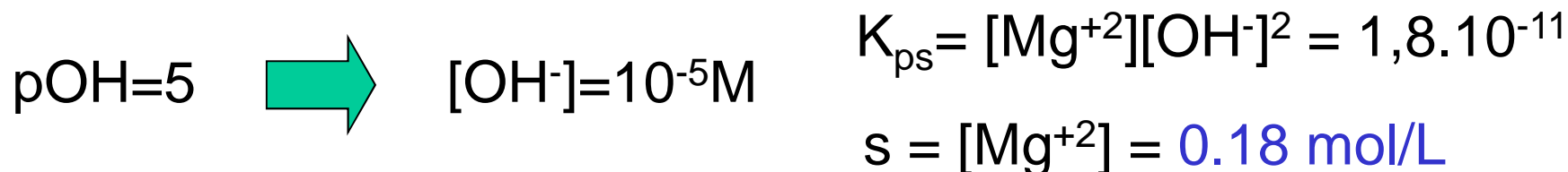
Solubilidad y pH

pH DE LA DISOLUCIÓN

La solubilidad de una sal poco soluble cuyo anión es básico se ve afectada en alguna medida por el pH



Si se fija el pH de la disolución con un tampón a pH=9



Disolución de precipitados

Cuál es el máximo de $[Cl^-]$ que puede estar en disolución con 0.010 M Hg_2^{2+} sin que se forme Hg_2Cl_2 ?

Si $[Hg_2^{2+}] = 0.010\text{ M}$, qué $[Cl^-]$ es necesaria para que comience a precipitar Hg_2Cl_2 ?



$$K_{sp} = 1.1 \times 10^{-18} = [Hg_2^{2+}] [Cl^-]^2$$

Disolución de precipitados



$$K_{\text{sp}} = 1.1 \times 10^{-18} = [\text{Hg}_2^{2+}] [\text{Cl}^-]^2$$

Condición:

$$Q_s > K_s$$

Precipitación comienza cuando el producto de las concentraciones de los iones es mayor que el valor de K_s

Disolución de precipitados



$$K_{\text{sp}} = 1.1 \times 10^{-18} = [\text{Hg}_2^{2+}] [\text{Cl}^-]^2$$

[Cl⁻] que puede existir cuando [Hg₂²⁺] = 0.010 M,

$$[\text{Cl}^-] = \sqrt{\frac{K_{\text{sp}}}{0.010}} = 1.1 \times 10^{-8} \text{ M}$$

Si la [Cl⁻] es superior a 1,1 x 10⁻⁸, Hg₂Cl₂ begins to precipitate

Disolución de precipitados



$$K_{\text{sp}} = 1.1 \times 10^{-18}$$

Si la concentración de $[\text{Cl}^-]$ aumenta a 1.0 M.
Cuál es el valor de $[\text{Hg}_2^{2+}]$ en este punto?

$$\begin{aligned} [\text{Hg}_2^{2+}] &= K_{\text{sp}} / [\text{Cl}^-]^2 \\ &= K_{\text{sp}} / (1.0)^2 = 1.1 \times 10^{-18} \text{ M} \end{aligned}$$

La concentración Hg_2^{2+} ha sido reducida a 10^{-16}

Precipitación fraccionada

Separación de sales por diferente K_s



	K_s
AgCl	1.8×10^{-10}
PbCl₂	1.7×10^{-5}
PbCrO₄	1.8×10^{-14}

Precipitación fraccionada

Ejemplo. Una disolución contiene 0.020 M Ag^+ y Pb^{2+} . Se añade CrO_4^{2-} para precipitar Ag_2CrO_4 de color rojo y PbCrO_4 de color amarillo. a) ¿Cuál precipita primero?

$$K_s (\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 9.0 \times 10^{-12}$$

$$K_s (\text{PbCrO}_4) = 1.8 \times 10^{-14}$$

Condición:

El ión que requiera menor cantidad de CrO_4^{2-} precipitará primero

Precipitación fraccionada

b) ¿Cuanto Pb^{2+} existe en la disolución cuando Ag^+ comienza a precipitar?

Análisis cualitativo

