

NOCIONES DE
PRODUCTO DE
SOLUBILIDAD
Modulo No. 2

ÍNDICE

Contenido	Página
Índice	1
Introducción	2
Especies iónicas	2
Sales poco solubles	4
<i>Tabla de productos de solubilidad</i>	5
Cálculo de la solubilidad	6
Reacciones $A \leftrightarrow bB + cC$ $b, c \neq 1$	7
Solubilidad con un ión común	8
Precipitación selectiva	11
Aplicación	14
Problemas de Físico-Química	15
Referencias	16

INTRODUCCIÓN

El estudio de especies iónicas en soluciones acuosas son de gran importancia en muchas áreas de la química, como por ejemplo en la electro-química (se utiliza en la refinación y obtención del cobre entre otras utilidades), en la química orgánica, en la medicina (química farmacológica), etc.

El equilibrio químico puede tener distintos niveles de complejidad. El nivel básico y más simple es aquel donde la especie es disuelta en “agua pura” sin otras especies ni iones en ella (lo cual sería un caso ideal), luego viene otro nivel más complejo donde hay iones comunes u otras sales que reaccionan entre ellas formando otras sales menos solubles (que es un caso más real y “cotidiano”). En este apunte se tratarán todas y se verán sus aplicaciones, consecuencias y utilidades.

ESPECIES IÓNICAS

Para poder distinguir una especie iónica, debemos recordar sus propiedades. En primer lugar, se define *especie iónica* como aquel compuesto que está unido por un *enlace iónico*. El enlace iónico está presente cuando entre 2 átomos o complejo atómico haya una diferencia de electronegatividad ≥ 2 . Se sabe que en la realidad no existe un compuesto 100% iónico ni 100% covalente, sino que están en cierto porcentaje, como por ejemplo en el caso de NaCl, se tiene que este compuesto tiene 8.1% de naturaleza covalente y 91.9% naturaleza iónica. Esto se debe a que sólo podemos trabajar con probabilidades, y estos porcentajes corresponde a la probabilidad encontrar este compuesto en el estado correspondiente. Entonces, si un compuesto tiene más de un 50% de naturaleza iónica, entonces se dice que es un compuesto iónico. Si un compuesto tiene más de un 50% de naturaleza covalente, entonces se dice que es covalente.

Un enlace iónico se produce cuando una especie (átomo o conjunto de átomos) es más electronegativo que la otra. En estos casos se produce un “desplazamiento” de la nube electrónica, produciendo que los electrones pasen “más tiempo” alrededor de una especie que de la otra, lo cual causa que una especie esté más cargada negativamente y la otra positivamente, lo cual conduce a que se produzca una polaridad en la molécula. Esta polaridad es lo que caracteriza a un enlace iónico.

Las propiedades fundamentales de los compuestos iónicos son:

1. todos son *sólidos* en condiciones normales (25 °C y 1 atm),
2. son solubles en H₂O (y otros solventes polares),
3. sales fundidas son conductoras de electricidad,
4. soluciones con sales disueltas también son conductoras.
5. en estado sólido NO son conductores

Los compuestos iónicos se pueden dividir en 2 grupos: electrolitos fuertes y electrolitos débiles. Los electrolitos fuertes son aquellas que se ionizan casi al 100%, y los electrolitos débiles son aquellas que sólo un 5% de todo el compuesto sumergida en agua se disuelve. De los electrolitos débiles, o sales pocos solubles, será nuestro tema de estudio.

Ejm.:

- NaCl: $\chi_{\text{Na}} = 0,9$
 $\chi_{\text{Cl}} = 3,0$

$$\Rightarrow \Delta\chi = 3,0 - 0,9 = 2,1$$

Estos compuestos, al ser sumergidos en un medio acuoso se disocian formando iones mediante una ruptura heterolítica, ie, el compuesto más electronegativo atrae hacia él los electrones compartidos en el enlace si se le compara con su vecino, menos electronegativo.

Ejm.:

- NaCl:

$$\text{Na} \bullet \bullet \text{Cl}_{(s)} \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{Na} \downarrow \bullet \bullet \text{Cl} \rightarrow \text{Na}^+_{(ac)} + \text{Cl}^-_{(ac)}$$

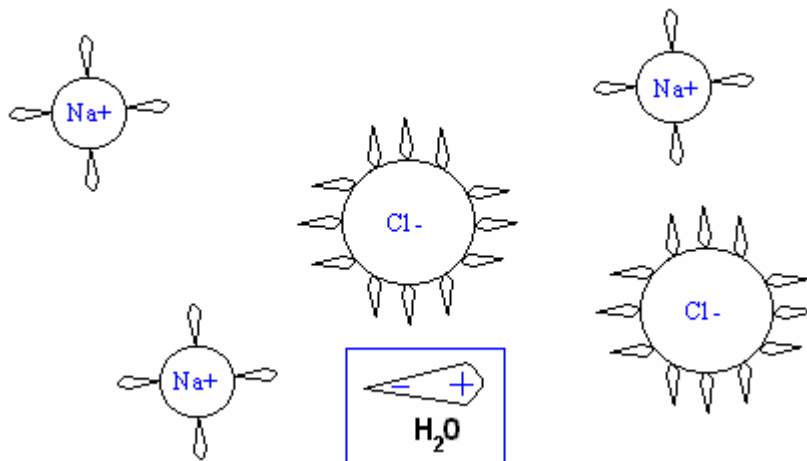
aquí los • son los electrones que está compartiendo cada átomo. Al mezclar la sal en agua, ésta se disocia y se “rompe” el enlace (señalada en la flecha), donde el cloro se “lleva” los dos electrones del enlace, donde uno es del cloro y el otro es del sodio, creando así los iones Na^+ y Cl^- cuando se disocian.

Esto sucede en los compuestos iónicos, ya que se tiene que una especie es más electronegativa que la otra (donde generalmente la otra es más bien electropositivo, lo cual significa que tiene una tendencia a perder electrones para quedar más estables), lo que genera una mayor atracción de los electrones hacia esa especie en vez de la otra. Esto no sucede con los compuestos covalentes, ya que en este caso, ambos compuestos tiene una electronegatividad similar, lo cual significa que ambos atraen a los electrones con la misma “fuerza”, luego, en la disociación, el electrón de cada compuesto se va con su correspondiente compuesto o átomo.

Estos compuestos son prácticamente insolubles en líquidos apolares como por ejemplo el benceno o octano (“gasolina”), esto se debe a que, como la sal es un compuesto polar, se necesita de 2 polos para poder romper el enlace que los mantiene unidos, sin embargo, los compuestos apolares sólo tienen 1 polo, lo cual sólo podrían “tirar” de el polo opuesto de la sal y el otro polo no tiene quien lo tire para separar la sal.

Si tomamos el caso anterior, donde se mezcla cloruro de sodio en agua, la polaridad del agua “rompe” el enlace iónico y luego envuelve los iones con la zona de carga correspondiente del agua, como muestra la figura siguiente:

Figura 1: Cloruro de sodio (NaCl) disuelto en agua



Ahora que entendemos la química de esta disociación, procederemos a la parte física y experimental cuando ocurre un equilibrio.

SALES POCO SOLUBLES

Una de las aplicaciones más sencillas en un equilibrio químico es el hallar la concentración de una sal poco soluble. Por ejemplo, si tomamos la disociación del cloruro de plata en un medio acuoso, tenemos lo siguiente:



donde, al ser alcanzado el equilibrio, se llega que se ha disuelto sólo $1,67 \times 10^{-5}$ mol. Aunque esta cifra pueda parecer insignificante para uno, este valor puede ser de gran importancia dentro de un laboratorio. Por esta razón, es de interés encontrar las solubilidades de distintas sales mediante expresiones cuantitativas.

Para ello, procederemos a determinar la constante de equilibrio de la reacción anterior:

$$K = \frac{[Ag^{+}][Cl^{-}]}{[AgCl_{(s)}]}$$

pero, recordando que la concentración de un sólido es una constante, entonces podemos definir una nueva constante:

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

Esta nueva constante es el *producto de solubilidad* de la sal cloruro de plata (AgCl). El producto de solubilidad es el producto entre la concentración de los iones formados por la sal poco soluble. Entonces, también podemos decir que esta constante nos puede decir cuán soluble es una sal, al obtener numéricamente una cantidad. Con esto,

podemos decir que: a mayor K_{ps} implica mayor solubilidad, y a menor K_{ps} implica menor solubilidad.

Como consecuencia, tenemos que la constante de equilibrio de la reacción anterior es el producto de las concentración de los iones disueltos en el medio acuoso. Por esta razón, se le ha llamado constante de producto iónico, o más comúnmente *producto de solubilidad*.

En la siguiente tabla se verán algunos de los valores más conocidos de K_{ps} según su sal (y las que se utilizarán en este apunte):

PRODUCTOS DE SOLUBILIDAD			
Compuesto	K_{ps}	Compuesto	K_{ps}
Al(OH) ₃	5×10^{-33}	Mg(OH) ₂	$1,2 \times 10^{-11}$
BaCO ₃	$1,6 \times 10^{-9}$	Mn(OH) ₂	$2,0 \times 10^{-13}$
BaCrO ₄	$8,5 \times 10^{-11}$	Hg ₂ Cl ₂	$1,2 \times 10^{-18}$
BaF ₂	$1,1 \times 10^{-7}$	AgBrO ₃	$6,0 \times 10^{-5}$
BaSO ₄	$7,9 \times 10^{-11}$	AgBr	$5,0 \times 10^{-13}$
CaCO ₃	$4,7 \times 10^{-9}$	AgCl	$2,4 \times 10^{-10}$
CaF ₂	$1,7 \times 10^{-10}$	Ag ₂ CrO ₄	$1,9 \times 10^{-12}$
CaSO ₄	$2,4 \times 10^{-5}$	AgI	$8,3 \times 10^{-17}$
Cu(OH) ₂	$1,8 \times 10^{-19}$	AgSCN	$1,1 \times 10^{-12}$
Cu(IO ₃) ₂	$7,4 \times 10^{-8}$	ZnCO ₃	$3,0 \times 10^{-11}$
La(OH) ₃	2×10^{-21}	Zn(OH) ₂ amorfo	$4,5 \times 10^{-17}$
PbSO ₄	$1,4 \times 10^{-8}$	Zn(OH) ₂ cristalino	6×10^{-17}

En la realidad, se suele utilizar este constante de equilibrio de electrolitos fuertes sólo en los casos de baja solubilidad por 3 razones principalmente:

1. *soluciones concentradas de electrolitos no son soluciones ideales, y las expresiones sencillas de la constante de equilibrio no son aplicables, sino que hay que buscar modelar de otra forma estas soluciones no-ideales con una rigurosidad mayor;*
2. *en problemas de análisis químico, se aprovecha la diferencia de solubilidad entre 2 sales (o más) poco solubles, donde tiene más valor lo deducido con la constante de equilibrio;*
3. *debido a la baja concentración, lo que implica pequeñas cantidades de sustancias que intervienen, no se puede calcular directamente la solubilidad de estas sales, sin embargo, se puede detectar pequeñas cantidades de iones sueltos mediante la medición de voltaje de una pila electroquímica. Estas mediciones dan directamente el K_{ps} de la sal, y con esto se puede determinar la solubilidad de la sal en juego.*

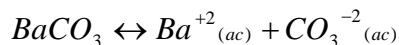
CÁLCULO DE LA SOLUBILIDAD

Antes de iniciar esta sección, se debe entender lo que es solubilidad.

Solubilidad: está asociado a la capacidad de un compuesto a disolverse en un solvente acuoso (o gaseoso). La solubilidad de un compuesto es la masa de éste contenido en una solución saturada en equilibrio, p.e, con un exceso del compuesto.

Entonces, mientras más soluble es una especie, más se disuelve en un solvente lo que implica mayor es la concentración de productos iónicos en la solución.

Ahora que tenemos el concepto, procederemos a ver cómo calcular la solubilidad de una sal a partir del valor de K_{ps} (o viceversa, sólo se sigue el mismo proceso pero de “atrás para adelante”). Supongamos que, mediante la pila electroquímica, obtuvimos el siguiente valor de producto de solubilidad: $K_{ps} = 5,0 \times 10^{-9}$; de la siguiente reacción:



Luego, sabemos que

$$[Ba^{+2}][CO_3^{-2}] = K_{ps} = 5,0 \times 10^{-9} \quad (E.1)$$

donde las unidades de concentración es $\frac{\text{moles}}{\text{litro}}$. Para calcular la solubilidad de esta sal se procede mediante el siguiente razonamiento:

La ecuación anterior nos indica que por cada mol del catión Ba^{+2} que se disuelve, hay también un mol del anión complejo CO_3^{-2} . Como no hay otras fuentes de estos iones en la solución, se tiene que

$$[Ba^{+2}] = [CO_3^{-2}] \quad (E.2)$$

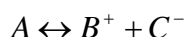
donde el resto será agua pura. Reemplazando esto en la ecuación (E.1), obtenemos que:

$$\begin{aligned} [Ba^{+2}][CO_3^{-2}] &= [Ba^{+2}]^2 = 5,0 \times 10^{-9} \\ \Rightarrow [Ba^{+2}] &= 7,07 \times 10^{-5} \end{aligned}$$

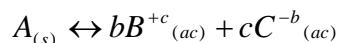
lo cual es la concentración del catión Ba^{+2} disuelta, y por (E.2) se sabe que también es la concentración del anión CO_3^{-2} . Si volvemos a ver la estequiometría de la reacción, podemos deducir que ésta es la misma cantidad de moles que se pueden disolver en 1 lt de solución, luego la solubilidad del $BaCO_3$ es $7,07 \times 10^{-5} M$

REACCIONES $A \leftrightarrow bB + cC$, $b, c \neq 1$

Hasta el momento hemos trabajado con reacciones del siguiente tipo:



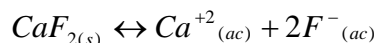
pero, ¿cómo será en un caso más general? La respuesta es la siguiente: para una reacción del tipo



se tiene que el producto de solubilidad es

$$K_{ps} = [B^{+c}]^b [C^{-b}]^c$$

Entonces, tomemos la siguiente reacción:



tomemos ahora la ecuación para el K_{ps} general y lo utilizamos en esta reacción, obteniendo lo siguiente:

$$K_{ps} = [Ca^{+2}] [F^-]^2$$

pero, viendo en la tabla sabemos que $K_{ps} = 1,7 \times 10^{-11}$ para esta sal. Según la estequiometría de la reacción y suponiendo que estamos trabajando con agua pura, entonces la única fuente de los iones Ca^{+2} y F^- es la misma sal, tenemos que se disuelven 2 veces más iones F^- que Ca^{+2} . Con esto, podemos escribir lo siguiente:

$$[F^-] = 2[Ca^{+2}]$$

luego, reemplazando $[F^-]$ en la ecuación anterior, obtenemos

$$\begin{aligned} [Ca^{+2}] \cdot (2[Ca^{+2}])^2 &= 1,7 \times 10^{-11} \\ \Rightarrow [Ca^{+2}] &= 2,1 \times 10^{-4} M \end{aligned}$$

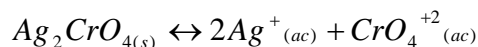
Como se disuelve 1 mol del catión Ca^{+2} por cada mol de sal (vista en la estequiometría de la reacción), se deduce que la solubilidad de la sal CaF_2 es $2,1 \times 10^{-4}$.

Ejm.:

Cuando se disuelve cromato de plata (Ag_2CrO_4) en agua pura, ¿cuál es la relación entre $[Ag^+]$ y $[CrO_4^{2-}]$? Combinando este resultado y la ecuación de K_{ps} , calcule la solubilidad de la sal.

R:

La reacción es la siguiente:



Luego, por la estequiometría dada, se ve que se disuelven 2 veces más cantidad de moles que el de cromato, luego, se deduce que

$$[Ag^+] = 2[CrO_4^{-2}]$$

lo cual será la relación entre las concentraciones. Ahora, sabemos que el producto de solubilidad es

$$[Ag^+]^2 [CrO_4^{-2}] = K_{ps} = 1,2 \times 10^{-12}$$

entonces, tomando el producto de solubilidad y la relación encontrada, obtenemos que

$$\begin{aligned} (2[CrO_4^{-2}])^2 [CrO_4^{-2}] &= 1,2 \times 10^{-12} \\ \Rightarrow [CrO_4^{-2}] &= 6,69 \times 10^{-5} M \end{aligned}$$

Luego, como se disuelve 1 mol de cromato por cada mol de sal, entonces se puede deducir que la solubilidad del cromato de plata es $6,69 \times 10^{-5}$.

Con todo esto, se ve que para calcular la solubilidad de una sal aparecen 2 incógnitas por lo que es necesario 2 ecuaciones para resolver el problema. Una de estas 2 ecuaciones proviene del producto de solubilidad (K_{ps}) y la otra de la estequiometría.

SOLUBILIDAD CON UN IÓN COMÚN

Hasta el momento hemos visto sólo casos donde hay una sal en una solución donde el resto sería agua pura, o donde los iones son provenientes de una única sal. Pero, ¿cómo se puede calcular la solubilidad o K_{ps} si hay más sales que están aportando más iones del que estamos trabajando? Por ejemplo, si tomamos una solución saturada de cloruro de plata (I) y luego se disuelve en $AgNO_3(s)$ hasta llegar a una concentración de $1,0 \times 10^{-2} M$. La presencia del catión Ag^+ proveniente del $AgNO_3$ es un “esfuerzo” aplicada al equilibrio de la solubilidad del cloruro de plata. De acuerdo con el principio de Le Châtelier, la “posición” del equilibrio debe correrse de tal manera para suavizar el esfuerzo, ie, a medida que se agrega $AgNO_3$ se debe precipitar algo de $AgCl$, por lo que se puede concluir que la solubilidad del $AgCl$ (con respecto a $[Cl^-]$) en una solución de $[Ag^+] = 1,0 \times 10^{-2} M$ es menor que en agua pura.

Para demostrar esto cuantitativamente, se debe calcular $[Cl^-]$ disuelto en la solución. Tomando el producto de solubilidad, tenemos que:

$$[Cl^-] = \frac{K_{ps}}{[Ag^+]} \quad (E.3)$$

Ahora, tomando $[Ag^+]$, se sabe que proviene de 2 sales, por lo que se deduce que

$$[Ag^+] = [Ag^+]_{AgNO_3} + [Ag^+]_{AgCl}$$

se sabe que $[Ag^+]_{AgCl}$ (que es la concentración del catión Ag^+ proveniente de la sal $AgCl$) debe ser menor que $1,3 \times 10^{-5} M$, lo cual es la concentración de Ag^+ en agua pura. También se sabe que $[Ag^+]_{AgNO_3}$ es $1,0 \times 10^{-2} M$ que es la concentración dada por el experimento. Entonces, podemos aproximar relativamente bien que

$$[Ag^+] \cong 1,0 \times 10^{-2} M$$

pues $[Ag^+]_{AgCl} \ll [Ag^+]_{AgNO_3}$.

Entonces, reemplazando este valor en la ecuación (E.3)

$$\Rightarrow [Cl^-] \cong \frac{1,8 \times 10^{-10}}{1,0 \times 10^{-2}} = 1,8 \times 10^{-8} M$$

Sabemos que de aquí hay $1,8 \times 10^{-8}$ moles del anión Cl^- disuelto en 1 lt de solución proveniente de la sal $AgCl$, lo cual implica que este valor es la solubilidad de la sal en una solución de $AgNO_3$ con una concentración de $1,0 \times 10^{-2} M$. De aquí se ve que fue justificada el uso de la aproximación que utilizamos, ya que el aporte de la sal $AgCl$ del catión Ag^+ es mucho menor que el proveniente de $AgNO_3$.

Ejm.:

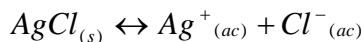
- 1) Calcule la solubilidad del CaF_2 en una solución de:
 - a) $Ca(NO_3)_2$ a $1,0 \times 10^{-2} M$ (solución: solubilidad $\cong 3,1 \times 10^{-5} M$)
 - b) NaF a $1,0 \times 10^{-2} M$ (solución: solubilidad $\cong 3,9 \times 10^{-7} M$)
- 2) Calcule la solubilidad del Ag_2CrO_4 en agua pura, luego en una solución de $AgNO_3$ a $0,05 M$ ¿La solubilidad aumentó o disminuyó? ¿Por qué?

Con todo esto, hemos visto cómo calcular la solubilidad con un ión común disuelto en la solución y también se vio que es muy útil guiarse con el principio de Le Châtelier para poder hacer los cálculos, como también se pudo llegar a comparaciones bastantes buenas (que al final del cálculo SIEMPRE se debe revisar).

Sin embargo, existen casos donde NO se pueden hacer estas aproximaciones, por lo que se debe proceder mediante un método más exacto. Este método se denomina

“método de la reacción neta”. Este método consiste en utilizar la reacción de un único equilibrio producido por la sal en cuestión disuelto en la solución.

Por ejemplo, si tomamos el caso que utilizamos la vez pasada, tenemos la siguiente reacción neta:



De esta reacción se puede ver que la cantidad de cationes Ag^{+} debido a la solubilidad de la sal y también se ve que es igual a la cantidad de aniones Cl^{-} en la solución. Luego, obtenemos la siguiente ecuación para $[Ag^{+}]$:

$$[Ag^{+}] = C_0 + [Cl^{-}]$$

donde C_0 está dado por la molaridad de $AgNO_3$. Luego, tomamos la ecuación de K_{ps} más relación, se obtiene

$$(C_0 + [Cl^{-}]) \cdot [Cl^{-}] = K_{ps}$$

de aquí se puede despejar $[Cl^{-}]$ para cualquier valor de C_0 y K_{ps} .

Ahora, ¿qué pasa si se trabaja con CaF_2 en una solución de $Ca(NO_3)_2$? La reacción neta es



por lo que, por el mismo razonamiento utilizado anteriormente, se obtiene que

$$[Ca^{+2}] = C_0 + \frac{1}{2}[F^{-}] ; C_0 = \text{molaridad del } Ca(NO_3)_2$$

o bien

$$[F^{-}] = C_0 + 2[Ca^{+2}] ; C_0 = \text{molaridad inicial de } F^{-}$$

Luego, con la ecuación de producto de solubilidad se puede utilizar con cualquiera de las ecuaciones anterior (que contenga 1 incógnita). De cualquier manera, saldrá una ecuación de tercer grado que se puede resolver fácilmente con métodos numéricos.

En todos los casos anteriores se ha utilizado un principio básico: las concentraciones de los iones que figuran en los productos de solubilidad pueden provenir de diversas fuentes, pero lo único que importa son sus concentraciones totales. Por motivos estequiométricos, Ag^{+} , Ca^{+2} y F^{-} se pueden tratar como si fuesen tipos de iones distintos, pero el sistema en equilibrio no discrimina si esos iones se añadieron o proceden de sales ligeramente solubles.

PRECIPITACIÓN SELECTIVA

Tanto en el análisis químico cualitativo como en el cuantitativo, con frecuencia es necesario aprovechar las solubilidades diferentes para separar sólo a una de las sales de una solución. Los cálculos que emplean los productos de solubilidad pueden revelarnos cuándo es posible una separación de este tipo. Como un ejemplo práctico, consideremos el siguiente caso:

Supongamos que tenemos una solución con los aniones Cl^- y CrO_4^{2-} y se le agrega AgNO_3 . Si tomamos las sales $\text{AgCl}(s)$ y $\text{Ag}_2\text{CrO}_4(s)$, los cuales son relativamente insolubles, ambos o uno podría precipitar al añadir AgNO_3 , alcanzando así otro nuevo equilibrio. ¿Cómo se puede llegar a una solución cuantitativa para este problema?

Para poder responder la pregunta, procedemos con las siguientes condiciones de borde: supongamos que inicialmente tenemos 0,10 M de NaCl y 0,010 M de Na_2CrO_4 , los productos de solubilidad de las sales de plata son:

$$\begin{aligned} [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] &= 1,8 \times 10^{-10} \\ [\text{Ag}^+]^2[\text{CrO}_4^{2-}] &= 1,2 \times 10^{-12} \end{aligned}$$

que son los productos de solubilidad para el caso en agua pura. Cuando el cation Ag^+ procedente del AgNO_3 añadido llega a la solución que contiene Cl^- y CrO_4^{2-} , las altas concentraciones locales de Ag^+ harán que los cocientes de reacción de $\text{AgCl}(s)$ y $\text{Ag}_2\text{CrO}_4(s)$ excedan sus productos de solubilidad, y como resultado se formarán ambos precipitados. Estos precipitados continuarán creciendo hasta que cada cociente de reacción sea igual o menor que su producto de solubilidad. Si se ha añadido un exceso de Ag^+ , sólo permanecerá un precipitado. En este caso, para decidir cuál de los dos permanecerá, se puede calcular la concentración de Ag^+ requerida para formar cada precipitado en condiciones de equilibrio. Para la solución inicial, en la que $[\text{Cl}^-] = 0,10 \text{ M}$ y $[\text{CrO}_4^{2-}] = 0,010 \text{ M}$,

$$\begin{aligned} [\text{Ag}^+]_{\text{AgCl}} &= \frac{1,8 \times 10^{-10}}{0,10} = 1,8 \times 10^{-9} \text{ M}, \\ [\text{Ag}^+]_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4} &= \left(\frac{1,2 \times 10^{-12}}{0,010} \right)^{1/2} = 1,1 \times 10^{-5} \text{ M}. \end{aligned}$$

A partir de los cálculos se puede ver que el $\text{Ag}_2\text{CrO}_4(s)$ no puede permanecer en equilibrio con la solución hasta que la concentración de Ag^+ alcance $1,1 \times 10^{-5} \text{ M}$, pero el $\text{AgCl}(s)$ se precipitará cuando la concentración de Ag^+ alcance $1,8 \times 10^{-9} \text{ M}$. Evidentemente, el AgCl se precipitará primero, mientras que el Ag_2CrO_4 no formará un precipitado hasta que se haya eliminado de la solución suficiente Cl^- como para permitir que la concentración de Ag^+ llegue a $1,1 \times 10^{-5} \text{ M}$. Suponiendo que el volumen de la solución no cambia después de añadir AgNO_3 , entonces la concentración de Cl^- en solución que se requiere para que el Ag_2CrO_4 se precipite (usando la concentración de Ag^+ determinada antes) es

$$\begin{aligned} [\text{Cl}^-]_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4} &= \frac{1,8 \times 10^{-10}}{1,1 \times 10^{-5}} = 1,6 \times 10^{-5} \text{ M} \\ &\cong 1,1 \times 10^{-5} \text{ M} \end{aligned}$$

La formación del Ag_2CrO_4 precipitado se utiliza algunas veces como indicador de punto final en la titulación de Cl^- con Ag^+ . El **punto de equivalencia** (punto en el que se han añadido cantidades químicamente equivalentes de los reactivos) de una titulación de Cl^- con Ag^+ aparecerá cuando $[\text{Cl}^-]=[\text{Ag}^+]$. Los valores calculados son muy próximos a dicho punto, y la fracción de Cl^- precipitada en forma de AgCl(s) cuando el Ag_2CrO_4 comienza a precipitarse es casi 1. Esto se muestra por lo siguiente

$$\text{Fracción de } \text{Cl}^- \text{ precipitada} = \frac{0,10 - (1,6 \times 10^{-5})}{0,10} = 0,99984 .$$

La primera aparición de $\text{Ag}_2\text{CrO}_4(\text{s})$ rojo es satisfactoria como indicador de punto final. El $\text{Ag}_2\text{CrO}_4(\text{s})$ rojo recién precipitado es apenas perceptible en una solución amarilla de CrO_4^{2-} llena de AgCl(s) blanco. Los puntos finales de tales titulaciones también pueden determinarse electroquímicamente usando un electrodo de plata pura.

Ejm.:

Suponga que se agregan 0,1 moles de AgNO_3 a 500 mL de una solución que contiene 0,10 moles de NaCl y 0,10 moles de NaBr . ¿Cuáles son los valores en el equilibrio de $[\text{Ag}^+]$, $[\text{Cl}^-]$ y $[\text{Br}^-]$?

Solución:

Los dos productos de solubilidad son

$$[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 1,8 \times 10^{-10}, \quad (\text{E.4})$$

$$[\text{Ag}^+][\text{Br}^-] = 5,0 \times 10^{-13} \quad (\text{E.5}).$$

A partir de la exposición anterior, cabe esperar que casi todo el Br^- se precipite como AgBr(s) y que se forme también algo de AgCl(s) . Si estas suposiciones no son correctas, habrá una contradicción. Para las estimaciones iniciales, se supone que se precipita todo el Br^- y que todo el catión Ag^+ restante se precipita en forma de AgCl(s) . Esto da que

$$\begin{aligned} \text{moles iniciales de } \text{AgBr(s)} &= 0,10, \\ \text{moles iniciales de } \text{AgCl(s)} &= 0,01. \end{aligned}$$

Usando el subíndice $_0$ para indicar las concentraciones iniciales ($t=0$), se obtiene que

$$\begin{aligned} [\text{Ag}^+]_0 &= 0 \text{ y } [\text{Br}^-]_0 = 0, \\ [\text{Cl}^-]_0 &= \frac{0,10 - 0,01}{0,500} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 0,180 \text{ M} . \end{aligned}$$

Con este valor para la concentración de Cl^- se puede calcular la concentración resultante de Ag^+ en la ecuación (E.4). Luego, la concentración resultante de Ag^+ puede utilizarse en la ecuación (E.5) para obtener la concentración de Br^- . Estos valores son

$$\begin{aligned} [\text{Ag}^+] &= 1,0 \times 10^{-9} \text{ M}, \\ [\text{Br}^-] &= 5,0 \times 10^{-4} \text{ M}. \end{aligned}$$

Aunque estas concentraciones son muy satisfactorias, es interesante saber por qué la concentración de Br^- resulta tan alta. Es evidente que en este sistema se está dejando de lado una reacción neta importante, la cual es



La expresión de la constante de equilibrio para esta reacción (¡0! No es el producto de solubilidad, dada la reacción que estamos tomando) es

$$K = \frac{[Br^{-}]}{[Cl^{-}]} = \frac{K_{ps}(AgBr)}{K_{ps}(AgCl)} = 2,8 \times 10^{-3}.$$

Esta ecuación muestra que las concentraciones de Cl^{-} y Br^{-} están en una relación constante cuando están presentes $AgCl(s)$ y $AgBr(s)$. Además, la reacción neta en juego muestra que puede usarse para establecer la siguiente relación estequiométrica entre las concentraciones inicial y final de Cl^{-} :

$$[Cl^{-}] = [Cl^{-}]_0 - [Br^{-}].$$

Este resultado cambia muy poco la concentración de Cl^{-} con respecto al valor de la concentración inicial de este anión, pero si los valores de K_{ps} de $AgCl(s)$ y $AgBr(s)$ fuesen más próximos, la diferencia sería considerable.

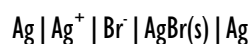
Este problema ilustra algunas de las dificultades que pueden surgir cuando están presentes dos equilibrios. Aunque el método de reacción neta puede dar una solución satisfactoria, requiere una cantidad considerable de razonamiento químico.

APLICACIONES

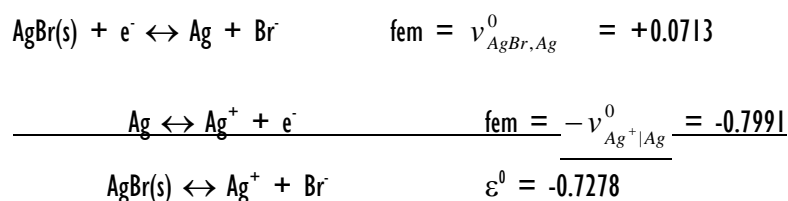
Aplicación a la electroquímica:

Se puede calcular la fem (fuerza electromotriz de la pila), ε , a partir del K_{ps} de una sal. El siguiente problema ilustra esta aplicación :

Tomemos el caso de la siguiente pila:



donde ocurren las siguientes reacciones en los electrodos:



luego, la fem de la pila será

$$\varepsilon = -0.7278 - \frac{0.05915}{1} \cdot \log([\text{Ag}^+][\text{Br}^-])$$

el caso anterior es en condiciones no estándares y con la sal saturada, además, de no tener otros iones disueltos. Entonces, en equilibrio, la fem de la pila vale 0, por lo tanto, se tiene lo siguiente:

$$0.7278 = -0.05915 \cdot \log([\text{Ag}^+][\text{Br}^-]_{\text{equilibrio}})$$

de donde podemos despejar el producto de solubilidad, que podemos distinguirlo en la ecuación anterior claramente, entonces se tiene lo siguiente:

$$([\text{Ag}^+][\text{Br}^-]_{\text{equilibrio}}) = K_{ps} = 4.8 \times 10^{-13}$$

De esta misma manera, también, conociendo el producto de solubilidad, se puede calcular la fem de una pila en condiciones estándares.

PROBLEMAS

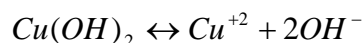
1.- Calcule K_{ps} de los siguientes compuestos dadas sus solubilidades:

- (a) AgBr, dado que su solubilidad es $5,3 \times 10^{-4} \frac{g}{litro}$
(b) Ba(OH)₂, dado que su solubilidad es 4,6 g por 0,250 litros

2.- Calcule la cantidad de gramos de las siguientes especies que se pueden disolver en un litro de agua, dadas las siguientes K_{ps}

- (a) AgI, donde su K_{ps} es $8,5 \times 10^{-17}$
(b) Sr(OH)₂, donde su K_{ps} es $3,2 \times 10^{-4}$

3.- Dado el siguiente equilibrio:



donde el K_{ps} de esta sal es $4,8 \times 10^{-20}$, calcule la cantidad de cationes y aniones disueltos en una solución saturada de la sal.

4.- Dado que el K_{ps} de BaCO₃ es 5×10^{-9} , cuál será la concentración final de los iones (aniones y cationes) si se le agrega inicialmente 150 mL de BaCrO₄ a 0,01 M y 150 mL de ZnCO₃?

5.- Se tiene 0,01 moles de AgNO₃ se añaden a 1 litro de disolución que es 0,1 M en Na₂CrO₄ y 0,005 M en NaIO₃. dados los valores de K_{ps} para el Ag₂CrO₄ y AgIO₃, 10^{-8} y 10^{-13} , respectivamente, calcular los moles de cualquier sólido formado en el equilibrio y las concentraciones de los iones Ag⁺, IO₃⁻ y CrO₄²⁻.

6.- Dado que $K_{ps} = 1 \times 10^{-6}$ para NaV y K_a para HV es 1×10^{-5} , en donde NaV es valerianato sódico y HV es ácido valeriánico CH₃(CH₂)₃COOH, calcular la solubilidad del NAV en los siguientes medios:

- (a) NaCl 0,1 M (despreciando efectos de coeficiente de actividad)
(b) HCl 0,001 M (despreciando efectos de coeficiente de actividad)

REFERENCIAS

- “Química Universitario”; Mahan, Bruce H.; 1968; pág. 173-180
- “Físico Química”; Levine, Ira; 1991; pág. 355-357
- “Química Física”; Barrow, Gordon; 3ª edición; 1978; vol. 1; pág. 165-173
- “Datos obtenidos del “Handbook of Chemistry & Physics”; 44ª edición; 1962; pág. 1746-1747,3258
- “Chemistry Problems”; Sienko, M.J.; 2ª edición; 1964; pág. 301-326
- “Química Física”; Barrow, Gordon; 3ª edición; 1978; vol. 2; pág. 707-708