9 Solubilidad y reacciones de precipitación

ACTIVIDADES

1. A 10 ºC, la solubilidad del KNO_3 es de 20,00 g/100,0 g de H_2O. Si se añaden 15 g de sal en 150 g de agua, ¿la disolución será saturada o insaturada? ¿Precipitará algo de KNO_3 en el fondo del vaso?

Una disolución saturada es aquella que contiene la máxima cantidad de soluto disuelto, admitido por el disolvente a cierta temperatura. Dicha cantidad viene dada por la solubilidad. Por tanto, la máxima cantidad de KNO_3 que puede disolverse en 150 g de agua es:

$$(150\ \text{g}\ H_2O)\cdot\frac{(20{,}00\ \text{g}\ KNO_3)}{(100{,}0\ \text{g}\ H_2O)} = 30{,}0\ \text{g}\ KNO_3$$

Es decir, en 150 g de agua (el disolvente) pueden disolverse hasta 30 g de KNO_3. Si solo se han disuelto 15 g de KNO_3, la disolución será insaturada. No precipitará, dado que la cantidad de KNO_3 es inferior a la solubilidad, todo el nitrato de potasio añadido se disolverá.

2. Predice si las siguientes sales son solubles en agua:

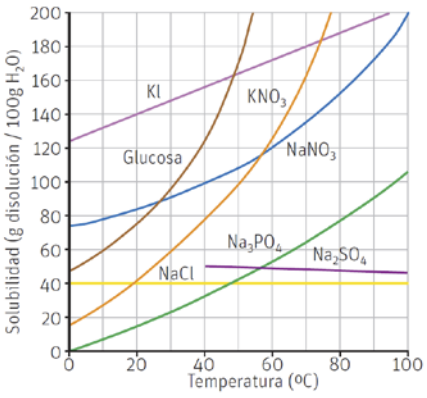
a) PbI_2 **b) $PbNO_3$** **c) AgCl**

a) Insoluble, ya que los yoduros de los cationes Ag^+, Pb^{2+} y Hg_2^{2+} no son solubles.

b) Soluble, ya que los nitratos comunes son todos solubles.

c) Insoluble, ya que los cloruros de los cationes Ag^+, Pb^{2+} y Hg_2^{2+} no son solubles.

3. Consultando la figura 9.2, estima el valor de la solubilidad del $NaNO_3$ a 40 ºC.



Para el $NaNO_3$, el valor de la ordenada (solubilidad por 100 g de disolvente) de la gráfica correspondiente a un valor de la abscisa de 40 (temperatura en ºC) es de 100. Es decir, el valor de la solubilidad de esta sal, a 40 ºC, es, aproximadamente, 100 g $NaNO_3$/100 g H_2O.

4. De acuerdo con los datos de la figura 9.2, señala si se podrá disolver 90 g de KNO_3 en 200 g de H_2O:

a) a 20 ºC **b) a 40 ºC**

a) El valor de la solubilidad indica la máxima cantidad de una sustancia que puede disolverse en una cantidad dada de disolvente. A 20 ºC, la solubilidad del KNO_3 es igual a 40 g/100 g H_2O. Por tanto, en 200 g de agua puede disolverse, como máximo, una cantidad de KNO_3 igual a:

$$(200\ \text{g}\ H_2O)\cdot\frac{(40\ \text{g}\ KNO_3)}{(100\ \text{g}\ H_2O)} = 80\ \text{g}\ KNO_3$$

Luego no será posible disolver 90 g de KNO_3 en 200 g de H_2O a la temperatura de 20 ºC.

b) A 40 ºC, la solubilidad del KNO_3 es igual a 80 g/100 g H_2O. Por tanto, en 200 g de agua puede disolverse, como máximo, una cantidad de KNO_3 igual a:

$$(200\text{ g } H_2O)\cdot\frac{(80\text{ g } KNO_3)}{(100\text{ g } H_2O)} = 160\text{ g } KNO_3$$

Luego sí será posible disolver 90 g de KNO_3 en 200 g de H_2O a la temperatura de 40 ºC.

5. Calcula la solubilidad del Ag_2CrO_4 sabiendo que su producto de solubilidad, a 25 ºC, tiene un valor de $K_s = 1{,}3 \cdot 10^{-12}$.

Si se designa por *s* la solubilidad molar del AgI en agua pura, de acuerdo con la estequiometría del equilibrio de disolución, se tiene:

	$Ag_2CrO_4(s)$	$\rightleftarrows$	$2\,Ag^+(aq)$	+	$CrO_4^{2-}(aq)$
$[\,]_0$			0		0
$\Delta[\,]$			$+2s$		$+s$
$[\,]_{eq.}$			$2s$		s

Sustituyendo estos valores en la expresión del producto de solubilidad, resulta:

$$K_s = [Ag^+]^2\,[CrO_4^{2-}] = (2s)^2\,(s) = 4s^3$$

Despejando el valor de *s* y sustituyendo valores, se obtiene:

$$s = \sqrt[3]{\frac{K_s}{4}} = \sqrt[3]{\frac{1{,}3\cdot 10^{-12}}{4}} = 6{,}9\cdot 10^{-5}\text{ mol L}^{-1}$$

6. La solubilidad del yoduro de plata, AgI, es $1{,}22 \cdot 10^{-8}$ mol L^{-1}, a 25 ºC. Calcula K_s para el AgI a esta temperatura.

Si se designa por *s* la solubilidad molar del AgI en agua pura, de acuerdo con la estequiometría del equilibrio de disolución, se tiene:

	$AgI(s)$	$\rightleftarrows$	$Ag^+(aq)$	+	$I^-(aq)$
$[\,]_0$			0		0
$\Delta[\,]$			$+s$		$+s$
$[\,]_{eq.}$			s		s

Sustituyendo estos valores en la expresión del producto de solubilidad, resulta:

$$K_s = [Ag^+][I^-] = (s)\,(s) = s^2 = (1{,}22\cdot 10^{-8})^2 = 1{,}49\cdot 10^{-16}$$

7. Cuando se mezclan disoluciones de $BaCl_2$ y K_2SO_4 se forma un sólido blanco. Escribe la ecuación iónica neta e indica de qué es dicho sólido.

El $BaCl_2$ y el K_2SO_4 son sales solubles que se disocian totalmente:

$$BaCl_2(aq) \rightarrow Ba^{2+}(aq) + 2\,Cl^-(aq)$$

$$K_2SO_4(aq) \rightarrow 2\,K^+(aq) + SO_4^{2-}(aq)$$

Al mezclar las disoluciones de dichas sales, los iones Ba^{2+} procedentes de la primera reaccionan con los iones SO_4^{2-} de la segunda, formando $BaSO_4$, que es insoluble y precipita:

$$BaCl_2(aq) + K_2SO_4(aq) \rightarrow 2\,KCl(aq) + BaSO_4(s)$$

Teniendo en cuenta que $BaCl_2$, K_2SO_4 y KCl son sales solubles que se disocian totalmente en sus iones, la ecuación iónica neta es:

$$Ba^{2+}(aq) + SO_4^{2-}(aq) \rightarrow BaSO_4(s)$$

8. Se prepara una disolución disolviendo 0,020 mol de NaCl y 0,15 mol de $Pb(NO_3)_2$. Predice si se forma o no un precipitado de $PbCl_2$.

Dato: K_s del $PbCl_2 = 1{,}7 \cdot 10^{-5}$

Teniendo en cuenta las disociaciones totales de las sales solubles dadas:

$$NaCl(s) \rightarrow Na^+(aq) + Cl^-(aq)$$

$$Pb(NO_3)_2(s) \rightarrow Pb^{2+}(aq) + 2\ NO_3^-(aq)$$

Un mol de NaCl produce un mol de iones Cl^-, y un mol de $Pb(NO_3)_2$ origina un mol de Pb^{2+}. Las concentraciones de Pb^{2+} y Cl^- en la mezcla formada son, inicialmente,

$$[Pb^{2+}] = \frac{(0{,}15\ mol)}{(1\,L)} = 0{,}15\ mol\ L^{-1}$$

$$[Cl^-] = \frac{(0{,}020\ mol)}{(1\,L)} = 0{,}020\ mol L^{-1}$$

Teniendo en cuenta el equilibrio de solubilidad del $PbCl_2$,

$$PbCl_2(s) \rightleftarrows Pb^{2+}(aq) + 2\ Cl^-(aq)$$

El valor del producto iónico en la mezcla recién formada es:

$$Q_s = [Pb^{2+}][Cl^-]^2 = (0{,}15\ ) \cdot (0{,}020\ )^2 = 6{,}0 \cdot 10^{-5} > K_s = 1{,}7 \cdot 10^{-5}$$

Dado que el producto iónico es mayor que el valor del producto de solubilidad, sí se formará precipitado de $PbCl_2$, lo que reducirá el valor de Q_s, hasta que, finalmente, sea igual a K_s.

9. Calcula la solubilidad del cloruro de plata, AgCl, en una disolución 0,02 mol L^{-1} de nitrato de plata, $AgNO_3$, si K_s del $AgNO_3 = 1{,}7 \cdot 10^{-10}$.

El $AgNO_3$ es una sal soluble que se disocia totalmente:

$$AgNO_3(aq) \rightarrow Ag^+(aq) + NO_3^-(aq)$$

Por tanto, la concentración de Ag^+ procedente del $AgNO_3$ es 0,02 mol L^{-1}. Si designamos por *s* la solubilidad molar del AgCl en una disolución 0,02 mol L^{-1} de $AgNO_3$, se tiene:

	AgCl (s)	$\rightleftarrows$	$Ag^+(aq)$	+	$Cl^-(aq)$
$[\ ]_0$			0,02		0
$\Delta[\ ]$			$+s$		$+s$
$[\ ]_{eq.}$			$0{,}02 + s$		s

Sustituyendo valores en la expresión del producto de solubilidad y despejando *s* se obtiene:

$$K_s = 1{,}7 \cdot 10^{-10} = [Ag^+][Cl^-] = (0{,}02 + s)\ s \approx (0{,}02)\ s \Rightarrow s = \frac{1{,}7 \cdot 10^{-10}}{0{,}02} = 8{,}5 \cdot 10^{-9}\ mol L^{-1}$$

10. Indica para cuáles de las siguientes sales la solubilidad aumenta al disminuir el pH.

a) $Ni(OH)_2$ b) AgCl c) $CaCO_3$

La solubilidad de una sal poco soluble que contiene un anión básico se hace mayor al aumentar la concentración de iones hidronio, es decir, al disminuir el pH. Por tanto,

a) La solubilidad del $Ni(OH)_2$ aumenta al disminuir el pH, dado que el anión OH^- es una base fuerte que reacciona con los iones hidronio desplazando hacia la derecha el equilibrio de solubilidad:

$$Ni(OH)_2(s) \rightleftarrows Ni^{2+}(aq) + 2\ OH^-(aq)$$

b) El ion cloruro, Cl^-, no tiene carácter básico, ya que es la base conjugada de un ácido fuerte (el HCl). En consecuencia, el pH no afecta, prácticamente, a la solubilidad del AgCl.

c) La solubilidad del $CaCO_3$ aumenta al disminuir el pH, dado que el anión CO_3^{2-} es una base (la base conjugada del HCO_3^-, un ácido muy débil) y, en consecuencia, reacciona con los iones hidronio desplazando hacia la derecha el equilibrio de solubilidad:

$$CaCO_3(s) \rightleftarrows Ca^{2+}(aq) + CO_3^{2-}(aq)$$

11. Se añade lentamente $AgNO_3(aq)$ a una disolución que contiene 0,010 mol L^{-1} de Cl^- y 0,010 mol L^{-1} de Br^-.

Determina qué sal (haluro) de plata precipita primero.

Datos: K_s (AgCl) = 1,7 · 10^{-10}; K_s (AgBr) = 5,0 · 10^{-13}

El equilibrio de solubilidad para el AgCl es:

$$AgCl(s) \rightleftarrows Ag^+(aq) + Cl^-(aq) \quad K_s = 1{,}7 \cdot 10^{-10}$$

La disolución estará saturada cuando Q_s iguale el valor de K_s. La concentración de Cl^- necesaria para ello es:

$$Q_s = [Ag^+][Cl^-] = K_s \Rightarrow [Ag^+] = \frac{K_s}{[Cl^-]} = \frac{1{,}7 \cdot 10^{-10}}{0{,}010} = 1{,}7 \cdot 10^{-8}\ \text{mol}L^{-1}$$

Por tanto, se requiere $[Ag^+] > 1{,}7 \cdot 10^{-8}$ mo L^{-1} para que empiece a precipitar AgCl. Análogamente, la concentración de Ag^+ necesaria para que la disolución esté saturada de AgI resulta:

$$AgI(s) \rightleftarrows Ag^+(aq) + I^-(aq) \quad K_s = 5{,}0 \cdot 10^{-13}$$

$$Q_s = [Ag^+]\,[I] = K_s \Rightarrow [Ag^+] = \frac{K_s}{[I^-]} = \frac{5{,}0 \cdot 10^{-13}}{0{,}010} = 5{,}0 \cdot 10^{-11}\ \text{mol}L^{-1}$$

Cuando la concentración de Ag^+ supera el valor de 5,0 · 10^{-11} mol L^{-1}, precipita el AgI. El AgCl precipita a partir de una concentración de Ag^+ de 1,7 · 10^{-8} mol L^{-1}. Por tanto, precipita primero el AgI.

12. Se añade HCl a una disolución que contiene 0,020 mol L^{-1} de Pb^{2+} y 0,010 mol L^{-1} de Ag^+. Determina la $[Cl^-]$ a partir de la cual precipita cada ion.

Datos: K_s ($PbCl_2$) = 1,6 · 10^{-5}; K_s (AgCl) = 1,7 · 10^{-10}

El equilibrio de solubilidad para el $PbCl_2$ es:

$$PbCl_2(s) \rightleftarrows Pb^{2+}(aq) + 2\ Cl^-(aq) \quad K_s = 1{,}6 \cdot 10^{-5}$$

La disolución estará saturada cuando Q_s iguale el valor de K_s. La concentración de Cl^- necesaria para ello es:

$$Q_s = [Pb^{2+}][Cl^-]^2 = K_s \Rightarrow [Cl^-] = \sqrt{\frac{K_s}{[Pb^{2+}]}} = \sqrt{\frac{1{,}6 \cdot 10^{-5}}{0{,}020}} = 2{,}8 \cdot 10^{-2}\ \text{mol}L^{-1}$$

Por tanto, se requiere $[Cl^-] > 2{,}8 \cdot 10^{-2}$ mol L^{-1} para que empiece a precipitar $PbCl_2$. Análogamente, la concentración de Cl^- necesaria para que la disolución esté saturada de AgCl resulta:

$$AgCl(s) \rightleftarrows Ag^+(aq) + Cl^-(aq) \quad K_s = 1{,}7 \cdot 10^{-10}$$

$$Q_s = [Ag^+]\,[Cl^-] = K_s \Rightarrow [Cl^-] = \frac{K_s}{[Ag^+]} = \frac{1{,}7 \cdot 10^{-10}}{0{,}010} = 1{,}7 \cdot 10^{-8}\ \text{mol}L^{-1}$$

Cuando la concentración de Cl^- supera el valor de 1,7 · 10^{-8} mol · L^{-1}, precipita el AgCl. El $PbCl_2$ precipita a partir de una concentración de Cl^- de 2,8 · 10^{-2} mol L^{-1}. Así precipita primero el AgCl.

Solubilidad. Expresión del producto de solubilidad

13. La crisoterapia (del griego, *khrysós*, oro) es la utilización del oro, o sus sales, en el tratamiento de enfermedades tales como la artritis reumatoide. Si, a 20 ºC, se añaden 360 g de $AuCl_3$ a 0,500 L de agua, cuando la disolución finalmente se satura, quedan 20 g de $AuCl_3$ en el fondo sin disolver. Calcula la solubilidad del cloruro de oro(III) en g $AuCl_3$/100 g H_2O.

Datos: densidad del agua (20 ºC) = 0,99823 g mL^{-1}

De los 360 g de $AuCl_3$ añadidos, 20 g precipitan en el fondo. Por tanto, la cantidad disuelta en los 0,500 L de agua es:

$$360 - 20 = 340\ \text{g}\ AuCl_3$$

La cantidad máxima de $AuCl_3$ que puede disolverse en 100 g de agua resulta:

$$(100\ \text{g}\ H_2O) \cdot \frac{(1\ \text{mL}\ H_2O)}{(0{,}99823\ \text{g}\ H_2O)} \cdot \frac{(1\ \text{L})}{(1000\ \text{mL})} \cdot \frac{(340\ \text{g}\ AuCl_3)}{(0{,}500\ \text{L}\ H_2O)} = 68\ \text{g}\ AuCl_3$$

Es decir, la solubilidad del $AuCl_3$, expresada en gramos de cloruro de oro(III) por cada 100 g de agua, es:

$$68\ \text{g}\ AuCl_3/100\ \text{g}\ H_2O$$

14. El Hg_2Cl_2, conocido como calomelanos, se ha utilizado en medicina como laxante y vermicida (sustancia que elimina las lombrices intestinales). La solubilidad del Hg_2Cl_2 en agua pura, a 20 ºC, es de 0,00020 g/100 mL de agua. Suponiendo que el volumen de la disolución es igual al volumen del disolvente, calcula, a 20 ºC:

a) La solubilidad molar del Hg_2Cl_2 en agua pura.

b) La densidad de la disolución saturada.

c) El volumen de agua necesario para disolver 1 g de Hg_2Cl_2.

a) La solubilidad del Hg_2Cl_2, expresada en mol L^{-1} es:

$$s = \frac{(0{,}00020\ \text{g}\ Hg_2Cl_2)}{(100\ \text{mL}\ H_2O)} \cdot \frac{(1000\ \text{mL}\ H_2O)}{(1\ \text{L}\ H_2O)} \cdot \frac{(1\ \text{mol}\ Hg_2Cl_2)}{(472{,}08\ \text{g}\ Hg_2Cl_2)} = 4{,}2 \cdot 10^{-6}\ \text{mol}L^{-1}$$

b) Una disolución saturada de Hg_2Cl_2 contiene 0,00020 g de soluto por cada 100 g de agua. El volumen de esta disolución es, prácticamente, el volumen del agua. Como la densidad del agua es, aproximadamente, de 1 g mL^{-1}, el volumen de la disolución será, prácticamente, de 100 mL.

Por tanto, la densidad de la disolución saturada resulta:

$$d = \frac{m}{V} = \frac{(0{,}0002\ \text{g} + 100\ \text{g})}{(100\ \text{mL})} = 1{,}0\ \text{g}\ mL^{-1}$$

c) El volumen, expresado en litros, necesario para disolver 1 g de Hg_2Cl_2 es:

$$(1\ \text{g}\ Hg_2Cl_2) \cdot \frac{(100\ \text{mL}\ H_2O)}{(0{,}00020\ \text{g}\ Hg_2Cl_2)} \cdot \frac{(1\ \text{L}\ H_2O)}{(1000\ \text{mL}\ H_2O)} = 500\ \text{L}$$

15. Una dosis de 500 mg de cloruro de mercurio(II) (conocido como sublimado corrosivo, $HgCl_2$) es letal, mientras que esa misma cantidad de cloruro de mercurio(I), Hg_2Cl_2, es relativamente inocua. Dado que tanto los iones Hg^{2+} como los iones Hg_2^{2+} son muy tóxicos, ¿cómo se explica la diferencia?

El Hg_2Cl_2 es muy insoluble en agua, de modo que solo una cantidad muy pequeña de iones Hg_2^{2+} se encuentran disueltos, en forma de iones $Hg_2^{2+}(aq)$ que puedan ser absorbidos por el organismo.

Por otra parte, el $HgCl_2$ es mucho más soluble, de manera que la concentración de iones $Hg^{2+}(aq)$ disueltos es suficientemente alta como para resultar letal.

16. El ion $[HgI_4]^{2-}$ reacciona con los iones Cu^+ para producir un precipitado rojo de $Cu_2[HgI_4]$. Esta sustancia sufre un cambio de color cuando se calienta: se vuelve marrón negruzco a 70 ºC. El termocromismo reversible del $Cu_2[HgI_4]$ se usa industrialmente como un indicador de color para comprobar si una máquina se calienta demasiado cuando funciona. Escribe la expresión del producto de solubilidad del $Cu_2[HgI_4]$.

El $Cu_2[HgI_4]$ se disocia en agua dando iones Cu^+ y el ion complejo $[HgI_4]^{2-}$, según el equilibrio de disociación:

$$Cu[HgI_4](s) \rightleftarrows 2\ Cu^+(aq) + [HgI_4]^{2-}(aq)$$

La expresión del producto de solubilidad para el $Cu_2[HgI_4]$ es:

$$K_s = [Cu^+]^2\ [[HgI_4]^{2-}]$$

17. Uno de los grandes misterios de la geoquímica es la formación del mineral dolomita, $CaMg(CO_3)_2$. Este material se encuentra en inmensos depósitos que incluyen la totalidad de la cordillera de las Dolomitas en Europa. Escribe la ecuación química y la expresión de su producto de solubilidad para su disolución en agua.

$$CaMg(CO_3)_2(s) \rightleftarrows Ca^{2+}(aq) + Mg^{2+}(aq) + 2\ CO_3^{2-}(aq)$$

$$K_s = [Ca^{2+}]\ [Mg^{2+}]\ [\ CO_3^{2-}\ ]^2$$

Cálculo de la solubilidad

18. El sulfuro de cerio, Ce_2S_3, es el pigmento brillante rojo, no tóxico, destinado a remplazar los pigmentos hechos con metales tóxicos como el cadmio, el mercurio y el plomo. Teniendo en cuenta el equilibrio de solubilidad:

$$Ce_2S_3(s) \rightleftarrows 2\ Ce^{3+}(aq) + 3\ S^{2-}(aq)$$

Expresa la solubilidad molar, *s*, del Ce_2S_3 en función del producto de solubilidad, K_s.

Si se designa por *s* la solubilidad molar del Ce_2S_3 en agua pura, de acuerdo con la estequiometría del equilibrio de disolución, se tiene:

	$Ce_2S_3(s)$	$\rightleftarrows$	$2\ Ce^{3+}(aq)$	+	$3\ S^{2-}(aq)$
$[\ ]_0$			0		0
$\Delta[\ ]$			$+2s$		$+3s$
$[\ ]_{eq.}$			$2s$		$3s$

Sustituyendo estos valores en la expresión del producto de solubilidad y despejando el valor de la solubilidad, *s*, resulta:

$$K_s = [Ce^{3+}]^2[S^{2-}]^3 = (2s)^2\ (3s)^3 = 108\ s^5 \Rightarrow s = \sqrt[5]{\frac{K_s}{108}}$$

19. Los papiros egipcios revelan que el sulfuro de antimonio, que se encuentra en la naturaleza en forma del mineral estibinita, se utilizaba hace más de 3000 años para tratar la fiebre y enfermedades de la piel. Si la expresión del producto de solubilidad para el sulfuro de antimonio es $K_s = [Sb^{3+}]^2[S^{2-}]^3$:

a) ¿Cuál es la fórmula de esta sal?

b) Escribe la expresión que relaciona K_s con la solubilidad molar, *s*, del sulfuro de antimonio.

a) La fórmula unidad del sulfuro de antimonio contiene dos iones Sb^{3+} y tres iones S^{2-}. Por tanto, la fórmula empírica de esta sal es Sb_2S_3.

b) Si se designa por *s* la solubilidad molar del Sb_2S_3 en agua pura, de acuerdo con la estequiometría del equilibrio de disolución se tiene:

	$Sb_2S_3(s)$	$\rightleftarrows$	$2\ Sb^{3+}(aq)$	+	$3\ S^{2-}(aq)$
$[\ ]_0$			0		0
$\Delta[\ ]$			$+2s$		$+3s$
$[\ ]_{eq.}$			$2s$		$3s$

Sustituyendo estos valores en la expresión del producto de solubilidad, resulta: $K_s = [Sb^{3+}]^2\ [S^{2-}]^3 = 108\ s^5$.

20. Las piedras que se forman en el riñón son, en general, sales insolubles de calcio o magnesio, tales como CaC_2O_4, $Ca_3(PO_4)_2$ o $MgNH_4PO_4$. Deduce para cada una de estas sales la relación entre la solubilidad molar en agua pura, *s*, y el producto de solubilidad, K_s.

Si se designa por *s* la solubilidad molar de la sal correspondiente en agua pura, de acuerdo con la estequiometría de los equilibrios de disolución se tiene:

	$CaC_2O_4(s)$	$\rightleftarrows$	$Ca^{2+}(aq)$	+	$C_2O_4^{2-}(aq)$
$[\ ]_0$			0		0
$\Delta[\ ]$			$+s$		$+s$
$[\ ]_{eq.}$			s		s

	$Ca_3(PO_4)_2(s)$	$\rightleftarrows$	$3\ Ca^{2+}(aq)$	+	$2\ PO_4^{3-}(aq)$
$[\ ]_0$			0		0
$\Delta[\ ]$			$+3s$		$+2s$
$[\ ]_{eq.}$			$3s$		$2s$

	$MgNH_4PO_4(s)$	$\rightleftarrows$	$Mg^{2+}(aq)$	+	$NH_4^+(aq)$	+	$PO_4^{3-}(aq)$
$[\ ]_0$			0		0		0
$\Delta[\ ]$			$+s$		$+s$		$+s$
$[\ ]_{eq.}$			s		s		s

Sustituyendo estos valores en la expresión del producto de solubilidad, resulta:

Para el $CaC_2O_4(s)$: $K_s = [Ca^{2+}][C_2O_4^{2-}] = (s)\ (s) = s^2 \Rightarrow s = \sqrt{K_s}$

Para el $Ca_3(PO_4)_2(s)$: $K_s = [Ca^{2+}]^3[PO_4^{3-}]^2 = (3s)^3\ (2s)^2 = 108\ s^5 \Rightarrow s = \sqrt[5]{\frac{K_s}{108}}$

Para el $MgNH_4PO_4(s)$: $K_s = [Mg^{2+}][OH^-][PO_4^{3-}] = (s)\ (s)\ (s) = s^3 \Rightarrow s = \sqrt[3]{K_s}$

21. El "efecto perla" de los pintauñas y pintalabios se debe al oxicloruro de bismuto, BiOCl, un polvo cristalino brillante.

El producto de solubilidad del BiOCl, correspondiente al equilibrio:

$$BiOCl(s) \rightleftarrows Bi^{3+}(aq) + 2\ OH^-(aq) + Cl^-(aq)$$

es $K_s = 1{,}8 \cdot 10^{-31}$. Calcula la solubilidad molar del BiOCl en una disolución de pH = 5,5.

Si se designa por *s* la solubilidad molar de la sal correspondiente en agua pura, de acuerdo con la estequiometría de los equilibrios de disolución se tiene:

	$BiOCl(s)$	+	$H_2O(l)$	$\rightleftarrows$	$Bi^{3+}(aq)$	+	$2\ OH^-(aq)$	+	$Cl^-(aq)$
$[\ ]_0$					0				0
$\Delta[\ ]$					$+s$				$+s$
$[\ ]_{eq.}$					s				s

La concentración de iones hidróxido, OH^-, en el equilibrio, cuando el pH es 5,5, vale:

$$pOH = 14{,}0 - pH = 14 - 5{,}5 = 8{,}5 \Rightarrow [OH^-] = 10^{-8{,}5}\ mol\ L^{-1}$$

Sustituyendo valores en la expresión del producto de solubilidad, resulta:

$$K_s = [Bi^{3+}][OH^-]^2[Cl^-] = (s)\ [OH^-]^2\ (s) \Rightarrow s = \sqrt{\frac{K_s}{[OH^-]^2}} = \sqrt{\frac{1{,}8 \cdot 10^{-31}}{(10^{-8{,}5})^2}} = 1{,}3 \cdot 10^{-7}\ mol\ L^{-1}$$

22. Supón que hay un depósito de cloruro de oro(I), AuCl, en el lecho de un río. ¿Qué volumen mínimo de agua, a 25 ºC, se necesita para disolver 1,0 g de iones oro(1+)? Se supone que el agua está en contacto con el cloruro de oro el tiempo suficiente para que la disolución quede saturada de esta sal.

Dato: K_s [AuCl] a 25 ºC = $2{,}0 \cdot 10^{-13}$

Si se designa por *s* la solubilidad molar del AuCl en agua pura, de acuerdo con la estequiometría del equilibrio de disolución, se tiene:

	$AuCl(s)$	$\rightleftarrows$	$Au^+(aq)$	+	$Cl^-(aq)$
$[\ ]_0$			0		0
$\Delta[\ ]$			$+s$		$+s$
$[\ ]_{eq.}$			s		s

Sustituyendo estos valores en la expresión del producto de solubilidad, resulta:

$$K_s = [Au^+][Cl^-] = (s)\,(s) = s^2 \Rightarrow s = \sqrt{K_s} = \sqrt{2{,}0 \cdot 10^{-13}} = 4{,}5 \cdot 10^{-7}\ \text{mol L}^{-1}$$

Por tanto, en 1 litro de disolución se disuelven $4{,}5 \cdot 10^{-7}$ mol de AuCl, que se disocian formando $4{,}5 \cdot 10^{-7}$ mol de iones Au^+. El volumen necesario para disolver la cantidad de AuCl necesaria para que haya 1,0 g de iones Au^+ disueltos resulta:

$$(1{,}0\ \text{g Au}^+) \cdot \frac{(1\ \text{mol Au}^+)}{(196{,}97\ \text{g Au}^+)} \cdot \frac{(1\ \text{L})}{(4{,}5 \cdot 10^{-7})} = 1{,}1 \cdot 10^4\ \text{L}$$

23. La máxima concentración permitida de iones Pb^{2+} en el agua potable es de 0,05 ppm (es decir, 0,05 g de Pb^{2+} en un millón de gramos de agua). Si el agua de un pozo subterráneo estuviera en equilibrio con el mineral anglesita, $PbSO_4$, ¿se rebasaría la cantidad impuesta por esta norma?

Dato: K_s [$PbSO_4$] = $1{,}6 \cdot 10^{-8}$

La máxima concentración permitida de iones Pb^{2+}, expresada en mol L^{-1}, es:

$$\frac{(0{,}05\ \text{g Pb}^{2+})}{(10^3\ \text{Kg agua})} \cdot \frac{(1\ \text{kg agua})}{(1\ \text{L agua})} \cdot \frac{(1\ \text{mol Pb}^{2+})}{(207{,}19\ \text{g Pb}^{2+})} = 2{,}4 \cdot 10^{-7}\ \text{mol L}^{-1}$$

Si se designa por *s* la solubilidad molar del $PbSO_4$ en agua pura, de acuerdo con la estequiometría del equilibrio de disolución, se tiene:

	$PbSO_4(s)$	$\rightleftarrows$	$Pb^{2+}(aq)$	+	$SO_4^{2-}(aq)$
$[\,]_0$			0		0
$\Delta[\,]$			$+s$		$+s$
$[\,]_{eq.}$			s		s

Sustituyendo estos valores en la expresión del producto de solubilidad, resulta:

$$K_s = [Pb^{2+}][SO_4^{2-}] = (s)\,(s) = s^2 \Rightarrow s = \sqrt{K_s} = \sqrt{1{,}6 \cdot 10^{-8}} = 1{,}3 \cdot 10^{-4}\ \text{mol L}^{-1}$$

Por tanto, el agua de un pozo que contuviera una disolución saturada de $PbSO_4$ tendría una concentración de iones Pb^{2+} igual a $1{,}3 \cdot 10^{-4}$mol L^{-1}, superior a la cantidad límite permitida.

24. El palmitato de magnesio, $Mg(C_{16}H_{31}O_2)_2$, es uno de los componentes del cerco de las bañeras. Se forma por precipitación de los iones palmitato, procedentes del jabón, con los iones Mg^{2+}, presentes en muchas aguas duras. Calcula la solubilidad molar del palmitato de magnesio en agua pura a 25 ºC.

Dato: K_s [$Mg(C_{16}H_{31}O_2)_2$], a 25 ºC, es $3{,}3 \cdot 10^{-12}$.

Si se designa por *s* la solubilidad molar del $Mg(C_{16}H_{31}O_2)_2$ en agua pura, de acuerdo con la estequiometría del equilibrio de disolución, se tiene:

	$Mg(C_{16}H_{31}O_2)_2(s)$	$\rightleftarrows$	$Mg^{2+}(aq)$	+	$2\ C_{16}H_{31}O_2^-(aq)$
$[\,]_0$			0		0
$\Delta[\,]$			$+s$		$+2s$
$[\,]_{eq.}$			s		$2s$

Sustituyendo estos valores en la expresión del producto de solubilidad, resulta:

$$K_s = [Mg^{2+}]\,[C_{16}H_{31}O_2^-]^2 = (s)\,(2s)^2 = 4s^3$$

Despejando *s* en la ecuación anterior y sustituyendo el valor de K_s para la temperatura correspondiente, se obtiene:

$$s = \sqrt[3]{\frac{K_s}{4}} = \sqrt[3]{\frac{3{,}3 \cdot 10^{-12}}{4}} = 9{,}4 \cdot 10^{-5}\ \text{mol L}^{-1}$$

25. El oxalato de calcio, CaC_2O_4, uno de los componentes más frecuentes de los cálculos renales, tiene un pK_s = 8,59 en el agua.

a) ¿Cuál es la solubilidad molar del oxalato de calcio en agua pura?

b) Si la concentración de iones Mg^{2+} en los líquidos descargados en el riñón es de 0,020 mol L^{-1} y la concentración de ion oxalato, $C_2O_4^{2-}$, es 0,035 mol L^{-1}, ¿precipitará oxalato de magnesio?

Dato: pK_s del MgC_2O_4 = 4,07

a) Si se designa por *s* la solubilidad molar de la sal correspondiente en agua pura, de acuerdo con la estequiometría del equilibrio de disolución, se tiene:

	$CaC_2O_4(s)$	$\rightleftarrows$	$Ca^{2+}(aq)$	+	$C_2O_4^{2-}(aq)$
$[\ ]_0$			0		0
$\Delta[\ ]$			$+s$		$+2s$
$[\ ]_{eq.}$			s		$2s$

Sustituyendo en la expresión del producto de solubilidad y despejando el valor de *s*, resulta:

$$K_s = [Ca^{2+}][C_2O_4^{2-}] = (s)\,(s) = s^2 \Rightarrow s = \sqrt{K_s} = \sqrt{10^{-8,59}} = 5,1 \cdot 10^{-5}\ \text{mol}\,L^{-1}$$

b) El producto iónico inicial para el oxalato de magnesio en el riñón vale:

$$Q_s = [Mg^{2+}][C_2O_4^{2-}] = (0,020) \cdot (0,035) = 7,0 \cdot 10^{-4}$$

Mientras que el producto de solubilidad del MgC_2O_4 es: $K_s = 10^{-pKs} = 10^{-4,07} = 8,5 \cdot 10^{-5}$.

Dado que $Q_s > K_s$, sí se formará precipitado de $MgC_2O_4(s)$, lo que hace disminuir el producto iónico hasta alcanzar un valor final igual al de K_s.

26. El cromato de plomo(II), o amarillo de París, era un pigmento común en las pinturas de color amarillo. Vincent van Gogh lo usó en sus famosos girasoles.

Calcula:

a) La solubilidad molar del cromato de plomo(II), $PbCrO_4$, en agua pura.

b) Los gramos de $PbCrO_4$ disueltos en 0,500 L de disolución saturada.

Dato: K_s [$PbCrO_4$] = $2,0 \cdot 10^{-14}$

a) Si se designa por *s* la solubilidad molar del $PbCrO_4$ en agua pura, de acuerdo con la estequiometría de los equilibrios de disolución, se tiene:

	$PbCrO_4(s)$	$\rightleftarrows$	$Pb^{2+}(aq)$	+	$CrO_4^{2-}(aq)$
$[\ ]_0$			0		0
$\Delta[\ ]$			$+s$		$+s$
$[\ ]_{eq.}$			s		s

Sustituyendo en la expresión del producto de solubilidad y despejando el valor de *s*, resulta:

$$K_s = [Pb^{2+}][CrO_4^{2-}] = (s)\,(s) = s^2 \Rightarrow \quad s = \sqrt{K_s} = \sqrt{2,0 \cdot 10^{-14}} = 1,4 \cdot 10^{-7}\ \text{mol}\,L^{-1}$$

b) Una disolución saturada de $PbCrO_4$ contiene una cantidad disuelta de dicha sal igual a su solubilidad, es decir, $1,4 \cdot 10^{-7}$ moles de $PbCrO_4$ por cada litro de disolución. Por tanto, los gramos disueltos en 0,500 litros son:

$$(0,500\ L) \cdot (1,4 \cdot 10^{-7}\ \text{mol}\ L^{-1}) \cdot (323,19\ \text{g}\ \text{mol}^{-1}) = 2,3 \cdot 10^{-5}\ \text{g}$$

27. El carbonato de calcio cristalizado, $CaCO_3$, puede existir en dos formas minerales: calcita y aragonito. En agua pura, la primera tiene un $K_s = 3,8 \cdot 10^{-9}$, mientras que el K_s de la segunda es de $6,0 \cdot 10^{-9}$.

a) ¿Cuál de los dos minerales es más soluble en agua?

b) En agua pura, ¿se transformará espontáneamente la calcita en aragonito? Calcula la constante de equilibrio para esta transformación.

a) Entre sales insolubles con la misma estequiometría (como es, obviamente, el caso de la calcita y el aragonito), las solubilidades molares están relacionadas de la misma forma que los valores de sus productos de solubilidad. Es decir, la sal con mayor valor de K_s tiene también la solubilidad mayor. En consecuencia, el aragonito ($K_s = 6{,}0 \cdot 10^{-9}$) es más soluble que la calcita ($K_s = 3{,}8 \cdot 10^{-9}$).

b) Las ecuaciones de los equilibrios heterogéneos de solubilidad de la calcita y del aragonito son:

$$(1)\ CaCO_3(\text{calcita}) \rightleftarrows Ca^{2+}(aq) + CO_3^{2-}(aq) \qquad K_1 = K_s\ (\text{calcita})$$

$$(2)\ CaCO_3(\text{aragonito}) \rightleftarrows Ca^{2+}(aq) + CO_3^{2-}(aq) \qquad K_2 = K_s\ (\text{aragonito})$$

Restando la ecuación (2) de la ecuación (1) se obtiene:

$$(3)\ CaCO_3(\text{calcita}) \rightleftarrows CaCO_3\ (\text{aragonito}) \quad K_3$$

Como ec (3) = ec (1) − ec (2), aplicando las reglas de la reacción inversa y la de los equilibrios múltiples: $K_3 = K_1 \cdot (K_2)^{-1} = K_1/K_2$.

Sustituyendo valores se obtiene:

$$K_3 = \frac{K_1}{K_2} = \frac{K_s(\text{calcita})}{K_s(\text{aragonito})} = \frac{3{,}8 \cdot 10^{-9}}{6{,}0 \cdot 10^{-9}} = 0{,}63$$

Reacciones de precipitación

28. El agua fluorada, utilizada para prevenir la caries dental, suele contener alrededor de 1 ppm de ion F^-, es decir, 1 g de F^- por cada 10^6 g de agua. El K_s del CaF_2 es $3{,}4 \cdot 10^{-11}$.

a) ¿Cuál es la concentración molar de ion fluoruro?

b) Si tenemos un agua dura, en la que exista una concentración de iones Ca^{2+} igual a 10^{-4} mol L^{-1}, ¿se formará un precipitado de CaF_2 en el proceso de fluoración?

a) La concentración de iones fluoruro, expresada en moles por litro, es:

$$\frac{(1{,}0\ g\ F^-)}{(10^6\ g\ H_2O)} \cdot \frac{(1\ mol\ F^-)}{(19{,}00\ g\ F^-)} \cdot \frac{(10^3 g\ H_2O)}{(1\ L\ H_2O)} = 5{,}3 \cdot 10^{-5}\ mol L^{-1}$$

b) La ecuación del equilibrio de solubilidad del CaF_2 es:

$$CaF_2(s) \rightleftarrows Ca^{2+}(aq) + 2\ F^-(aq) \qquad K_s = \{[Ca^{2+}][F^-]^2\}_{eq}$$

Para que se forme precipitado, el valor de Q_s debe ser mayor que el producto de solubilidad: $Q_s > K_s$. Si $[Ca^{2+}] = 10^{-4}$ mol L^{-1}, el producto de solubilidad vale:

$$Q_s = [Ca^{2+}][F^-]^2 = (10^{-4})\ (5{,}3 \cdot 10^{-5})^2 = 2{,}8 \cdot 10^{-13} < K_s$$

Por tanto, al ser $Q_s < K_s$, no se formará precipitado de CaF_2.

29. Los antiguos romanos añadían sulfato de calcio al vino para "aclararlo" y eliminar el plomo disuelto. Si la concentración inicial de Pb^{2+} es de 0,01 mol L^{-1}, ¿cuál es la concentración que permanece disuelta después de añadir un exceso de $CaSO_4$?

Datos: K_s [$CaSO_4$] = $2{,}4 \cdot 10^{-5}$; K_s [$Pb SO_4$] = $1{,}1 \cdot 10^{-8}$

Las ecuaciones de los equilibrios heterogéneos de solubilidad del $CaSO_4$ y del $PbSO_4$ son:

$$(1)\ CaSO_4(s) \rightleftarrows Ca^{2+}(aq) + SO_4^{2-}(aq) \qquad K_1 = K_s\ (CaSO_4)$$

$$(2)\ PbSO_4(s) \rightleftarrows Pb^{2+}(aq) + SO_4^{2-}(aq) \qquad K_2 = K_s\ (CaSO_4)$$

Restando la ecuación (2) de la ecuación (1) se obtiene:

$$(3)\ CaSO_4(s) + Pb^{2+}(aq) \rightleftarrows PbSO_4(s) + Ca^{2+}(aq) \qquad K_3$$

Si se designan por x los mol por litro de iones Pb^{2+} que precipitan al añadir un exceso de $CaSO_4$, de acuerdo con la estequiometría del equilibrio global anterior se tiene:

	$CaSO_4(s)$	+	$Pb^{2+}(aq)$	$\rightleftarrows$	$PbSO_4(s)$	+	$Ca^{2+}(aq)$
$[\ ]_0$			0,01				0
$\Delta[\ ]$			$-x$				$+x$
$[\ ]_{eq.}$			$0{,}01 - x$				x

Como ec (3) = ec (1) − ec (2), aplicando las reglas de la reacción inversa y la de los equilibrios múltiples: $K_3 = K_1 \cdot (K_2)^{-1} = K_1/K_2$.

Sustituyendo valores se obtiene:

$$K_3 = \frac{K_1}{K_2} = \frac{K_s(CaSO_4)}{K_s(PbSO_4)} = \frac{2{,}4 \cdot 10^{-5}}{1{,}1 \cdot 10^{-8}} = 2{,}2 \cdot 10^3$$

Sustituyendo en la expresión de K_3 se obtiene:

$$K_3 = \left\{\frac{[Ca^{2+}]}{[Pb^{2+}]}\right\}_{eq.} = \frac{x}{0{,}01 - x} = 2{,}2 \cdot 10^3$$

Resolviendo la ecuación de primer grado anterior se obtiene, redondeado a dos cifras significativas, $x = 1{,}0 \cdot 10^{-2}$. Dado el valor elevado de K_3, prácticamente precipita todo el Pb^{2+}. La concentración que permanece disuelta es:

$$[Pb^{2+}] = \frac{[Ca^{2+}]}{K_3} = \frac{1{,}0 \cdot 10^{-2}}{2{,}2 \cdot 10^3} = 4{,}6 \cdot 10^{-6}\ \text{mol}\,L^{-1}$$

30. En los años cincuenta y sesenta del pasado siglo, los motoristas y camioneros limpiaban con refrescos de cola los parachoques y faros cromados de sus vehículos. El H_3PO_4 reaccionaba químicamente con el cromo y formaba una capa superficial dura de fosfato de cromo, $CrPO_4$, que lo protegía.

a) Escribe la ecuación del equilibrio de disolución del $CrPO_4$ en agua, cuyo K_s es igual a $2{,}4 \cdot 10^{23}$.

b) Si la concentración de ion Cr^{3+} es 0,010 mol L^{-1}, ¿cuál es la mínima concentración de PO_4^{3-} necesaria para que empiece a precipitar $CrPO_4$?

c) Calcula la concentración de Cr^{3+} cuando la concentración de PO_4^{3-} sea de 0,00010 mol L^{-1}.

a) $CrPO_4(s) \rightleftarrows Cr^{3+}(aq) + PO_4^{3-}(aq)$

b) La disolución estará saturada cuando Q_s iguale el valor de K_s. La concentración de PO_4^{3-} necesaria para ello es:

$$Q_s = [Cr^{3+}][PO_4^{3-}] = K_s \Rightarrow [PO_4^{3-}] = \frac{K_s}{[Cr^{3+}]} = \frac{2{,}4 \cdot 10^{-23}}{0{,}010} = 2{,}4 \cdot 10^{-21}\ \text{mol}\,L^{-1}$$

Para que se forme precipitado, el valor inicial de Q_s debe ser mayor que el del producto de solubilidad: $Q_s > K_s$. Por tanto, se requiere $[PO_4^{3-}] > 2{,}4 \cdot 10^{-21}$ mol L^{-1} para que empiece a precipitar $CrPO_4(s)$.

c) Si la concentración de PO_4^{3-} es 0,00010 mol L^{-1}, en una disolución saturada de $CrPO_4$, la concentración de iones Cr^{3+} es:

$$[Cr^{3+}] = \frac{K_s}{[PO_4^{3-}]} = \frac{2{,}4 \cdot 10^{-23}}{0{,}00010} = 2{,}4 \cdot 10^{-19}\ \text{mol}\,L^{-1}$$

Si la concentración de Cr^{3+} supera este valor, se formará precipitado de $CrPO_4$.

31. El sedimento que se forma a veces en el fondo de una botella de vino está formado por cristales de bitartrato de potasio, $KC_4H_5O_6$. Su solubilidad en agua es apreciable: se disuelve 1,0 g en 165 mL a temperatura ambiente. Sin embargo, se requieren 8820 mL de etanol para disolver 1,0 g de esta sal.

a) Calcula el producto de solubilidad del bitartrato de potasio.

b) Explica por qué se forman cristales de bitartrato de potasio durante la fermentación de la uva.

a) La solubilidad del bitartrato de potasio, $KC_4H_5O_6$, expresada en moles por litro, s, es:

$$s = \frac{(1{,}0\ \text{g}\ KC_4H_5O_6)}{(0{,}165\ \text{L})} \cdot \frac{(1\ \text{mol}\ KC_4H_5O_6)}{(188{,}18\ \text{g}\ KC_4H_5O_6)} = 3{,}2 \cdot 10^{-2}\ \text{mol}\,L^{-1}$$

La ecuación del equilibrio de solubilidad del $KC_4H_5O_6$ es:

	$KC_4H_5O_6(s)$	$\rightleftarrows$	$K^+(aq)$	+	$C_4H_5O_6^-(aq)$
$[\ ]_0$			0		0
$\Delta[\ ]$			$+s$		$+s$
$[\ ]_{eq.}$			s		s

Sustituyendo el valor de la solubilidad molar, *s*, en la expresión del producto de solubilidad resulta:

$$K_s = [K^+][C_4H_5O_6^-] = (s)\ (s) = s^2 = (3{,}2 \cdot 10^{-2})^2 = 1{,}0 \cdot 10^{-3}$$

b) A medida que el zumo de uva fermenta, aumenta la concentración de etanol (alcohol etílico). Dado que la solubilidad del bitartrato de potasio es mucho menor en etanol que en agua, cuando la concentración de etanol es suficientemente alta, ya no puede disolverse todo el $KC_4H_5O_6$ disuelto inicialmente en el zumo (formado, fundamentalmente, por agua).

Efecto del ion común y del pH

32. Hasta la fecha, el ion litio, Li^+, es el tratamiento más seguro y eficaz para el trastorno bipolar (depresión maníaca), aunque la dosis debe controlarse, ya que un exceso de litio puede causar un paro cardíaco. Se considera que el nivel óptimo de litio en la sangre es de $1 \cdot 10^{-3}$ mol L^{-1}. El litio se suministra en forma de carbonato de litio.

a) Escribe la ecuación del equilibrio de solubilidad del carbonato de litio, Li_2CO_3.

b) Sugiere una forma de disminuir la solubilidad del Li_2CO_3 en agua.

c) Sugiere una forma de aumentar la solubilidad del Li_2CO_3 en agua.

a) $Li_2CO_3(s) \rightleftarrows 2\ Li^+(aq) + CO_3^{2-}(aq)$

b) Añadir una sal soluble que contenga el ion Li^+, por ejemplo, $LiNO_3$. De acuerdo con el principio de Le Châtelier, la adición de iones Li^+, procedentes de la disociación de la sal soluble de litio, desplaza el equilibrio de solubilidad del $Li_2CO_3(s)$ anterior hacia la izquierda, disminuyendo la solubilidad del carbonato de litio (efecto del ion común).

c) Añadir un ácido fuerte, por ejemplo, HCl. Dado que el ion carbonato, CO_3^{2-}, tiene carácter básico, reaccionará con el ácido, formando ácido carbónico, H_2CO_3, que se descompone dando CO_2 y H_2O:

$$CO_3^{2-}(aq) + 2\ HCl(aq) \rightarrow 2\ Cl^-(aq) + CO_2(g) + H_2O(l)$$

De acuerdo con el principio de Le Châtelier, la retirada de iones CO_3^{2-}, al reaccionar con el HCl, desplaza el equilibrio de solubilidad del $Li_2CO_3(s)$ hacia la derecha, aumentando así la solubilidad del carbonato de litio.

33. Para detectar huellas dactilares en objetos porosos, tales como la madera, la policía científica utiliza disoluciones de nitrato de plata, $AgNO_3$, que precipita los iones Cl^- presentes en la huella como AgCl. Sabiendo que el K_s del AgCl vale $1{,}6 \cdot 10^{-10}$, calcula la solubilidad de esta sal:

a) En agua pura.

b) En una disolución de NaCl 0,1 mol L^{-1}.

a) Si se designa por *s* la solubilidad molar del AgCl en agua pura, de acuerdo con la estequiometría del equilibrio de disolución se tiene:

	$AgCl(s)$	$\rightleftarrows$	$Ag^+(aq)$	+	$Cl^-(aq)$
$[\ ]_0$			0		0
$\Delta[\ ]$			$+s$		$+s$
$[\ ]_{eq.}$			s		s

Sustituyendo valores en la expresión del producto de solubilidad y despejando *s*, se obtiene:

$$K_s = [Ag^+][Cl^-] = (s)\ (s) = s^2 \Rightarrow s = \sqrt{K_s} = \sqrt{1{,}6 \cdot 10^{-10}} = 1{,}3 \cdot 10^{-5}\ \text{mol}L^{-1}$$

b) El NaCl es una sal soluble que se disocia totalmente:

$$NaCl(aq) \rightarrow Na^+(aq) + Cl^-(aq)$$

Por tanto, la concentración de Cl^- procedente del $NaCl_3$ es 0,10 mol L^{-1}. Si designamos por *s*' la solubilidad molar del AgCl en una disolución 0,1 mol L^{-1} de NaCl, se tiene:

	$AgCl(s)$	$\rightleftarrows$	$Ag^+(aq)$	+	$Cl^-(aq)$
$[\,]_0$			0		0
$\Delta[\,]$			$+s'$		$+s'$
$[\,]_{eq.}$			s'		$0,1 + s'$

Sustituyendo valores en la expresión del producto de solubilidad y despejando *s*, se obtiene:

$$K_s = 1,6 \cdot 10^{-10} = [Ag^+]\,[Cl^-] = (s')\,(0,10 + s') \approx s'\,(0,10) \Rightarrow s' = \frac{1,6 \cdot 10^{-10}}{0,10} = 1,6 \cdot 10^{-9}\ \text{mol}L^{-1}$$

34. Los objetos de cobre, al corroerse con los gases del aire, forman una capa, llamada "pátina", cuya composición depende de los contaminantes presentes en el aire. En el museo Rodin de Filadelfia, en 1992, se determinó que el principal componente de la pátina de la famosa escultura *El pensador*, de Rodin, es brocantita, $Cu_4SO_4(OH)_6$. Explica por qué la brocantita, que es insoluble en agua, se disuelve en ácidos.

El equilibrio de solubilidad de la brocantita en agua es:

$$Cu_4SO_4(OH)_6(s) \rightleftarrows 4\ Cu^{2+}(aq) + SO_4^{2-}(aq) + 6\ OH^-(aq)$$

Dado que el ion hidróxido, OH^-, es una base fuerte, reaccionará con un ácido, formando agua, en una reacción totalmente desplazada hacia la derecha. Si el ácido es, por ejemplo, el HCl, la ecuación de reacción de neutralización que tiene lugar es:

$$OH^-(aq) + HCl(aq) \rightarrow Cl^-(aq) + H_2O(l)$$

De acuerdo con el principio de Le Châtelier, la retirada de iones OH^-, al reaccionar con el HCl, desplaza el equilibrio de solubilidad hacia la derecha, aumentando así la solubilidad de la brocantita. El aumento es suficiente para que la brocantita pueda disolverse.

35. El polvo blanco con el que los levantadores de peso y los gimnastas se frotan las manos para tener un buen agarre de sus aparatos es carbonato de magnesio.

a) Calcula la solubilidad en agua del $MgCO_3$ suponiendo que la única reacción que tiene lugar es:

$$\mathbf{MgCO_3(s) \rightleftarrows Mg^{2+}(aq) + CO_3^{2-}(aq)}$$

b) Razona si la solubilidad del $MgCO_3$ será mayor o menor que el valor calculado en el apartado anterior.

Dato: K_s [$MgCO_3$] = $1,0 \cdot 10^{-5}$

a) Si se designa por *s* la solubilidad molar del $MgCO_3$ en agua pura, de acuerdo con la estequiometría de los equilibrios de disolución se tiene:

	$MgCO_3(s)$	$\rightleftarrows$	$Mg^{2+}(aq)$	+	$CO_3^{2-}(aq)$
$[\,]_0$			0		0
$\Delta[\,]$			$+s$		$+s$
$[\,]_{eq.}$			s		s

Sustituyendo en la expresión del producto de solubilidad y despejando el valor de *s*, resulta:

$$K_s = [Mg^{2+}][\,CO_3^{2-}\,] = (s)\,(s) = s^2 \Rightarrow \quad s = \sqrt{K_s} = \sqrt{1,0 \cdot 10^{-5}} = 3,16 \cdot 10^{-3}\ \text{mol}L^{-1}$$

Utilizando la masa molar como factor de conversión de moles a gramos, el valor de la solubilidad, expresada en g L^{-1}, es: $(3,16 \cdot 10^{-3}$ mol $L^{-1}) \cdot (84,32$ g $mol^{-1}) = 0,266$ g L^{-1}.

b) El ion carbonato, CO_3^{2-}, es la base conjugada del ion hidrogenocarbonato. Debido a su carácter básico, reacciona con el agua según el equilibrio:

$$CO_3^{2-}(aq) + H_2O(l) \rightleftarrows HCO_3^-(aq) + OH^-(aq)$$

De acuerdo con el principio de Le Châtelier, la retirada de iones CO_3^{2-}, al reaccionar con el agua, desplaza el equilibrio de solubilidad del $Mg_2CO_3(s)$ hacia la derecha. Por tanto, la solubilidad del carbonato de magnesio será mayor que el valor calculado en el apartado anterior, donde se ignoró la hidrólisis del ion carbonato.

36. El $BaCO_3$ es casi tan insoluble como el $BaSO_4$; sin embargo, una dosis de solo un gramo del carbonato es mortal, mientras que las papillas utilizadas para las radiografías del aparato digestivo contienen varios gramos de sulfato de bario.

a) ¿Cómo se explica la distinta toxicidad de estas sales?

b) Sugiere un antídoto en caso de ingestión de $BaCO_3$.

a) Aunque ambas sales tienen productos de solubilidad parecidos, de manera que sus solubilidades en agua pura son similares, en el medio fuertemente ácido del estómago, las solubilidades son muy diferentes. El ion sulfato no tiene carácter básico, ya que es la base conjugada de un ácido prácticamente fuerte. Por tanto, la solubilidad del $BaSO_4$ en medio ácido es casi la misma que en agua pura. Por el contrario, el ion carbonato es una base moderada que reacciona casi totalmente con los iones hidronio. De acuerdo con el principio de Le Châtelier, en presencia de iones hidronio, el equilibrio de solubilidad:

$$BaCO_3(s) \rightleftarrows Ba^{2+}(aq) + CO_3^{2-}(aq)$$

se desplaza hacia la derecha, para producir iones carbonato que compensen, en parte, los que se han eliminado en la reacción con los iones hidronio del ácido. En consecuencia, la solubilidad del $BaCO_3$ aumenta mucho al disminuir el pH.

b) Un antídoto para el $BaCO_3$ es el Na_2SO_4, ya que se forma $BaSO_4$, que es, como se ha indicado, insoluble también en medio ácido:

$$BaCO_3(s) + Na_2SO_4(aq) \rightarrow BaSO_4(s) + Na_2CO_3(aq)$$

El Na_2SO_4 debe administrarse con rapidez.

37. En septiembre de 2015, la NASA halla pruebas de la existencia actual de agua en Marte (probablemente, en forma de sales hidratadas). Que en un pasado hubo agua en Marte ya se sabía, dado que el análisis de rocas marcianas reveló la existencia del mineral jarosita, $KFe_3(OH)_6(SO_4)_2$, que solo se forma en presencia de agua.

a) Escribe la ecuación del equilibrio de disolución de jarosita en agua.

b) Explica por qué la jarosita es insoluble en agua, pero soluble en HCl.

c) Escribe la ecuación de la reacción de la jarosita con el HCl.

a) La ecuación del equilibrio de solubilidad de la jarosita en agua es:

$$KFe_3(OH)_6(SO_4)_2(s) \rightleftarrows K^+(aq) + 3\ Fe^{3+}(aq) + 6\ OH^-(aq) + 2\ SO_4^{2-}(aq)$$

b) Dado que el ion hidróxido, OH^-, es una base fuerte, reaccionará con el ácido clorhídrico, formando agua, en una reacción totalmente desplazada hacia la derecha:

$$OH^-(aq) + HCl(aq) \rightarrow Cl^-(aq) + H_2O(l)$$

De acuerdo con el principio de Le Châtelier, la retirada de iones OH^-, al reaccionar con el HCl, desplaza el equilibrio de solubilidad hacia la derecha, aumentando así la solubilidad de la brocantita, que acaba disolviéndose en un ácido fuerte como el HCl.

c) $KFe_3(OH)_6(SO_4)_2(s) + 6\ HCl \rightarrow K^+(aq) + 3\ Fe^{3+}(aq) + 2\ SO_4^{2-}(aq) + 6\ H_2O(l) + 6\ Cl^-(aq)$

Precipitación fraccionada

38. El método de Mohr es una técnica para determinar la cantidad de ion cloruro en una muestra desconocida. Como indicador, se añaden unas pocas gotas de una disolución de K_2CrO_4 y luego se mide el volumen de una disolución de $AgNO_3$, de concentración conocida, que debe añadirse antes de que aparezca un precipitado rojo de Ag_2CrO_4. Dada una disolución de 0,100 mol L^{-1} en Cl^- y 0,00250 mol L^{-1} en CrO_4^{2-} (procedentes del K_2CrO_4), si añadimos una disolución 0,100 mol L^{-1} de $AgNO_3$ gota a gota:

a) ¿Precipitará antes el AgCl ($K_s = 1,6 \cdot 10^{-10}$) o el Ag_2CrO_4 ($K_s = 1,9 \cdot 10^{-12}$)?

b) Cuando aparezca el color rojo del Ag_2CrO_4, ¿qué fracción del Cl^- inicial permanecerá en la disolución?

a) Los equilibrios de solubilidad para el AgCl y el Ag_2CrO_4 son, respectivamente:

$$AgCl(s) \rightleftarrows Ag^+(aq) + Cl^-(aq) \quad K_s = 1,6 \cdot 10^{-10}$$

$$Ag_2CrO_4 \rightleftarrows 2\,Ag^+(aq) + CrO_4^{2-}(aq) \quad K_s = 1,9 \cdot 10^{-12}$$

En una disolución en la cual $[Cl^-] = 0,100$ mol L^{-1} y $[CrO_4^{2-}] = 0,00250$ mol L^{-1}, precipitará AgCl cuando:

$$Q_s = [Ag^+][Cl^-] > K_s \Rightarrow [Ag^+] > \frac{K_s}{[Cl^-]} = \frac{1,6 \cdot 10^{-10}}{0,100} = 1,6 \cdot 10^{-9}\ \text{mol}L^{-1}$$

Mientras que precipitará Ag_2CrO_4 si:

$$Q_s = [Ag^+]^2[CrO_4^{2-}] > K_s \Rightarrow [Ag^+] > \sqrt{\frac{K_s}{[CrO_4^{2-}]}} = \sqrt{\frac{1,9 \cdot 10^{-12}}{0,00250}} = 2,8 \cdot 10^{-5}\ \text{mol}\ L^{-1}$$

Por tanto, precipitará antes el AgCl, ya que para ello se requiere una concentración de ion Ag^+ menor que para que empiece a precipitar Ag_2CrO_4.

b) El color rojo aparece cuando empieza a precipitar el cromato de plata, es decir, cuando la concentración de iones plata supera el valor de $2,8 \cdot 10^{-5}$ mol L^{-1}. Por otra parte, cuando $[Ag^+] = 2,8 \cdot 10^{-5}$ mol L^{-1}, ya hay precipitado de AgCl, de modo que:

$$Q_s = [Ag^+]\,[Cl^-] = K_s \Rightarrow [Cl^-] = \frac{K_s}{[Ag^+]} = \frac{1,6 \cdot 10^{-10}}{2,8 \cdot 10^{-5}} = 5,7 \cdot 10^{-6}\ \text{mol}L^{-1}$$

Es decir, cuando empieza a precipitar el Ag_2CrO_4, hecho revelado por la aparición del color rojo, casi todo el $Cl^-(aq)$ presente en la disolución inicial se encuentra precipitado en forma de AgCl. La fracción que continúa disuelta es:

$$\frac{[Cl^-(aq)]_f}{[Cl^-(aq)]_o} = \frac{5,7 \cdot 10^{-6}}{0,100} = 5,7 \cdot 10^{-5}$$

Por tanto, solo el $5,7 \cdot 10^{-3}$ % de los iones $Cl^-(aq)$ presentes en la disolución inicial continúan en la disolución cuando empieza a precipitar el Ag_2CrO_4. Es decir, el 99,9943 % de los iones $Cl^-(aq)$ de la disolución inicial se encuentran como precipitado de AgCl en el momento en que va a empezar la precipitación del cromato de plata.

39. Actividad smSaviadigital.com. RESUELVE.

La química y… la protección de monumentos de mármol

1. Calcula la solubilidad molar del $CaSO_4$ en agua pura.

La estequiometría del $CaSO_4$ es del tipo AB. Para este tipo de sales, la solubilidad molar, *s*, está relacionada con el producto de solubilidad, K_s, por la expresión: $s = \sqrt{K_s}$.

Sustituyendo el valor del producto de solubilidad del $CaSO_4$ se obtiene: $s = \sqrt{K_s} = \sqrt{9{,}1 \cdot 10^{-6}} = 3{,}0 \cdot 10^{-3}$ molL^{-1} .

2. Escribe la ecuación de la reacción del $BaCO_3$ con el ácido sulfúrico, H_2SO_4, para formar $BaSO_4$.

$$BaCO_3(s) + H_2SO_4(aq) \rightarrow BaSO_4(s) + CO_2(g) + H_2O(l)$$

3. Calcula la solubilidad molar del $BaSO_4$ en agua pura y compárala con la del $CaSO_4$.

La estequiometria del $BaSO_4$ es, igual que la del $CaSO_4$, del tipo AB. Para este tipo de sales, la solubilidad molar, *s*, está relacionada con el producto de solubilidad, K_s, por la misma expresión:

$$s = \sqrt{K_s}$$

Sustituyendo el valor del producto de solubilidad del $BaSO_4$ se obtiene: $s = \sqrt{K_s} = \sqrt{1{,}1 \cdot 10^{-10}} = 1{,}0 \cdot 10^{-5}$ molL^{-1} .

AUTOEVALUACIÓN

1. La solubilidad del $HgCl_2$ en agua, a la temperatura de 20 ºC, es 7,4 g/100 mL. La cantidad de $HgCl_2$ disuelta en medio litro de una disolución saturada, a 20 ºC, es:

a) 7,4 g **c) 37 g**

b) 1,48 g **d) más de 37 g**

c

2. Un componente de la hermosa pátina superficial verde que se forma en los tejados de cobre es un carbonato básico de cobre, $Cu_2(OH)_2CO_3$. La expresión del producto de solubilidad para la disolución de dicho compuesto en agua es:

a) $K_s = [CO_3^{2-}][OH^-]^2[Cu^{2+}]$

b) $K_s = [CO_3^{2-}][OH^-]^2[Cu^{2+}]^2$

c) $K_s = [CO_3^{2-}]^2[OH^-]^2[Cu^{2+}]^2$

d) $K_s = [CO_3^{2-}][OH^-][Cu^{2+}]$

b

3. La solubilidad molar, *s*, del MgF_2 en agua pura está relacionada con el producto de solubilidad, K_s, por la expresión:

a) $s = K_s$ **c) $s = \sqrt[3]{\frac{K_s}{4}}$**

b) $s = \sqrt{K_s}$ **d) $s = \sqrt[3]{K_s}$**

c

4. Señala para cuáles de las sustancias siguientes la solubilidad no depende del valor del pH:

a) $CaSO_4$

b) $Al(OH)_3$

c) $CaCO_3$

d) $BaSO_4$

a y d

5. La mejor manera de aumentar la solubilidad de $Pb(OH)_2$ en agua es:

a) Añadir más agua.

b) Añadir $Pb(NO_3)_2$.

c) Añadir NaOH.

d) Añadir HCl.

d

6. A 500,0 mL de una disolución acuosa saturada de $BaSO_4$ se les añaden 10 g de Na_2SO_4, una sal muy soluble en agua. ¿Cuál será el efecto sobre la disolución saturada?

a) Disminuye la concentración de Ba^{2+}.

b) Disminuye la concentración de SO_4^{2-} .

c) Se incrementa la solubilidad de $BaSO_4$.

d) No produce ningún efecto.

a