

# Equilibrios de solubilidad



## TEMARIO

CON ESCEPTICISMO: ¿Solubilidad o magia? 609  
 SOLUBLE O INSOLUBLE 610

- ¿Cómo se cuantifica la solubilidad? 611
- ¿CÓMO SE RESUELVE?: Solubilidad del AgCl 614
- ¿CÓMO SE RESUELVE?: Solubilidad de PbCl<sub>2</sub> 614
- TE TOCA A TI: Producto de solubilidad del cromato de plata 614
- ¿CÓMO SE RESUELVE?: Solubilidad en g/L 615
- TE TOCA A TI: Solubilidad a partir del producto de solubilidad 615
- EN EQUIPO: ¿Se disuelve? 615
- DESCÚBRELO TÚ: Factores que afectan la solubilidad I 615
- DESCÚBRELO TÚ: Factores que afectan la solubilidad II 616
- Factores que afectan la solubilidad 616
  - El efecto del ion común 616
  - TE TOCA A TI: Efecto del ion común 617
  - El efecto del pH 617
  - ¿CÓMO SE RESUELVE?: pH de precipitación de un hidróxido 618
  - TE TOCA A TI: pH de precipitación 618
  - TE TOCA A TI: Solubilidad y pH 619
  - EN LA RED: El pH y los cultivos 619
  - EN EQUIPO: El efecto del ion común y del pH 619
  - CTS Salud: Solubilidad, acidez y caries dental 620
- PROBLEMAS Y ACTIVIDADES 620
- BIBLIOGRAFÍA 621



## CON ESCEPTICISMO:

### ¿Solubilidad o magia?

Cuando una cosa se disuelve en otra parece que desaparece. Aparentemente ya no está, o cambió. Algunos niños dicen que la sal se funde un momento antes de disolverse en agua, que por eso se disuelve, porque se transforma en líquido antes de disolverse.

A nosotros la solubilidad es uno de esos fenómenos que dejó de sorprendernos hace tiempo por cotidiano y normal, pero si lo pensamos como niños y niñas pequeños, quizás nos asombremos.

Para las cosas que son solubles en agua, como la sal por ejemplo, lo que ocurre cuando las mezclamos es que una “se oculta” en la otra. El agua, ahora salada, parece la misma que antes, pero no lo es. Si tratas de imaginarte cómo ocurre esto a nivel microscópico, podrás hablar de iones y de interacción de cargas, de disolventes polares y no polares. En resumen, podrás explicar la solubilidad con algún modelo que te habrán enseñado en algún momento. Como tienes un modelo y explicas el fenómeno, la solubilidad no te sorprende. Pero cuando tratas de explicar la idea de que la solubilidad es un fenómeno físico, porque no hay reacción, porque en cualquier momento y por medios físicos puedes volver a tener lo que alguna vez disolviste, puede empezar a ser complicado. ¿Qué pasa cuando a la disolución de agua salada la quieres volver a separar? La calientas y evaporas el agua pero, ¿por qué al evaporar el agua la sal se separa? ¿Por qué la adición del calor hace que las cosas se “des-disuelvan”?



**Figura 17.1**

A simple vista, el agua de mar no parece tener tantas cosas disueltas.

Por ejemplo, tienes dos montones de polvo blanco, muy parecidos. Uno es muy soluble en agua y el otro no. Uno es harina y el otro azúcar pulverizada. ¿Cuál es la explicación? Fácil. La harina es no polar, el azúcar es un compuesto polar. Lo polar disuelve a lo polar, por lo tanto el agua disuelve al azúcar y no a la harina.

¡Muy bien! Pero, ¿se puede decir que la harina es completamente insoluble en agua, o habrá alguna forma de hacerla soluble?

¿Por qué lo polar se disuelve en lo polar? ¿Y lo no polar en lo no polar? ¿Por qué existen compuestos iónicos, como el que forma parte de los dientes, que no se disuelven en agua? ¿Qué significa realmente que una sustancia sea soluble en otra? ¿En cuántas disoluciones habrá sustancias “ocultas”? ¿Por qué hay sustancias polares que son más solubles en agua que otras sustancias también polares? ¿Por qué la acidez ayuda a disolver las cosas en agua? ¿Qué otros factores se pueden controlar para favorecer la solubilidad?

## SOLUBLE O INSOLUBLE

En el capítulo 7 dijimos que una disolución era una mezcla homogénea en la que las partículas de la fase dispersa (soluto) tienen el tamaño de átomos o moléculas. Por otro lado, en el capítulo 14 estudiamos que era posible disolver a un soluto  $S$  en un disolvente  $D$  si las atracciones entre las partículas de  $S$  y  $D$  eran mayores que las atracciones entre las partículas de  $D$  entre sí y las de  $S$  entre sí.

En el presente capítulo analizaremos de manera particular los casos en los que el disolvente es el agua y el soluto es un sólido, particularmente una sal. Trataremos primero algunos aspectos cualitativos del proceso de solvatación, a nivel microscópico y luego veremos cómo se evalúa la solubilidad cuantitativamente.

Hay trillones de sustancias químicas, naturales algunas, sintéticas otras, ¿podremos separarlas en dos grandes categorías, las que son solubles en agua y las que no?

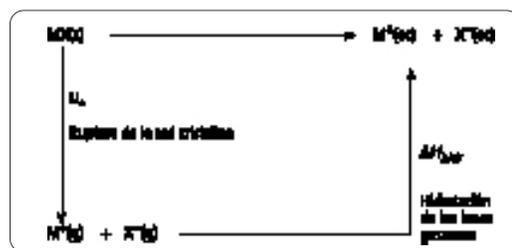
Leamos con detenimiento la definición de solubilidad que vimos en el capítulo 7:

La **solubilidad** de un soluto particular es la cantidad máxima de ese soluto que se puede disolver en una cierta cantidad de disolvente a una determinada temperatura.

En particular, la solubilidad en agua acostumbra expresarse como los gramos de sustancia que logran disolverse en 100 mL de agua a 25°C.

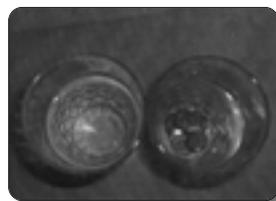
Para algunas sustancias, la solubilidad en agua es mayor que para otras, o lo que es lo mismo, hay unas sustancias más solubles que otras. La pregunta ahora es ¿a qué pueden deberse las diferencias en solubilidad?

El fenómeno que nos interesa, la solvatación de una sal iónica por el agua, se representa mediante la siguiente reacción (en la que por simplicidad, elegimos el caso de una sal simple como  $M^+X^-$ ):



**Figura 17.3**  
Ciclo termodinámico para hacer en dos pasos la solvatación de los iones de una sal.

Para entender por qué la solubilidad de algunas sustancias es tan distinta a la de otras, escribamos este proceso en dos pasos, planteando un ciclo termodinámico semejante a lo que hicimos en el capítulo 8 (ver figura 17.3).

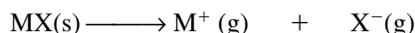


**Figura 17.2**  
Hay trillones de sustancias químicas, pero podemos clasificarlas en dos grupos: las solubles en agua y las insolubles en agua.

**Figura 17.4**

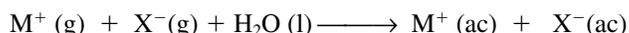
Las estalactitas en las cuevas son un ejemplo de equilibrios de solubilidad-precipitación de las sales de calcio.

Para que se lleve a cabo el primer paso, la ruptura de la red cristalina,



es necesario suministrar energía. La energía necesaria para romper la red es igual a la energía de red cristalina (ver capítulo 15), pues hay que vencer las fuertes atracciones electrostáticas que mantienen unidos a los iones en el sólido cristalino.

En cambio, al llevarse a cabo el segundo paso, la hidratación de los iones,



se desprenderá energía, pues se establecerán atracciones electrostáticas tipo ion-dipolo entre los iones y el agua. El  $\Delta H$  de esta reacción lleva el nombre de cambio de entalpía estándar de hidratación de los iones.

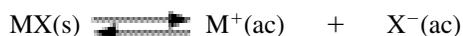
Con esto bajo consideración, podemos decir que para que el proceso de solubilización sea favorecido energéticamente, la entalpía desprendida en la hidratación de los iones debe ser mayor a la entalpía requerida para romper la red cristalina; de esto depende que una sal sea soluble o insoluble en agua.

El problema es que una elevada carga y/o un pequeño radio iónico, favorecen un valor grande de la energía de red cristalina, pero también provocan elevados valores del cambio de entalpía de hidratación. Por esta razón resulta complicado reconocer si el proceso global, que es la suma de estas dos reacciones para alguna sal en particular, estará favorecido o desfavorecido termodinámicamente. Por lo mismo algunas sales son fácilmente solubles, mientras que otras, aparentemente similares, no lo son.

### ¿Cómo se cuantifica la solubilidad?

Para muchas sustancias, los valores de la solubilidad están reportados en tablas. Una forma muy común de encontrar los valores que describen cuantitativamente la solubilidad de un soluto es con el máximo número de gramos de soluto que pueden disolverse en una cantidad dada de disolvente. A partir de este dato, si conocemos la masa molecular de esta sustancia, podremos expresar su solubilidad en moles por litro, a lo que se le conoce como solubilidad molar de un compuesto.

Un soluto formado por iones, al disolverse en agua da lugar a cationes hidratados y aniones hidratados. En el caso particular (aunque muy común), de las sales iónicas que son sólo ligeramente solubles, se suele cuantificar su solubilidad mediante el estudio del siguiente equilibrio:



Se puede escribir la constante de equilibrio

$$K = \frac{[\text{M}^+][\text{X}^-]}{[\text{MX}]}$$

Como ya se vio en el capítulo 10, cuando en un equilibrio participa alguna sustancia sólida, la concentración de ésta no aparece en la expresión de la constante de equilibrio, ya que permanece constante. Esto ocurre con la concentración de MX, por lo que la expresión queda

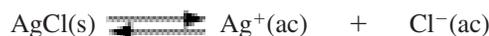
$$K[\text{MX}] = K_{ps} = [\text{M}^+][\text{X}^-]$$

Para cualquier equilibrio de solubilidad, la concentración del sólido no se incluye. A las constantes asociadas a los equilibrios de solubilidad se les conoce como *constante del producto de solubilidad*, o simplemente *producto de solubilidad* y se les denomina  $K_{ps}$ .

El **producto de solubilidad** de un compuesto iónico, es el producto de las concentraciones molares de los iones constituyentes, cada uno elevado a la potencia de su coeficiente estequiométrico en la ecuación de equilibrio.

Por ejemplo, si agregamos un poco de disolución de nitrato de plata,  $\text{AgNO}_3$  (en la cual hay disueltos iones  $\text{Ag}^+$  y iones  $\text{NO}_3^-$ ) a una disolución de  $\text{NaCl}$  (en la que se encuentran disueltos iones  $\text{Na}^+$  y iones  $\text{Cl}^-$ ) se forma un sólido poco soluble en agua, el cloruro de plata,  $\text{AgCl}$ , lo que es evidente por la turbidez blancuzca que aparece donde antes había una disolución transparente.

Sin embargo, no todos los iones  $\text{Ag}^+$  se encuentran formando  $\text{AgCl}$  sólido. Algunos están disueltos y establecen el siguiente un equilibrio:



Para el cual se puede escribir una constante de equilibrio,

$$K = \frac{[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]}{[\text{AgCl}]}$$

o bien

$$K[\text{AgCl}] = K_{ps} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$$

El caso del  $\text{AgCl}$  es de los más simples; para sales con fórmulas más complicadas, las constantes del producto de solubilidad serían:



Los valores de las constantes del producto de solubilidad que se encuentran en las tablas, son para sales poco solubles y normalmente tienen valores muy por debajo de la unidad, como se observa en la tabla 17.1

A partir de los valores de  $K_{ps}$  podemos deducir la concentración de cada uno de los iones presentes cuando se precipita el sólido.

A la concentración de cada uno de los iones que permanece en solución cuando se precipita el sólido se le llama **solubilidad**.

**Figura 17.5**

La sal yoduro de plata es empleada también para "sembrar" las nubes para propiciar que llueva o que nieve más. Son varias las sustancias que pueden modificar el clima mediante su inyección a las nubes, entre otras se encuentran el hielo seco y el yoduro de plata.



**Figura 17.6**

El yoduro de plata tiene una constante de producto de solubilidad muy pequeña de  $8.3 \times 10^{-17}$  por eso en cuanto se encuentran en una disolución los iones plata y los iones yoduro, y su concentración crece por encima de  $9.11 \times 10^{-9}$  M, enseguida precipita el yoduro de plata.

Por ejemplo, para el yoduro de plata (AgI) a  $25^\circ\text{C}$ , el  $K_{ps}$  es  $8.3 \times 10^{-17}$ .

$$K_{ps} = 8.3 \times 10^{-17} = [\text{Ag}^+][\text{I}^-]$$

Se acostumbra no escribir las unidades de la  $K_{ps}$ , ya que dichas unidades son obvias. Por ejemplo, cuando la sal se disocia en dos iones monocargados, como es este caso, las unidades de la  $K_{ps}$  son  $\text{M}^2$ .

La concentración de los iones que permanecen en disolución es, despejando de la ecuación anterior,

$$[\text{Ag}^+] = [\text{I}^-] = (8.3 \times 10^{-17})^{1/2} \text{M}$$

o bien

$$[\text{Ag}^+] = [\text{I}^-] = (9.11 \times 10^{-9})$$

La solubilidad del  $\text{Ag}^+$  o del  $\text{I}^-$  es de  $9.11 \times 10^{-9}$  M.

De aquí también podemos concluir que si las concentraciones de  $\text{Ag}^+$  y  $\text{I}^-$  son ambas inferiores a  $9.11 \times 10^{-9}$  M, no habrá precipitación de AgI.

En la tabla 17.1 se encuentran los valores de productos de solubilidad para algunas sales comunes. También se incluye aquí el valor de  $pK_s = -\log K_{ps}$ , definido de manera análoga al pH y el  $pK_a$ .

**Tabla 17.1**

Productos de solubilidad de algunas sales poco solubles a  $25^\circ\text{C}$ .

Nombre	Fórmula	$K_{ps}$	$pK_s$
Cloruro de plata	AgCl	$1.6 \times 10^{-10}$	9.8
Cloruro de plomo	PbCl <sub>2</sub>	$2.4 \times 10^{-4}$	3.62
Cloruro de mercurio (I)	Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	$3.5 \times 10^{-18}$	17.46
Bromuro de plata	AgBr	$7.7 \times 10^{-13}$	12.11
Yoduro de plata	AgI	$8.3 \times 10^{-17}$	16.08
Yoduro de plomo	PbI <sub>2</sub>	$1.4 \times 10^{-8}$	7.85
Carbonato de magnesio	MgCO <sub>3</sub>	$4.0 \times 10^{-5}$	4.4
Carbonato de calcio	CaCO <sub>3</sub>	$8.7 \times 10^{-9}$	8.06
Carbonato de bario	BaCO <sub>3</sub>	$8.1 \times 10^{-9}$	8.09
Carbonato de plomo	PbCO <sub>3</sub>	$3.3 \times 10^{-14}$	13.48
Hidróxido de magnesio	Mg(OH) <sub>2</sub>	$1.2 \times 10^{-11}$	10.92
Hidróxido de calcio	Ca(OH) <sub>2</sub>	$8.0 \times 10^{-6}$	5.1
Hidróxido de cobre (II)	Cu(OH) <sub>2</sub>	$2.2 \times 10^{-20}$	19.66
Hidróxido de hierro (II)	Fe(OH) <sub>2</sub>	$1.6 \times 10^{-14}$	13.8
Hidróxido de hierro (III)	Fe(OH) <sub>3</sub>	$1.1 \times 10^{-36}$	35.96
Hidróxido de aluminio	Al(OH) <sub>3</sub>	$1.8 \times 10^{-33}$	32.74
Sulfuro de cobre (II)	CuS	$6.0 \times 10^{-37}$	36.22
Sulfuro de hierro (II)	FeS	$6.0 \times 10^{-19}$	18.22
Sulfuro de plata	Ag <sub>2</sub> S	$6.0 \times 10^{-51}$	50.22
Sulfuro de plomo	PbS	$3.4 \times 10^{-28}$	27.47
Sulfuro de mercurio	HgS	$4.0 \times 10^{-54}$	53.4



¿CÓMO SE RESUELVE?:

**Solubilidad del AgCl**

Una manera de determinar experimentalmente una constante de un producto de solubilidad consiste en mezclar la sal insoluble con agua, agitando por largos períodos, y luego, mediante algún tipo de un análisis químico o instrumental determinar la concentración de alguno de los iones que constituyen dicha sal.

Suele mantenerse el sistema en agitación y repetirse la determinación hasta que el valor de la concentración que se obtiene ya no varía, lo que asegura que se ha alcanzado el equilibrio para la reacción de disolución.

Consideremos un ejemplo. Se agrega cloruro de plata a agua pura, agitando vigorosamente por varios días. Se filtra la mezcla y se analiza la disolución por absorción atómica<sup>1</sup> para determinar la concentración

de  $\text{Ag}^+$ . Se encuentra que  $[\text{Ag}^+] = 1.265 \times 10^{-5} \text{ M}$ .

Como sabemos por la ecuación química



por cada ion  $\text{Ag}^+$  que se disuelve, entra en la disolución un ion  $\text{Cl}^-$ . La concentración de iones plata será igual a la concentración de iones cloruro, es decir:

$$[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = 1.265 \times 10^{-5} \text{ M}$$

El valor de la constante del producto de solubilidad se obtiene entonces de manera muy simple:

$$K_{ps} = (1.265 \times 10^{-5})(1.265 \times 10^{-5}) = 1.6 \times 10^{-10}$$



¿CÓMO SE RESUELVE?:

**Solubilidad de  $\text{PbCl}_2$** 

En el caso en que el número de aniones y cationes en la fórmula de la sal no sea igual, hay que tener cierto cuidado con este tipo de cálculos. Veamos un ejemplo.

Se agrega cloruro de plomo(II) a un litro de agua pura a  $25^\circ\text{C}$ . Parte del sólido permanece sin disolverse en el fondo del matraz. La muestra se agita durante un tiempo para asegurar que se alcance el equilibrio entre el  $\text{PbCl}_2$  no disuelto y la disolución. Se realiza un análisis y se encuentra que la concentración de plomo es de 0.039M. Calculemos el  $K_{ps}$  para el  $\text{PbCl}_2$



$$K_{ps} = [\text{Pb}][\text{Cl}]^2$$

Sabemos por la ecuación química, que por cada ion  $\text{Pb}^{2+}$  que se disuelve, se encontrarán en la disolución dos iones  $\text{Cl}^-$ , de modo que si  $[\text{Pb}^{2+}] = 0.039\text{M}$ ,  $[\text{Cl}^-] = 0.078\text{M}$ . Sustituyendo estos valores en la expresión para la constante,

$$K_{ps} = (0.039)(0.078)^2 = 2.37 \times 10^{-4}$$

En este caso las unidades de la  $K_{ps}$  son  $\text{M}^3$ , las cuales también nos acostumbramos a ahorrar su escritura.



TE TOCA A TI:

**Producto de solubilidad del cromato de plata**

Calcula el valor de la constante del producto de solubilidad para el cromato de plata  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ , sabiendo que después de mezclar este sólido con agua y agitar hasta

alcanzar el equilibrio, la concentración de plata es de  $1.3 \times 10^{-4}\text{M}$ .

<sup>1</sup> La absorción atómica es una técnica analítica que permite cuantificar la concentración de iones metálicos en disolución.



### ¿CÓMO SE RESUELVE?: Solubilidad en g/L

Conociendo el producto de solubilidad del  $\text{PbI}_2$ , ¿cuál es la solubilidad del  $\text{Pb}^{2+}$  en g/L? El equilibrio de disolución del  $\text{PbI}_2$  es:



De donde sabemos que por cada ion  $\text{Pb}^{2+}$  disuelto, se habrán disuelto dos iones  $\text{I}^-$ , por lo tanto la concentración de iones  $\text{I}^-$  es el doble de la de iones  $\text{Pb}^{2+}$ , es decir  $[\text{I}^-] = 2[\text{Pb}^{2+}]$ . De la tabla 17.1 sabemos que

$$K_{ps} = [\text{Pb}^{2+}][\text{I}^-]^2 = 1.4 \times 10^{-8}$$

Con esta información podemos sustituir en la expresión del producto de solubilidad:

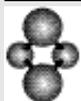
$$\begin{aligned} K_{ps} &= [\text{Pb}^{2+}][\text{I}^-]^2 = [\text{Pb}^{2+}]\{2[\text{Pb}^{2+}]\}^2 = 1.4 \times 10^{-8} = \\ &= 4[\text{Pb}^{2+}]^3 \\ [(1/4)(1.4 \times 10^{-8})]^{1/3} &= 1.518 \times 10^{-3} \text{ M} = [\text{Pb}^{2+}] \\ (1.518 \times 10^{-3} \text{ mol de Pb/L}) \times (207 \text{ g/mol de Pb}) &= \\ &= 0.327 \text{ g/L de Pb}^{2+} \end{aligned}$$

Vemos que en esta sal, cuando está disuelta se tiene un máximo de 0.327 g de Pb por cada litro de disolución.



### TE TOCA A TI: Solubilidad a partir del producto de solubilidad

Calcula la solubilidad en g/L del  $\text{Mg}^{2+}$  en una disolución saturada de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , sabiendo que su producto de solubilidad es  $K_{ps} = 1.2 \times 10^{-11}$ .



### EN EQUIPO: ¿Se disuelve?

¿Es posible disolver 0.7g de  $\text{PbCl}_2$ , en 100mL de agua? Para este compuesto,  $K_{ps} = 2.4 \times 10^{-4}$ .  
¿Es posible disolver 2.0g de  $\text{PbCl}_2$ , en 100 mL de agua?



### DESCÚBRELO TÚ: Factores que afectan la solubilidad 1

¿Qué tipo de iones disminuyen la solubilidad de las sales poco solubles?

#### Material

- $\text{PbCl}_2$  0.1g/100mL
- $\text{NaNO}_3$  1M
- $\text{NaCl}$  1M
- 3 vasos de precipitados
- Probeta de 50mL

#### Procedimiento

Coloca en cada uno de dos vasos de precipitados, 50mL de la disolución de  $\text{PbCl}_2$ . Al primer vaso agrega 50mL de  $\text{NaNO}_3$  1M. Al segundo, agrega 50mL de  $\text{NaCl}$  1M. Registra tus observaciones.

¿Qué tipo de iones disminuyen la solubilidad de las sales poco solubles?

## DESCÚBRELO TÚ:

### Factores que afectan la solubilidad 2

¿Qué tipo de sales poco solubles pueden disolverse agregando ácido?

#### Material

- $\text{CaF}_2$
- $\text{CaCO}_3$
- $\text{Ca}(\text{OH})_2$
- $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$
- HCl 1M
- 4 vasos de precipitados
- Probeta

#### Procedimiento

Con cada una de las sales de calcio prepara una mezcla compuesta de 0.005 moles de la sal y 50 mL de agua.

A cada una de estas mezclas añade poco a poco y con agitación constante hasta 20ml de HCl 1M hasta observar un cambio.

Anota tus observaciones.

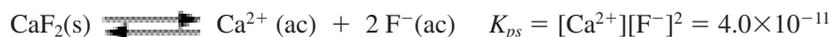
¿Qué tipo de sales poco solubles pueden disolverse agregando ácido?

## Factores que afectan la solubilidad

Como normalmente no se tiene a una de estas sales poco solubles en agua pura, sino que suele haber otras especies químicas en la disolución, la solubilidad de dicha sal puede verse modificada sustancialmente debido a la presencia de estas otras especies que pueden dar lugar a diversas reacciones paralelas que modifican el equilibrio de solubilidad. En esta sección analizaremos solamente dos de estos efectos: el efecto de un ion común y el efecto del pH.

### El efecto del ion común

Consideremos una disolución saturada de fluoruro de calcio,  $\text{CaF}_2$ , en la cual se ha establecido el equilibrio:



Tomando en cuenta que por cada ion  $\text{Ca}^{2+}$ , hay dos iones  $\text{F}^{-}$ , o lo que es lo mismo, que la concentración del ion fluoruro es el doble de la concentración del ion  $\text{Ca}^{2+}$ ,

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

la solubilidad del ion  $\text{Ca}^{2+}$  es entonces:

$$[\text{Ca}^{2+}]\{2[\text{Ca}^{2+}]\}^2 = K_{ps} = 4.0 \times 10^{-11} = 4[\text{Ca}^{2+}]^3$$

Despejándola de esta igualdad, la concentración de  $\text{Ca}^{2+}$  en esa disolución es  $2.16 \times 10^{-4}$  M. Ahora analicemos, ¿qué pasará si a esta disolución le agregamos un poco de la sal NaF, que es muy soluble en agua?

La ley de acción de masas (capítulo 10) nos dice que si aumenta la concentración de los productos, el equilibrio tenderá a desplazarse hacia los reactivos. En esta reacción entonces, un aumento en la concentración de fluoruros, desplazará el equilibrio hacia la precipitación del  $\text{CaF}_2$



Se forma más precipitado ← si aumenta la concentración de fluoruros.

Calculemos cuál será la concentración de  $\text{Ca}^{2+}$  si a la disolución saturada de  $\text{CaF}_2$  le agregamos fluoruro de sodio de modo que la concentración total de fluoruro sea ahora 0.1M.

$$K_{ps} = [\text{Ca}^{2+}][\text{F}^-]^2 = 4.0 \times 10^{-11}$$

$$[\text{Ca}^{2+}] = \frac{4.0 \times 10^{-11}}{[\text{F}^-]^2} = \frac{4.0 \times 10^{-11}}{[10^{-1}]^2} = 4.0 \times 10^{-9}$$

Lo que quiere decir que la concentración de  $\text{Ca}^{2+}$  en presencia de NaF 0.1M, es 53,500 veces menor que en agua pura. ( $2.16 \times 10^{-4} \text{M} / 4.0 \times 10^{-9} \text{M} = 53,500$ ).

Esto es lo que se conoce como el efecto del ion común, que consiste en el desplazamiento de los equilibrios causado por la adición de un compuesto que tiene un ion en común con las sustancias precipitables. En este caso, el ion común,  $\text{F}^-$ , se utiliza para disminuir la solubilidad del  $\text{CaF}_2$ .



### TE TOCA A TI: Efecto del ion común

Calcula la solubilidad del ion  $\text{Ag}^+$  en un litro de disolución saturada de  $\text{AgCl}$  a la que se le han añadido 10 gramos de  $\text{NaCl}$ .

### El efecto del pH

En muchos casos, los aniones que conforman una sal poco soluble tienen características marcadamente básicas, es decir, tienen una gran afinidad por el  $\text{H}^+$ . El ejemplo más sencillo de esta situación lo constituyen los hidróxidos. El ion  $\text{OH}^-$  forma sustancias poco solubles con todos los iones metálicos excepto los de la familia 1. Veamos el ejemplo del  $\text{Cu}(\text{OH})_2$



Esto significa que el ion  $\text{Cu}^{2+}$  tenderá a precipitar como hidróxido al encontrarse en un medio abundante en iones  $\text{OH}^-$ , es decir, alcalino. Sin embargo, la ley de acción de masas nos dice que si disminuye la concentración de alguno de los productos, el equilibrio se desplazará hacia la derecha. En este caso particular, la adición de  $\text{H}^+$  al medio elimina los  $\text{OH}^-$ , formando agua, lo que hace aumentar la concentración de  $\text{Cu}^{2+} (\text{ac})$  en la disolución.

Calculemos cuál sería la solubilidad molar del  $\text{Cu}^{2+}$  en una disolución saturada de  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  en agua pura, y compáremosla con su solubilidad en un medio amortiguado a  $\text{pH} = 7$  y uno a  $\text{pH} = 5$ .

Como en agua pura por cada ion  $\text{Cu}^{2+}$  disuelto, hay dos iones  $\text{OH}^-$ , la concentración de  $\text{OH}^-$  es el doble de la de  $\text{Cu}^{2+}$ , es decir

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

Sustituyendo en la expresión del producto de solubilidad

$$K_{ps} = [\text{Cu}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = [\text{Cu}^{2+}] \{2[\text{Cu}^{2+}]\}^2 = 2.2 \times 10^{-20}$$

De modo que, despejándola de la ecuación anterior, en agua pura la solubilidad del  $[\text{Cu}^{2+}] = 1.76545 \times 10^{-7} \text{M}$ . Si tenemos un valor fijo de  $\text{pH} = 7$ ,

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{M}$$

podemos sustituir este valor en la expresión del producto de solubilidad y despejar  $[\text{Cu}^{2+}]$

$$K_{ps} = [\text{Cu}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = 2.2 \times 10^{-20} = [\text{Cu}^{2+}][10^{-7}]^2$$

$$[\text{Cu}^{2+}] = 2.2 \times 10^{-6} \text{ M}$$

Si ahora hacemos  $\text{pH} = 5$ ,

$$[\text{H}^+] = 10^{-5} \text{ M}$$

y por lo tanto

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

$$K_{ps} = [\text{Cu}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = 2.2 \times 10^{-20} = [\text{Cu}^{2+}][10^{-9}]^2$$

$$[\text{Cu}^{2+}] = 2.2 \times 10^{-2} \text{ M}$$

Esto quiere decir que a  $\text{pH} = 5$  la solubilidad del  $\text{Cu}^{2+}$  es diez mil veces mayor que a  $\text{pH} = 7$ .



### ¿CÓMO SE RESUELVE?: pH de precipitación de un hidróxido

¿Cuál será el valor de  $\text{pH}$  al que iniciará la precipitación del  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ , en una disolución de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$   $0.1 \text{ M}$ ?  $K_{ps} = [\text{Cu}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = 2.2 \times 10^{-20}$

Este valor de  $K_{ps}$  nos dice que cuando

$$[\text{Cu}^{2+}][\text{OH}^-]^2 < 2.2 \times 10^{-20}$$

no habrá formación de precipitado, y que éste se empezará a formar cuando el producto  $[\text{Cu}^{2+}][\text{OH}^-]^2$  alcance este valor.

Para el caso que nos ocupa, en el que  $[\text{Cu}^{2+}] = 1 \times 10^{-1} \text{ M}$ , podemos calcular el valor de  $[\text{OH}^-]$  a partir del valor de  $K_{ps}$

$$K_{ps} = 2.2 \times 10^{-20} = [\text{Cu}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = 10^{-1}[\text{OH}^-]^2$$

Y despejando,

$$[\text{OH}^-] = 4.69 \times 10^{-10} \text{ M}$$

Recordemos que

$$[\text{OH}^-][\text{H}^+] = 10^{-14}$$

De donde

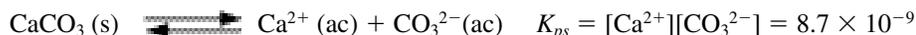
$$[\text{H}^+] = \frac{10^{-14}}{[\text{OH}^-]} = \frac{10^{-14}}{4.69 \times 10^{-10}} = 2.132 \times 10^{-5} \text{ M}$$



### TE TOCA A TI: pH de precipitación

¿Cuál será el valor de  $\text{pH}$  al que iniciará la precipitación del  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , en una disolución de  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$   $0.01 \text{ M}$ ,  $K_{ps} = [\text{Mg}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = 1.2 \times 10^{-11}$ .

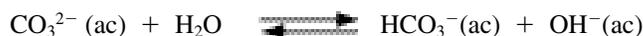
Un ejemplo muy importante de estos casos, en los que el  $\text{pH}$  modifica de manera importante la solubilidad de las sustancias, es el de los carbonatos, como el carbonato de calcio,  $\text{CaCO}_3$ , principal constituyente de la piedra caliza, que forma gran parte de la corteza terrestre. Esta sal tiene un producto de solubilidad de  $8.7 \times 10^{-9}$ , es decir



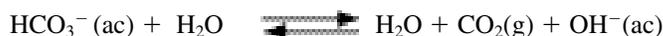
**Figura 17.7**

Los corales marinos están compuestos de carbonato de calcio, el cual se ve afectado si el pH del agua cambia. Ésta es una razón de preocupación por la sobrevivencia de estos corales en el mar.

El ion carbonato que se disuelve en muy pequeñas cantidades en el agua, participa a su vez con ella en un equilibrio ácido-base, formando el ion bicarbonato:



El ion bicarbonato, también es una base, y como tal, reacciona con el agua para formar ácido carbónico  $\text{H}_2\text{CO}_3$ , que inmediatamente se descompone en  $\text{H}_2\text{O}$  y el gas  $\text{CO}_2$  que se desprende:



Según la ley de acción de masas, será posible desplazar a estos dos últimos equilibrios hacia la derecha, si disminuye la concentración de alguno de los productos. Una manera de conseguir esto es agregando  $\text{H}^+$ , puesto que éste reaccionará con el  $\text{OH}^-$  formando agua. Así, al disminuir la concentración de  $\text{OH}^-$ , estos dos equilibrios se desplazarán hacia la derecha, disminuyendo la concentración original de  $\text{CO}_3^{2-}$ .

Pero recordemos que el  $\text{CO}_3^{2-}(\text{ac})$  proviene del equilibrio de disolución del  $\text{CaCO}_3(\text{s})$



Si disminuye la concentración de  $\text{CO}_3^{2-}(\text{ac})$ , por la adición de un ácido, este equilibrio se desplazará también a la derecha, favoreciendo la solubilización del  $\text{CaCO}_3$ . (Ver figura 17.7)



### TE TOCA A TI: Solubilidad y pH

¿Cuáles de las siguientes sustancias son más solubles en medio ácido que en medio básico?



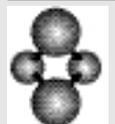
Escribe la reacción de solubilización en medio ácido, para las sustancias en las que ésta se lleve a cabo.



### EN LA RED: El pH y los cultivos

Haz una investigación sobre los cationes metálicos necesarios para el crecimiento apropiado de las plantas. Señala cuáles de ellos son más susceptibles de

precipitar si el pH es demasiado alto. Escribe las fórmulas de las especies insolubles que se formarían en cada caso.



### EN EQUIPO: El efecto del ion común y del pH

Forma equipos de 4 personas para la discusión. El problema es el siguiente:

En este capítulo estudiamos que hay dos causas que afectan la solubilidad de las sales iónicas en agua: la presencia de un ion común y el pH. Para algunos ca-

sos particulares, ambas causas se podrían unificar en una sola.

Discute con tus compañeros para qué tipo especial de compuestos se pueden unificar el efecto del ion común y el del pH en la solubilidad.



CTS Salud:

## Solubilidad, acidez y caries dental

Nuestros dientes están formados principalmente por un mineral conocido como hidroxiapatita, cuya fórmula es  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ . Esta sustancia, aunque es muy poco soluble en agua, tiende a disolverse en medio ácido, ya que contiene iones  $\text{PO}_4^{3-}$  y  $\text{OH}^-$ , que son bases de Brönsted con gran afinidad por el  $\text{H}^+$ . La reacción de disolución de la hidroxiapatita es la siguiente:



Aunque el pH normal de la saliva es cercano a la neutralidad, la presencia de azúcares puede causar un aumento considerable en la acidez del medio. Esto se debe a que las bacterias presentes en nuestra boca, fermentan estos azúcares, generando sustancias ácidas.

Durante la primera mitad del siglo xx, en el estado de Colorado en los Estados Unidos se realizaron estudios para encontrar la causa de la baja incidencia de caries entre los pobladores de la región. Una vez que se determinó que el fluoruro disuelto en el agua potable era la causa, se promovió que éste fuera añadido al agua potable a nivel mundial. En la actualidad la concentración de fluoruro recomendada para los depósitos de agua potable es de 1 mg/L.

El ion fluoruro sustituye al ion  $\text{OH}^-$  en la hidroxiapatita, formando la fluoroapatita,  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F})$ , que es mucho menos soluble en medio ácido, puesto que el  $\text{F}^-$  es una base de Brönsted mucho más débil que el  $\text{OH}^-$ .



**Figura 17.8**

Cuando éramos niños perdimos los dientes primarios o "de leche" y adquirimos los dientes permanentes que nos van a acompañar durante toda la vida.

## PROBLEMAS Y ACTIVIDADES

1. Escribe la expresión para la constante del producto de solubilidad de las siguientes sales:

  - a)  $\text{AgOH}$
  - b)  $\text{HgBr}_2$
  - c)  $\text{Tl}_2\text{SO}_4$
  - d)  $\text{BaCO}_3$
  - e)  $\text{Fe}_2\text{S}_3$
  - f)  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$
  - g)  $\text{PbSO}_4$
  - h)  $\text{Ca}(\text{oxalato})$
2. Considera disoluciones saturadas de las siguientes sales. Encuentra en cada caso, el valor de "x" que da la relación entre la concentración al equilibrio del catión y la del anión.

  - a)  $\text{BaSO}_4$ ,  $[\text{Ba}^{2+}] = x [\text{SO}_4^{2-}]$
  - b)  $\text{HgBr}_2$ ,  $[\text{Hg}^{2+}] = x [\text{Br}^-]$
  - c)  $\text{MgF}_2$ ,  $[\text{F}^-] = x [\text{Mg}^{+2}]$

- d)  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ ,  $[\text{Ag}^+] = x$   $[\text{SO}_4^{2-}]$   
 e)  $\text{Mg}_3(\text{AsO}_4)_2$ ,  $[\text{AsO}_4^{3-}] = x$   $[\text{Mg}^{2+}]$   
 f)  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $[\text{OH}^-] = x$   $[\text{Al}^{3+}]$

3. Los productos de solubilidad para las sales del problema 2, son:

	$\text{BaSO}_4$	$\text{HgBr}_2$	$\text{MgF}_2$	$\text{Ag}_2\text{SO}_4$	$\text{Mg}_3(\text{AsO}_4)_2$	$\text{Al}(\text{OH})_3$
$K_{ps} =$	$1.1 \times 10^{-10}$	$1.25 \times 10^{-19}$	$7.1 \times 10^{-9}$	$1.4 \times 10^{-5}$	$2 \times 10^{-20}$	$1.8 \times 10^{-33}$

Para cada compuesto, calcular la concentración al equilibrio para cada uno de sus iones.

- Calcula el valor de la constante del producto de solubilidad para el sulfuro de manganeso (II), sabiendo que después de mezclar este sólido con agua y agitar hasta alcanzar el equilibrio, la concentración de manganeso es  $1.732 \times 10^{-7}$  M.
- Calcula el valor de la constante del producto de solubilidad para el fluoruro de plomo  $\text{PbF}_2$ , sabiendo que después de mezclar este sólido con agua y agitar hasta alcanzar el equilibrio, la concentración de plomo es de  $2.1722 \times 10^{-3}$  M.
- Calcula la solubilidad del  $\text{Pb}^{2+}$  y la del  $\text{Cl}^-$  en una disolución saturada de  $\text{PbCl}_2$ .
- Calcula la solubilidad del ion  $\text{Pb}^{2+}$  en un litro de disolución saturada de  $\text{PbCl}_2$  a la que se han añadido 25 gramos de  $\text{NaCl}$ .
- Calcula la solubilidad del ion  $\text{Cl}^-$  en un litro de disolución saturada de  $\text{PbCl}_2$  a la que se han añadido 25 gramos de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ , que es soluble en agua.
- A partir del producto de solubilidad, calcula la solubilidad del  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  en agua pura. Calcula después su solubilidad molar en un medio amortiguador de  $\text{pH} = 9$  y uno de  $\text{pH} = 7$ .
- Calcula el  $\text{pH}$  de precipitación del  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , sabiendo que su producto de solubilidad es  $K_{ps} = 1.1 \times 10^{-36}$ .

## BIBLIOGRAFÍA

- Brown, T.L., LeMay, H.R. Jr., Bursten, B.E., *Química. La Ciencia Central*, Séptima edición, Pearson Ed. 1998.
- Chang, R., *Química*, McGraw Hill Interamericana, México, 1992.
- <http://www.gumshield.com/history/flouride.html>
- <http://www.medigraphic.com/pdfs/adm/od-2001/od015i.pdf>