

Equilibrios de solubilidad. Kps



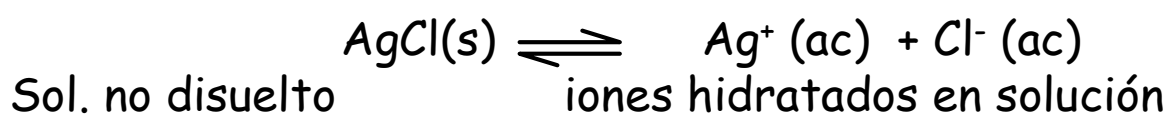
Acantilados blancos de Dover (CaCO_3)



Radiografía de intestino con contraste de BaSO_4

Prof. Verónica Daier

La constante del producto de solubilidad (o producto de solubilidad), K_{ps} , se expresa para sólidos que sean iónicos y ligeramente solubles en agua



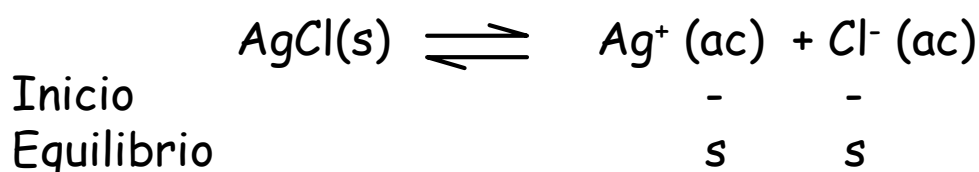
Solución acuosa saturada en equilibrio con soluto no disuelto

$$K_{ps} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 1,8 \cdot 10^{-10}$$

Solubilidad: cantidad que se disuelve para formar una solución saturada. $\text{g soluto} / 1 \text{ L solución}$

s: Solubilidad molar: moles de soluto que se disuelve para formar 1L de solución saturada. $\text{moles soluto} / 1 \text{ L solución}$

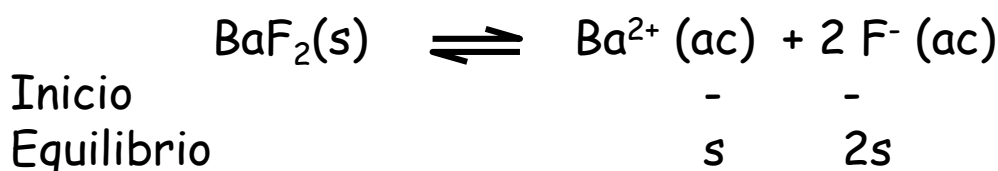
Ej. : a) Calcular la solubilidad, expresada en M, del cloruro de plata, sabiendo que el valor de K_{ps} es $1,8 \times 10^{-10}$ a 25°C .



$$K_{ps} = 1,8 \cdot 10^{-10} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = s^2$$

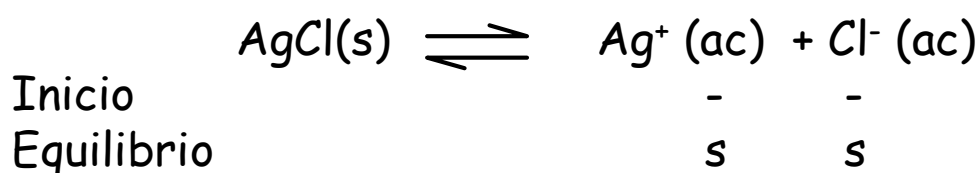
$$s = 1 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

3



$$K_{ps} = 1,84 \cdot 10^{-7} = [\text{Ba}^{2+}][\text{F}^-]^2 = s(2s)^2 = 4s^3$$

$$s = \sqrt[3]{\frac{K_{sp}}{4}} = 3,6 \cdot 10^{-3}$$



$$K_{ps} = 1,8 \cdot 10^{-10} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = s^2$$

$$s = 1 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

Cuando se tienen estequiometrías distintas NO se puede comparar directamente el valor de Kps. Debemos trabajar con los valores de solubilidad

	Ksp	s
CdS	$8,0 \cdot 10^{-7}$	$s = \sqrt{K_{sp}} = 8,9 \cdot 10^{-4}$
BaSO ₄	$1,1 \cdot 10^{-10}$	$s = \sqrt{K_{sp}} = 1 \cdot 10^{-5}$
BaF ₂	$1,84 \cdot 10^{-7}$	$s = \sqrt[3]{K_{sp}/4} = 3,6 \cdot 10^{-3}$
Ba(IO ₃) ₂	$4,01 \cdot 10^{-9}$	$s = \sqrt[3]{K_{sp}/4} = 1,0 \cdot 10^{-3}$

4

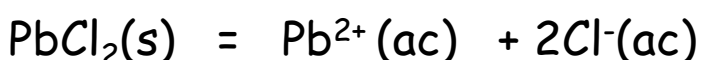
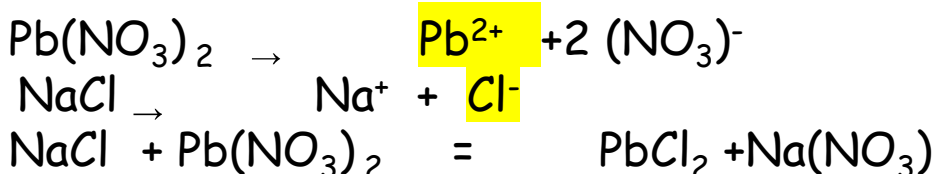
Para un equilibrio de solubilidad, al cociente de reacción, Q (con concentraciones molares actuales) se lo llama "producto iónico"

$Q > K_{sp}$ Precipita

$Q = K_{sp}$ equilibrio, solución saturada

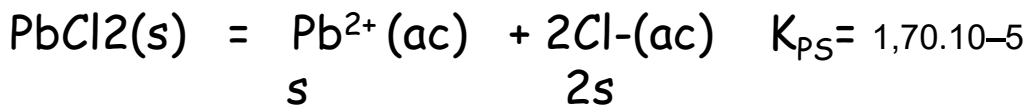
$Q < K_{sp}$ No precipita

Ej.: b) Se formará precipitado de PbCl₂ al mezclar 150 mL de Pb(NO₃)₂ 0,1 M con 100 mL de NaCl 0,2 M?



5

Ej.: Se formará precipitado de PbCl_2 al mezclar 150 mL de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 0,1 M con 100 mL de NaCl 0,2 M?



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

$$\begin{array}{l} 1000 \text{ mL} \text{ -----} 0,1 \text{ mol Pb}^{2+} \\ 150 \text{ mL} \text{ -----} = 0,015 \text{ mol} \end{array}$$

$$\begin{array}{l} 250 \text{ mL} \text{ -----} 0,015 \text{ mol Pb}^{2+} \\ 1000 \text{ mL} \text{ -----} = 0,06 \text{ mol} \end{array}$$

$$\begin{array}{l} 1000 \text{ mL} \text{ -----} 0,2 \text{ mol} \\ 100 \text{ mL} \text{ -----} = 0,02 \text{ mol} \end{array}$$

$$\begin{array}{l} 250 \text{ mL} \text{ -----} 0,02 \text{ mol Cl}^- \\ 1000 \text{ mL} \text{ -----} = 0,08 \text{ mol} \end{array}$$

$$Q = 0,06 \times (0,08)^2 = 3,84 \cdot 10^{-4}$$

Q mayor K_{ps} precipita

b) ¿Precipita hidróxido de calcio si se mezclan 250 ml de disolución 0,01 M de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ con 50 ml de disolución 0,1 M de NaOH ?

Ambos son electrolitos fuertes totalmente disociados:

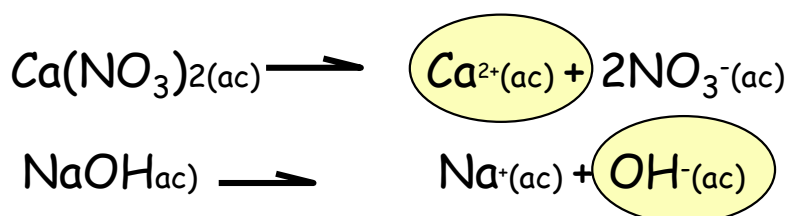
$$[\text{Ca}^{2+}] = 8,3 \times 10^{-3} \text{ M};$$

$$[\text{OH}^-] = 0,017 \text{ M}$$



$$Q_{ps} = [\text{Ca}^{2+}] [\text{OH}^-]^2 = 8,3 \cdot 10^{-3} \cdot (0,017)^2 = 2,4 \cdot 10^{-6}$$

$Q < K_{ps}$ NO PRECIPITA



$$\begin{array}{l} 1000 \text{ mL NaOH} \text{ ---} 0,1 \text{ mol} \\ 50 \text{ mL} \text{ -----} x = 0,005 \text{ moles} \\ 300 \text{ mL} \text{ -----} 0,005 \text{ moles de NaOH} \\ 1000 \text{ mL} \text{ -----} x: 0,017 \text{ moles} \end{array}$$

c) Si la $[Sr^{2+}]$ en solución es $2,5 \times 10^{-4} M$ ¿ocurrirá la precipitación de $SrSO_4(s)$ cuando se agregue suficiente Na_2SO_4 hasta lograr una solución $2,5 \times 10^{-4} M$ en iones sulfato?



$$Q = [Sr^{2+}] [SO_4] = 2,5 \times 10^{-4} \cdot 2,5 \times 10^{-4} = 6,25 \times 10^{-8}$$

$$K_{ps}(SrSO_4) = 3,44 \times 10^{-7}$$

$$Q < K_{ps} \Rightarrow \text{NO ppta}$$

d) ¿Cuál es la concentración mínima de $I^-_{(ac)}$ que puede provocar la precipitación de $PbI_{2(s)}$ a partir de una solución de $Pb(NO_3)_2$ $0,05 M$?

$$\text{Para que precipite } Q = K_{ps}(PbI_2) = 9,8 \times 10^{-9} = (Pb^{2+})(I^-)^2 = 0,05 \cdot [I^-]^2$$



$$K_{ps} = [Pb^{2+}] [I^-]^2$$

$$[I^-] = \sqrt{\frac{9,8 \times 10^{-9}}{0,05}} = 4,43 \times 10^{-4} M$$

Factores que modifican la solubilidad

{ Efecto de ion comun.
Formación de complejos.
Variación de pH

Efecto de ion comun.



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

Al trabajar en sistemas en equilibrio, el agregado de un producto de la reacción desplaza el equilibrio hacia la formación de reactivos. La solubilidad **DISMINUYE**

Ej: Calcular la solubilidad de fluoruro de calcio

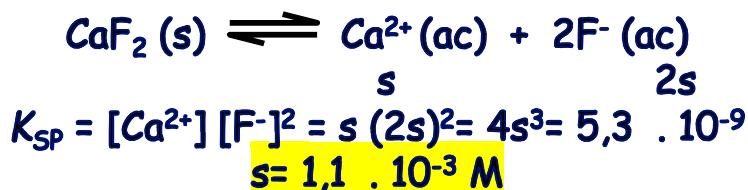
a) En agua pura

b) En solución $0,01 M$ de NaF

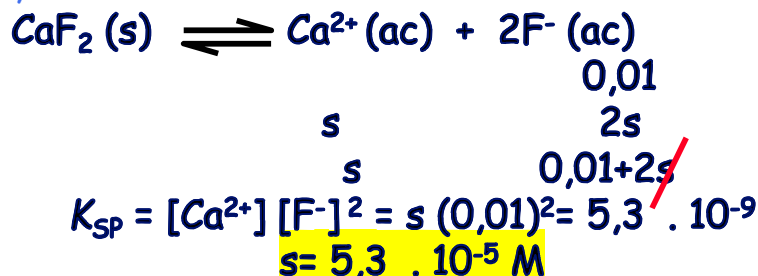
c) En solución $0,01 M$ de $CaCl_2$

Ej: Calcular la solubilidad de fluoruro de calcio

a) En agua pura

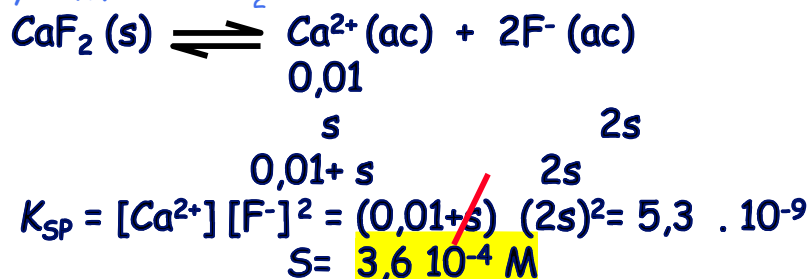


b) En solución 0,01 M de NaF



s despreciable

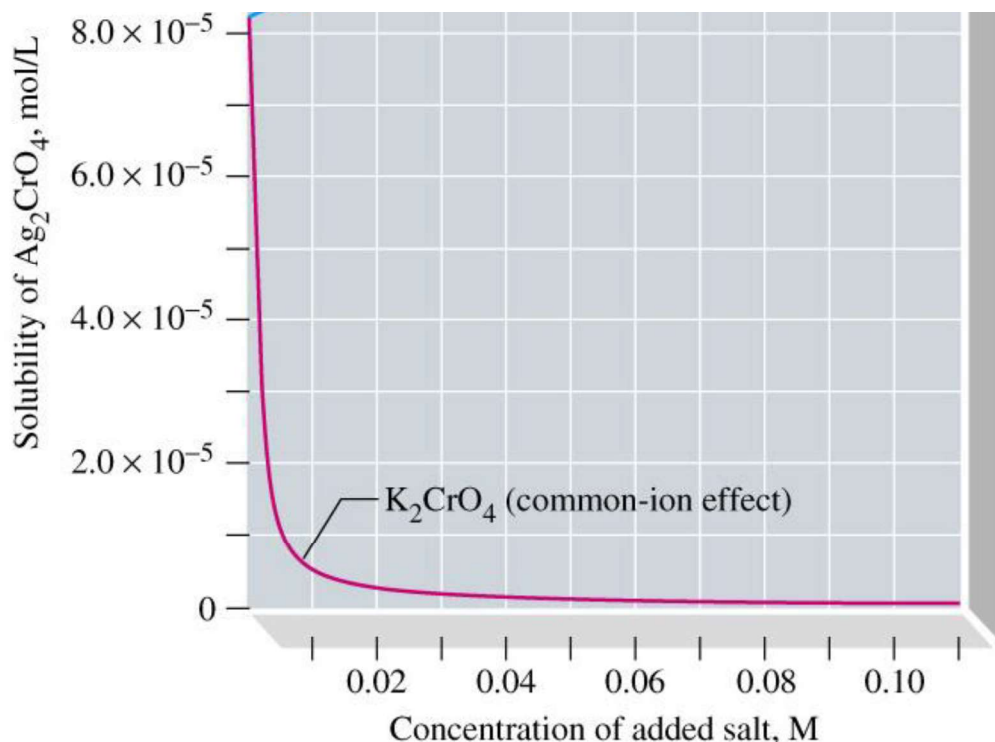
c) En solución 0,01 M de CaCl_2



s despreciable

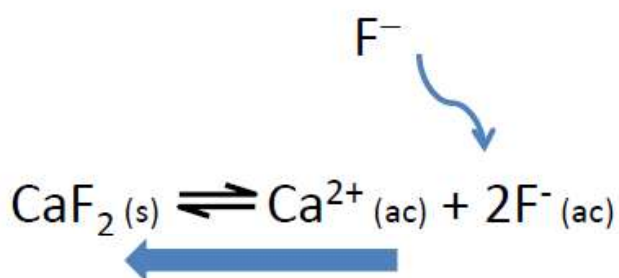
9

Efectos en la solubilidad del Ag_2CrO_4



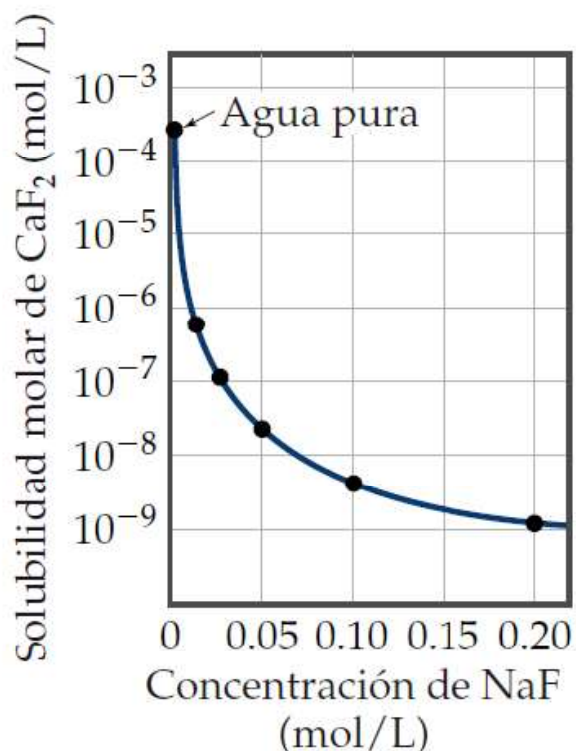
Efecto del ión común

10



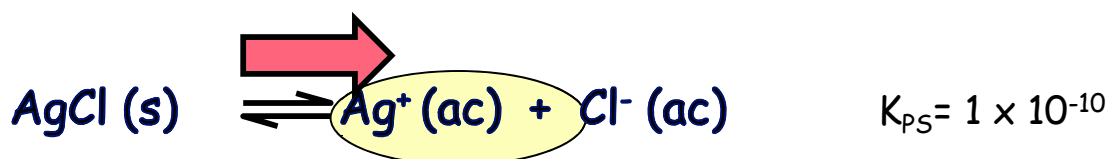
$$K_{\text{PS}} = [\text{Ca}^{2+}] [\text{F}^{-}]^2$$

$$K_{\text{PS}} = 3,9 \times 10^{-11}$$



Formación de iones complejos

Una sal poco soluble puede **solubilizarse**, si se añade a la solución un reactivo que pueda formar un ion complejo con el catión de la sal.

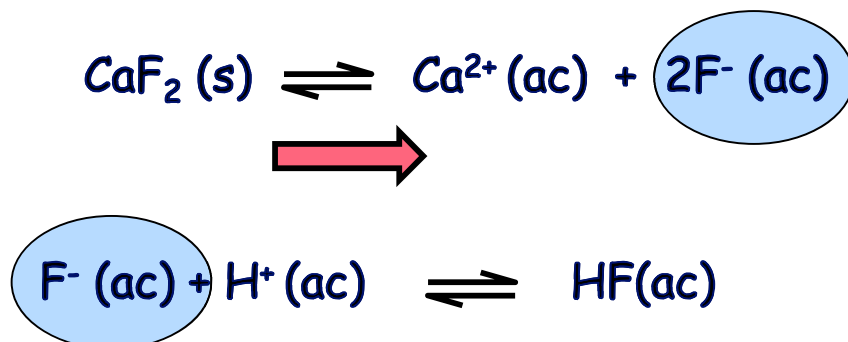


Un exceso de amoníaco provoca que la concentración de catión plata(ac) disminuya por formación del ion complejo. Esta disminución en la concentración de ion plata(ac) provoca la disolución del cloruro de plata

Aumento de la solubilidad por disminución de pH

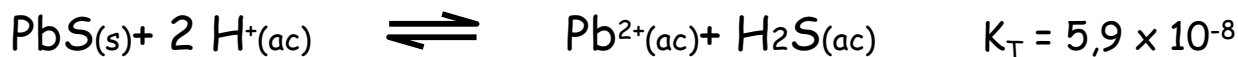
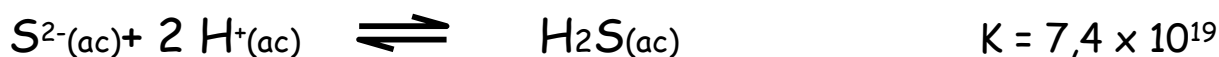
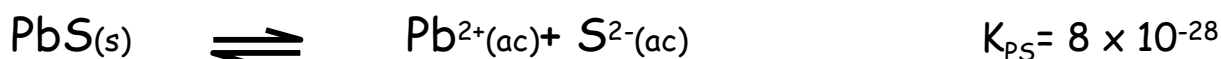
La solubilidad de una sal poco soluble cuyo **anión** se comporte como una **base**, se afecta con el pH de la solución

Ejemplo: aumento de la solubilidad del fluoruro de calcio por agregado de un ácido fuerte



12

Solubilización de sulfuro de plomo(II) en medio ácido

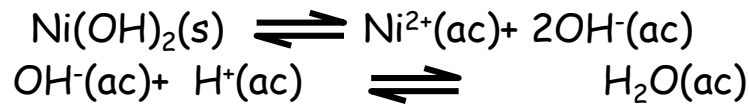


Un exceso de ácido fuerte provoca que la concentración de anión sulfuro(ac) disminuya por formación de ácido sulfhídrico. Esta disminución en la concentración de anión sulfuro(ac) provoca la disolución del sulfuro de plomo(II)

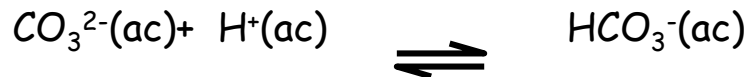
13

Cual de las siguientes soluciones son mas solubles en solución ácida que en solución básica?

a) Ni(OH)_2



b) CaCO_3



c) BaF_2



d) AgCl

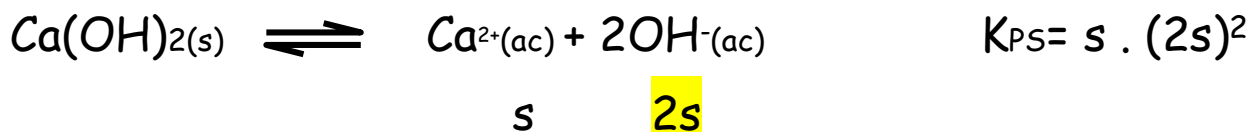


Cl^- anion espectador. No tiene reacción AB. No se modifica por disminución de PH

14

El pH de una disolución saturada de hidróxido de calcio tiene el valor de 12,35. Calcular la solubilidad y el Kps del hidróxido de calcio.

$$\text{pOH} = 14 - 12,35 = 1,65; \quad [\text{OH}^-] = \text{antilog}(-1,65) = 0,0224 \text{ M}$$



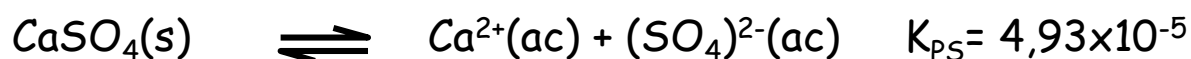
$$[\text{OH}^-] = 10^{-1,65} = 0,0224 \text{ M} = 2s \quad s = 0,0112 \text{ M}$$

$$\begin{aligned} K_{PS} &= [\text{Ca}^{2+}] [\text{OH}]^2 = s (2s)^2 \\ (0,0224/2) \cdot (0,0224)^2 &= 5,62 \cdot 10^{-6} \end{aligned}$$

15

Se tiene una disolución que es 0,001 M en Sr^{2+} y 2 M en Ca^{2+} y se le añade lentamente $\text{Na}_2(\text{SO}_4)$ (s), que es soluble. Hallar el catión que precipitará en primer lugar.

Cuando la concentración de sulfato agregado sea $2,47 \times 10^{-5}$ M comenzará a pptar el CaSO_4 .



$$K_{\text{PS}} = [\text{Ca}^{2+}] [\text{SO}_4^{2-}] = 2 \times x = 4,93 \times 10^{-5} \quad [\text{SO}_4^{2-}] = K_{\text{PS}}/2 = 2,47 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$K_{\text{PS}} = [\text{Sr}^{2+}] [\text{SO}_4^{2-}] = 0,001 \times x = 3,44 \times 10^{-7} \quad [\text{SO}_4^{2-}] = K_{\text{PS}}/0,001 = 3,44 \times 10^{-4} \text{ M}$$

Precipita primero el CaSO_4 ya que se necesita menor cantidad de SO_4^{2-} para que comience a precipitar.

Cuando la concentración de sulfato agregado sea $2,47 \times 10^{-5}$ M comenzará a pptar el CaSO_4 .

16

Calcular la concentración de ión plata cuando un exceso de cromato de plata es adicionado a una solución 0,010 M de cromato de sodio.
 $K_{\text{SP}} (\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 1,1 \times 10^{-12}$



$$K_{\text{SP}} = 1,1 \times 10^{-12} = [\text{Ag}^+]^2 [\text{CrO}_4^{2-}]$$

$$[\text{CrO}_4^{2-}] = [\text{CrO}_4^{2-}]_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4} + [\text{CrO}_4^{2-}]_{\text{Na}_2\text{CrO}_4}$$

$$[\text{CrO}_4^{2-}] = 0,010 \text{ M}$$

$$[\text{Ag}^+] = (K_{\text{SP}} / [\text{CrO}_4^{2-}])^{1/2}$$

$$= 1,1 \times 10^{-12} / 0,010 \text{ M}$$

$$= 1,1 \times 10^{-5} \text{ M}$$

17

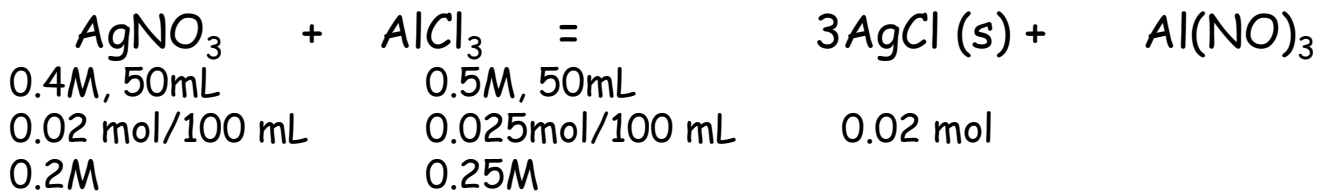
El pH de una disolución saturada de hidróxido de calcio tiene el valor de 12.34. Calcular la solubilidad y el Kps del hidróxido de calcio.

$$[\text{OH}^-] = 0.022 \text{ M}$$

$$[\text{Ca}^{2+}] = s = 0.022/2 = 0.011 \text{ M}$$

$$K_{ps} = 4 s^3 = 4 (0.011)^3 = 5.3 \times 10^{-6}$$

Hallar la concentración de iones plata en una disolución obtenida al mezclar 50 ml de nitrato de plata 0,4 M con 50 ml de cloruro de aluminio 0,5 M. **Dato:** $K_{ps}(\text{AgCl}) = 1,2 \cdot 10^{-10}$



Reactivo limitante

$$\text{Final -- } [\text{Cl}^-] = 0.75 \text{ M} - 0.2 \text{ M} = 0.55 \text{ M}$$

$$K_{ps} = 1.2 \times 10^{-10} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = [\text{Ag}^+] 0.55 \text{ M}$$

$$[\text{Ag}^+] = K_{ps}/0.55 = 2.18 \times 10^{-10} \text{ M}$$