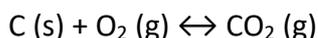


## Tema 5. Equilibrios de solubilidad-precipitación

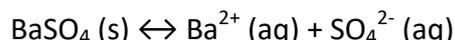
En los temas anteriores has visto sistemas gaseosos en equilibrio, en los que todas las sustancias se encontraban en estado gaseoso a la temperatura de trabajo, como era el caso de la síntesis del amoníaco. Después, te has centrado en los equilibrios entre ácidos y bases, con todas las sustancias en disolución acuosa.

Si todos los reactivos y productos están en el mismo estado físico, el equilibrio es **homogéneo**, pero si uno o más reactivos o productos están en una fase diferente, el equilibrio es **heterogéneo**.

Son ejemplos de este último tipo los equilibrios entre sustancias sólidas y gaseosas:



o entre una disolución saturada y su precipitado:



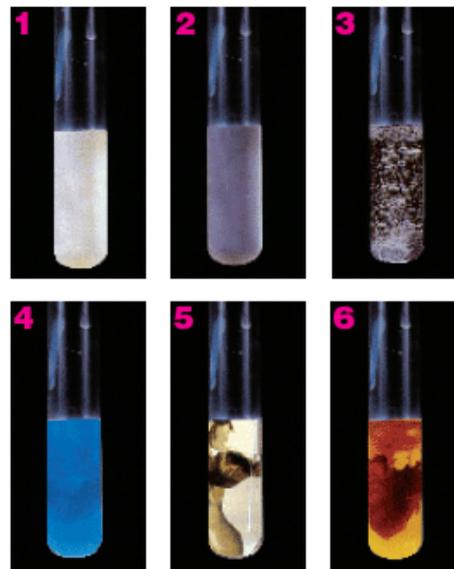
Éste es el caso que vas a ver en este tema, en el que analizarás la **solubilidad de compuestos iónicos poco solubles**, por un lado, y la **formación de precipitados de compuestos iónicos poco solubles**, por otro.

En la imagen puedes ver precipitados de colores característicos en tubos de ensayo: blancos, grises, azules, negros o rojizos. Estos colores permiten identificar los iones que había en disolución; por ejemplo, el precipitado azulado del tubo 4 será muy probablemente hidróxido de cobre (II), que tiene ese color.

Los equilibrios de solubilidad tienen gran importancia en Química. Permiten resolver problemas como la recuperación de sustancias muy caras que están en disolución, como el ion  $\text{Ag}^+$ , o la detección y eliminación de las disoluciones de iones tóxicos para los organismos vivos. Otros procesos relacionados con equilibrios de solubilidad son la formación de cavernas de piedra caliza, el ablandamiento del agua dura, la formación de cálculos renales o las caries dentales, como verás en este tema.

### 1. La constante en los equilibrios heterogéneos

En los equilibrios heterogéneos, alguno de los reactivos o productos es un sólido o un líquido puro, como puedes ver en los ejemplos de la tabla. Ahora bien, la concentración de un sólido o líquido puro coincide con su densidad a una temperatura determinada, y por lo tanto, es constante. Estas constantes se engloban dentro de la constante de equilibrio, cuya expresión queda notablemente más sencilla.



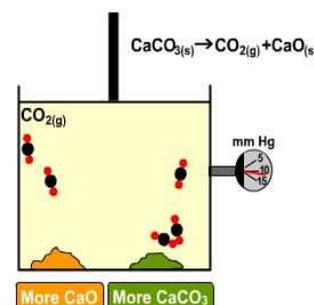
Fíjate en el primer ejemplo, en el que la expresión de la constante de equilibrio real  $K_{real}$  sería:

$$K_{real} = \frac{[CaO][CO_2]}{[CaCO_3]}$$

Pero como  $[CaO]$  y  $[CaCO_3]$  son constantes, pasan a la izquierda, de forma que la  $K_c$  resulta ser solamente la  $[CO_2]$ .

$$K_{real} \frac{[CaCO_3]}{[CaO]} = K_c = [CO_2]$$

Observa en la simulación cómo al añadir o quitar  $CaO$  o  $CaCO_3$ , sustancias sólidas, no cambia la presión en el recipiente, ya que las cantidades de sólidos no influyen en el equilibrio, y hay la misma cantidad de  $CO_2$ .



Equilibrio heterogéneo	Expresión de $K_c$	Expresión de $K_p$
$CaCO_3(s) \leftrightarrow CaO(s) + CO_2(g)$	$K_c = [CO_2]$	$K_p = P_{CO_2}$
$2 Hg(l) + O_2(g) \leftrightarrow 2 HgO(s)$	$K_c = \frac{1}{[O_2]}$	$K_p = \frac{1}{P_{O_2}}$
$FeO(s) + CO(g) \leftrightarrow Fe(s) + CO_2(g)$	$K_c = \frac{[CO_2]}{[CO]}$	$K_p = \frac{P_{CO_2}}{P_{CO}}$
$CO_2(g) + C(s) \leftrightarrow 2 CO(g)$	$K_c = \frac{[CO]^2}{[CO_2]}$	$K_p = \frac{P_{CO}^2}{P_{CO_2}}$

### La constante en los equilibrios heterogéneos

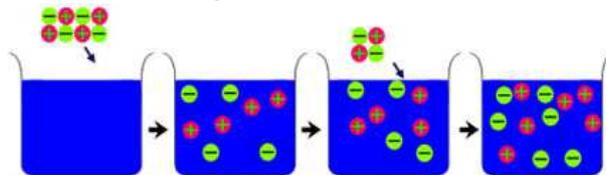
En la expresión de la constante de equilibrio de los equilibrios gaseosos o en disolución **no se incluyen los sólidos o líquidos puros.**

## 2. Solubilidad de compuestos iónicos poco solubles

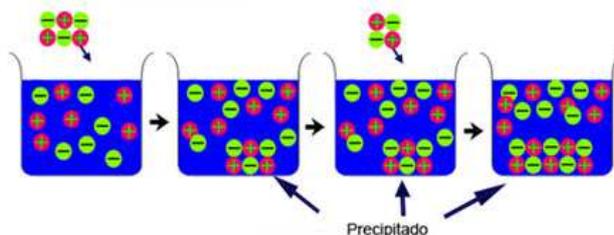
La **solubilidad de una sustancia** es la máxima cantidad de la misma que puede disolverse en un determinado volumen (o masa) de disolvente o disolución a una temperatura determinada. Corresponde a la concentración de la disolución saturada.

Los casos más interesantes son las **disoluciones acuosas**. La solubilidad de una sustancia en agua, a una temperatura dada, es un valor constante y característico de cada sustancia. Se mide generalmente en moles o gramos de sólido disuelto por litro de disolvente (mol/litro o gramos/litro). Por ejemplo, la solubilidad de la sal común (cloruro de sodio) es muy alta, de 359 gramos por litro de agua, de manera que el volumen de la disolución formada es mucho mayor de un litro al disolver los 359 g de sal.

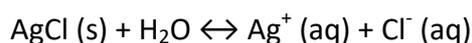
Sin embargo, como vas a tratar **sustancias poco solubles**, al añadir una cantidad de sólido muy pequeña a un litro de agua, disolviéndose todo el sólido, el volumen de la disolución casi no varía, y sigue siendo prácticamente de un litro. Por esta razón, **son equivalentes las medidas de solubilidad por litro de disolvente o por litro de disolución**, con la ventaja en este último caso de que ya es una medida de concentración (moles de sólido disueltos por litro de disolución).



Observa la imagen. Al disolver sustancia, los iones se separan y se reparten por la disolución. Pero llega un momento en que ya no se disuelve más sólido, la disolución se satura y los cristales sin disolver precipitan al fondo del recipiente. Fíjate en que los iones son los mismos en el sólido y en la disolución.



Un ejemplo típico de estas últimas sales lo constituye el cloruro de plata, AgCl. Cuando está sal se añade al agua no se disuelve una cantidad apreciable de sólido. Una vez se alcanza el equilibrio entre el AgCl sólido y sus iones en disolución acuosa se dice que la disolución está saturada:



Vas a estudiar sustancias poco o muy poco solubles; es decir, al añadirlas a agua, la disolución se satura rápidamente, y no se disuelve más sólido. En realidad, se alcanza un estado de equilibrio entre los iones disueltos y los que quedan sin disolver en el sólido: existe un equilibrio dinámico, de modo que tantos iones como se disuelven por unidad de tiempo vuelven a precipitar, transformándose de nuevo en sólido; por tanto, la cantidad de iones por unidad de volumen de disolución permanece constante. En la animación se muestran todos estos aspectos.



### Sustancias poco solubles o muy solubles

Solamente vas a tener en cuenta la solubilidad de sales, hidróxidos y óxidos poco solubles. En todos los casos, se trata de compuestos iónicos, cuyos iones interaccionan con las moléculas de agua y pasan a la disolución.

Una sustancia se considera soluble si se puede preparar una disolución a 25 °C con una concentración mayor de 0,1 mol/L sin que aparezca precipitado; es poco soluble si su concentración en disolución está entre  $10^{-3}$  y 0,1 mol/L, y se considera muy poco soluble (o insoluble, aunque realmente todas las sustancias se disuelven algo) si su concentración en disolución es menor de  $10^{-3}$  mol/L.

Anión	Catión	Solubilidad
Todos	Alcalinos	Solubles
$\text{NO}_3^-$	Casi todos	Solubles
$\text{Cl}^-$	$\text{Ag}^+$ , $\text{Pb}^{2+}$	Insolubles
	Resto	Solubles
$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Ba}^{2+}$ , $\text{Pb}^{2+}$	Insolubles
	Resto	Solubles
$\text{S}^{2-}$	Alcalinotérreos	Solubles
	Resto	Insolubles

Es interesante tener una idea sobre la solubilidad de las sustancias con vistas a disponer de reactivos solubles en el laboratorio. Por ejemplo, si nos interesa poder preparar disoluciones de iones cloruro ( $\text{Cl}^-$ ), lo más sencillo es disponer de cloruro de sodio ( $\text{NaCl}$ ), muy soluble y barato. En la tabla puedes ver la solubilidad de algunas sustancias.

## 2.1 La constante de solubilidad

Siendo rigurosos, no se puede decir que una sal sea completamente insoluble. Aún en las sustancias menos solubles, existe un equilibrio entre la sustancia sólida sin disolver y sus iones en disolución.

Así, por ejemplo, si disuelves una sal poco soluble como el  $\text{AgCl}$  en agua, se establecerá el siguiente equilibrio:  $\text{AgCl} (s) + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Ag}^+ (aq) + \text{Cl}^- (aq)$  En las llamadas sales insolubles, este equilibrio está casi totalmente desplazado hacia la izquierda, pero existen unas concentraciones (aunque muy pequeñas) de iones  $\text{Ag}^+$  y  $\text{Cl}^-$ , que deben cumplir con la ley del equilibrio químico, esto es:

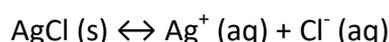
$$K_{\text{real}} = \frac{[\text{Ag}^+ (aq)][\text{Cl}^- (aq)]}{[\text{AgCl}(s)][\text{H}_2\text{O}]}$$

Como la concentración de la sal sólida sin disolver es constante y la del agua en disoluciones diluidas como la presente también, se puede escribir que:

$$K_{\text{real}} [\text{AgCl} (s)] [\text{H}_2\text{O}] = K_s = [\text{Ag}^+] [\text{Cl}^-]$$

donde  $K_s$  es la llamada **constante de solubilidad** o producto de solubilidad.

Por esta razón no se escribe nunca el agua como reactivo:



La expresión de  $K_s$  depende de la estequiometría del compuesto: no es lo mismo que se forme un catión y un anión, que se formen dos y uno, etc. En la tabla puedes ver algunos ejemplos, en los que **s** es la **solubilidad de la sustancia en mol/L**.

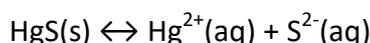
Equilibrio de solubilidad	Expresión de $K_s$	Relación entre $K_s$ y s
$\text{AgBr} (s) \leftrightarrow \text{Ag}^+ (aq) + \text{Br}^- (aq)$	$K_s = [\text{Ag}^+] [\text{Br}^-]$	$K_s = s \cdot s = s^2$
$\text{Ag}_2\text{CrO}_4 (s) \leftrightarrow 2 \text{Ag}^+ (aq) + \text{CrO}_4^{2-} (aq)$	$K_s = [\text{Ag}^+]^2 [\text{CrO}_4^{2-}]$	$K_s = (2s)^2 \cdot s = 4s^3$
$\text{Cu}(\text{OH})_2 (s) \leftrightarrow \text{Cu}^{2+} (aq) + 2 \text{OH}^- (aq)$	$K_s = [\text{Cu}^{2+}] [\text{OH}^-]^2$	$K_s = s (2s)^2 = 4s^3$
$\text{Al}(\text{OH})_3 (s) \leftrightarrow \text{Al}^{3+} (aq) + 3 \text{OH}^- (aq)$	$K_s = [\text{Al}^{3+}] [\text{OH}^-]^3$	$K_s = s (3s)^3 = 27s^4$

### Determinación de solubilidades y constantes de solubilidad

Teniendo el dato de  $K_s$  puedes conocer la solubilidad de la sustancia y, al revés, conociendo la solubilidad (expresada como concentración) puedes calcular  $K_s$ .

### ¿Qué cantidad de agua hace falta para disolver un gramo de sulfuro de mercurio (II)?

Se trata de que te hagas una idea visual de lo que significa que una sustancia es muy poco soluble. El equilibrio de solubilidad es:



La constante de solubilidad tiene un valor de  $3 \cdot 10^{-53}$ , extraordinariamente pequeño. Siendo  $s$  la solubilidad del sulfuro de mercurio (II) en mol/L,

$$K_s(\text{HgS}) = [\text{Hg}^{2+}] [\text{S}^{2-}]; 3 \cdot 10^{-53} = s^2; s = 5,48 \cdot 10^{-27} \text{ mol/L}$$

$$s = 5,48 \cdot 10^{-27} \text{ mol/L} \cdot 232,5 \text{ g/mol} = 1,27 \cdot 10^{-24} \text{ g/L}$$

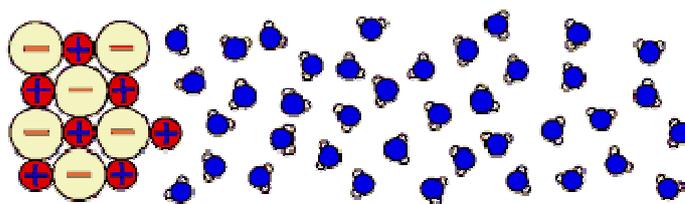
Es decir, en un litro de agua se disuelven  $1,27 \cdot 10^{-24}$  g de HgS. ¿Qué significa esa cantidad? ¿Cuánta agua hace falta para disolver un gramo de HgS? Como 1 g es una cantidad  $7,85 \cdot 10^{23}$  veces mayor que  $1,27 \cdot 10^{-24}$  g, hacen falta precisamente  $7,85 \cdot 10^{23}$  litros de agua.

Si esa cantidad de agua estuviese contenida en un cubo, su lado debería tener nada menos que 9224 km. Considerando que la Tierra es una esfera de 6370 km de radio, su volumen es de  $1,08 \cdot 10^{24} \text{ dm}^3$  (recuerda que 1 litro y  $1 \text{ dm}^3$  ocupan el mismo volumen), con lo que **el volumen de agua necesario para disolver tan solo un gramo de HgS sería ¡el 73% del volumen de la Tierra!**

## 2.2 Termodinámica de los equilibrios de solubilidad

Como en todo proceso, hay dos factores que influyen en la posibilidad termodinámica de la disolución de sólidos iónicos:  $\Delta H$  (variación energética) y  $\Delta S$  (variación entrópica).

Al estudiar el enlace químico y las propiedades de las sustancias ya viste el mecanismo de disolución de los compuestos iónicos, y cómo se destruyen las redes iónicas debido a las interacciones entre los iones y el



disolvente. Como estás tratando con sustancias poco solubles, significa que su energía de red es alta, y resulta difícil romper la estructura cristalina.

Desde el punto de vista energético, casi todos los procesos de disolución de sustancias iónicas son endotérmicos ( $\Delta H > 0$ ). Es decir, hay un aumento de energía química a costa de la disminución de la energía térmica: los iones hidratados tienen mayor energía que los iones en la red, como consecuencia de que las interacciones ión-ión existentes en la red son más intensas que las interacciones ión-dipolo del agua en la disolución.

La disolución queda favorecida cuanto menor sea la energía de red (las interacciones ión-ión) y mayores sean las interacciones ión-dipolo del agua, y de esa forma menos positiva (o incluso negativa) será  $\Delta H$ .

En cuanto a  $\Delta S$ , en el proceso de disolución siempre se produce un aumento de desorden, ya que los iones hidratados están más "libres" que los iones en la red. Por tanto  $\Delta S$ , siempre es positiva.

La posibilidad termodinámica de realización de un proceso viene dada por  $\Delta G$  ( $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ ), de forma que cuanto más negativa es  $\Delta G$ , más desplazado está el proceso en el sentido de formación de iones hidratados. Si  $\Delta G$  es positiva, la tendencia del proceso es hacia la formación de iones en el cristal.

Si una sustancia es muy poco soluble, quiere decir que  $\Delta H > T\Delta S$ , y el equilibrio está muy desplazado a la izquierda (el efecto entrópico no compensa al entálpico).

### Efecto de la temperatura en el desplazamiento de los equilibrios de solubilidad

Si la mayoría de las reacciones de disolución son endotérmicas, significa que al aumentar la temperatura se mejora la solubilidad de las sustancias: al aumentar la temperatura, el sistema se desplaza en el sentido endotérmico, que precisamente es el de disolución del sólido.

Observa el vídeo, en el que se ve cómo forma el precipitado amarillo de  $PbI_2$  (s) y cómo se disuelve totalmente al calentar. Al dejar enfriar la disolución, se ve cómo vuelve a precipitar. El efecto de "lluvia de oro" producido resulta muy característico y espectacular.

### Valores de la constante de solubilidad

Cuanto menos espontáneo sea el proceso de disolución, menos sustancia se disolverá y menor será el valor de  $K_s$ . Hay valores muy pequeños de  $K_s$ , del orden de  $10^{-50}$ .

## 3. Reacciones de precipitación

De forma similar a como viste en los gases, donde se hablaba de cociente de reacción, se define el **producto iónico, Q**, como el producto de las concentraciones de los iones presentes en una disolución dada, elevadas a sus correspondientes coeficientes estequiométricos.

Esta expresión del producto iónico Q, es igual a la de la constante de solubilidad,  $K_s$ , pero con las concentraciones que hay en un instante concreto, no necesariamente en el estado equilibrio.

Por tanto, comparando los valores de Q y  $K_s$  podrás predecir el comportamiento de la disolución: si está en equilibrio, si se puede disolver más sustancia, etc.

### Producto iónico y constante de solubilidad

$Q < K_s$	La disolución no está saturada y puede disolverse más sólido: es la condición necesaria para que una sal se disuelva.
$Q = K_s$	La disolución está saturada: el sistema está en equilibrio y no se puede disolver más sal.
$Q > K_s$	La disolución está sobresaturada y el exceso de sal disuelta formará sólido hasta que $Q = K_s$ . Es la condición necesaria para que una sustancia precipite.

¿Qué sucede cuando se mezclan dos disoluciones que contienen iones que forman un compuesto iónico poco soluble? Por ejemplo, al mezclar disoluciones de  $\text{HgCl}_2$  y de  $\text{NaI}$ , siendo ambas sustancias muy solubles, están presentes en la misma disolución los iones  $\text{Hg}^{2+}$  y  $\text{I}^-$ .

Al verter una disolución sobre la otra, se observa la rápida formación de un producto insoluble de color naranja. Este sólido es yoduro de mercurio (II),  $\text{HgI}_2$ , y se dice de él que es un precipitado. En la disolución permanecen los iones  $\text{NO}_3^-$  (aq) y  $\text{K}^+$  (aq), que son espectadores al no intervenir en la precipitación.

En este caso, el sistema en equilibrio es  $\text{HgI}_2 (\text{s}) \leftrightarrow \text{Hg}^{2+} (\text{aq}) + 2 \text{I}^- (\text{aq})$ . Fíjate en que ahora se trata de estudiar el proceso hacia la izquierda, la formación del sólido a partir de los iones en la disolución.

¿Qué condiciones deben cumplirse para que se forme  $\text{HgI}_2$ , esa sustancia naranja muy poco soluble? No siempre que se mezclan las disoluciones se forma el precipitado: **para que aparezca el sólido**, las concentraciones de los iones que lo van a formar deben superar el nivel permitido por la  $K_s$  del compuesto insoluble, es decir, **Q debe ser mayor que  $K_s$** .

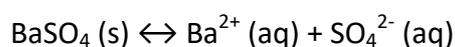
Debes tener en cuenta que en el proceso de mezcla se produce un efecto de dilución de los iones: si mezclas volúmenes iguales de dos disoluciones, sus concentraciones respectivas pasan a ser la mitad por el efecto de dilución.

## 4. Desplazamiento de los equilibrios de solubilidad

En muchas ocasiones hay que disolver una sustancia en un medio que ya contiene otras sustancias disueltas. Si en el medio existe algún ión de los que intervienen en el equilibrio de solubilidad de la sustancia que se quiere disolver, su solubilidad se verá alterada. Es lo que se llama **efecto del ión común**.

También ocurre el efecto del ión común cuando a una disolución que se encuentra en el límite de saturación de una sustancia poco soluble, sin que todavía haya aparecido precipitado, se le añade una sustancia soluble que origina un ión común con la sustancia anterior. El equilibrio de solubilidad se desplaza en el sentido de disminuir la concentración del ion común, produciéndose un precipitado de la sal poco soluble.

Por ejemplo si a una disolución de sulfato de bario (muy poco soluble) que se encuentra en el límite de saturación se le añade  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  o  $\text{BaCl}_2$ , sólidos o en disolución, se produce un precipitado de  $\text{BaSO}_4 (\text{s})$ , ya que al aumentar la concentración de  $\text{SO}_4^{2-}$  o  $\text{Ba}^{2+}$  (iones comunes), el equilibrio de solubilidad se desplaza en el sentido de formación de precipitado. Por supuesto, si ya hubiese precipitado de  $\text{BaSO}_4$  se observaría que su cantidad aumentaba.



En resumen, **por efecto de ión común disminuye la solubilidad de las sustancias**.

## 4.1 El efecto del pH

Si al disolverse parcialmente una sustancia poco soluble origina iones  $\text{H}_3\text{O}^+$  o  $\text{OH}^-$ , o bien reacciona químicamente para originarlos, al variar la acidez del medio también cambiará la solubilidad de la sustancia.

Los casos más importantes son la solubilidad de hidróxidos y la de sales que se hidrolizan. De esta forma se disuelven carbonatos, sulfuros, fosfatos, etc. En el caso de los carbonatos se desprende  $\text{CO}_2$ , ya que el ácido carbónico,  $\text{H}_2\text{CO}_3$ , que se forma es inestable y se descompone.

### Solubilidad de hidróxidos

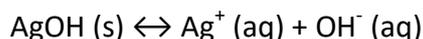
Al añadir  $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$  a agua se establece el equilibrio  $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s}) \leftrightarrow \text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + 3 \text{OH}^-(\text{aq})$ .

¿Qué sucede al añadir disolución de una sustancia básica, por ejemplo  $\text{NaOH}$ , sólido o disuelto? Aumenta la  $[\text{OH}^-]$ , con lo que, de acuerdo con el principio de Le Chatelier, el equilibrio de solubilidad del  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  se desplaza a la izquierda, y disminuye su solubilidad.

¿Y qué sucederá al añadir una sustancia ácida, por ejemplo disolución de  $\text{HCl}$ ? Aumenta la  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  y disminuye la  $[\text{OH}^-]$ , con lo que, de acuerdo con el principio de Le Chatelier, el equilibrio de solubilidad del  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  se desplaza a la derecha, y aumenta su solubilidad.

### Precipitación de hidróxidos

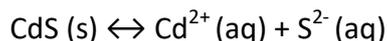
Fíjate en el vídeo, en que se ve la precipitación de  $\text{AgOH}$ , sólido blanquecino. Se produce cuando a una disolución de  $\text{Ag}^+$  se le añaden iones  $\text{OH}^-$ , o cuando a una disolución con gran cantidad de iones  $\text{OH}^-$  (una disolución básica), se le añaden iones  $\text{Ag}^+$ , con lo que se sobrepasa el valor de  $K_s$  y se forma el precipitado.



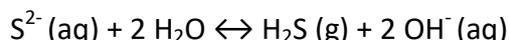
Naturalmente, cuanto mayor se la concentración de  $\text{OH}^-$  en la disolución (¡más básica sea!), menos soluble será el  $\text{AgOH}$ , por efecto de ión común. Pero si se eliminan iones  $\text{OH}^-$ , por ejemplo por neutralización al añadir disolución de un ácido, el equilibrio se desplazará para producirlos, redisolviéndose el precipitado.

### Solubilidad de sales que se hidrolizan

Considera lo que sucede al añadir a agua una cierta cantidad de una sal cuyo anión se hidroliza en disolución, ya que proviene de un ácido débil y tiene tendencia a producirlo. Por ejemplo, el equilibrio establecido al añadir  $\text{CdS}(\text{s})$  a agua:



Simultáneamente se establece el equilibrio en el que se hidroliza el ión sulfuro para producir ácido sulfhídrico.



Al añadir una sustancia básica, por ejemplo disolución de  $\text{NaOH}$ , aumenta la  $[\text{OH}^-]$  y el equilibrio de hidrólisis se desplaza a la izquierda de acuerdo con el principio de Le Chatelier, con lo que

aumenta la  $[S^{2-}]$ , por lo que el equilibrio de solubilidad se desplaza a la izquierda y disminuye la solubilidad.

Al añadir una sustancia ácida, por ejemplo disolución de HCl, aumenta la  $[H_3O^+]$ , con lo que disminuye la  $[OH^-]$ , el equilibrio de hidrólisis se desplaza a la derecha, lo que produce que disminuya la  $[S^{2-}]$ , por lo que el equilibrio de solubilidad se desplaza a la derecha y aumenta la solubilidad.

### Solubilidad y pH

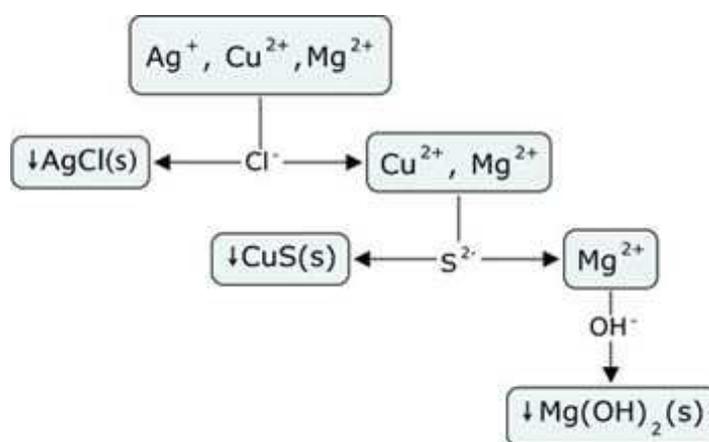
La solubilidad de los hidróxidos y de las sales que se hidrolizan aumenta al añadir sustancias ácidas y disminuye al añadir sustancias básicas.

## 5. Aplicaciones en el laboratorio

### Separación de iones

Si en una disolución hay varios iones, se pueden separar haciendo precipitar alguno de sus compuestos poco solubles.

Fíjate en la imagen, en la que se muestra el procedimiento para separar tres iones que están presentes en la misma disolución.

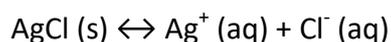


Hay que diseñar un procedimiento para que al añadir un reactivo se forme precipitado de uno de ellos, que se separa por filtración, y los otros iones permanezcan en disolución. Se repite el proceso hasta separar todos los iones.

En primer lugar se añade  $Cl^-$ , precipitando  $AgCl$ , que es el único cloruro insoluble. Después de filtrar, a la disolución resultante se le añade  $S^{2-}$ , con lo que precipita el  $CuS$ . Este precipitado se filtra, quedando en disolución iones  $Mg^{2+}$ , que se pueden precipitar en forma de hidróxido al añadir  $OH^-$ .

### Efecto salino

Cuando a una disolución de iones  $Ag^+$  se le añade disolución de iones  $Cl^-$ , se forma un precipitado blanco de  $AgCl$ , que tiene una  $K_s$  de  $1,8 \cdot 10^{-10}$ , estableciéndose el equilibrio:



Si posteriormente se añade disolución de iones  $S^{2-}$  ( $Na_2S$ , por ejemplo), se forma  $Ag_2S$ , precipitado de color negro, que como tiene una  $K_s$  de  $6 \cdot 10^{-30}$  es mucho más insoluble que el  $AgCl$ , estableciéndose el equilibrio:



Como este segundo equilibrio se desplaza a la izquierda al formarse precipitado de  $\text{Ag}_2\text{S}$ , desaparecen de la disolución los iones  $\text{Ag}^+$ ; por tanto, el primer equilibrio se desplaza a la derecha para formarlos. En resumen, se redisuelve el precipitado de  $\text{AgCl}$  blanco para formarse uno de  $\text{Ag}_2\text{S}$  negro.

En resumen, **por efecto salino desaparece un precipitado para formarse otro más insoluble.**

### Identificación de iones

Hay algunos precipitados que tienen una coloración característica que permiten identificar la presencia de los iones que los forman. Por ejemplo, como ya sabes, el  $\text{PbI}_2$  es de color amarillo canario; si se quiere saber si en una disolución hay iones  $\text{Pb}^{2+}$ , se toma una muestra en un tubo de ensayo y se le añaden unas gotas de disolución de  $\text{I}^-$ : si se forma precipitado, la identificación es positiva.

También se puede identificar la presencia de iones  $\text{I}^-$  añadiendo  $\text{Hg}^{2+}$ , debido al intenso color rojo característico del  $\text{HgI}_2$  (s). Y mediante la misma reacción, la existencia en disolución de iones  $\text{Hg}^{2+}$ , añadiendo disolución de iones ioduro.

### Determinación de concentraciones

Algunas de las técnicas más desarrolladas en el trabajo de laboratorio se dirigen hacia la determinación de la concentración de una disolución. De esa forma se hace el análisis químico del agua mineral de la tarea, que nos indica los diferentes iones que hay disueltos y sus cantidades respectivas por litro de disolución.



La técnica más sencilla es la volumetría, en la que se mide el volumen de un reactivo de concentración conocida que reacciona totalmente con un volumen dado de una disolución de concentración desconocida. Cuando la reacción es de precipitación, se trata de volumetrías de precipitación.

Una de las más conocidas es el método de Mohr para determinar  $\text{Ag}^+$ , que se utilizó durante muchos años para determinar la pureza de la plata en la Casa de Moneda de España. Se trata de la reacción que ya conoces en la que los iones  $\text{Ag}^+$  reaccionan con iones  $\text{Cl}^-$  para formar  $\text{AgCl}$ .

### Los iones complejos y su aplicación en Química

Se trata de compuestos en los que un ión de un metal de transición está unido a un conjunto de iones o moléculas que lo rodean, como es el caso del  $\text{FeSCN}^{2+}$ ,  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$  o  $\text{Cu}(\text{CN})_4^{2-}$ . La mayoría son muy solubles y tienen colores característicos; en la imagen puedes ver el color rojo sangre del  $\text{FeSCN}^{2+}$  en comparación con el color producido por los iones  $\text{Fe}^{3+}$  que lo forman.

Por ejemplo, cuando a una disolución que tiene iones  $\text{Ag}^+$  se le añade disolución de  $\text{NH}_3$ , se establece el equilibrio  $\text{Ag}^+ + 2\text{NH}_3 \leftrightarrow [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  para el que se define su constante de equilibrio de formación.

Si la constante es muy grande, significa que el equilibrio está muy desplazado a la derecha, y que el complejo es muy estable y tiene una gran tendencia a formarse. El complejo  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  tiene una  $K_f$  de  $10^8$ , el  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  de  $10^{12}$ , el  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$  de  $10^{21}$  y el  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  de  $10^{31}$ .

En el laboratorio tienen tres aplicaciones fundamentales:

### 1. Identificación de iones

Precisamente se utilizan esos colores para identificar iones: si a una disolución en la que se quiere investigar la presencia de iones  $\text{Fe}^{3+}$  se le añade unas gotas de disolución de  $\text{SCN}^-$  y toma color rojo sangre, se puede asegurar que hay iones  $\text{Fe}^{3+}$ , ya que son los únicos que producen esa coloración.



Algunos iones complejos tienen colores específicos, y se utilizan para saber si en una disolución hay un ión concreto. Por ejemplo, el  $[\text{FeSCN}]^{2+}$  tiene color rojo sangre, y solamente lo da el  $\text{Fe}^{3+}$  cuando reacciona con el  $\text{SCN}^-$  para formar ese complejo. Por tanto, si a una disolución se le añade  $\text{SCN}^-$  y se produce color rojo sangre, podemos afirmar que hay disuelto  $\text{Fe}^{3+}$ .

También es característico el color azul intenso del  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ .

### 2. Redisolución de precipitados

En un recipiente hay un precipitado blanco  $\text{AgCl}(s) \leftrightarrow \text{Ag}^+(aq) + \text{Cl}^-(aq)$ . Si se añade  $\text{NH}_3$  concentrado se establece el equilibrio de formación de complejos  $\text{Ag}^+ + 2\text{NH}_3 \leftrightarrow [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ . Como se consumen iones plata para formar el complejo, el equilibrio de precipitación se desplaza a la derecha, de manera que si se añade suficiente amoníaco, se puede disolver todo el precipitado que había inicialmente.

### 3. Enmascaramiento de iones

Si a una disolución de  $\text{AgNO}_3$ , sal muy soluble que produce  $\text{Ag}^+(aq)$ , se le añade una disolución que contiene  $\text{Cl}^-$  ( $\text{HCl}$ ,  $\text{NaCl}$ , etc), se forma precipitado de  $\text{AgCl}(s)$ , estableciéndose el equilibrio  $\text{AgCl}(s) \leftrightarrow \text{Ag}^+(aq) + \text{Cl}^-(aq)$ . Pero si previamente añadimos disolución de  $\text{CN}^-$ , se forma el complejo  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ , que es más estable que el  $\text{AgCl}(s)$ , y al añadir  $\text{Cl}^-$  no se observa la formación de precipitado blanco de  $\text{AgCl}(s)$ . Es decir, la presencia del ión  $\text{CN}^-$  ha enmascarado la presencia del  $\text{Ag}^+$  en la formación de  $\text{AgCl}(s)$ , ya que hay  $\text{Ag}^+$ , pero no reacciona y parece que no lo haya.

## 6. Aplicaciones en el entorno

### Protección de monumentos de mármol

Los monumentos levantados en Grecia y Roma han pervivido hasta 2000 e incluso más años sin más daños que los ocasionados por la incultura, así como por el mero aprovechamiento de los materiales como elementos de construcción.

Sin embargo, en los últimos 50 años los daños se han acelerado notablemente debido a un efecto potenciado por la actividad humana: la lluvia ácida.



El azufre que contienen muchos combustibles produce  $\text{SO}_3$ , que con el vapor de agua atmosférico da lugar a  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , es decir, a lluvia ácida.

Cuando llueve, el  $\text{CaCO}_3$  que forma el mármol se transforma en  $\text{CaSO}_4$  en la superficie del monumento, y como el sulfato de calcio es más soluble que el carbonato, el efecto de la lluvia es mayor, y el monumento se deteriora más deprisa.

En muchos monumentos de mármol se hace un tratamiento con  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  y urea, de forma que la superficie del monumento queda recubierta por una fina capa de  $\text{BaCO}_3$ , sólido con el mismo aspecto que el mármol y prácticamente la misma solubilidad. Sin embargo, por efecto de la lluvia ácida se transforma en  $\text{BaSO}_4$ , que tiene una constante de solubilidad de  $1,1 \cdot 10^{-10}$ , mientras que la del  $\text{CaSO}_4$  que se forma sin el tratamiento es de  $9,1 \cdot 10^{-6}$ . Es decir, con este tratamiento ¡la lluvia ácida contribuye a proteger el mármol!

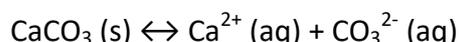


### Eliminación de la dureza de las aguas

¿Qué significa que un agua es dura? Se trata de agua con un alto contenido en sales, sobre todo de calcio. Se suele considerar dura un agua que tiene disueltos más de 120 mg/L de  $\text{CaCO}_3$ .

Se trata de aguas que producen poca espuma con los detergentes, y que en el caso de las aguas minerales suelen tener depósitos blanquecinos en el fondo de la botella.

¿Cómo se puede evitar la formación de sales cálcicas, o bien disolverlas cuando ya se han formado? Una solución es añadir EDTA, una sustancia que forma un complejo muy estable con los iones calcio. Es decir, si hay carbonato de calcio sólido se establece el equilibrio:



Al añadir EDTA, se une a los iones  $\text{Ca}^{2+}$ , formando un compuesto complejo soluble. Como la cantidad de  $\text{Ca}^{2+}$  disminuye, el equilibrio de solubilidad se desplaza a la derecha para producirlo, redisolviéndose el precipitado.

Fíjate en las etiquetas de los suavizantes que se utilizan al lavar la ropa: suelen tener EDTA para evitar la precipitación de sales cálcicas y que las fibras de la ropa se queden rígidas y "rasquen".

### Caries dental

La caries consiste en el debilitamiento y posterior rotura de la dura capa exterior de las piezas dentales. Para evitar la formación de caries, es necesaria una adecuada higiene bucal, que se suele complementar con tratamientos protectores a base de flúor (administración directa de iones fluoruro o pastas dentífricas que tienen iones fluoruro).

El esmalte dental es hidroxiapatito, de fórmula  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ , que por acción de los ácidos se disuelve, dando lugar a caries. La administración de fluoruro produce la sustitución de los iones  $\text{OH}^-$  por iones  $\text{F}^-$ , dando lugar a fluorapatito,  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ , más insoluble que el hidroxiapatito y más resistente a la acción de los ácidos. En la imagen puedes ver cómo la perforación del esmalte de la parte superior de una muela llega hasta la materia blanda interior, en la que están las raíces nerviosas, que al quedar sin protección provocan un dolor intenso, sobre todo frente a cambios de temperatura.

