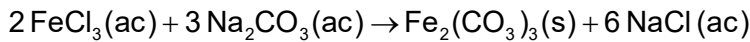




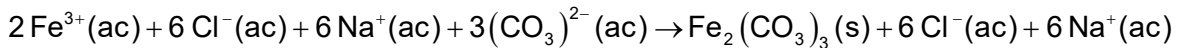
Se dice que aparece un precipitado cuando en una disolución acuosa, y como consecuencia de una reacción química, se forma un compuesto sólido insoluble.

En la imagen de la derecha puede apreciarse un precipitado de $\text{Fe}_2(\text{CO}_3)_3$, color marrón-anaranjado, formado tras la reacción de $\text{FeCl}_3(\text{ac})$ y $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{ac})$.

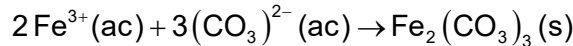
La **ecuación molecular** correspondiente podría escribirse:



Como puede observarse todos los compuestos que intervienen en la reacción son iónicos con lo cual en disolución acuosa estarán en forma iónica, luego podríamos escribir una **ecuación iónica** que describa más fielmente las especies presentes en la disolución:



Realmente solo los iones carbonato y hierro(III) participan en la reacción de precipitación; los iones cloruro y sodio permanecen siempre en disolución y reciben el nombre de **iones espectadores**. Como los iones espectadores están en ambos miembros de la ecuación podemos cancelarlos para mostrar la reacción de precipitación neta:



Precipitado de carbonato de hierro(III)

Las sales son compuestos iónicos, a pesar de lo cual muchas de ellas no son solubles en agua. Determinar si un compuesto va a ser soluble en agua no es fácil, ya que la disolución de una sal en agua es un proceso complejo. De manera general podemos decir que la solubilidad es más probable:

- Si los iones **no tienen carga elevada**. A mayor carga, mayor atracción y, por consiguiente, más dificultad para romper la red cristalina.
- Si los iones **son muy pequeños**. Iones pequeños hacen que la distancia entre cargas sea menor y esto condiciona (ley de Coulomb) que la fuerza de atracción sea mayor.

Ampliación

Ejemplos:

- ✓ El NaCl es soluble, los iones tienen poca carga y son bastante grandes.
- ✓ El AgCl , sin embargo, es muy insoluble debido, probablemente, a que el ión Ag^+ es pequeño.
- ✓ Los carbonatos de los metales alcalinos (Na_2CO_3 , K_2CO_3 ...) son solubles, probablemente debido a la pequeña carga de los cationes, +1. Sin embargo, los carbonatos de los metales alcalino térreos o metales divalentes (CaCO_3 , PbCO_3 ...) son insolubles debido a la mayor carga de los cationes, que es ahora +2.
- ✓ Idéntica razón sirve para justificar la solubilidad de los sulfuros de los metales alcalinos (Na_2S , K_2S ...) frente a la elevada insolubilidad de los sulfuros de los metales divalentes (PbS , CuS ...)

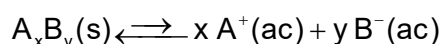
De forma general	
Son solubles	Son insolubles
Las sales e hidróxidos de los metales alcalinos y $(\text{NH}_4)^+$	Las sales formadas por aniones con carga - 2 o superior y metales con carga +2 o superior: Sulfatos, carbonatos, cromatos, fosfatos y sulfuros de metales distintos de los alcalinos y $(\text{NH}_4)^+$
Las sales de aniones con carga -1: $(\text{NO}_3)^-$, $(\text{ClO}_3)^-$, $(\text{HCO}_3)^-$, Cl^- ,	Halogenuros de Ag^+ , Hg_2^{2+} y Pb^{2+} Los hidróxidos de metales con carga +2 o superior.

Precipitados y equilibrios de solubilidad

Cuando decimos que una sustancia es insoluble en agua, realmente queremos expresar que su solubilidad es muy pequeña, ya que todas las sustancias se disuelven (aunque su solubilidad sea prácticamente inmedible) hasta que la disolución se satura.

Por tanto, en el caso de sales poco solubles, una pequeña parte se encuentra disociada en sus iones, mientras que la mayor parte permanece en estado sólido, **estableciéndose un equilibrio dinámico entre la parte disuelta y la fase sólida o precipitado.**

Para un equilibrio general del tipo:

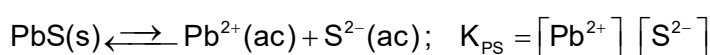
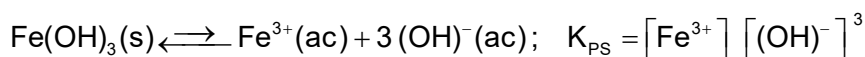
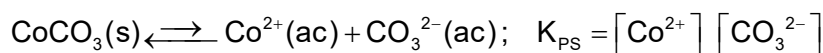
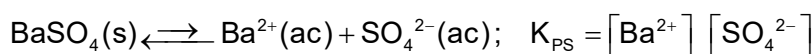
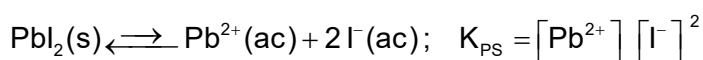
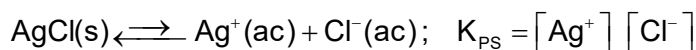


Podemos escribir la expresión de la constante de equilibrio correspondiente que se reducirá al producto de las concentraciones de los iones en disolución.

La constante para este tipo de equilibrios recibe el nombre de **constante del producto de solubilidad** o, simplemente, **producto de solubilidad**:

$$K_{PS} = [A^+]^x [B^-]^y$$

Ejemplos:

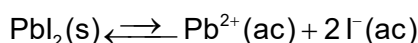


La constante del producto de solubilidad se puede relacionar fácilmente con la (muy pequeña) solubilidad⁽¹⁾ de los compuestos. Si suponemos que la solubilidad del AgCl es *s* (moles/L), podemos escribir:

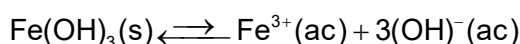


$$K_{PS} = [Ag^+] [Cl^-] = s \cdot s = s^2$$

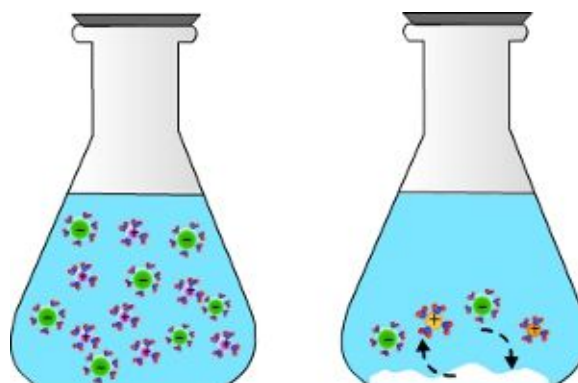
Análogamente:



$$K_{PS} = [Pb^{2+}] [I^-]^2 = s (2s)^2 = 4s^3$$



$$K_{PS} = [Fe^{3+}] [(OH)^-]^3 = s (3s)^3 = 27s^4$$



Izquierda: las sales solubles en agua están totalmente disociadas en sus iones que permanecen en disolución rodeados de moléculas del disolvente (solvatación).

Derecha: las sales consideradas insolubles se disocian en sus iones en muy pequeña extensión. Entre la fase disuelta (iones) y la fase sólida (precipitado) se establece un equilibrio dinámico.

⁽¹⁾ Se denomina **solubilidad de una sustancia** a la máxima cantidad que se puede disolver en determinado volumen de disolvente a la temperatura considerada. Normalmente se expresa en g sustancia/100 mL de disolvente (para sustancias muy poco solubles 100 ml de disolvente= 100 ml de disolución)

Ejemplo 1 (Oviedo. 2011-2012)

La solubilidad del cloruro de plata en agua es de $1,92 \cdot 10^{-4}$ g de compuesto por 100 mL de disolución. Calcule la constante de solubilidad del cloruro de plata.

DATOS: Masas atómicas: Ag = 107,8 u; Cl=35,5 u

Solución:

El equilibrio de solubilidad para el cloruro de plata lo escribiremos en la forma:



A partir de la expresión de la constante del producto de solubilidad podemos establecer la relación con la solubilidad (en moles/L)

$$K_{\text{PS}} = [\text{Ag}^+] [\text{Cl}^-] = s \cdot s = s^2$$

Expresemos la solubilidad dada en moles/L:

$$1,92 \cdot 10^{-4} \frac{\text{g AgCl}}{100 \text{ mL disol}} \cdot \frac{1000 \text{ mL disol}}{1 \text{ L disol}} \cdot \frac{1 \text{ mol de AgCl}}{143,3 \text{ g AgCl}} = 1,34 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

Por tanto la constante del producto de solubilidad para el cloruro de plata valdrá:

$$K_{\text{PS}} = [\text{Ag}^+] [\text{Cl}^-] = s \cdot s = s^2 = (1,34 \cdot 10^{-5})^2 \left(\frac{\text{mol}}{\text{L}} \right)^2 = 1,80 \cdot 10^{-10} \left(\frac{\text{mol}}{\text{L}} \right)^2$$

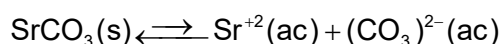
Ejemplo 2 (Oviedo. 2011-2012)

Se añaden 10 mg de carbonato de estroncio sólido, $\text{SrCO}_3(\text{s})$, a 2 L de agua pura. Calcule la cantidad de $\text{SrCO}_3(\text{s})$ que queda sin disolver. Suponga que no hay variación de volumen al añadir el sólido al agua.

DATOS: Masas atómicas: Sr = 87,6 u; C=12 u; O=16 u. $K_{\text{PS}}(\text{SrCO}_3) = 5,6 \cdot 10^{-10}$

Solución:

A partir de la expresión de la constante del producto de solubilidad podemos calcular la solubilidad del carbonato de estroncio:



$$K_{\text{PS}} = [\text{Sr}^{+2}] [(\text{CO}_3)^{2-}] = s \cdot s = s^2$$

$$s = \sqrt{K_{\text{PS}}} = \sqrt{5,6 \cdot 10^{-10} \left(\frac{\text{mol}}{\text{L}} \right)^2} = 2,4 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

Luego los gramos de carbonato de estroncio disueltos en 2 L de agua serán:

$$2 \cancel{\text{L}} \cdot 2,4 \cdot 10^{-5} \frac{\cancel{\text{mol}}}{\cancel{\text{L}}} \cdot \frac{147,6 \text{ g SrCO}_3}{1 \cancel{\text{mol}}} = 7,1 \cdot 10^{-3} \text{ g SrCO}_3 = 7,1 \text{ mg SrCO}_3$$

Luego quedan sin disolver:

$$(10 - 7,1) \text{ mg de SrCO}_3 = 2,9 \text{ mg de SrCO}_3$$

La constante de solubilidad está relacionada con las concentraciones máximas de los iones en disolución, de tal manera que si definimos (de forma análoga a como se hizo en el tratamiento de la constante de equilibrio) un producto de concentraciones (**producto iónico**) análogo al producto de solubilidad, pero con concentraciones que **no** sean las correspondientes al equilibrio:

$$Q = [A]_0^x [B]_0^y$$

...comparando Q con K_{PS} podemos determinar si existirá precipitación o no:

Si $Q < K_{PS}$ **No habrá precipitado**. La disolución no está saturada y puede disolver más compuesto.

Si $Q = K_{PS}$ **La disolución está saturada**.

Si $Q > K_{PS}$ **Estamos por encima del punto de saturación de la disolución**. Solo se disolverá sustancia hasta que la disolución se sature. El resto de se depositará en el fondo .

NOTA. Todas estas consideraciones sirven para el caso de disoluciones en agua pura, ya que la presencia de iones extraños suele aumentar la solubilidad de los precipitados (*efecto salino*).

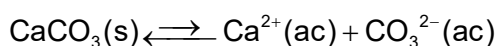
Ejemplo 3 (Oviedo. 2009-2010)

Indique, de forma razonada, si se formará precipitado en una disolución que contenga las siguientes concentraciones: $[Ca^{2+}] = 0,0037$; $[CO_3^{2-}] = 0,0068$.

DATO: $K_{PS}(CaCO_3) = 2,8 \cdot 10^{-9}$

Solución:

El equilibrio de solubilidad para el carbonato de calcio es:



La expresión de la constante del producto de solubilidad será:

$$K_{PS} = [Ca^{2+}] [CO_3^{2-}] = 2,8 \cdot 10^{-9} \left(\frac{mol}{L} \right)^2$$

El producto iónico correspondiente a las concentraciones dadas en el enunciado será:

$$Q = [Ca^{2+}]_0 [CO_3^{2-}]_0 = (3,7 \cdot 10^{-3}) \frac{mol}{L} (6,8 \cdot 10^{-3}) \frac{mol}{L} = 2,5 \cdot 10^{-5} \left(\frac{mol}{L} \right)^2$$

Como $Q > K_{PS}$ se formará precipitado.

Las concentraciones de los iones disueltos vendrán dadas por la expresión de la K_{PS}

$$K_{PS} = [Ca^{2+}] [CO_3^{2-}] = s \cdot s = s^2$$

Ejemplo 4 (Oviedo. 2011-2012)

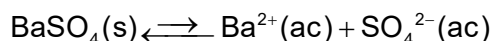
Si mezclamos 10,0 mL de una disolución acuosa de BaCl_2 0,10 M con 40,0 mL de una disolución acuosa de Na_2SO_4 0,025 M:

- Determine si se formará precipitado de BaSO_4 .
- Calcule las concentraciones de Ba^{2+} (ac) y SO_4^{2-} (ac) en la disolución después de producirse la precipitación

DATO: $K_{\text{PS}}(\text{BaSO}_4) = 1,1 \cdot 10^{-10}$

Solución:

El equilibrio de solubilidad para el sulfato de bario lo escribiremos en la forma:

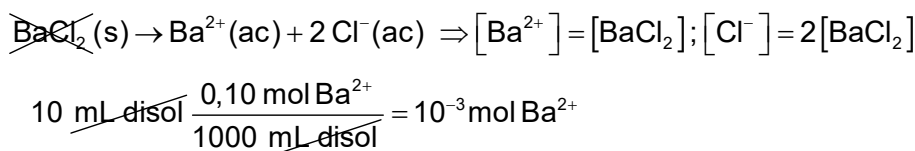


La expresión de la constante del producto de solubilidad será:

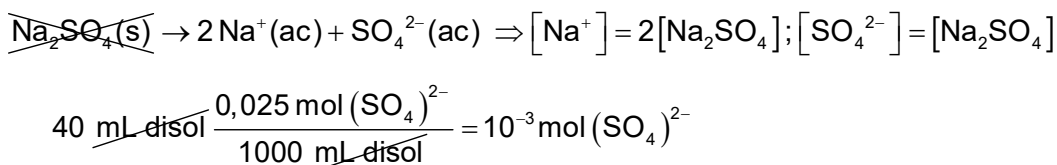
$$K_{\text{PS}} = [\text{Ba}^{2+}] [\text{SO}_4^{2-}]$$

Las moles de Ba^{2+} y SO_4^{2-} presentes en cada una de las disoluciones que se van a mezclar son:

- Disolución de BaCl_2 (sal soluble en agua):



- Disolución de Na_2SO_4 (sal soluble):



Al mezclar las disoluciones tendremos un volumen total de 50 mL (suponiendo volúmenes aditivos). Las concentraciones de Ba^{2+} y $(\text{SO}_4)^{2-}$ serán por tanto (ambos son iguales):

$$\frac{10^{-3} \text{ moles}}{50 \text{ mL}} \frac{1000 \text{ mL}}{1 \text{ L}} = 2,0 \cdot 10^{-2} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

El producto iónico (Q) correspondiente a estas concentraciones será:

$$Q = [\text{Ba}^{2+}]_0 [\text{SO}_4^{2-}]_0 = (2,0 \cdot 10^{-2})^2 \left(\frac{\text{mol}}{\text{L}} \right)^2 = 4,0 \cdot 10^{-4} \left(\frac{\text{mol}}{\text{L}} \right)^2$$

Comparando este valor con el de K_{PS} ($K_{\text{PS}}(\text{BaSO}_4) = 1,1 \cdot 10^{-10}$) vemos que es muy superior.

Q > K_{PS} aparecerá precipitado. Las concentraciones de Ba^{2+} y $(\text{SO}_4)^{2-}$ presentes en disolución vendrán dadas por la K_{PS} según:

$$K_{\text{PS}} = [\text{Ba}^{2+}] [\text{SO}_4^{2-}] = s \cdot s = s^2$$

$$s = \sqrt{K_{\text{PS}}} = \sqrt{1,1 \cdot 10^{-10} \left(\frac{\text{mol}}{\text{L}} \right)^2} = 1,1 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

Disolución de precipitados

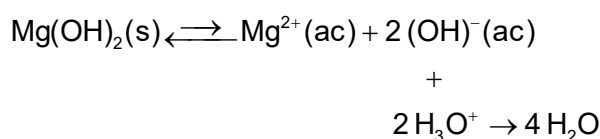
Una vez formados los precipitados pueden disolverse (desaparición de la fase sólida) desplazando el equilibrio de solubilidad hacia la derecha.



De manera general lo conseguiremos haciendo que alguno de los iones en disolución sea retirado de la misma. La forma de hacerlo depende del equilibrio considerado. Veamos algunos ejemplos:

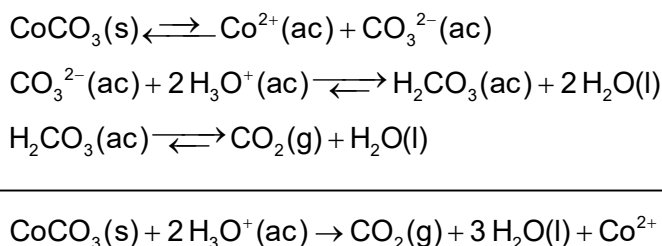
- **Disolución de hidróxidos.**

Los hidróxidos insolubles **se disuelven añadiendo ácido**, ya que el OH^- se combina con los iones H_3O^+ (catión oxonio) formados a partir de los protones⁽²⁾ procedentes de la ionización del ácido:



- **Disolución de sales procedentes de ácidos débiles (carbonatos**, la mayor parte de los sulfuros, cromatos...).

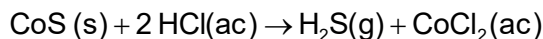
Estas sales **se disuelven también al añadir ácido** a la disolución ya que se forma el ácido débil del cual provienen. **Este método es especialmente efectivo en el caso de los carbonatos**, ya que el ácido carbónico formado es muy inestable y se descompone de forma inmediata dando CO_2 que escapa de la disolución (formación de burbujas)



Ecuación (molecular) global:

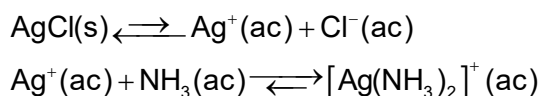


La mayor parte de los sulfuros también se disuelven en ácidos formando $\text{H}_2\text{S}(g)$:



- **Disolución de sales de plata por formación de un complejo**

Es típica la disolución del cloruro de plata al añadir amoníaco, ya que al formarse el complejo $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ el catión Ag^+ es retirado de la disolución:



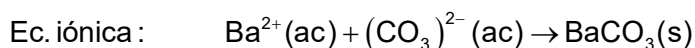
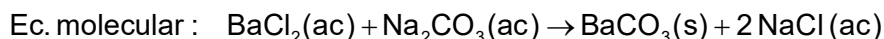
⁽²⁾ El término protón, aplicado a la especie H^+ , no es reconocido actualmente por la IUPAC que nombra al H^+ como **hidrón**.

Ejemplo 5 (Oviedo. 2012-2013)

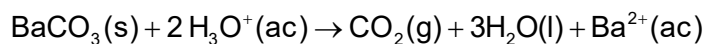
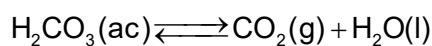
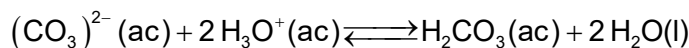
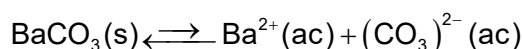
En un tubo de ensayo se vierten 5 mL de disolución de cloruro de bario (BaCl_2) y, a continuación, gotas de disolución acuosa de carbonato de sodio (Na_2CO_3) hasta la formación de un precipitado claramente visible. Escriba la fórmula química del compuesto que precipita. Una vez formado el precipitado se añade gota a gota una disolución de ácido clorhídrico (HCl). Indique el cambio que se observa en el tubo de ensayo.

Solución:

El cloruro de bario reacciona con el carbonato de sodio para dar un precipitado de carbonato de bario según:



El carbonato formado se disolverá al añadir ácido clorhídrico, ya que los carbonatos forman $\text{CO}_2(\text{g})$:



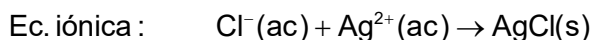
Ecuación molecular global:

**Ejemplo 6** (Oviedo. 2011-2012)

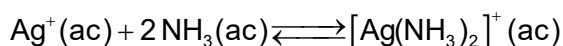
En un tubo de ensayo se vierten 5 mL de disolución de cloruro de sodio (NaCl), a la que se añaden gotas de disolución acuosa de nitrato de plata (AgNO_3), hasta la formación de un precipitado claramente visible. Escriba la fórmula química del compuesto que precipita. Se añade a continuación gota a gota una disolución acuosa de amoníaco. Indique y explique el cambio que se observa.

Solución:

El cloruro de sodio reacciona con el nitrato de plata para dar un precipitado de cloruro de plata:



El precipitado formado se disolverá al añadir amoníaco, ya que este forma un complejo con el ión Ag^+ que desplaza el equilibrio de solubilidad hacia la derecha:



Precipitación fraccionada

Si tenemos una disolución que contiene varios iones susceptibles de precipitar con un ión común (por ejemplo una disolución que contenga los aniones Cl^- y I^- a la que se agregan cationes Ag^+), precipitarán varios compuestos simultáneamente (los halogenuros de plata correspondientes).

Ampliación

Es posible, si regulamos adecuadamente la concentración del ión común, conseguir una precipitación de forma escalonada (precipitación fraccionada).

Consideremos una disolución que contiene los aniones Cl^- y I^- , en una concentración que no sea muy distinta, a la que se agregan cationes Ag^+ lentamente. Precipitará primero la sustancia más insoluble (AgI , amarillo) y, antes de llegar a la precipitación total, comenzará a precipitar la menos insoluble (AgCl , blanco).

Podemos hacer un tratamiento cuantitativo del problema si consideramos las correspondientes constantes del producto de solubilidad.

A partir de los productos de solubilidad podemos obtener el siguiente cociente:

$$\left. \begin{aligned} K_{\text{PS}}(\text{AgI}) &= [\text{Ag}^+][\text{I}^-] \\ K_{\text{PS}}(\text{AgCl}) &= [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] \end{aligned} \right\} \frac{K_{\text{PS}}(\text{AgI})}{K_{\text{PS}}(\text{AgCl})} = \frac{[\text{I}^-]}{[\text{Cl}^-]}$$

Por tanto, puede ocurrir:

- a) $\frac{K_{\text{PS}}(\text{AgI})}{K_{\text{PS}}(\text{AgCl})} > \frac{[\text{I}^-]}{[\text{Cl}^-]}$ Precipitará AgCl hasta que el cociente de concentraciones iguale el de las constantes.
- b) $\frac{K_{\text{PS}}(\text{AgI})}{K_{\text{PS}}(\text{AgCl})} < \frac{[\text{I}^-]}{[\text{Cl}^-]}$ Precipitará AgI hasta que el cociente de concentraciones iguale el de las constantes.
- c) $\frac{K_{\text{PS}}(\text{AgI})}{K_{\text{PS}}(\text{AgCl})} = \frac{[\text{I}^-]}{[\text{Cl}^-]}$ Precipitarán AgI y AgCl simultáneamente.