

# 10. Equilibrios de solubilidad

## ACTIVIDADES (pág. 259)

- Datos:  $M_r = 106$  u       $S = 9,0$  g·L<sup>-1</sup>

Expresamos la solubilidad en mol·L<sup>-1</sup>:

$$S = 9,0 \cdot \frac{\text{g}}{\text{L}} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{106 \text{ g}} = 8,49 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

La solubilidad es de **8,49 · 10<sup>-2</sup> mol·L<sup>-1</sup>**.

- $\text{BaSO}_4 (\text{aq}) \rightarrow \text{Ba}^{2+} (\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-} (\text{aq})$   
 $\text{AgCl} (\text{aq}) \rightarrow \text{Ag}^+ (\text{aq}) + \text{Cl}^- (\text{aq})$   
 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 (\text{aq}) \rightarrow 2 \text{Na}^+ (\text{aq}) + \text{C}_2\text{O}_4^{2-} (\text{aq})$   
 $\text{CH}_3\text{COOH} (\text{aq}) \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- (\text{aq}) + \text{H}^+ (\text{aq})$

## 1. SOLUBILIDAD DE LOS COMPUESTOS IÓNICOS (pág. 262)

- Puesto que tenemos dos iones de carga grande (Al<sup>3+</sup> y O<sup>2-</sup>) y de tamaño relativamente pequeño, la energía reticular del óxido de aluminio será elevada en valor absoluto, y negativa. Esto significa que el calor de disolución será grande:

$$\Delta H_{\text{disolución}} = \Delta H_{\text{solvatación}} - U$$

Y también lo será la variación de entalpía libre del proceso de disolución:

$$\Delta G = \Delta H = T\Delta S$$

Si  $\Delta G$  es positivo, el proceso de disolución no será espontáneo.

- La energía estándar del NaI será menor en valor absoluto que la del LiF debido a que el tamaño de los iones es mayor, y las cargas son las mismas.  $\Delta H_{\text{disolución}}$  será, por lo tanto, menor, y  $\Delta G$  también será menor. Puesto que  $\Delta G$  es menor para el NaI, este compuesto será más soluble.
- El hecho de que la solubilidad disminuye con la temperatura significa que el proceso de disolución es exotérmico:

$$\Delta H_{\text{disolución}} < 0$$

Como  $\Delta H_{\text{disolución}} = \Delta H_{\text{solvatación}} - U$

Esto significa que  $|\Delta H_{\text{solvatación}}| > |U|$ , ya que tanto  $\Delta H_{\text{solvatación}}$  como  $U$  son valores negativos.

- Datos:  $S [(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7] = \frac{30,8 \text{ g}}{100 \text{ mL H}_2\text{O}}$

$$V = 1 \text{ L H}_2\text{O} \quad m [(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7] = 250,0 \text{ g}$$

Calculamos la masa de  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  que puede disolverse en un litro de agua:

$$m_{(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = \frac{1000 \text{ mL}}{1 \text{ L}} \cdot \frac{30,8 \text{ g } (\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7}{100 \text{ mL H}_2\text{O}} = 308,0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$$

Como la cantidad que hemos añadido (250 g) es menor que la solubilidad (308,0 g) a esa temperatura, sí se disolverá y obtendremos una disolución insaturada.

- Datos:  $m (\text{KCl}) = 80,0$  g      Sin disolver: 9,0 g KCl

$$V (\text{H}_2\text{O}) = 1,0 \text{ L} \quad d (\text{H}_2\text{O}) = 1 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$$

Calculamos la masa de KCl que se disuelve:

$$m (\text{KCl}) = 80,0 \text{ g KCl} - 9,0 \text{ g KCl} = 71,0 \text{ g KCl}$$

Calculamos la masa de agua:

$$m (\text{H}_2\text{O}) = 1 \text{ L H}_2\text{O} \cdot \frac{1000 \text{ mL H}_2\text{O}}{1 \text{ L H}_2\text{O}} \cdot \frac{1 \text{ g H}_2\text{O}}{1 \text{ mL H}_2\text{O}} = 1000 \text{ g H}_2\text{O}$$

Calculamos la solubilidad:

$$S (\text{KCl}) = 100 \text{ g H}_2\text{O} \cdot \frac{71,0 \text{ g KCl}}{1000 \text{ g H}_2\text{O}} = 7,10 \text{ g KCl}$$

En 100 g de agua se disuelven **7,10 g** de KCl.

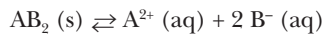
## 2. REGLAS DE SOLUBILIDAD (pág. 263)

- a) KI**      Soluble. Los compuestos de los metales alcalinos son solubles.
- b) CaCO<sub>3</sub>**      Insoluble. Los carbonatos, excepto los de  $\text{NH}_4^+$ , de  $\text{Mg}^{2+}$  y de los metales alcalinos, son insolubles.
- c) NH<sub>4</sub>Cl**      Soluble. Los compuestos de amonio son solubles.
- d) Ba<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>**      Insoluble. Los fosfatos, excepto los de  $\text{NH}_4^+$ , de  $\text{Mg}^{2+}$  y de los metales alcalinos, son insolubles.
- e) NaNO<sub>3</sub>**      Soluble. Los compuestos de los metales alcalinos son solubles.
- f) Ag<sub>2</sub>S**      Insoluble. Los sulfuros, excepto los de los grupos 1 y 2, y los de amonio, son insolubles.

### 3. PRODUCTO DE SOLUBILIDAD $K_s$ (págs. 268 y 269)

7. Datos:  $K_s(\text{BaF}_2) = 1,7 \cdot 10^{-6}$   $K_s(\text{CaF}_2) = 4,0 \cdot 10^{-11}$   
 $K_s(\text{PbF}_2) = 4,1 \cdot 10^{-8}$

Se trata de compuestos de fórmula general  $\text{AB}_2$ . Según el equilibrio de solubilidad:



La relación entre  $K_s$  y la solubilidad será:

$$K_s = S \cdot (2S)^2 = 4S^3$$

Por tanto, cuanto mayor sea  $K_s$ , mayor será la solubilidad: **S (CaF<sub>2</sub>) < S (PbF<sub>2</sub>) < S (BaF<sub>2</sub>)**

8. •  $\text{MgCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+}(\text{aq}) + \text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$

$$K_s = [\text{Mg}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] = 4,0 \cdot 10^{-5}$$

•  $\text{PbI}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{I}^{-}(\text{aq})$

$$K_s = [\text{Pb}^{2+}][\text{I}^{-}]^2 = 1,4 \cdot 10^{-8}$$

•  $\text{Ag}_2\text{CO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons 2\text{Ag}^{+}(\text{aq}) + \text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$

$$K_s = [\text{Ag}^{+}]^2[\text{CO}_3^{2-}] = 8,1 \cdot 10^{-12}$$

•  $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Al}^{3+}(\text{aq}) + 3\text{OH}^{-}(\text{aq})$

$$K_s = [\text{Al}^{3+}][\text{OH}^{-}]^3 = 1,8 \cdot 10^{-33}$$

•  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2(\text{s}) \rightleftharpoons 3\text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{PO}_4^{3-}(\text{aq})$

$$K_s = [\text{Ca}^{2+}]^3[\text{PO}_4^{3-}]^2 = 1,2 \cdot 10^{-26}$$

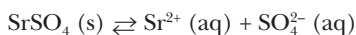
•  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Hg}_2^{2+}(\text{aq}) + 2\text{Cl}^{-}(\text{aq})$

$$K_s = [\text{Hg}_2^{2+}][\text{Cl}^{-}]^2 = 3,5 \cdot 10^{-18}$$

9. Datos:  $Q(\text{SrSO}_4) = 2,1 \cdot 10^{-6}$

$$K_s(\text{SrSO}_4) = 3,8 \cdot 10^{-7}$$

Equilibrio de solubilidad:



Como  $Q > K_s$ , esto implica que la concentración de iones es mayor a la máxima posible. Por tanto, precipitará el exceso de  $\text{SrSO}_4$  hasta que:  $Q = K_s$ .

10. Datos:  $Q(\text{PbCl}_2) = 3,9 \cdot 10^{-3}$

$$K_s(\text{PbCl}_2) = 2,4 \cdot 10^{-4}$$

Como  $Q > K_s$ , esto implica que la concentración de iones es mayor que la máxima posible. Por tanto, precipitará el exceso de  $\text{PbCl}_2$ , hasta que  $Q = K_s$ .

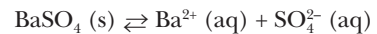
11. Datos:  $S(\text{BaSO}_4) = \frac{0,0025 \text{ g BaSO}_4}{1 \text{ L}}$

Calculamos la solubilidad expresada en  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ :

$$M_r(\text{BaSO}_4) = 137,3 \text{ u} + 32,07 \text{ u} + 4 \cdot 16,00 \text{ u} = 233,37 \text{ u}$$

$$S(\text{BaSO}_4) = \frac{0,0025 \text{ g BaSO}_4}{1 \text{ L}} \cdot \frac{1 \text{ mol BaSO}_4}{233,37 \text{ g BaSO}_4} = 1,07 \cdot 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

Planteamos el equilibrio de solubilidad y determinamos la expresión de  $K_s$ :



$$K_s = [\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = S^2$$

Sustituimos en esta expresión el dato de la solubilidad y determinamos el valor de  $K_s$ :

$$K_s = (1,07 \cdot 10^{-5})^2 = 1,14 \cdot 10^{-10}$$

El producto de solubilidad es  **$1,14 \cdot 10^{-10}$** .

12. Datos:  $S(\text{Ag}_2\text{SO}_4) = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

Equilibrio de solubilidad:



El producto de solubilidad será:

$$K_s = [\text{Ag}^{+}]^2[\text{SO}_4^{2-}] = (2S)^2 \cdot S = 4S^3$$

Sustituimos en esta expresión el dato de la solubilidad y determinamos el valor de  $K_s$ :

$$K_s = 4S^3 = 4 \cdot (1,5 \cdot 10^{-2})^3 = 1,35 \cdot 10^{-5}$$

Hallamos la concentración molar de cada ion:

$$[\text{Ag}^{+}] = 2S = 2 \cdot 1,5 \cdot 10^{-2} = 3,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$[\text{SO}_4^{2-}] = S = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

El producto de solubilidad vale  **$1,35 \cdot 10^{-5}$** , y las concentraciones molares de los iones  $\text{Ag}^{+}$  y  $\text{SO}_4^{2-}$  son, respectivamente,  **$3,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$**  y  **$1,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$** .

13. Datos:  $S[\text{Cd}_3(\text{PO}_4)_2] = 1,2 \cdot 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

$$V(\text{disolución}) = 1,3 \text{ L}$$

Calculamos la masa de  $\text{Cd}_3(\text{PO}_4)_2$  contenida en 1,3 L de disolución:

$$M_r[\text{Cd}_3(\text{PO}_4)_2] = 3 \cdot 112,4 \text{ u} + 2 \cdot 30,97 \text{ u} + 8 \cdot 16,00 \text{ u} = 527,14 \text{ u}$$

$$m_{\text{Cd}_3(\text{PO}_4)_2} = 1,3 \text{ L disol.} \cdot \frac{1,2 \cdot 10^{-7} \text{ mol Cd}_3(\text{PO}_4)_2}{1 \text{ L disol.}}$$

$$\frac{527,14 \text{ g Cd}_3(\text{PO}_4)_2}{1 \text{ mol Cd}_3(\text{PO}_4)_2} = 8,22 \cdot 10^{-5} \text{ g Cd}_3(\text{PO}_4)_2$$

Equilibrio de solubilidad:



El producto de solubilidad será:

$$K_s = [\text{PO}_4^{3-}]^2[\text{Cd}^{2+}]^3 = (2S)^2 \cdot (3S)^3 = 108S^5$$

Sustituimos en esta expresión el dato de la solubilidad y determinamos el valor de  $K_s$ :

$$K_s = 108 S^5 = 108 \cdot (1,2 \cdot 10^{-7})^5 = 2,69 \cdot 10^{-33}$$

En la disolución hay **8,22 · 10<sup>-5</sup> g** de Cd<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> y el producto de solubilidad es **2,69 · 10<sup>-33</sup>**.

14. Datos:  $[Ag^+] = 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

Equilibrio de solubilidad:



La expresión del producto de solubilidad es:

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

Como conocemos la concentración de Ag<sup>+</sup>, podemos determinar la solubilidad S del Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>, ya que, según la estequiometría de la reacción:

$$[Ag^+] = 2S \Rightarrow S = \frac{[Ag^+]}{2}$$

$$S = \frac{1,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{2} = 7,50 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

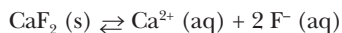
A partir de este dato, calculamos el producto de solubilidad:

$$K_s = 4 \cdot (7,50 \cdot 10^{-5})^3 = 1,69 \cdot 10^{-12}$$

El producto de solubilidad es **1,69 · 10<sup>-12</sup>**.

15. Datos:  $K_s (CaF_2) = 4,0 \cdot 10^{-11}$

Equilibrio de solubilidad:



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

Si llamamos S a la solubilidad molar del CaF<sub>2</sub>, según la estequiometría de la reacción obtenemos:

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

Por tanto, la expresión del producto de solubilidad será:

$$K_s = S \cdot (2S)^2 = 4S^3$$

A partir de esta expresión, podemos calcular la solubilidad molar S:

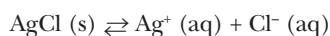
$$K_s = 4S^3 \Rightarrow S = \sqrt[3]{\frac{K_s}{4}}$$

$$S = \sqrt[3]{\frac{4,0 \cdot 10^{-11}}{4}} = 2,15 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

La solubilidad molar del CaF<sub>2</sub> es **2,15 · 10<sup>-4</sup> mol·L<sup>-1</sup>**.

16. Datos:  $K_s (AgCl) = 1,6 \cdot 10^{-10}$

Equilibrio de solubilidad:



$$K_s = [Ag^+] [Cl^-]$$

Si llamamos S a la solubilidad molar de AgCl, según la estequiometría de la reacción tenemos:

$$[Ag^+] = S \quad [Cl^-] = S$$

Por tanto, la expresión del producto de solubilidad será:

$$K_s = S \cdot S = S^2$$

A partir de esta expresión, podemos calcular la solubilidad molar S:

$$K_s = S^2 \Rightarrow S = \sqrt{K_s} = \sqrt{1,6 \cdot 10^{-10}} = 1,26 \cdot 10^{-5}$$

Con S, calculamos la concentración de los iones:

$$[Ag^+] = S = 1,26 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[Cl^-] = S = 1,26 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Para expresar la solubilidad en gramos por litro, hay que determinar la masa molar del AgCl:

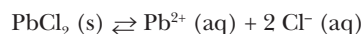
$$M_r (AgCl) = 107,9 \text{ u} + 35,45 \text{ u} = 143,35 \text{ u}$$

$$S = 1,26 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot \frac{143,35 \text{ g}}{1 \text{ mol}} = 1,81 \cdot 10^{-3} \frac{\text{g}}{\text{L}}$$

La solubilidad molar del AgCl es **1,26 · 10<sup>-5</sup> mol·L<sup>-1</sup>**, las concentraciones de ambos iones son **1,26 · 10<sup>-5</sup> M** y la solubilidad es **1,81 · 10<sup>-3</sup> g·L<sup>-1</sup>**.

17. Datos:  $[Pb^{2+}] = 1,6 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

Equilibrio de solubilidad:



Como conocemos la concentración de Pb<sup>2+</sup>, podemos determinar la solubilidad S del PbCl<sub>2</sub> y, a partir de ella, la concentración de Cl<sup>-</sup>, ya que, según la estequiometría de la reacción:

$$[Pb^{2+}] = S = 1,6 \cdot 10^{-2} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

$$[Cl^-] = 2S = 2 \cdot 1,6 \cdot 10^{-2} \frac{\text{mol}}{\text{L}} = 3,20 \cdot 10^{-2} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

Con los datos anteriores, calculamos el producto de solubilidad:

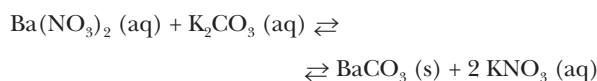
$$K_s = [Pb^{2+}] [Cl^-]^2$$

$$K_s = 1,6 \cdot 10^{-2} \cdot (3,20 \cdot 10^{-2})^2 = 1,64 \cdot 10^{-5}$$

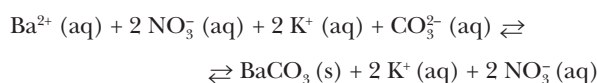
La concentración de Cl<sup>-</sup> es **3,20 · 10<sup>-2</sup> mol·L<sup>-1</sup>** y el producto de solubilidad es **1,64 · 10<sup>-5</sup> mol<sup>3</sup>·L<sup>-3</sup>**.

#### 4. REACCIONES DE PRECIPITACIÓN (pág. 271)

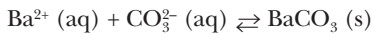
18. Ecuación no ionizada:



Ecuación iónica:

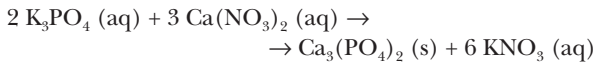


Ecuación iónica neta:

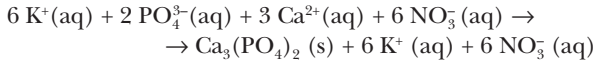


19. El compuesto insoluble será el fosfato de calcio,  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ .

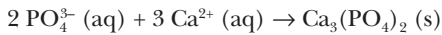
Ecuación no ionizada:



Ecuación iónica:



Ecuación iónica neta:

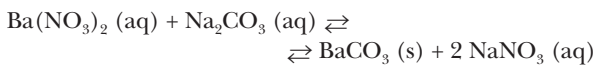


20. Datos:  $V_{\text{Ba}(\text{NO}_3)_2} = 20,0 \text{ mL}$      $M_{\text{Ba}(\text{NO}_3)_2} = 0,1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$

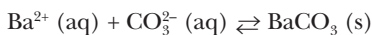
$V_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 50,0 \text{ mL}$      $M_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 0,1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$

$K_s(\text{BaCO}_3) = 8,1 \cdot 10^{-10}$

Ecuación no ionizada:



Ecuación iónica neta:



Calculamos el número de moles de  $\text{Ba}^{2+}$  y su concentración, una vez mezcladas las disoluciones y considerando volúmenes aditivos:

$$n_{\text{Ba}^{2+}} = 20,0 \text{ mL} \cdot \frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ mL}} \cdot \frac{0,10 \text{ mol}}{1 \text{ L}} = 2,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$[\text{Ba}^{2+}]_0 = \frac{2,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol}}{70,0 \text{ mL}} \cdot \frac{1000 \text{ mL}}{1 \text{ L}} = 2,86 \cdot 10^{-2} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

Calculamos el número de moles de  $\text{CO}_3^{2-}$  y su concentración, una vez mezcladas las disoluciones y considerando volúmenes aditivos:

$$n_{\text{CO}_3^{2-}} = 50,0 \text{ mL} \cdot \frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ mL}} \cdot \frac{0,10 \text{ mol}}{1 \text{ L}} = 5,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$[\text{CO}_3^{2-}]_0 = \frac{5,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol}}{70,0 \text{ mL}} \cdot \frac{1000 \text{ mL}}{1 \text{ L}} = 7,14 \cdot 10^{-2} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

Calculamos el producto iónico y lo comparamos con el producto de solubilidad:

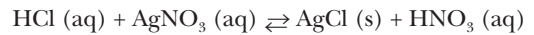
$$Q = [\text{Ba}^{2+}]_0 [\text{CO}_3^{2-}]_0 = (2,86 \cdot 10^{-2}) \cdot (7,14 \cdot 10^{-2}) = 2,04 \cdot 10^{-3}$$

Como  $Q > K_s$ , la disolución está sobresaturada y precipitará  $\text{BaCO}_3$  hasta que  $Q = K_s$ .

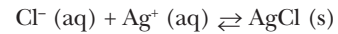
21. Datos:  $V_{\text{HCl}} = 1,0 \text{ L}$      $M_{\text{HCl}} = 1 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$

$m_{\text{AgNO}_3} = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ g}$      $K_s(\text{AgCl}) = 1,6 \cdot 10^{-10}$

Ecuación no ionizada:



Ecuación iónica neta:



Calculamos el número de moles de  $\text{Ag}^+$  y su concentración, suponiendo que no varía el volumen de la disolución:

$$M_r(\text{AgNO}_3) = 107,9 \text{ u} + 14,01 \text{ u} + 3 \cdot 16,00 \text{ u} = 169,91 \text{ u}$$

$$n_{\text{Ag}^+} = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ g AgNO}_3 \cdot \frac{1 \text{ mol AgNO}_3}{169,91 \text{ g AgNO}_3}$$

$$\cdot \frac{1 \text{ mol Ag}^+}{1 \text{ mol AgNO}_3} = 5,89 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$$

$$[\text{Ag}^+]_0 = \frac{5,89 \cdot 10^{-6} \text{ mol}}{1,0 \text{ L}} = 5,89 \cdot 10^{-6} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

Como se trata de una disolución diluida, la concentración de  $\text{Cl}^-$  será igual a la de  $\text{HCl}$ . Por tanto:

$$[\text{Cl}^-]_0 = [\text{HCl}] = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Calculamos el producto iónico y lo comparamos con el producto de solubilidad:

$$Q = [\text{Ag}^+]_0 [\text{Cl}^-]_0 = (5,89 \cdot 10^{-6}) \cdot (1,0 \cdot 10^{-4}) = 5,89 \cdot 10^{-10}$$

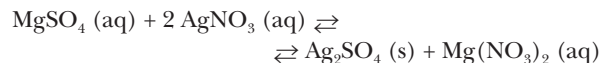
Como  $Q > K_s$ , precipitará  $\text{AgCl}$  hasta que  $Q = K_s$ .

22. Datos:  $V_{\text{MgSO}_4} = 1,0 \text{ mL}$      $M_{\text{MgSO}_4} = 0,001 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$

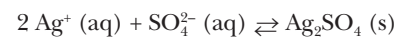
$V_{\text{AgNO}_3} = 100 \text{ mL}$      $M_{\text{MgSO}_4} = 5,0 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$

$K_s(\text{Ag}_2\text{SO}_4) = 1,4 \cdot 10^{-5}$

Ecuación no ionizada:



Ecuación iónica neta:



Calculamos el número de moles de  $\text{Ag}^+$  y su concentración, una vez mezcladas las dos disoluciones y suponiendo volúmenes aditivos:

$$n_{\text{Ag}^+} = 100 \text{ mL} \cdot \frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ mL}} \cdot \frac{5,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol AgNO}_3}{1 \text{ L}}$$

$$\cdot \frac{1 \text{ mol Ag}^+}{1 \text{ mol AgNO}_3} = 5,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol Ag}^+$$

$$[\text{Ag}^+]_0 = \frac{5,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol}}{101,0 \text{ mL}} \cdot \frac{1000 \text{ mL}}{1 \text{ L}} = 4,95 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

Calculamos los moles de  $\text{SO}_4^{2-}$  y su concentración, una vez mezcladas las dos disoluciones y suponiendo volúmenes aditivos:

$$n_{\text{SO}_4^{2-}} = 1,0 \text{ mL} \cdot \frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ mL}} \cdot \frac{0,004 \text{ mol NaSO}_4}{1 \text{ L}}$$

$$\frac{1 \text{ mol SO}_4^{2-}}{1 \text{ mol MgSO}_4} = 1,00 \cdot 10^{-6} \text{ mol SO}_4^{2-}$$

$$\left[ \text{SO}_4^{2-} \right]_0 = \frac{1,00 \cdot 10^{-6} \text{ mol}}{101,0 \text{ mL}} \cdot \frac{1000 \text{ mL}}{1 \text{ L}} = 9,90 \cdot 10^{-6} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

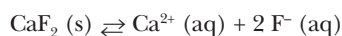
Calculamos el producto iónico y lo comparamos con el producto de solubilidad:

$$\begin{aligned} Q &= \left[ \text{Ag}^+ \right]_0 \left[ \text{SO}_4^{2-} \right]_0 = (4,95 \cdot 10^{-4}) \cdot (9,90 \cdot 10^{-6}) = \\ &= 2,46 \cdot 10^{-13} \end{aligned}$$

Como  $Q < K_s$ , la disolución está insaturada. En consecuencia, no se produce precipitación de  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ .

23. Datos:  $\left[ \text{Ca}^{2+} \right] = 0,010 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$   $K_s(\text{CaF}_2) = 4,0 \cdot 10^{-11}$

Equilibrio de solubilidad y expresión de  $K_s$ :



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

La precipitación comienza cuando las concentraciones de los iones cumplen la expresión de  $K_s$ . Por tanto:

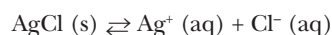
$$K_s = \left[ \text{Ca}^{2+} \right] \left[ \text{F}^- \right] \Rightarrow \left[ \text{F}^- \right] = \sqrt{\frac{K_s}{\left[ \text{Ca}^{2+} \right]}}$$

$$\left[ \text{F}^- \right] = \sqrt{\frac{4,0 \cdot 10^{-11}}{0,010}} = 6,32 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

La concentración mínima de  $\text{F}^-$  para que empiece la precipitación es  $6,32 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ .

24. Datos:  $\left[ \text{Ag}^+ \right] = 1,0 \cdot 10^{-6} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$   $K_s(\text{AgCl}) = 1,6 \cdot 10^{-10}$

Equilibrio de solubilidad y expresión de  $K_s$ :



$$K_s = \left[ \text{Ag}^+ \right] \left[ \text{Cl}^- \right]$$

La precipitación comienza cuando las concentraciones de los iones cumplen la expresión de  $K_s$ . Por tanto:

$$K_s = \left[ \text{Ag}^+ \right] \left[ \text{Cl}^- \right] \Rightarrow \left[ \text{Cl}^- \right] = \frac{K_s}{\left[ \text{Ag}^+ \right]}$$

$$\left[ \text{Cl}^- \right] = \frac{1,6 \cdot 10^{-10}}{1,0 \cdot 10^{-9}} = 0,16 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

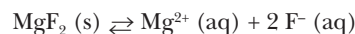
La concentración de  $\text{Cl}^-$  necesaria para que precipite la plata es  $0,16 \text{ M}$ .

## 6. EFECTO DEL IÓN COMÚN (pág. 274)

25. Datos:  $M(\text{NaF}) = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

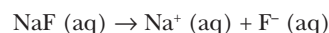
$$K_s(\text{MgF}_2) = 6,4 \cdot 10^{-9}$$

Equilibrio de solubilidad y expresión de  $K_s$ :



$$K_s = \left[ \text{Mg}^{2+} \right] \left[ \text{F}^- \right]^2$$

Como el NaF es un electrólito fuerte, estará totalmente disociado.



Por tanto, la concentración de iones procedentes de él serán:

$$\left[ \text{Na}^+ \right]_{\text{NaF}} = 0,10 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \quad \left[ \text{F}^- \right]_{\text{NaF}} = 0,10 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

De acuerdo con la estequiometría de la reacción, si S es la solubilidad molar del  $\text{MgF}_2$ , entonces:

$$\left[ \text{Mg}^{2+} \right]_{\text{MgF}_2} = S \quad \left[ \text{F}^- \right]_{\text{MgF}_2} = 2S$$

En el equilibrio, los iones  $\text{Mg}^{2+}$  proceden exclusivamente del  $\text{MgF}_2$ , luego:

$$\left[ \text{Mg}^{2+} \right] = \left[ \text{Mg}^{2+} \right]_{\text{MgF}_2} = S$$

Sin embargo, los iones  $\text{F}^-$  proceden tanto del NaF como del  $\text{MgF}_2$ , luego:

$$\left[ \text{F}^- \right] = \left[ \text{F}^- \right]_{\text{NaF}} + \left[ \text{F}^- \right]_{\text{MgF}_2} = 0,10 + 2S \approx 0,10$$

(S se supone despreciable frente a  $0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )

Sustituimos las concentraciones en la expresión de  $K_s$  y averiguamos el valor de S:

$$K_s = \left[ \text{Mg}^{2+} \right] \left[ \text{F}^- \right]^2 = S \cdot (0,10)^2 \Rightarrow S = \frac{K_s}{(0,10)^2}$$

$$S = \frac{6,4 \cdot 10^{-9}}{0,1^2} = 6,4 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Comprobamos la validez de la aproximación:

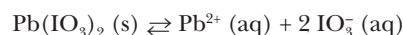
$$\frac{6,4 \cdot 10^{-7}}{0,1} \cdot 100 = 0,00064\% < 5\%$$

La suposición de que S es despreciable frente a 0,1 es válida (error menor del 5 %). Por tanto, la solubilidad molar del  $\text{MgF}_2$  es  $6,4 \cdot 10^{-7} \text{ M}$ .

26. Datos:  $M(\text{KIO}_3) = 0,020 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$$K_s[\text{Pb}(\text{IO}_3)_2] = 3,2 \cdot 10^{-13}$$

Equilibrio de solubilidad y expresión de  $K_s$ :



$$K_s = \left[ \text{Pb}^{2+} \right] \left[ \text{IO}_3^- \right]^2$$

Seguiremos el mismo procedimiento empleado en el ejercicio anterior:



$$\left[ \text{K}^+ \right]_{\text{KIO}_3} = 0,020 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \quad \left[ \text{IO}_3^- \right]_{\text{KIO}_3} = 0,020 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

De acuerdo con la estequiometría de la reacción:



En el equilibrio:

$$[\text{Pb}^{2+}] = [\text{Pb}^{2+}]_{\text{Pb}(\text{IO}_3)_2} = S$$

$$[\text{IO}_3^-] = [\text{IO}_3^-]_{\text{KIO}_3} + [\text{IO}_3^-]_{\text{Pb}(\text{IO}_3)_2} = 0,020 + 2S \approx 0,020$$

(S se supone despreciable frente a 0,020 mol·L<sup>-1</sup>)

$$K_S = [\text{Pb}^{2+}][\text{IO}_3^-]^2 = S \cdot (0,020)^2 \Rightarrow S = \frac{K_S}{(0,020)^2}$$

$$S = \frac{3,2 \cdot 10^{-13}}{(0,020)^2} = 8,0 \cdot 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Comprobamos la validez de la aproximación:

$$\frac{8,0 \cdot 10^{-10}}{0,020} \cdot 100 = 0,000004\% < 5\%$$

La suposición de que S es despreciable frente a 0,02 es válida (error menor del 5 %). Por tanto, la solubilidad molar del Pb(IO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> es **8,0 · 10<sup>-10</sup> M**.

27. Datos: M (HCl) = 0,010 mol·L<sup>-1</sup>

$$K_S (\text{AgCl}) = 2,8 \cdot 10^{-10}$$

Equilibrio de solubilidad y expresión de K<sub>S</sub>:



$$K_S = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$$

Seguiremos el mismo procedimiento que en los dos ejercicios anteriores:



$$[\text{H}^+]_{\text{HCl}} = 0,010 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \quad [\text{Cl}^-]_{\text{HCl}} = 0,010 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

De acuerdo con la estequiometría de la reacción:

$$[\text{Ag}^+]_{\text{AgCl}} = S \quad [\text{Cl}^-]_{\text{AgCl}} = S$$

En el equilibrio:

$$[\text{Ag}^+] = [\text{Ag}^+]_{\text{AgCl}} = S$$

$$[\text{Cl}^-] = [\text{Cl}^-]_{\text{HCl}} + [\text{Cl}^-]_{\text{AgCl}} = 0,010 + S \approx 0,010$$

(S se supone despreciable frente 0,010 mol·L<sup>-1</sup>)

$$K_S = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = S \cdot 0,010 \Rightarrow S = \frac{K_S}{0,010}$$

$$S = \frac{2,8 \cdot 10^{-10}}{0,010} = 2,8 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Comprobamos la validez de la aproximación:

$$\frac{2,8 \cdot 10^{-8}}{0,010} \cdot 100 = 0,00028\% < 5\%$$

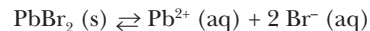
La solubilidad del AgCl será **2,8 · 10<sup>-8</sup> M**.

28. Datos: M (KBr) = 0,10 mol·L<sup>-1</sup>

$$K_S (\text{PbBr}_2) = 8,9 \cdot 10^{-6}$$

$$M [\text{Pb}(\text{NO}_3)_2] = 0,20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Equilibrio de solubilidad y expresión de K<sub>S</sub>:



$$K_S = [\text{Pb}^{2+}][\text{Br}^-]^2$$

a) Si llamamos S a la solubilidad molar del PbBr<sub>2</sub>, según la estequiometría de la reacción tenemos:

$$[\text{Pb}^{2+}] = S \quad [\text{Br}^-] = 2S$$

Por tanto, la expresión del producto de solubilidad será:

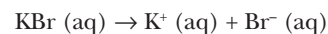
$$K_S = S \cdot (2S)^2 = 4S^3$$

A partir de esta expresión, podemos calcular la solubilidad molar S:

$$K_S = 4S^3 \Rightarrow S = \sqrt[3]{\frac{K_S}{4}} = \sqrt[3]{\frac{8,9 \cdot 10^{-6}}{4}} = 1,31 \cdot 10^{-2}$$

La solubilidad del PbBr<sub>2</sub> en agua es **1,31 · 10<sup>-2</sup> M**.

b) Para calcular la solubilidad S' del PbBr<sub>2</sub> en bromuro de potasio, seguiremos el mismo procedimiento empleado en los ejercicios anteriores:



$$[\text{K}^+]_{\text{KBr}} = 0,10 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \quad [\text{Br}^-]_{\text{KBr}} = 0,10 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

De acuerdo con la estequiometría de la reacción:

$$[\text{Pb}^{2+}]_{\text{PbBr}_2} = S' \quad [\text{Br}^-]_{\text{PbBr}_2} = 2S'$$

En el equilibrio:

$$[\text{Pb}^{2+}] = [\text{Pb}^{2+}]_{\text{PbBr}_2} = S'$$

$$[\text{Br}^-] = [\text{Br}^-]_{\text{KBr}} + [\text{Br}^-]_{\text{PbBr}_2} = 0,10 + 2S' \approx 0,10$$

(2 S' se supone despreciable frente a 0,10)

$$K_S = [\text{Pb}^{2+}][\text{Br}^-]^2 = S' \cdot (0,10)^2 \Rightarrow S' = \frac{K_S}{(0,10)^2}$$

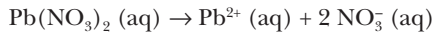
$$S' = \frac{8,9 \cdot 10^{-6}}{(0,10)^2} = 8,9 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Comprobamos la validez de la aproximación:

$$\frac{8,9 \cdot 10^{-4}}{2 \cdot 0,10} \cdot 100 = 0,445\% < 5\%$$

La solubilidad del PbBr<sub>2</sub> en bromuro de potasio es **8,9 · 10<sup>-4</sup> M**.

c) Para calcular la solubilidad  $S''$  del  $\text{PbBr}_2$  en nitrato de plomo (II), seguiremos el mismo procedimiento:



$$[\text{Pb}^{2+}]_{\text{Pb}(\text{NO}_3)_2} = 0,20 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

$$[\text{NO}_3^-]_{\text{Pb}(\text{NO}_3)_2} = 2 \cdot 0,20 \frac{\text{mol}}{\text{L}} = 0,40 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

De acuerdo con la estequiometría de la reacción:

$$[\text{Pb}^{2+}]_{\text{PbBr}_2} = S'' \quad [\text{Br}^-]_{\text{PbBr}_2} = 2 S''$$

En el equilibrio:

$$[\text{Br}^-] = [\text{Br}^-]_{\text{PbBr}_2} = 2 S''$$

$$[\text{Pb}^{2+}] = [\text{Pb}^{2+}]_{\text{Pb}(\text{NO}_3)_2} + [\text{Pb}^{2+}]_{\text{PbBr}_2} = 0,20 + S'' \approx \approx 0,20$$

( $S''$  se supone despreciable frente a 0,20)

$$K_S = [\text{Pb}^{2+}][\text{Br}^-]^2 = 0,20 \cdot (2 S'')^2 \Rightarrow S'' = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{K_S}{0,20}}$$

$$S'' = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{8,9 \cdot 10^{-6}}{0,20}} = 3,34 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Comprobamos la validez de la aproximación:

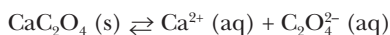
$$\frac{3,34 \cdot 10^{-3}}{0,20} \cdot 100 = 1,67 \% < 5 \%$$

La solubilidad del  $\text{PbBr}_2$  en nitrato de plomo (II) es  $3,34 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ .

29. Datos:  $K_S (\text{CaC}_2\text{O}_4) = 2,0 \cdot 10^{-9}$

$$M [(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4] = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Equilibrio de solubilidad y expresión de  $K_S$ :



$$K_S = [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] [\text{Ca}^{2+}]$$

a) Si llamamos  $S$  a la solubilidad molar de  $\text{CaC}_2\text{O}_4$ , según la estequiometría de la reacción tenemos:

$$[\text{Ca}^{2+}]_{\text{CaC}_2\text{O}_4} = S \quad [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]_{\text{CaC}_2\text{O}_4} = S$$

Por tanto, la expresión del producto de solubilidad será:

$$K_S = S \cdot S = S^2$$

A partir de esta expresión, podemos calcular la solubilidad molar  $S$ :

$$K_S = S^2 \Rightarrow S = \sqrt{K_S} = \sqrt{2,0 \cdot 10^{-9}} = 4,47 \cdot 10^{-5}$$

Para expresar la solubilidad en  $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ , determinamos la masa molecular del  $\text{CaC}_2\text{O}_4$ :

$$M_r (\text{CaC}_2\text{O}_4) = 40,08 \text{ u} + 2 \cdot 12,01 \text{ u} + 4 \cdot 16,00 \text{ u} = 128,10 \text{ u}$$

$$S = \frac{4,47 \cdot 10^{-5} \text{ mol CaC}_2\text{O}_4}{1 \text{ L}} \cdot \frac{128,10 \text{ g CaC}_2\text{O}_4}{1 \text{ mol CaC}_2\text{O}_4} = 5,73 \cdot 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$$

La solubilidad del  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  en agua pura es de  $5,73 \cdot 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ .

b) Para calcular la solubilidad  $S'$  del  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  en oxalato de amonio 0,1 M seguiremos el mismo procedimiento de ejercicios anteriores:



$$[\text{NH}_4^+]_{(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4} = 2 \cdot 0,1 \frac{\text{mol}}{\text{L}} = 0,2 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

$$[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]_{(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4} = 0,1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

De acuerdo con la estequiometría de la reacción:

$$[\text{Ca}^{2+}]_{\text{CaC}_2\text{O}_4} = S' \quad [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]_{\text{CaC}_2\text{O}_4} = S'$$

En el equilibrio:

$$[\text{Ca}^{2+}] = [\text{Ca}^{2+}]_{\text{CaC}_2\text{O}_4} = S'$$

$$[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]_{(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4} + [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]_{\text{CaC}_2\text{O}_4} = 0,1 + S' \approx 0,1$$

( $S'$  se supone despreciable frente a 0,1)

$$K_S = [\text{Ca}^{2+}][\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = S' \cdot 0,1 \Rightarrow S' = \frac{K_S}{0,1}$$

$$S' = \frac{2,0 \cdot 10^{-9}}{0,1} = 2,0 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Comprobamos la validez de la aproximación:

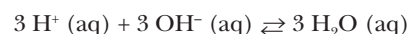
$$\frac{2,0 \cdot 10^{-8}}{0,10} \cdot 100 = 0,00002 \% < 5 \%$$

La solubilidad del  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  en oxalato de amonio 0,1 M es  $2,0 \cdot 10^{-8} \text{ M}$ .

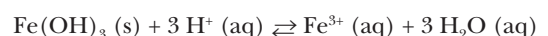
## 7. DISOLUCIÓN DE PRECIPITADOS (pág. 278)



Al añadir ácido clorhídrico, los iones  $\text{H}^+$  proporcionados por la ionización se combinan con los iones  $\text{OH}^-$  de la disolución formando agua.



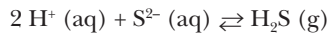
Al disminuir la concentración de  $\text{OH}^-$ , el equilibrio de solubilidad del hidróxido de hierro (III) se desplaza *hacia la derecha* para contrarrestar esta variación, y el hidróxido se disuelve. La ecuación sumaria es:



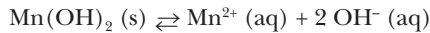
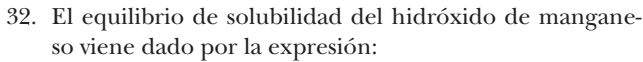
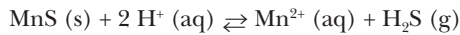




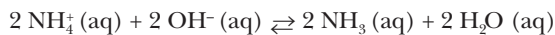
Los iones  $\text{H}^+$  proporcionados por el ácido se combinan con los iones  $\text{S}^{2-}$  de la disolución para formar  $\text{H}_2\text{S}$ .



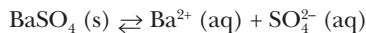
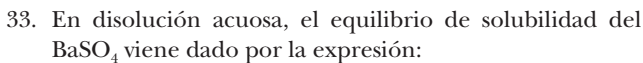
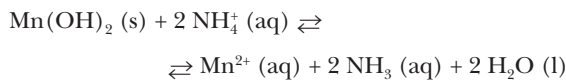
Al disminuir la concentración de  $\text{S}^{2-}$ , el equilibrio se desplaza *hacia la derecha* para contrarrestar este efecto. La ecuación sumaria es:



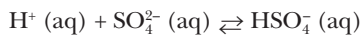
Los iones  $\text{NH}_4^+$  de la sal amónica se combinan con los iones  $\text{OH}^-$  de la disolución para dar dos electrolitos débiles:  $\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{NH}_3$



Para contrarrestar la disminución de la concentración de iones  $\text{OH}^-$ , el equilibrio de solubilidad del  $\text{Mn(OH)}_2$  se desplaza hacia la derecha, con lo que se disuelve algo de hidróxido. La ecuación sumaria es:



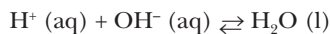
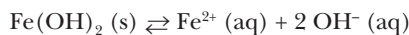
En disolución ácida se establece un equilibrio entre los iones  $\text{H}^+$  del ácido y los iones  $\text{SO}_4^{2-}$  del  $\text{BaSO}_4$ , que viene dado por la expresión:



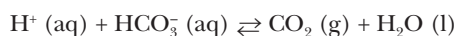
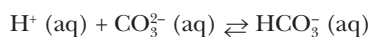
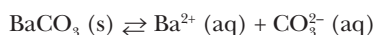
Por tanto, el equilibrio de solubilidad del  $\text{BaSO}_4$  se desplazará hacia la derecha para compensar la disminución de iones  $\text{SO}_4^{2-}$ .

Idéntico razonamiento puede realizarse para el  $\text{Fe(OH)}_2$ , el  $\text{BaCO}_3$  y el  $\text{Zn(OH)}_2$ . Los respectivos equilibrios que se establecen son:

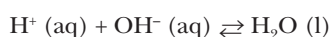
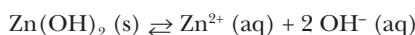
- Para el  $\text{Fe(OH)}_2$ :



- Para el  $\text{BaCO}_3$ :



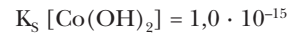
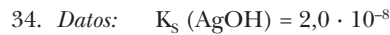
- Para el  $\text{Zn(OH)}_2$ :



Por tanto, el  $\text{BaSO}_4$ , el  $\text{Fe(OH)}_2$ , el  $\text{BaCO}_3$  y el  $\text{Zn(OH)}_2$

serán más solubles en disolución ácida que en disolución acuosa.

Por el contrario, el  $\text{PbCl}_2$  y el  $\text{CuI}$  no pueden establecer ningún equilibrio entre el ácido y uno de los iones, de manera que *no aumenta su solubilidad* en disolución ácida.



- Calculamos la solubilidad del  $\text{AgOH}$ :

Equilibrio de solubilidad y expresión de  $K_S$ :



$$K_S = [\text{Ag}^+][\text{OH}^-]$$

Si llamamos  $S$  a la solubilidad molar del  $\text{AgOH}$ , según la estequiometría de la reacción tenemos:

$$[\text{Ag}^+] = S \quad [\text{OH}^-] = S$$

Por tanto, la expresión del producto de solubilidad será:

$$K_S = [\text{Ag}^+][\text{OH}^-] = S \cdot S = S^2$$

A partir de esta expresión, podemos calcular la solubilidad molar  $S$ :

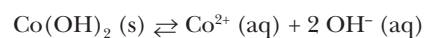
$$K_S = S^2 \Rightarrow S = \sqrt{K_S}$$

$$S_{\text{AgOH}} = \sqrt{2,0 \cdot 10^{-8}} = 1,41 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

La solubilidad del hidróxido de plata,  $\text{AgOH}$ , es  $1,41 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ .

- Calculamos la solubilidad del  $\text{Co(OH)}_2$ :

Equilibrio de solubilidad y expresión de  $K_S$ :



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

Si llamamos  $S$  a la solubilidad molar del  $\text{Co(OH)}_2$ , según la estequiometría de la reacción tenemos:

$$[\text{Co}^{2+}] = S \quad [\text{OH}^-] = 2S$$

Por tanto, la expresión del producto de solubilidad será:

$$K_S = [\text{Co}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = S \cdot (2S)^2 = 4S^3$$

A partir de esta expresión, podemos calcular la solubilidad molar  $S$ :

$$K_S = 4S^3 \Rightarrow S = \sqrt[3]{\frac{K_S}{4}}$$

$$S_{\text{Co(OH)}_2} = \sqrt[3]{\frac{1,0 \cdot 10^{-15}}{4}} = 6,30 \cdot 10^{-6} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

La solubilidad del hidróxido de cobalto,  $\text{Co(OH)}_2$ , es  $6,30 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ .



a) Para hallar el pH en la disolución saturada de AgOH, partiremos de la concentración de iones OH<sup>-</sup>, que viene dada por la solubilidad S:

$$[\text{OH}^-] = S = 1,41 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{1,41 \cdot 10^{-4}} = 7,09 \cdot 10^{-11} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log (7,09 \cdot 10^{-11}) = 10,15$$

El pH de la disolución de AgOH es **10,15**.

b) Para hallar el pH en la de cobalto procederemos de modo similar:

$$[\text{OH}^-] = 2 S' = 2 \cdot 6,30 \cdot 10^{-6} = 1,26 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

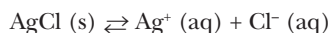
$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{1,26 \cdot 10^{-5}} = 7,94 \cdot 10^{-10} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

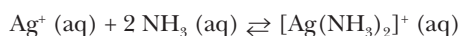
$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log (7,94 \cdot 10^{-10}) = 9,10$$

El pH de la disolución de Co(OH)<sub>2</sub> es **9,10**.

35. El equilibrio de solubilidad del AgCl viene dado por la expresión:



La ecuación de formación del ion complejo [Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> es:



El amoníaco se combina con los iones plata para formar el complejo. Para compensar la disminución de la concentración de Ag<sup>+</sup>, el equilibrio de solubilidad del AgCl se desplaza *hacia la derecha*.

La reacción global será:



## RESOLUCIÓN DE EJERCICIOS Y PROBLEMAS

(pág. 282)

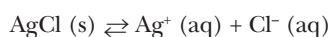
36. Datos: M (NaCl) = 0,01 mol·L<sup>-1</sup>

$$K_s (\text{AgCl}) = 1,6 \cdot 10^{-10}$$

$$M (\text{K}_2\text{CrO}_4) = 4,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$K_s (\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 4,0 \cdot 10^{-12}$$

- Equilibrio de solubilidad del AgCl y expresión de K<sub>s</sub>:



$$K_s = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$$

Como la disolución de NaCl es 0,01 M, entonces:

$$[\text{Cl}^-] = 0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Con este dato y con K<sub>s</sub> (AgCl), calculamos la concentración de Ag<sup>+</sup> necesaria para que empiece a precipitar AgCl:

$$K_s = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] \Rightarrow [\text{Ag}^+] = \frac{K_s}{[\text{Cl}^-]}$$

$$[\text{Ag}^+] = \frac{1,6 \cdot 10^{-10}}{0,01} = 1,6 \cdot 10^{-8} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

- Equilibrio de solubilidad del Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> y expresión de K<sub>s</sub>:



$$K_s = [\text{Ag}^+]^2 [\text{CrO}_4^{2-}]$$

Como la disolución de K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> es 4,0 M, entonces:

$$[\text{CrO}_4^{2-}] = 4,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Con este dato y con K<sub>s</sub> (Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>), calculamos la concentración de Ag<sup>+</sup> necesaria para que empiece a precipitar Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>:

$$K_s = [\text{Ag}^+]^2 [\text{CrO}_4^{2-}] \Rightarrow [\text{Ag}^+] = \sqrt{\frac{K_s}{[\text{CrO}_4^{2-}]}}$$

$$[\text{Ag}^+] = \sqrt{\frac{4,0 \cdot 10^{-12}}{4,0}} = 1,00 \cdot 10^{-6} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

Como la concentración de Ag<sup>+</sup> necesaria es menor para el AgCl que para el Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>, precipitará en primer lugar el **AgCl**.

37. Datos: 5,844 g·L<sup>-1</sup> NaCl

$$1,942 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \text{ K}_2\text{CrO}_4$$

$$K_s (\text{AgCl}) = 1,6 \cdot 10^{-10}$$

$$K_s (\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 4,0 \cdot 10^{-12}$$

Calculamos las concentraciones molares iniciales de cada especie química:

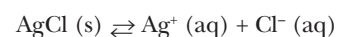
$$M_r (\text{NaCl}) = 22,99 \text{ u} + 35,45 \text{ u} = 58,44 \text{ u}$$

$$M_{\text{NaCl}} = \frac{5,844 \text{ g}}{1 \text{ L}} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{58,44 \text{ g}} = 0,10 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

$$M_r (\text{K}_2\text{CrO}_4) = 2 \cdot 39,10 \text{ u} + 52,00 \text{ u} + 4 \cdot 16,00 \text{ u} = 194,20 \text{ u}$$

$$M_{\text{K}_2\text{CrO}_4} = \frac{1,942 \text{ g}}{1 \text{ L}} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{194,20 \text{ g}} = 0,010 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

- a) Equilibrio de solubilidad del AgCl y expresión de K<sub>s</sub>:



$$K_s = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$$

Como la disolución de NaCl es 0,1 M, entonces:

$$[\text{Cl}^-] = 0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

Con este dato y con  $K_s$  (AgCl), calculamos la concentración de  $\text{Ag}^+$  necesaria para que empiece a precipitar AgCl:

$$K_s = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] \Rightarrow [\text{Ag}^+] = \frac{K_s}{[\text{Cl}^-]}$$

$$[\text{Ag}^+] = \frac{1,6 \cdot 10^{-10}}{0,1} = 1,6 \cdot 10^{-9} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

Equilibrio de solubilidad del  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  y expresión de  $K_s$ :



$$K_s = [\text{Ag}^+]^2 [\text{CrO}_4^{2-}]$$

Como la disolución de  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  es 0,01 M, entonces:

$$[\text{CrO}_4^{2-}] = 0,01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

Con este dato y con  $K_s$  ( $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ ), calculamos la concentración de  $\text{Ag}^+$  necesaria para que empiece a precipitar  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ :

$$K_s = [\text{Ag}^+]^2 [\text{CrO}_4^{2-}] \Rightarrow [\text{Ag}^+] = \sqrt{\frac{K_s}{[\text{CrO}_4^{2-}]}}$$

$$[\text{Ag}^+] = \sqrt{\frac{4,0 \cdot 10^{-12}}{0,01}} = 2,0 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

Para que precipite AgCl se necesita una concentración de  $\text{Ag}^+$  de  $1,6 \cdot 10^{-9} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , y para que precipite  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ , una de  $2,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

b) Primero precipita la sal, que requiere menor concentración de ion plata, que es **AgCl**, y después **Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>**.

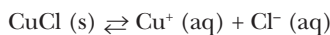
38. Datos:  $[\text{Cu}^+] = [\text{Ag}^+] = [\text{Au}^+] = 0,2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

$$K_s (\text{CuCl}) = 1,9 \cdot 10^{-7}$$

$$K_s (\text{AgCl}) = 1,6 \cdot 10^{-10}$$

$$K_s (\text{AuCl}) = 2,0 \cdot 10^{-13}$$

a) Equilibrios de solubilidad:



Teniendo en cuenta las concentraciones iniciales de los cationes presentes y los valores respectivos de  $K_s$ , calculamos las concentraciones necesarias de  $\text{Cl}^-$  para que empiece a precipitar cada catión:

$$K_s = [\text{Cu}^+][\text{Cl}^-] \Rightarrow [\text{Cl}^-] = \frac{K_s}{[\text{Cu}^+]}$$

$$[\text{Cl}^-] = \frac{1,9 \cdot 10^{-7}}{0,2} = 9,5 \cdot 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$K_s = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] \Rightarrow [\text{Cl}^-] = \frac{K_s}{[\text{Ag}^+]}$$

$$[\text{Cl}^-] = \frac{1,6 \cdot 10^{-10}}{0,2} = 8,00 \cdot 10^{-10} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$K_s = [\text{Au}^+][\text{Cl}^-] \Rightarrow [\text{Cl}^-] = \frac{K_s}{[\text{Au}^+]}$$

$$[\text{Cl}^-] = \frac{2,0 \cdot 10^{-13}}{0,2} = 1,00 \cdot 10^{-12} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

Según estas concentraciones, el orden de precipitación es: primero **AuCl**, después **AgCl** y por último **CuCl**.

b) Cuando empieza a precipitar CuCl, la concentración de iones  $\text{Cl}^-$  es  $9,5 \cdot 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

Sustituimos este valor en las  $K_s$  de AgCl y AuCl para hallar las concentraciones de cada catión:

$$K_s = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] \Rightarrow [\text{Ag}^+] = \frac{K_s}{[\text{Cl}^-]}$$

$$[\text{Ag}^+] = \frac{1,6 \cdot 10^{-10}}{9,50 \cdot 10^{-7}} = 1,68 \cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$K_s = [\text{Au}^+][\text{Cl}^-] \Rightarrow [\text{Au}^+] = \frac{K_s}{[\text{Cl}^-]}$$

$$[\text{Au}^+] = \frac{2,0 \cdot 10^{-13}}{9,50 \cdot 10^{-7}} = 2,11 \cdot 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

Quando empieza a precipitar el CuCl, la concentración de  $\text{Ag}^+$  será  $1,68 \cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  y la de  $\text{Au}^+$ ,  $2,11 \cdot 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

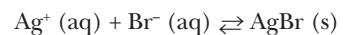
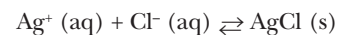
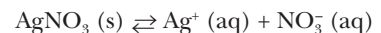
39. Datos:  $M (\text{NaCl}) = M (\text{NaBr}) = 0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

$$K_s (\text{AgCl}) = 1,6 \cdot 10^{-10}$$

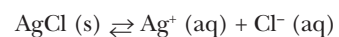
$$K_s (\text{AgBr}) = 7,7 \cdot 10^{-13}$$

a) Precipitarán el AgCl y el AgBr.

Las reacciones químicas que se producen son:

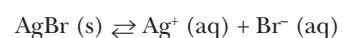


b) Teniendo en cuenta las concentraciones iniciales y los valores respectivos de  $K_s$ , calculamos las concentraciones necesarias de  $\text{Ag}^+$  para que precipite cada compuesto:



$$K_s = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] \Rightarrow [\text{Ag}^+] = \frac{K_s}{[\text{Cl}^-]}$$

$$[\text{Ag}^+] = \frac{1,6 \cdot 10^{-10}}{0,1} = 1,6 \cdot 10^{-9} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$



$$K_s = [Ag^+][Br^-] \Rightarrow [Ag^+] = \frac{K_s}{[Br^-]}$$

$$[Ag^+] = \frac{7,7 \cdot 10^{-13}}{0,1} = 7,7 \cdot 10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Precipitará primero **AgBr** porque requiere una concentración menor de  $Ag^+$ .

- c) Cuando empieza a precipitar el AgCl, la concentración de  $Ag^+$  es  $1,6 \cdot 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

Sustituimos este valor en la expresión de  $K_s$  para determinar la concentración de  $Br^-$ :

$$K_s = [Ag^+][Br^-] \Rightarrow [Br^-] = \frac{K_s}{[Ag^+]}$$

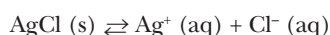
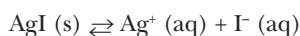
$$[Br^-] = \frac{7,7 \cdot 10^{-13}}{1,6 \cdot 10^{-9}} = 4,81 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Cuando empieza a precipitar el AgCl, la concentración de  $Br^-$  será  **$4,81 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$** .

40. Datos:  $[I^-] = [Cl^-] = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$$K_s (AgI) = 8,3 \cdot 10^{-17} \quad K_s (AgCl) = 1,6 \cdot 10^{-10}$$

- a) Equilibrios de solubilidad:



Teniendo en cuenta las concentraciones iniciales de los aniones presentes y los valores respectivos de  $K_s$ , calculamos las concentraciones necesarias de  $Ag^+$  para que empiece a precipitar cada sal:

$$K_s = [Ag^+][I^-] \Rightarrow [Ag^+] = \frac{K_s}{[I^-]}$$

$$[Ag^+] = \frac{8,3 \cdot 10^{-17}}{0,1} = 8,3 \cdot 10^{-16} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$K_s = [Ag^+][Cl^-] \Rightarrow [Ag^+] = \frac{K_s}{[Cl^-]}$$

$$[Ag^+] = \frac{1,6 \cdot 10^{-10}}{0,1} = 1,6 \cdot 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Para que precipite AgI se necesita una concentración de  $Ag^+$   **$8,3 \cdot 10^{-16} \text{ M}$**  y para que precipite AgCl,  **$1,6 \cdot 10^{-9} \text{ M}$** .

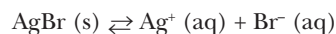
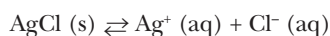
- b) El anión que precipita en segundo lugar es  $Cl^-$ , y lo hace cuando  **$[Ag^+] = 1,6 \cdot 10^{-9} \text{ M}$** .

41. Datos:  $[Cl^-] = [Br^-] = 0,020 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$$K_s (AgCl) = 1,6 \cdot 10^{-10}$$

$$K_s (AgBr) = 7,7 \cdot 10^{-13}$$

- a) Equilibrios de solubilidad:



Teniendo en cuenta las concentraciones iniciales de los aniones presentes y los valores respectivos de  $K_s$ , calculamos las concentraciones necesarias de  $Ag^+$  para que empiece a precipitar cada especie:

$$K_s = [Ag^+][Cl^-] \Rightarrow [Ag^+] = \frac{K_s}{[Cl^-]}$$

$$[Ag^+] = \frac{1,6 \cdot 10^{-10}}{0,020} = 8,0 \cdot 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$K_s = [Ag^+][Br^-] \Rightarrow [Ag^+] = \frac{K_s}{[Br^-]}$$

$$[Ag^+] = \frac{7,7 \cdot 10^{-13}}{0,020} = 3,9 \cdot 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

La concentración de  $Ag^+$  mínima para que precipiten los  $Cl^-$  es  **$8,0 \cdot 10^{-9} \text{ M}$** , y para que precipiten los  $Br^-$ ,  **$3,9 \cdot 10^{-11} \text{ M}$** .

- b) Cuando empiece a precipitar AgCl, la concentración de  $Ag^+$  es  $8,0 \cdot 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

Sustituimos este valor en la expresión de  $K_s$  para determinar la concentración de  $Br^-$ :

$$K_s = [Ag^+][Br^-] \Rightarrow [Br^-] = \frac{K_s}{[Ag^+]}$$

$$[Br^-] = \frac{7,7 \cdot 10^{-13}}{8,0 \cdot 10^{-9}} = 9,6 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

El porcentaje de ion  $Br^-$  que queda en la disolución será:

$$\% Br^- = \frac{9,6 \cdot 10^{-5}}{0,020} \cdot 100 = 0,48 \%$$

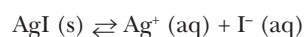
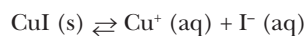
Cuando comienza a precipitar el AgCl, el porcentaje de  $Br^-$  presente en la disolución es del **0,48 %**.

42. Datos:  $[Cu^+] = [Ag^+] = 0,010 \text{ M}$

$$K_s (CuI) = 5,1 \cdot 10^{-12}$$

$$K_s (AgI) = 8,3 \cdot 10^{-17}$$

- Equilibrios de solubilidad:



Teniendo en cuenta las concentraciones iniciales de los cationes presentes y los valores respectivos de  $K_s$ , calculamos las concentraciones necesarias de  $I^-$  para que empiece a precipitar cada catión:

$$K_s = [Cu^+][I^-] \Rightarrow [I^-] = \frac{K_s}{[Cu^+]}$$

$$[I^-] = \frac{5,1 \cdot 10^{-12}}{0,010} = 5,1 \cdot 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$K_S = [\text{Ag}^+][\text{I}^-] \Rightarrow [\text{I}^-] = \frac{K_S}{[\text{Ag}^+]}$$

$$[\text{I}^-] = \frac{8,3 \cdot 10^{-9}}{0,010} = 8,3 \cdot 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

Empezará a precipitar en primer lugar el **AgI**, ya que necesita una menor concentración de  $\text{I}^-$ .

### EJERCICIOS Y PROBLEMAS (pág. 283)

43. Datos:  $S(\text{BaSO}_4) = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$

Para expresar la solubilidad en  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , calculamos la masa molecular del  $\text{BaSO}_4$ .

$$M_r(\text{BaSO}_4) = 137,3 \text{ u} + 32,07 \text{ u} + 4 \cdot 16,00 \text{ u} = 233,37 \text{ u}$$

$$S_{\text{BaSO}_4} = \frac{2,5 \cdot 10^{-3} \text{ g}}{1 \text{ L}} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{233,37 \text{ g}} = 1,07 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

La solubilidad molar del  $\text{BaSO}_4$  es  $1,07 \cdot 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

44. a)  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ : Insoluble. Los hidróxidos, excepto los de los metales alcalinos y el de  $\text{Ba}^{2+}$ , son insolubles.

b)  $\text{ZnSO}_4$ : Soluble. Los sulfatos, excepto los de  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$  y  $\text{Pb}^{2+}$ , son generalmente solubles.

c)  $\text{AgBr}$ : Insoluble. Es de los pocos bromuros insolubles, junto con los de  $\text{Hg}_2^{2+}$  y  $\text{Pb}^{2+}$ .

d)  $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ : Soluble. Todos los acetatos son solubles, sin excepción.

e)  $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ : Soluble, al igual que los fosfatos de los metales alcalinos y el de  $\text{Mg}^{2+}$ .

f)  $\text{PbSO}_4$ : Insoluble. Los sulfatos son generalmente solubles, excepto éste y los de  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Ag}^+$ .

45. a)  $\text{BaF}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{F}^-(\text{aq})$

$$K_S = [\text{Ba}^{2+}][\text{F}^-]^2 = 1,7 \cdot 10^{-6}$$

b)  $\text{Mg}(\text{OH})_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{OH}^-(\text{aq})$

$$K_S = [\text{Mg}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = 1,2 \cdot 10^{-11}$$

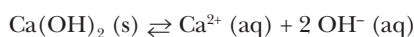
c)  $\text{AgI}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{I}^-(\text{aq})$

$$K_S = [\text{Ag}^+][\text{I}^-] = 8,3 \cdot 10^{-9}$$

d)  $\text{PbF}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{F}^-(\text{aq})$

$$K_S = [\text{Pb}^{2+}][\text{F}^-]^2 = 4,1 \cdot 10^{-8}$$

46. a) Equilibrio de solubilidad del  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ :



$$K_S = [\text{Ca}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = 8,0 \cdot 10^{-6}$$

Si llamamos  $S$  a la solubilidad molar del  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , según la estequiometría de la reacción obtenemos:

$$[\text{Ca}^{2+}] = S \quad [\text{OH}^-] = 2S$$

Por tanto, la expresión del producto de solubilidad será:

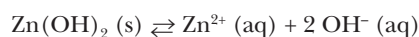
$$K_S = S \cdot (2S)^2 = 4S^3$$

A partir de esta expresión, podemos calcular la solubilidad molar  $S$ :

$$K_S = 4S^3 \Rightarrow S = \sqrt[3]{\frac{K_S}{4}}$$

$$S = \sqrt[3]{\frac{8,0 \cdot 10^{-6}}{4}} = 1,26 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

b) Repetimos el proceso con el  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ :



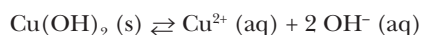
$$K_S = [\text{Zn}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = 1,8 \cdot 10^{-14}$$

$$[\text{Zn}^{2+}] = S \quad [\text{OH}^-] = 2S$$

$$K_S = S \cdot (2S)^2 = 4S^3 \Rightarrow S = \sqrt[3]{\frac{K_S}{4}}$$

$$S = \sqrt[3]{\frac{1,8 \cdot 10^{-14}}{4}} = 1,65 \cdot 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

c) Repetimos el proceso con el  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ :



$$K_S = [\text{Cu}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = 2,2 \cdot 10^{-20}$$

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

$$K_S = S \cdot (2S)^2 = 4S^3 \Rightarrow S = \sqrt[3]{\frac{K_S}{4}}$$

$$S = \sqrt[3]{\frac{2,2 \cdot 10^{-20}}{4}} = 1,77 \cdot 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

d) Repetimos el proceso con el  $\text{Al}(\text{OH})_3$ :



$$K_S = [\text{Al}^{3+}][\text{OH}^-]^3 = 1,8 \cdot 10^{-33}$$

$$[\text{Al}^{3+}] = S \quad [\text{OH}^-] = 3S$$

$$K_S = S \cdot (3S)^3 = 27S^4 \Rightarrow S = \sqrt[4]{\frac{K_S}{27}}$$

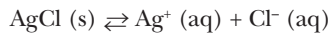
$$S = \sqrt[4]{\frac{1,8 \cdot 10^{-33}}{27}} = 2,86 \cdot 10^{-9} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

De acuerdo con los resultados, el orden creciente de solubilidad es:

$$S_{\text{Al}(\text{OH})_3} < S_{\text{Cu}(\text{OH})_2} < S_{\text{Zn}(\text{OH})_2} < S_{\text{Ca}(\text{OH})_2}$$

47. Datos:  $S(\text{AgCl}) = 1,26 \cdot 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

Equilibrio de solubilidad y expresión de  $K_s$ :



$$K_s = [\text{Ag}^+] [\text{Cl}^-]$$

Según la estequiometría de la reacción:

$$[\text{Ag}^+] = S \quad [\text{Cl}^-] = S$$

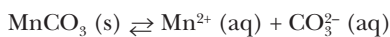
Por tanto:

$$K_s = [\text{Ag}^+] [\text{Cl}^-] = S^2 = (1,26 \cdot 10^{-5})^2 = 1,59 \cdot 10^{-10}$$

El producto de solubilidad del AgCl es  $1,59 \cdot 10^{-10}$ .

48. Datos:  $S(\text{MnCO}_3) = 4,2 \cdot 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

Equilibrio de solubilidad y expresión de  $K_s$ :



$$K_s = [\text{Mn}^{2+}] [\text{CO}_3^{2-}]$$

Según la estequiometría de la reacción:

$$[\text{Mn}^{2+}] = S \quad [\text{CO}_3^{2-}] = S$$

Por tanto:

$$K_s = [\text{Mn}^{2+}] [\text{CO}_3^{2-}] = S^2 = (4,2 \cdot 10^{-6})^2 = 1,76 \cdot 10^{-11}$$

El producto de solubilidad del  $\text{MnCO}_3$  es  $1,76 \cdot 10^{-11}$ .

49. Datos:  $m(\text{PbF}_2) = 0,103 \text{ g}$

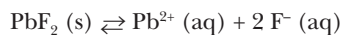
$$V = 200 \text{ mL}$$

Suponemos que el volumen de la disolución es el mismo que el de agua y calculamos la solubilidad molar del compuesto:

$$M_r(\text{PbF}_2) = 207,2 \text{ u} + 2 \cdot 19,00 \text{ u} = 245,2 \text{ u}$$

$$S_{\text{PbF}_2} = \frac{0,103 \text{ g}}{200 \text{ mL}} \cdot \frac{1000 \text{ mL}}{1 \text{ L}} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{245,2 \text{ g}} = 2,10 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

Equilibrio de solubilidad y expresión de  $K_s$ :



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

Según la estequiometría de la reacción:

$$[\text{Pb}^{2+}] = S \quad [\text{F}^-] = 2 S$$

Por tanto:

$$K_s = [\text{Pb}^{2+}] [\text{F}^-]^2 = S \cdot (2 S)^2 = 4 S^3 = 4 \cdot (2,10 \cdot 10^{-3})^3 = 3,70 \cdot 10^{-8}$$

El producto de solubilidad del  $\text{PbF}_2$  es  $3,70 \cdot 10^{-8}$ .

50. Datos:  $V = 200 \text{ mL}$

$$m(\text{Ag}_3\text{PO}_4) = 3,2 \text{ g}$$

Suponemos que el volumen de la disolución es el mismo que el de agua y calculamos la solubilidad molar del compuesto:

$$M_r(\text{Ag}_3\text{PO}_4) = 3 \cdot 107,9 \text{ u} + 30,97 \text{ u} + 4 \cdot 16,00 \text{ u} = 418,67 \text{ u}$$

$$S_{\text{Ag}_3\text{PO}_4} = \frac{3,2 \text{ g}}{200 \text{ mL}} \cdot \frac{1000 \text{ mL}}{1 \text{ L}} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{418,67 \text{ g}} = 3,82 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

Equilibrio de solubilidad y expresión de  $K_s$ :



$$K_s = [\text{Ag}^+]^3 [\text{PO}_4^{3-}]$$

Según la estequiometría de la reacción:

$$[\text{Ag}^+] = 3 S \quad [\text{PO}_4^{3-}] = S$$

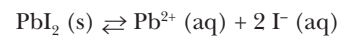
Por tanto:

$$K_s = [\text{Ag}^+]^3 [\text{PO}_4^{3-}] = (3 S)^3 \cdot S = 27 S^4 = 27 \cdot (3,82 \cdot 10^{-2})^4 = 5,75 \cdot 10^{-5}$$

El producto de solubilidad del  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  es  $5,75 \cdot 10^{-5}$ .

51. Datos:  $K_s(\text{PbI}_2) = 8,7 \cdot 10^{-9}$

Equilibrio de solubilidad y expresión de  $K_s$ :



$$K_s = [\text{Pb}^{2+}] [\text{I}^-]^2$$

Si llamamos S a la solubilidad molar del  $\text{PbI}_2$ , según la estequiometría de la reacción obtenemos:

$$[\text{Pb}^{2+}] = S \quad [\text{I}^-] = 2 S$$

Por tanto, la expresión del producto de solubilidad será:

$$K_s = S \cdot (2 S)^2 = 4 S^3$$

A partir de esta expresión, podemos calcular la solubilidad molar S:

$$K_s = 4 S^3 \Rightarrow S = \sqrt[3]{\frac{K_s}{4}} \\ S = \sqrt[3]{\frac{8,7 \cdot 10^{-9}}{4}} = 1,30 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

La solubilidad molar del  $\text{PbI}_2$  es  $1,30 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

Para expresar la solubilidad en gramos por litro, hay que determinar la masa molar del  $\text{PbI}_2$ :

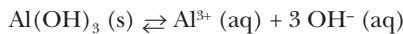
$$M_r(\text{PbI}_2) = 207,2 \text{ u} + 2 \cdot 126,9 \text{ u} = 461,0 \text{ u}$$

$$S_{\text{PbI}_2} = \frac{1,30 \cdot 10^{-3} \text{ mol PbI}_2}{1 \text{ L disolución}} \cdot \frac{461,0 \text{ g PbI}_2}{1 \text{ mol PbI}_2} = 0,60 \frac{\text{g}}{\text{L}}$$

La solubilidad del  $\text{PbI}_2$  es  $0,60 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ .

52. Datos:  $K_s[\text{Al}(\text{OH})_3] = 1,8 \cdot 10^{-33}$

Equilibrio de solubilidad y expresión de  $K_S$ :



$$K_S = [\text{Al}^{3+}] [\text{OH}^-]^3$$

Si llamamos  $S$  a la solubilidad molar del  $\text{Al(OH)}_3$ , según la estequiometría de la reacción obtenemos:

$$[\text{Al}^{3+}] = S \quad [\text{OH}^-] = 3S$$

Por tanto, la expresión del producto de solubilidad será:

$$K_S = S \cdot (3S)^3 = 27S^4$$

A partir de esta expresión, podemos calcular la solubilidad molar  $S$ :

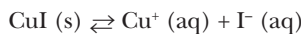
$$K_S = 27S^4 \Rightarrow S = \sqrt[4]{\frac{K_S}{27}}$$

$$S = \sqrt[4]{\frac{1,8 \cdot 10^{-33}}{27}} = 2,86 \cdot 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

La solubilidad del  $\text{Al(OH)}_3$  es  $2,86 \cdot 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

53. Datos:  $K_S (\text{CuI}) = 5,1 \cdot 10^{-12}$

Equilibrio de solubilidad y expresión de  $K_S$ :



$$K_S = [\text{Cu}^+] [\text{I}^-]$$

Si llamamos  $S$  a la solubilidad molar del  $\text{CuI}$ , según la estequiometría de la reacción obtenemos:

$$[\text{Cu}^+] = S \quad [\text{I}^-] = S$$

Por tanto, la expresión del producto de solubilidad será:

$$K_S = S \cdot S = S^2$$

A partir de esta expresión, podemos calcular la solubilidad molar  $S$ :

$$K_S = S^2 \Rightarrow S = \sqrt{K_S}$$

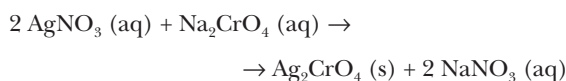
$$S = \sqrt{5,1 \cdot 10^{-12}} = 2,26 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

A partir de este dato, calculamos la concentración de los iones:

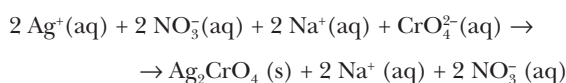
$$[\text{Cu}^+] = [\text{I}^-] = S = 2,26 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

La solubilidad molar de la sal es  $2,26 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , valor que también coincide con la concentración de sus iones.

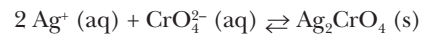
54. • Ecuación no ionizada:



• Ecuación iónica:



• Ecuación iónica neta:



55. a) No tendrá lugar una reacción de precipitación, porque las dos posibles sales que se formarán son:  $\text{Cu(NO}_3)_2$  y  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , ambas solubles.

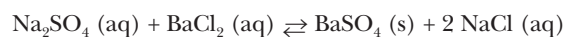
b) De las posibles sales que se formarán (cloruro de potasio,  $\text{KCl}$ , y sulfato de bario,  $\text{BaSO}_4$ ) la primera es soluble pero el  $\text{BaSO}_4$  no lo es, y por tanto precipitará.

56. Datos:  $V_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = 100,0 \text{ mL}$   $M_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = 7,5 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$

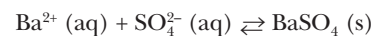
$$V_{\text{BaCl}_2} = 50,0 \text{ mL} \quad M_{\text{BaCl}_2} = 0,015 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

$$K_S (\text{BaSO}_4) = 1,1 \cdot 10^{-10}$$

Ecuación no ionizada:



Ecuación iónica neta:



Calculamos el número de moles de  $\text{Ba}^{2+}$  y de  $\text{SO}_4^{2-}$  y la concentración de cada uno considerando volúmenes aditivos:

$$V_T = 100 \text{ mL} + 50,0 \text{ mL} = 150,0 \text{ mL}$$

$$n_{\text{SO}_4^{2-}} = 100,0 \text{ mL} \cdot \frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ mL}} \cdot \frac{7,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol}}{1 \text{ L}} = 7,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$$

$$[\text{SO}_4^{2-}] = \frac{7,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol}}{150,0 \text{ mL}} \cdot \frac{1000 \text{ mL}}{1 \text{ L}} = 5,0 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

$$n_{\text{Ba}^{2+}} = 50,0 \text{ mL} \cdot \frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ mL}} \cdot \frac{0,015 \text{ mol}}{1 \text{ L}} = 7,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

$$[\text{Ba}^{2+}] = \frac{7,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol}}{150,0 \text{ mL}} \cdot \frac{1000 \text{ mL}}{1 \text{ L}} = 5,0 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

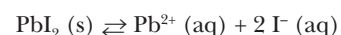
Calculamos el producto iónico y lo comparamos con el producto de solubilidad:

$$Q = [\text{Ba}^{2+}] [\text{SO}_4^{2-}] = (5,0 \cdot 10^{-3}) \cdot (5,0 \cdot 10^{-4}) = 2,5 \cdot 10^{-6}$$

Como  $Q > K_S$ , se formará precipitado de  $\text{BaSO}_4$  hasta que  $Q$  y  $K_S$  se igualen.

57. Datos:  $S (\text{PbI}_2) = 0,70 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$

a) Equilibrio de solubilidad y expresión de  $K_S$ :



$$K_S = [\text{Pb}^{2+}] [\text{I}^-]^2$$

Calculamos primero la solubilidad molar:

$$M_r (\text{PbI}_2) = 207,2 \text{ u} + 2 \cdot 126,9 \text{ u} = 461,0 \text{ u}$$

$$S_{\text{PbI}_2} = \frac{0,70 \text{ g}}{1 \text{ L}} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{461,0 \text{ g}} = 1,52 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

Si llamamos S a la solubilidad molar del  $\text{PbI}_2$ , según la estequiometría de la reacción obtenemos:

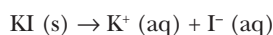
$$[\text{Pb}^{2+}] = S \quad [\text{I}^-] = 2S$$

Por tanto, el valor del producto de solubilidad será:

$$K_s = S \cdot (2S)^2 = 4S^3 = 4 \cdot (1,52 \cdot 10^{-3})^3 = 1,40 \cdot 10^{-8}$$

El producto de solubilidad del yoduro de plomo (II) es  $1,40 \cdot 10^{-8}$ .

b) Como el KI es un electrólito fuerte, estará totalmente disociado.



Por tanto, la concentración de iones procedentes de él serán:

$$[\text{K}^+]_{\text{KI}} = 0,50 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \quad [\text{I}^-]_{\text{KI}} = 0,50 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

De acuerdo con la estequiometría de la reacción, si S' es la solubilidad molar del  $\text{PbI}_2$ , entonces:

$$[\text{Pb}^{2+}]_{\text{PbI}_2} = S' \quad [\text{I}^-]_{\text{PbI}_2} = 2S'$$

En el equilibrio, los iones  $\text{Pb}^{2+}$  proceden exclusivamente del  $\text{PbI}_2$ , luego:

$$[\text{Pb}^{2+}] = [\text{Pb}^{2+}]_{\text{PbI}_2} = S'$$

Sin embargo, los iones  $\text{I}^-$  proceden tanto del KI como del  $\text{PbI}_2$ , luego:

$$[\text{I}^-] = [\text{I}^-]_{\text{KI}} + [\text{I}^-]_{\text{PbI}_2} = 0,50 + 2S' \approx 0,50$$

(2 S' se supone despreciable frente a 0,50 mol·L<sup>-1</sup>)

Sustituimos las concentraciones en la expresión de  $K_s$  y averiguamos el valor de S':

$$K_s = [\text{Pb}^{2+}][\text{I}^-]^2 = S' \cdot (0,50)^2 \Rightarrow S' = \frac{K_s}{(0,50)^2}$$

$$S' = \frac{1,40 \cdot 10^{-8}}{(0,50)^2} = 5,60 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Comprobamos la validez de la aproximación:

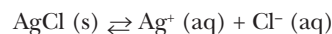
$$\frac{2 \cdot (5,60 \cdot 10^{-8})}{0,5} \cdot 100 = 0,0000224 \% < 5 \%$$

La suposición de que S' es despreciable frente a 0,5 es válida (error menor del 5%). Por tanto, la solubilidad del yoduro de plomo (II) en la disolución de KI es  $5,60 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

58. Datos:  $K_s(\text{AgCl}) = 1,6 \cdot 10^{-10}$

$$K_s(\text{Ag}_3\text{PO}_4) = 1,8 \cdot 10^{-18}$$

Equilibrios de solubilidad y expresiones de  $K_s$ :



$$K_s = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$$



$$K_s = [\text{Ag}^+]^3 [\text{PO}_4^{3-}]$$

Si llamamos S a la solubilidad molar del AgCl y S' a la del  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ , según la estequiometría de las respectivas reacciones obtenemos:

$$\text{Para el AgCl:} \quad [\text{Ag}^+] = S \quad [\text{Cl}^-] = S$$

$$\text{Para el Ag}_3\text{PO}_4: \quad [\text{Ag}^+] = 3S' \quad [\text{PO}_4^{3-}] = S'$$

Por tanto, las expresiones de los productos de solubilidad de cada sal serán:

$$K_s(\text{AgCl}) = S \cdot S = S^2$$

$$K_s(\text{Ag}_3\text{PO}_4) = (3S')^3 \cdot S' = 27(S')^4$$

A partir de estas expresiones, podemos calcular las solubilidades molares S y S':

$$K_s(\text{AgCl}) = S^2 \Rightarrow S = \sqrt{K_s(\text{AgCl})}$$

$$S = \sqrt{1,6 \cdot 10^{-10}} = 1,26 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

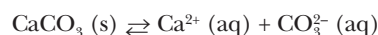
$$K_s(\text{Ag}_3\text{PO}_4) = 27(S')^4 \Rightarrow S' = \sqrt[4]{\frac{K_s(\text{Ag}_3\text{PO}_4)}{27}}$$

$$S' = \sqrt[4]{\frac{1,8 \cdot 10^{-18}}{27}} = 1,61 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

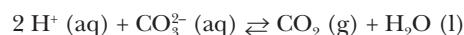
La solubilidad molar de AgCl es  $1,26 \cdot 10^{-5} \text{ M}$  y la del  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  es  $1,61 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ .

El nitrato de plata se disocia dando iones  $\text{Ag}^+$  y  $\text{NO}_3^-$ . En consecuencia, al aumentar la concentración de  $\text{Ag}^+$ , los equilibrios de solubilidad del AgCl y del  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  se desplazarán hacia la izquierda, con lo que *la solubilidad de ambas sales disminuye*.

59. Equilibrio de solubilidad:



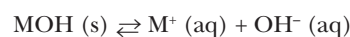
Al añadir HCl, éste se disocia dando iones  $\text{H}^+$  y  $\text{Cl}^-$ . Los iones  $\text{H}^+$  se combinan con el ion  $\text{CO}_3^{2-}$  para producir  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ , según la reacción:



En consecuencia, disminuye la concentración de  $\text{CO}_3^{2-}$ , el equilibrio de solubilidad del  $\text{CaCO}_3$  se desplaza hacia la derecha y se disuelve más  $\text{H}_2\text{CO}_3$ .

60. Datos:  $K_s(\text{MOH}) = 2,3 \cdot 10^{-9}$

Equilibrio de solubilidad y expresión de  $K_s$ :



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



Si llamamos S a la solubilidad molar del MOH, según la estequiometría de la reacción obtenemos:

$$[M^+] = S \quad [OH^-] = S$$

Por tanto, la expresión del producto de solubilidad será:

$$K_s = S \cdot S = S^2$$

A partir de esta expresión, podemos calcular la solubilidad molar S:

$$K_s = S^2 \Rightarrow S = \sqrt{K_s}$$

$$S = \sqrt{23 \cdot 10^{-9}} = 4,80 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Por tanto,  $[OH^-] = S = 4,80 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

Conocida la concentración de  $OH^-$ , podemos determinar el pH:

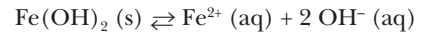
$$pOH = -\log [OH^-] = -\log (4,80 \cdot 10^{-5}) = 4,32$$

$$pH = 14 - pOH = 14 - 4,32 = 9,68$$

El pH de la disolución es **9,68**.

61. Datos:  $pH = 8,00$   $K_s [Fe(OH)_2] = 1,6 \cdot 10^{-14}$

Equilibrio de solubilidad y expresión de  $K_s$ :



$$K_s = [Fe^{2+}] [OH^-]^2$$

A partir del dato del pH, podemos conocer la concentración de  $OH^-$  en el equilibrio:

$$pOH = 14 - pH = 14 - 8 = 6$$

$$[OH^-] = 1 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Si llamamos S a la solubilidad molar del  $Fe(OH)_2$ , según la estequiometría de la reacción tenemos:

$$[Fe^{2+}] = S$$

Sustituimos ambos valores en la expresión del producto de solubilidad y calculamos el valor de S:

$$K_s = [Fe^{2+}] [OH^-]^2 = S \cdot (1 \cdot 10^{-6})^2 \Rightarrow S = \frac{K_s}{(1 \cdot 10^{-6})^2}$$

$$S = \frac{1,6 \cdot 10^{-14}}{(1 \cdot 10^{-6})^2} = 0,016 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

La solubilidad molar del  $Fe(OH)_2$  a  $pH = 8,00$  es **0,016 M**.