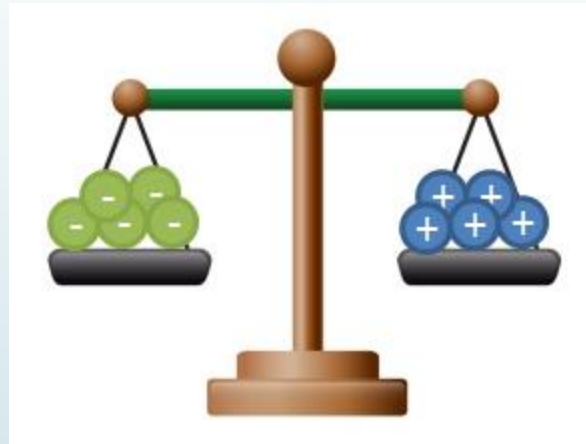




UNCUYO
UNIVERSIDAD
NACIONAL DE CUYO



**FACULTAD
DE INGENIERÍA**



EQUILIBRIO IÓNICO

CARACTERÍSTICAS

ÁCIDOS:

- Tienen sabor agrio.
- Son corrosivos para la piel.
- Enrojecen ciertos colorantes vegetales.
- Disuelven sustancias
- Atacan a los metales desprendiendo H_2 .
- Pierden sus propiedades al reaccionar con bases.

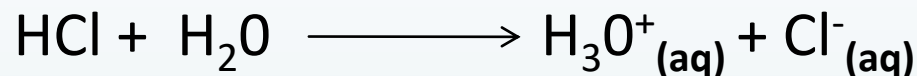
BASES:

- Tiene sabor amargo.
- Suaves al tacto pero corrosivos con la piel.
- Dan color azul a ciertos colorantes vegetales.
- Precipitan sustancias disueltas por ácidos.
- Disuelven grasas.
- Pierden sus propiedades al reaccionar con ácidos

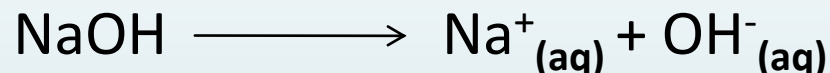
DEFINICIONES

Arrhenius (1883)

Ácido: Sustancia que en disolución acuosa libera H_3O^+ (H^+)



Base: Sustancia que en disolución acuosa entrega OH^-



Limitaciones:

- Sustancias con propiedades básicas que no contienen iones hidroxilo, por ejemplo NH_3 .
- Se limita a disoluciones acuosas.



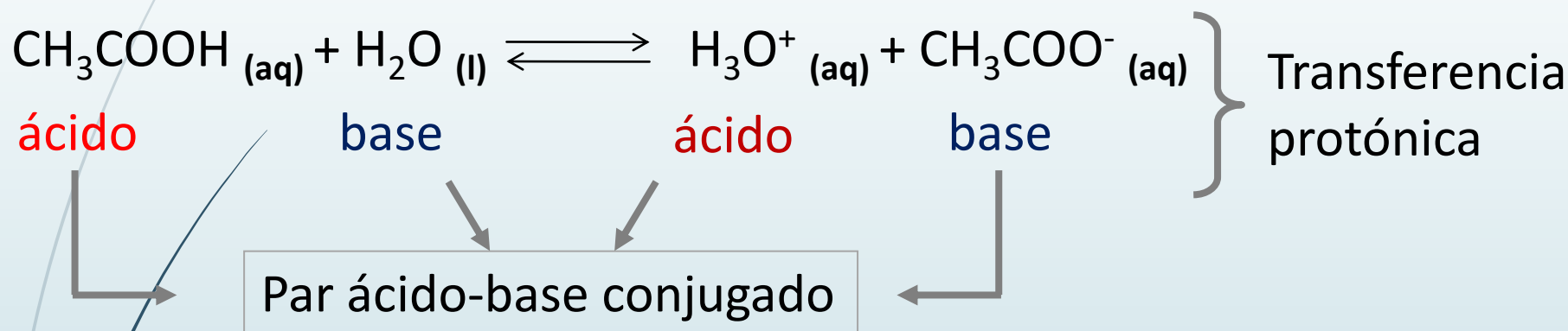
Se requiere una perspectiva más general

DEFINICIONES

Brönsted-Lowry (1923)

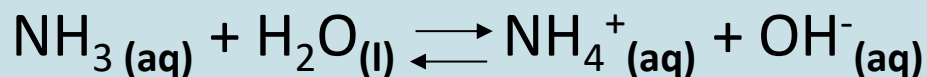
Ácido: Especie que tiende a ceder un ión H_3O^+

Base: Especie que tiende a aceptar un ión H_3O^+



Ventajas {

- Ya no se limita a disoluciones acuosas.
- Se explica el comportamiento básico de NH_3 .



Sustancia **anfótera**
(puede actuar como ácido o como base)

Tabla de Brönsted

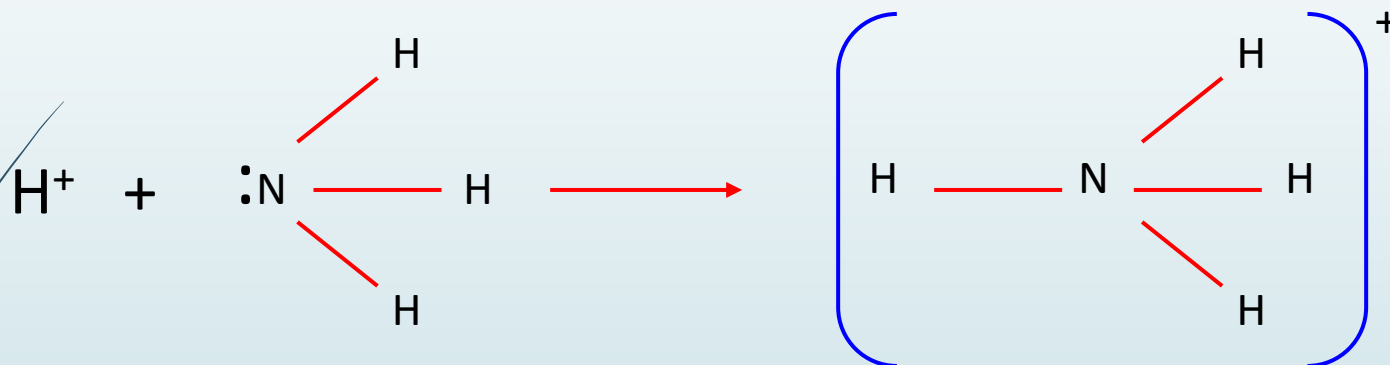
Fuerza relativa de pares conjugados ácido-base

Ácido		Base conjugada
Aumento de la fuerza ácida	$\left. \begin{array}{l} \text{HClO}_4 \\ \text{HI} \\ \text{HBr} \\ \text{HCl} \\ \text{H}_2\text{SO}_4 \\ \text{HNO}_3 \\ \text{H}_3\text{O}^+ \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} \text{ClO}_4^- \\ \text{I}^- \\ \text{Br}^- \\ \text{Cl}^- \\ \text{HSO}_4^- \\ \text{NO}_3^- \\ \text{H}_2\text{O} \end{array} \right\}$
	$\left. \begin{array}{l} \text{HSO}_4^- \\ \text{HF} \\ \text{HNO}_2 \\ \text{HCOOH} \\ \text{CH}_3\text{COOH} \\ \text{NH}_4^+ \\ \text{HCN} \\ \text{H}_2\text{O} \\ \text{NH}_3 \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} \text{SO}_4^{2-} \\ \text{F}^- \\ \text{NO}_2^- \\ \text{HCOO}^- \\ \text{CH}_3\text{COO}^- \\ \text{NH}_3 \\ \text{CN}^- \\ \text{OH}^- \\ \text{NH}_2^- \end{array} \right\}$
	Ácidos fuertes.	
	Se suponen disociados al 100% en disolución acuosa.	
	Ácidos débiles.	
	En el equilibrio hay una mezcla de moléculas de ácido no ionizadas, así como de iones H^+ y de base conjugada.	
		Aumento de la fuerza básica

DEFINICIONES

Lewis (1923)

Para que una sustancia acepte un H^+ debe poseer un par de electrones no compartidos.



Base: Especie que puede aportar pares de electrones.

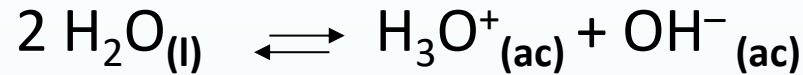
Ejemplo: NH_3

Ácido: Especie que puede aceptar pares de electrones.

Ejemplo: BF_3

Autoionización del agua

El agua tiene conductividad eléctrica pequeña, lo que indica que está parcialmente dissociado en iones (aproximadamente una de cada 500 millones de moléculas de agua se disocia):



Y su constantes es:

$$K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]^2}$$

En las soluciones acuosas diluidas, el agua es pura y prácticamente se encuentra sin disociar. La expresión resultante recibe el nombre de **constante de autoprotólisis del agua** y se escribe como **Kw, Producto iónico del agua**.

$$K \cdot [\text{H}_2\text{O}]^2 = K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$$

La constante de equilibrio (K) se ha determinado con precisión y es igual a $1,8 \times 10^{-16}$ M a 25°C. La concentración del agua pura sin disociar es 55,55 M ($1000 \text{ g}/18 \text{ g.mol}^{-1}$)

$$1,8 \times 10^{-16} \times 55,55 = K_w$$

$$K_w = 1 \times 10^{-14}$$

$$1 \times 10^{-14} = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$$

$$\sqrt{1 \times 10^{-14}} = [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 1 \times 10^{-7} = [\text{OH}^-]$$

Concepto de pH

Con la finalidad de evitar trabajar con un amplio rango de valores surge el concepto de pH, que se define como:

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$$

Para el caso de agua pura, como $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-7}$: $\text{pH} = -\log 10^{-7} = 7$

TIPOS DE DISOLUCIONES

Ácidas: $[\text{H}_3\text{O}^+] > 10^{-7} \text{ M} \Rightarrow \text{pH} < 7$

Básicas: $[\text{H}_3\text{O}^+] < 10^{-7} \text{ M} \Rightarrow \text{pH} > 7$

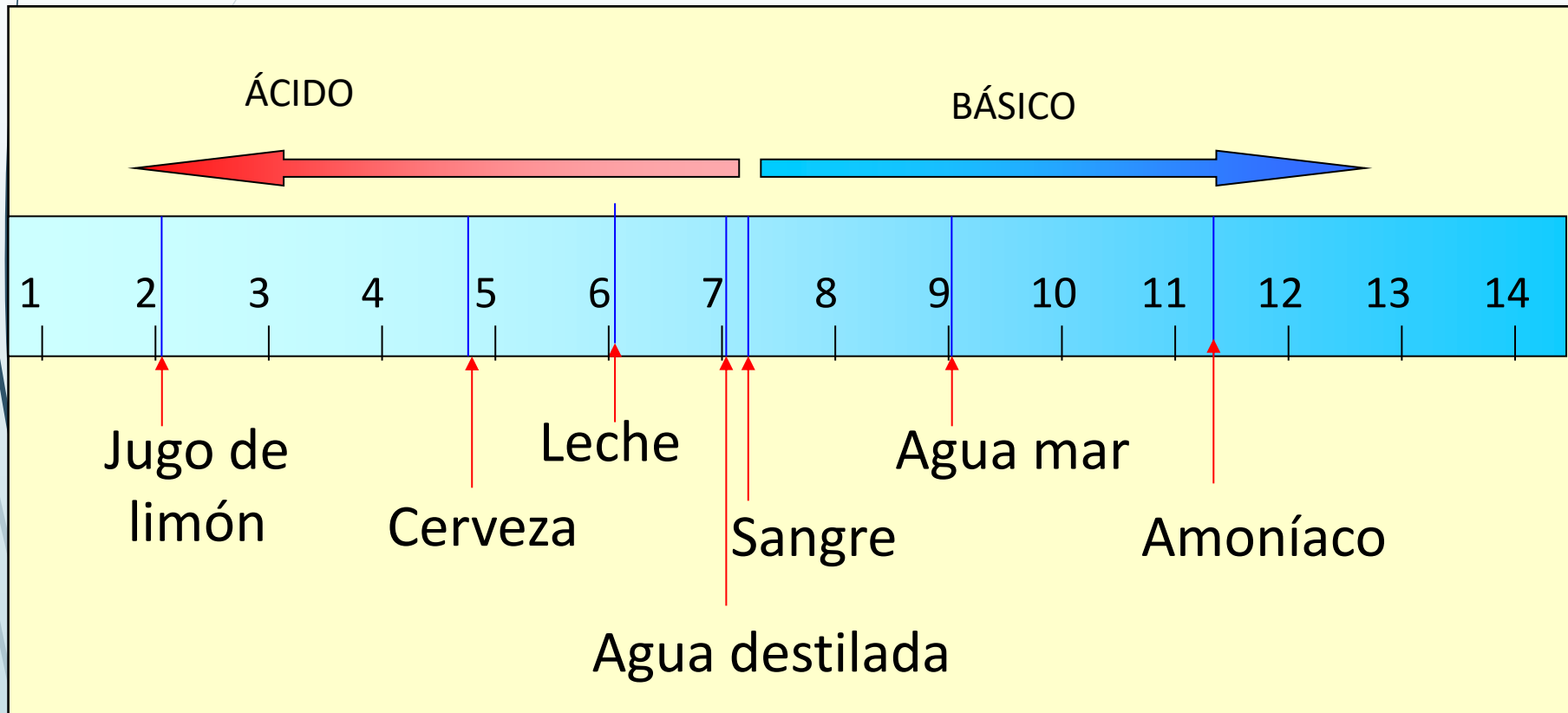
Neutras: $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-7} \text{ M} \Rightarrow \text{pH} = 7$



En todos los casos: $K_w = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-]$

Por lo tanto, si $[\text{H}_3\text{O}^+]$ aumenta (disociación de un ácido), entonces $[\text{OH}^-]$ debe disminuir para que el producto de ambas concentraciones conserve su valor igual a 10^{-14} .

Escala de pH para sustancias comunes



Concepto de pOH

En el caso de soluciones básicas o alcalinas se utiliza el siguiente concepto:

$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-]$$

Recordando que:

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14}$$

Operando matemáticamente, aplicando logaritmo decimal se obtiene, para una temperatura de 25 °C:

$$-\log [\text{H}_3\text{O}^+] + -\log [\text{OH}^-] = -\log 10^{-14}$$

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14$$

Ejemplo: El pH de una disolución acuosa es 12,6.
¿Cuál será la $[\text{OH}^-]$ y el pOH a la temperatura de 25 °C?

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = 12,6$$

Por lo tanto:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-12,6} \text{ M} = 2,5 \cdot 10^{-13} \text{ M}$$

$$\text{Como } K_w = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14}$$

entonces:

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{10^{-14}}{2,5 \cdot 10^{-13}} = 0,04 \text{ M}$$

$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = -\log 0,04 \text{ M} = 1,4$$

$$\text{Comprobamos cómo } \text{pH} + \text{pOH} = 12,6 + 1,4 = 14$$

Ejercicio: Una disolución de ácido sulfúrico tiene una densidad de 1,2 g/ml y una riqueza del 20 % en masa.

a) Calcule su concentración expresada en gramos/litro y en moles/litro.

b) Calcule el pH de una disolución preparada diluyendo mil veces la anterior.

$$\text{a) } (\text{g/L}) = 20\text{g}/100\text{g} \times 1,2 \text{ g/mL} \times 1000 \text{ mL}/1\text{L} = \mathbf{240 \text{ g/L}}$$

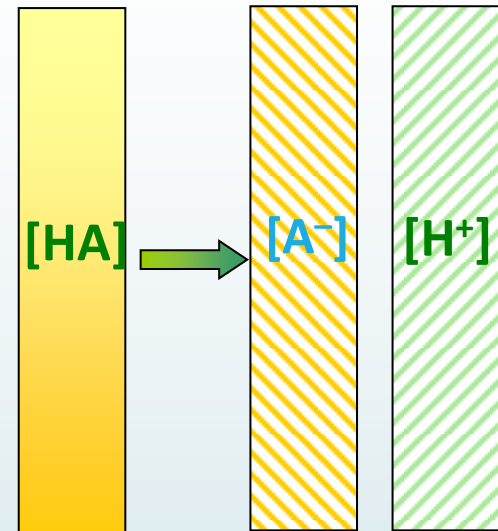
$$\text{Molaridad} = 240 \text{ g/L} / 98 \text{ g/mol} = \mathbf{2,45 \text{ mol/L}}$$

$$\text{b) } \text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log (\mathbf{2} \times 2,45 \times 10^{-3} \text{ M}) = \mathbf{2,35}$$

Electrolitos fuertes y débiles

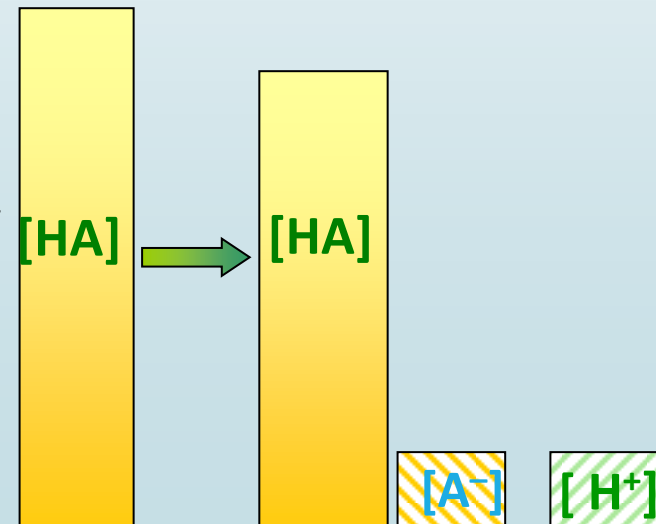
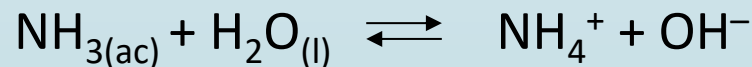
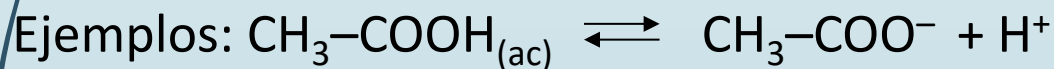
Electrolitos fuertes: (\longrightarrow)

Están totalmente disociados



Electrolitos débiles: (\rightleftharpoons)

Están disociados parcialmente



Fuerza de ácidos

Fuerza de un ácido o una base: Es la mayor o menor tendencia a transferir o aceptar un protón, respectivamente.

En disoluciones acuosas diluidas ($[H_2O] \approx \text{constante}$) la fuerza de un ácido HA depende de la constante de equilibrio:



$$K_c = \frac{[A^-] \cdot [H_3O^+]}{[HA] \cdot [H_2O]} \Rightarrow K_c \cdot [H_2O] = \frac{[A^-] \cdot [H_3O^+]}{[HA]}$$

$$K_c \times [H_2O] = \frac{[A^-] \times [H_3O^+]}{[HA]} = K_a \quad \text{Constante de acidez}$$

- Si $K_a > 100 \Rightarrow$ El ácido es **fuerte** y estará disociado casi en su totalidad.
- Si $K_a < 1 \Rightarrow$ El ácido es **débil** y estará sólo parcialmente disociado.

Fuerza de bases

En disoluciones acuosas diluidas ($[H_2O] \approx \text{constante}$) la fuerza de una base BOH depende de la constante de equilibrio:



$$K_c = \frac{[BH^+] \cdot [OH^-]}{[B] \cdot [H_2O]} \Rightarrow K_c \cdot [H_2O] = \frac{[BH^+] \cdot [OH^-]}{[B]}$$

$$K_c \times [H_2O] = \frac{[BH^+] \times [OH^-]}{[B]} = K_b \text{ Constante de basicidad}$$

Fuerza de ácidos y bases (pK)

La fuerza de un ácido para donar un protón se mide a través de su K_a ; la fuerza de una base para aceptar un protón se mide por su K_b .

Las constantes de acidez y basicidad suelen informarse como sus logaritmos negativos mediante la definición:

$$pK_a = -\log K_a$$

$$pK_b = -\log K_b$$

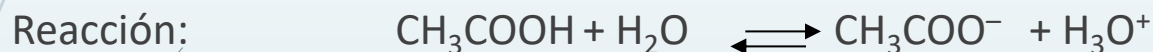
- Cuanto **mayor** es el valor de K_a o K_b **mayor** es la **fuerza del ácido o de la base**.
- Igualmente, cuanto **mayor** es el valor de pK_a o pK_b **más débil es el ácido o la base**.

El pH de las soluciones de ÁCIDOS Y BASES DÉBILES

Para calcular el pH y la desprotonación porcentual de una solución de un ácido débil, se debe construir un cuadro de equilibrio y determinar la concentración de H_3O^+ mediante el empleo de la constante de acidez (K_a).

Ejemplo:

Calcule el pH y la desprotonación porcentual del ácido acético (CH_3COOH) 0,080 M siendo la $K_a = 1,8 \times 10^{-5}$.



C. Inicial (mol/l): 0,08 0 0

C. Equilibrio (mol/l): $0,08 - x$ x x

$$K_a = 1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{x^2}{0,08 - x}$$

$$\sqrt{1,8 \cdot 10^{-5} \cdot 0,08} = x = 1,2 \cdot 10^{-3}$$

De donde se deduce que $x = [\text{H}_3\text{O}^+] = 1,2 \times 10^{-3} \text{ M}$

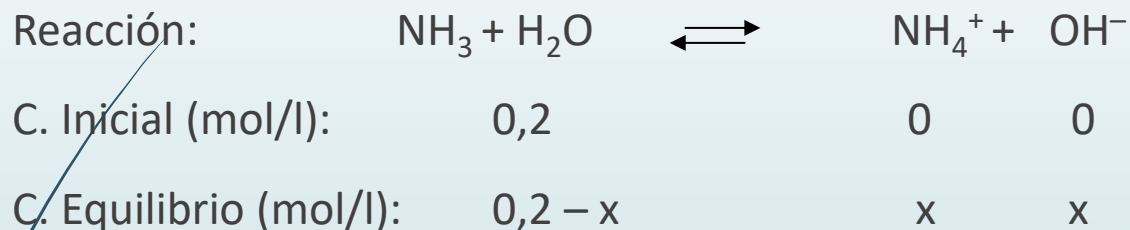
$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 1,2 \times 10^{-3} = \mathbf{2,92}$$

$$\text{Desprotonación \%} = \frac{1,2 \cdot 10^{-3}}{0,08} \cdot 100 = \mathbf{1,5\%}$$

El pH de las soluciones de ÁCIDOS Y BASES DÉBILES

Para calcular el pH de una solución de una base débil, se debe construir un cuadro de equilibrio para calcular el pOH a partir del valor de la constante K_b y convertir dicho pOH en pH utilizando la relación $\text{pH} + \text{pOH} = 14$

Ejemplo: Determinar el pH y el pOH de una disolución 0,2 M de NH_3 sabiendo que $K_b(25^\circ\text{C}) = 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ M}$



$$K_b = 1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{x^2}{0,2 - x}$$

$$\sqrt{1,8 \cdot 10^{-5} \cdot 0,2} = x = 1,9 \cdot 10^{-3}$$

De donde se deduce que $x = [\text{OH}^-] = 1,9 \times 10^{-3} \text{ M}$

$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = -\log 1,9 \times 10^{-3} = \mathbf{2,72}$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 2,72 = \mathbf{11,28}$$



► Para ácidos débiles:

$$[H^+] = \sqrt{C_a K_a}$$

C_a = concentración
inicial del ácido

► Para bases débiles:

$$[OH^-] = \sqrt{C_b K_b}$$

C_b = concentración
inicial de la base

Ácidos polipróticos

Son aquellos que pueden ceder más de un H^+ . Por ejemplo el H_2CO_3 que es diprótico.

Existen pues, tantos equilibrios como H^+ disocie:



$$K_{a1} = \frac{[\text{HCO}_3^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]}$$

$$K_{a2} = \frac{[\text{CO}_3^{2-}] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HCO}_3^-]}$$

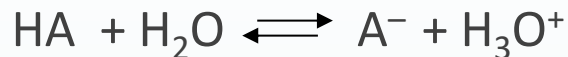
$$K_{a1} = 4,5 \cdot 10^{-7}$$

$$K_{a2} = 5,7 \cdot 10^{-11}$$

Las constantes sucesivas siempre van disminuyendo.

Relación entre K_a y K_b conjugada

Equilibrio de disociación de un ácido:



Reacción de la base conjugada con el agua:



$$K_a = \frac{[\text{A}^-] \times [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}]}$$

$$K_b = \frac{[\text{HA}] \times [\text{OH}^-]}{[\text{A}^-]}$$

$$K_a \times K_b = \frac{[\cancel{\text{A}^-}] \times [\text{H}_3\text{O}^+] \times [\cancel{\text{HA}}] \times [\text{OH}^-]}{[\cancel{\text{HA}}] \times [\cancel{\text{A}^-}]} = K_w = K_h$$

- Si un **ácido es fuerte** su **base conjugada es débil**.
- Si un **ácido es débil** su **base conjugada es fuerte**.
- A la constante del ácido o base conjugada en la reacción con el agua se le suele llamar **constante de hidrólisis (K_h)**.

Ejemplo: Calcular la K_b del KCN si sabemos que la K_a del HCN vale $4,9 \cdot 10^{-10}$ M.

El HCN es un ácido débil (constante muy pequeña). Por tanto, su base conjugada, el CN^- , será una base relativamente fuerte. Su reacción con el agua será:



$$K_a \cdot K_b = K_w$$

$$K_b = \frac{K_w}{K_a} = \frac{10^{-14}}{4,9 \cdot 10^{-10}} = 2,0 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

Hidrólisis de sales

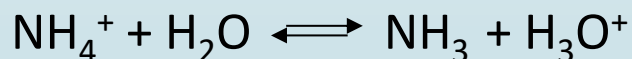
Comportamiento ácido–base de las sales

Determinación cualitativa:

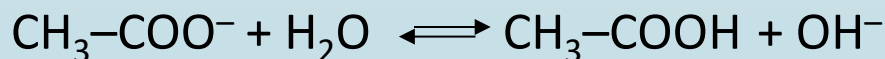
1. Disociar la sal en sus iones
2. Identificar su procedencia
3. Determinar cuáles se pueden hidrolizar
4. Plantear y analizar el equilibrio de hidrólisis

Hidrólisis: Es la reacción de los iones de una sal con el agua. Sólo es apreciable cuando estos iones proceden de un ácido o una base débil:

▶ Hidrólisis ácida (de un catión):



▶ Hidrólisis básica (de un anión):



Tipos de hidrólisis

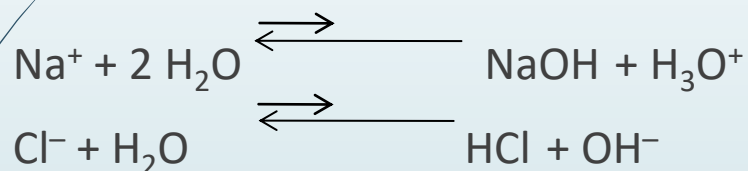
Según procedan el catión y el anión de un ácido o una base fuerte o débil, las sales se clasifican en:

- **Sales procedentes de ácido fuerte y base fuerte.**
Ejemplo: NaCl **pH = 7**
- **Sales procedentes de ácido débil y base fuerte.**
Ejemplo: NaCN **pH > 7**
- **Sales procedentes de ácido fuerte y base débil.**
Ejemplo: NH₄Cl **pH < 7**
- **Sales procedentes de ácido débil y base débil.**
Ejemplo: NH₄CN **pH depende de Ka y Kb**

Sales procedentes de ácido fuerte y base fuerte.

Ejemplo: NaCl

- **NO SE PRODUCE HIDRÓLISIS** ya que tanto el Na^+ que es un ácido muy débil como el Cl^- que es una base muy débil apenas reaccionan con agua. Es decir los equilibrios:



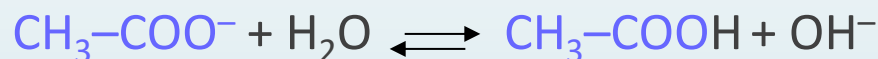
están muy desplazados hacia la izquierda.

Disolución neutra

Sales procedentes de ácido débil y base fuerte.

Ejemplo: NaCH₃COO

- **SE PRODUCE HIDRÓLISIS BÁSICA** ya que el Na⁺ es un ácido muy débil y apenas reacciona con agua, pero el CH₃-COO⁻ es una base fuerte y sí reacciona con ésta de forma significativa:



lo que provoca que el pH > 7

Disolución básica

Sales procedentes de ácido fuerte y base débil.

Ejemplo: NH_4Cl

- **SE PRODUCE HIDRÓLISIS ÁCIDA** ya que el NH_4^+ es un ácido relativamente fuerte y reacciona con agua mientras que el Cl^- es una base débil y no lo hace de forma significativa:



lo que provoca que el $\text{pH} < 7$

Disolución ácida

Sales procedentes de ácido débil y base débil.

Ejemplo: NH_4CN

En este caso tanto el catión NH_4^+ como el anión CN^- se hidrolizan y la disolución será ácida o básica según qué ion se hidrolice en mayor grado.

Como $K_b(\text{CN}^-) = 2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ y $K_a(\text{NH}_4^+) = 5,6 \cdot 10^{-10} \text{ M}$

en este caso, la disolución es básica ya que $K_b(\text{CN}^-)$ es mayor que $K_a(\text{NH}_4^+)$

- Si $K_a(\text{catión}) > K_b(\text{anión})$ = Disolución ácida.
- Si $K_a(\text{catión}) < K_b(\text{anión})$ = Disolución básica.
- Si $K_a(\text{catión}) = K_b(\text{anión})$ = Disolución neutra.

VALORACIONES O TITULACIONES ÁCIDO-BASE

Se utilizan para determinar la concentración de un ácido o de una base en una disolución.

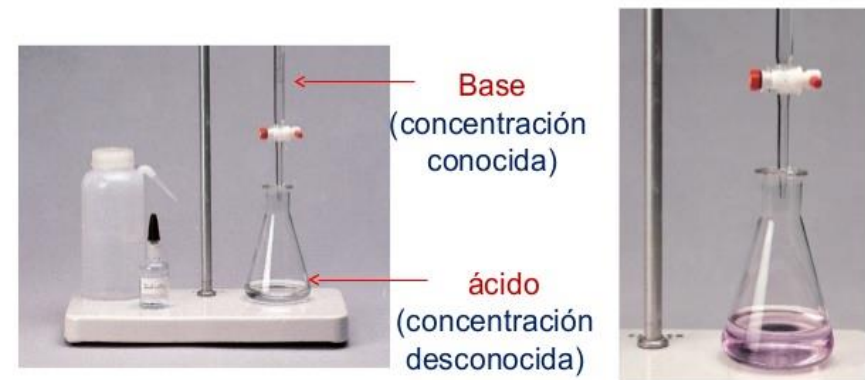
Una disolución que contiene una concentración conocida de base (o ácido) se hace reaccionar con una disolución de ácido (o de base) de concentración desconocida.

En un **Erlenmeyer** se coloca un volumen conocido de la sustancia que se desea titular o valorar (determinar su concentración) y se agregan gotas de indicador.

Se carga la **bureta** con la solución del reactivo titulante.

Se mide el volumen de la disolución de base (o ácido) necesario para que consuma (neutralice) todo el ácido (o base).

Titulación ácido-base



Punto de equivalencia

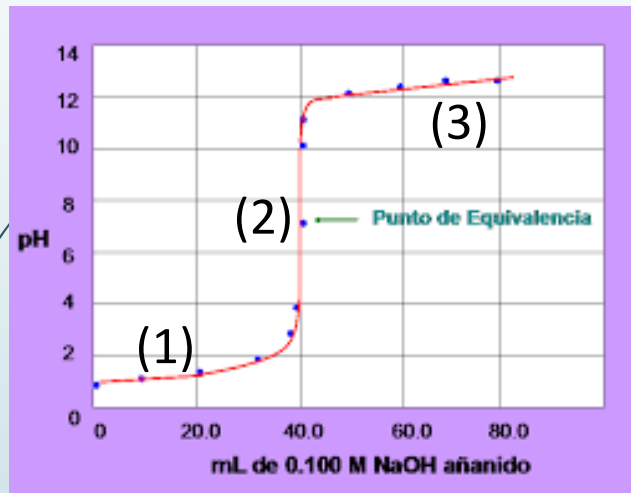
$$C_a \cdot V_a = C_b \cdot V_b$$

- Cuando se observa cambio de color en la solución, se está en situación de **Punto Final**, se encuentra dentro de un intervalo de valores.
- Cuando $[H_3O^+] = [HO^-]$ se ha alcanzado el **Punto de equivalencia**, que es un punto contenido dentro del rango del punto final, donde se logra la neutralización completa.

CURVAS DE TITULACIÓN

Son representaciones gráficas de la variación del pH en el transcurso de la valoración:

- Permiten estudiar los diferentes casos de valoración.
- Ayudan a predecir el intervalo de pH en el cambio (Punto Final).
- Facilitan la selección del indicador.



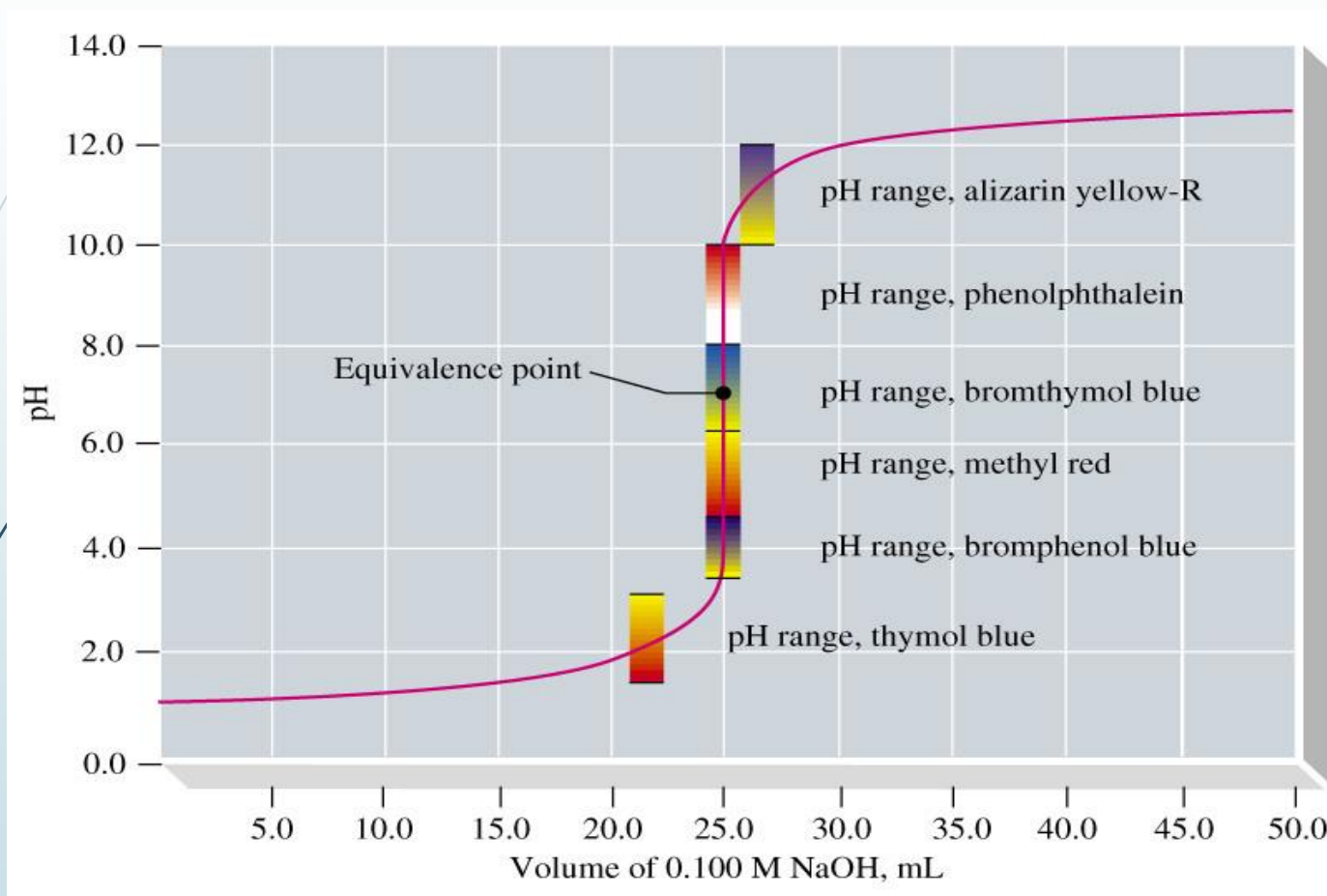
Hay que resaltar tres zonas:

- 1- Antes de alcanzar el **Punto de Equivalencia**
- 2- El **Punto de Equivalencia** (Dentro del rango del punto final registrado por el indicador)
- 3- Después del **Punto de Equivalencia**

Los casos más frecuentes son:

- a. Valoración de ácido fuerte con base fuerte.
- b. Valoración de base fuerte con ácido fuerte.
- c. Valoración de ácido o base débil con base o ácido fuerte.

Valoración de un ácido fuerte con una base fuerte.



Es importante que el intervalo de viraje del indicador coincida con el salto de pH que se produce cuando alcanzamos el punto de equivalencia.

pH en el punto de equivalencia

- Si se valora ácido fuerte con base fuerte (o al revés) $\text{pH} = 7$
- Si se valora ácido débil con base fuerte $\text{pH} > 7$
- Si se valora base débil con ácido fuerte $\text{pH} < 7$

*Se indica que se ha obtenido el punto de equivalencia mediante un **indicador apropiado**, es decir que cambie de color justo cuando la reacción llega al punto de equivalencia.*

INDICADORES:

Son sustancias orgánicas con propiedades ácido-base de carácter débil y cuyas formas disociadas (par conjugado) presentan coloraciones distintas o diferenciadas, pudiendo existir una gamma amplia de colores en la transición

El mejor indicador es potenciométrico (electrodo de vidrio), pero se usan con frecuencia indicadores químicos.

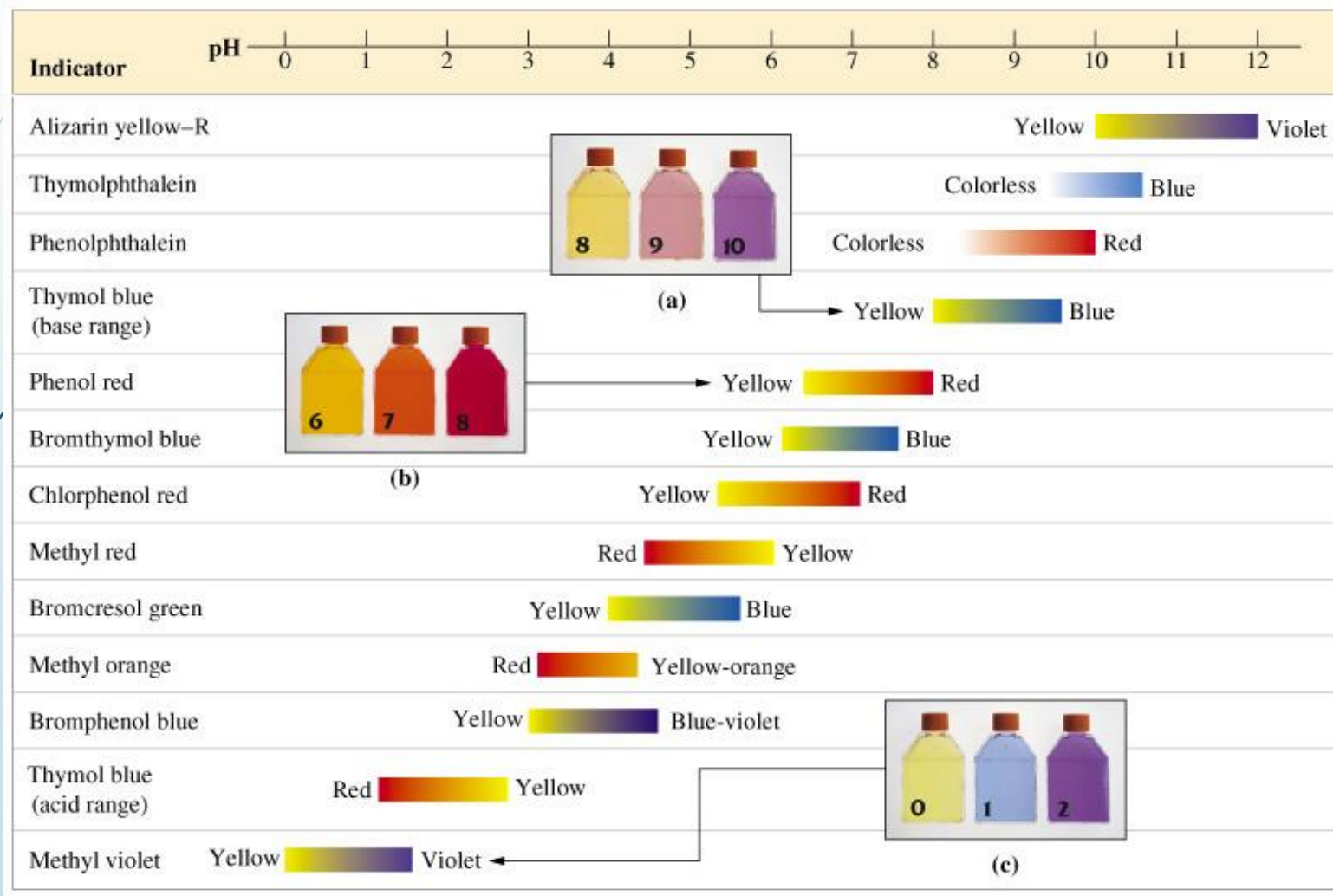
Propiedades ideales:

Posee carácter (ácido/base) mas débil que el analito en estudio.

Presente en concentraciones muy bajas que no interfieren con la curva de valoración.

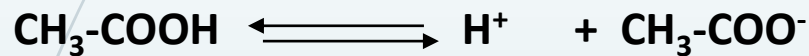
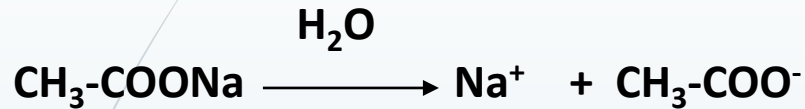
Produce cambios perceptibles y nítidos de color en el P.E.

Intervalos de viraje de indicadores



Efecto de ion común

Qué pasa cuando se disuelven dos compuestos diferentes



La reacción se desplaza hacia la izquierda
y el pH aumenta.

Se hace menos ácida .

Se conoce como **efecto de ion común** al desplazamiento del equilibrio iónico cuando cambia la concentración de uno de los iones implicados en dicho equilibrio, debido a la presencia en la disolución de una sal que se encuentra disuelta en él.

Disoluciones amortiguadoras o tampón:

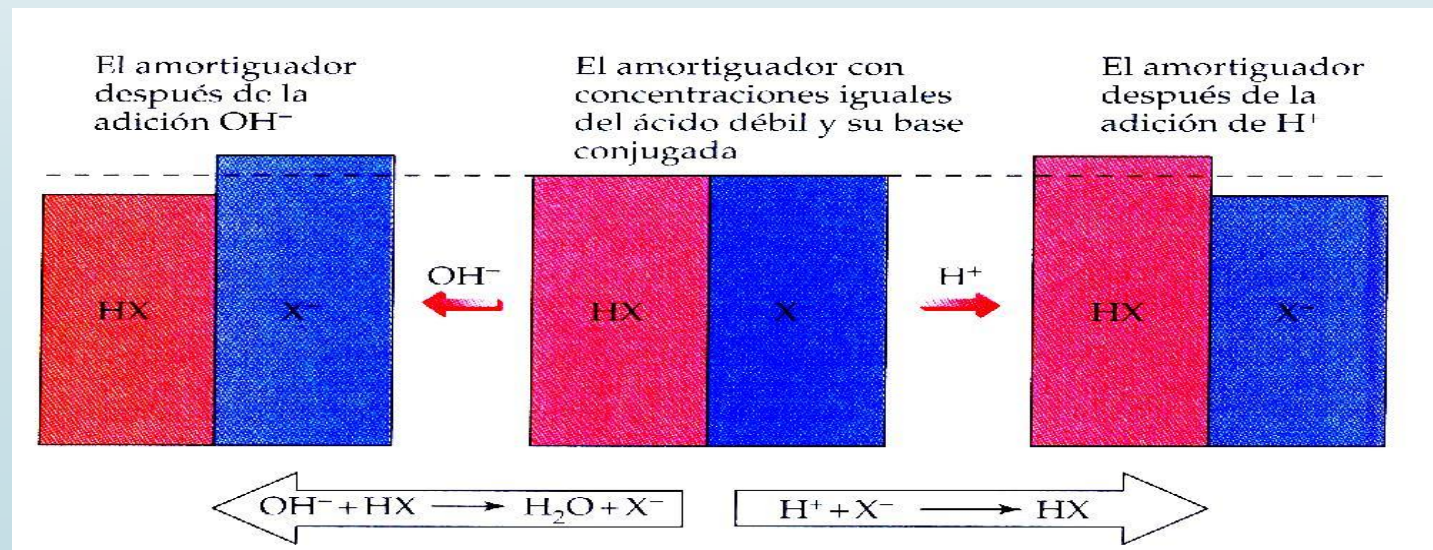
- Disoluciones que mantienen un pH aproximadamente constante cuando se agregan pequeñas cantidades de ácido o base o cuando se diluyen. Su pH se calcula a través de:

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{base}]_o}{[\text{ácido}]_o}$$

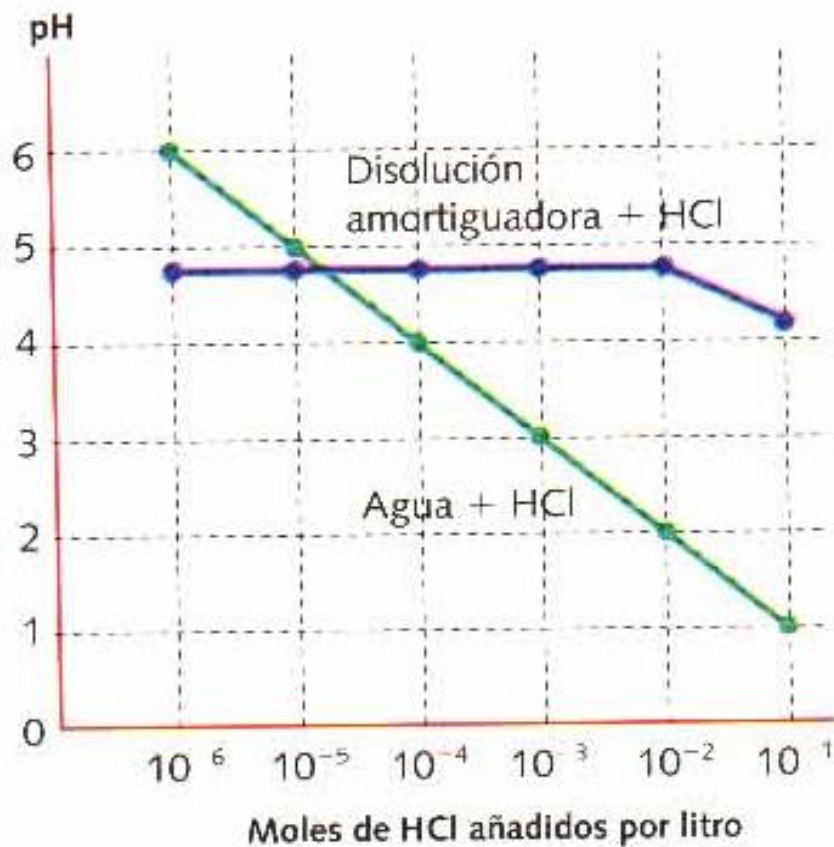
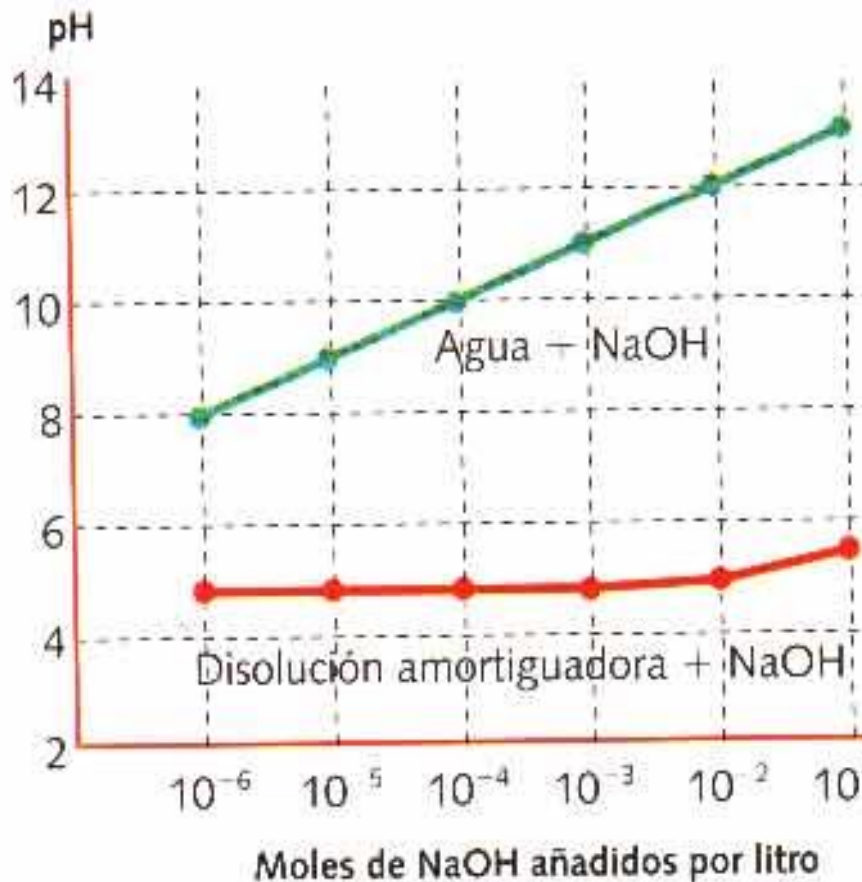
Ecuación de
Henderson-Hasselbalch

Están formadas por:

- Disoluciones de ácido débil + sal de dicho ácido débil con catión neutro: Ejemplo: ácido acético + acetato de sodio.
- Disoluciones de base débil + sal de dicha base débil con anión neutro: Ejemplo: amoniaco y cloruro de amonio.
- Cumplen con lo que se conoce **EFFECTO DE IÓN COMÚN**



Variación del pH al añadir pequeñas cantidades de NaOH o HCl

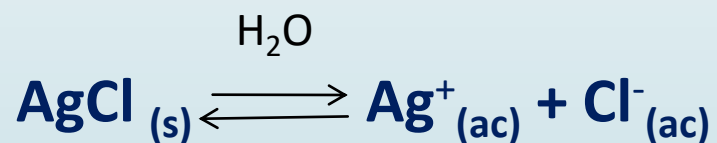


EQUILIBRIOS DE SOLUBILIDAD EN SOLUCIÓN ACUOSA

Para predecir cuantitativamente el comportamiento de compuestos poco solubles en H_2O se debe partir del concepto de Equilibrio Químico y considerar cómo será su Solubilidad.

A este equilibrio se lo conoce como Constante del Producto de Solubilidad: **K_{ps}**

Si se considera la disolución acuosa de AgCl :



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

$$[\text{AgCl}] = \text{constante} \quad (\text{Recordar actividad de sólidos y líquidos puros} = 1)$$

$$\mathbf{K_{ps} = [Ag^+][Cl^-]}$$

a 25°C y 1 atm.

Otros ejemplos de sales poco solubles ($K_{ps} < 1$):



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



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



$$K_{ps} = [\text{Ca}^{2+}]^3 [\text{PO}_4^{3-}]^2$$

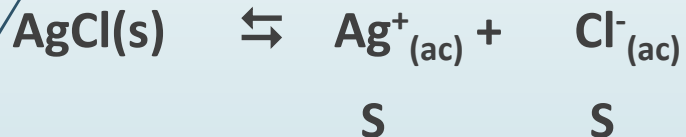
Se define como Solubilidad Molar “S” como los moles de soluto disueltos por litro de solución: mol/L.

La S se puede utilizar para determinar a K_{ps} y viceversa.

Ejercicio: Si la solubilidad del AgCl es $1,92 \times 10^{-3} \text{ g/L}$. Calcule el K_{ps} de este compuesto.

$$MM = 107,9 + 35,45 = 143,35 \text{ g/mol}$$

$$S = 1,92 \times 10^{-3} / 143,35 = 1,34 \times 10^{-5} \text{ mol/L (molar)}$$



$$\Rightarrow K_{ps} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = S \times S = S^2 = (1,34 \times 10^{-5})^2$$

$$\Rightarrow K_{ps} = 1,8 \times 10^{-10}$$

Ejercicio: El Kps del $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ es $2,1 \times 10^{-26}$. Calcule la solubilidad molar (S) de la sal.



$$K_{ps} = [\text{Ca}^{2+}]^3 \cdot [\text{PO}_4^{3-}]^2$$

$$K_{ps} = [3S]^3 [2S]^2$$

$$2,1 \times 10^{-26} = 108 S^5$$

$$S = \sqrt[5]{1,94 \times 10^{-28}}$$

$$S = 2,87 \times 10^{-6} \text{ M}$$

Para condiciones de no equilibrio, se usa el **Producto Iónico “Q”**

Por ejemplo; consideremos el AgCl:

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

Donde, $[\text{Ag}^+]_o$ y $[\text{Cl}^-]_o$ son concentraciones iniciales y no de equilibrio.

Para las sales poco solubles se pueden presentar las tres situaciones siguientes:

$Q < K_{ps}$ Disolución insaturada **(No precipita)**

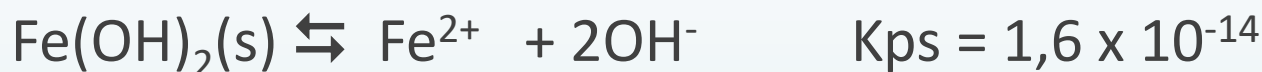
$Q = K_{ps}$ Disolución saturada “***equilibrio***” **(No precipita)**

$Q > K_{ps}$ Disolución sobresaturada **(Precipita)**

Efecto del pH sobre la solubilidad

La solubilidad puede también depender del pH de la disolución. Sustancias tales como bases y ácidos pocos solubles se pueden disolver más en medios ácidos y básicos respectivamente.

Ejemplo:



S 2S

$$K_{\text{ps}} = [\text{Fe}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = [\text{S}][2\text{S}]^2 = 1,6 \times 10^{-14}$$

$$S = 1,6 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$[\text{OH}^-] = 2S = 2 \times 1,6 \times 10^{-5} \text{ M} = 3,2 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$\text{pOH} = 4,5 \Rightarrow \text{pH} = 14 - 4,5 = 9,5$$

$$\text{pH} = 9,5.$$

Por lo tanto, en un medio que tenga un **pH < 9,5** la solubilidad del Fe(OH)_2 debe **aumentar**, ya que **aumenta** $[\text{H}^+]$ y **disminuye** $[\text{OH}^-]$ ($K_w = [\text{H}][\text{OH}] = 10^{-14}$). En consecuencia la $[\text{Fe}^{2+}]$ **aumenta**. Por la misma razón al aumentar el pH de la solución la solubilidad del Fe(OH)_2 debe **disminuir**.

En el ejemplo anterior determine cuánto aumentará la solubilidad de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ a $\text{pH} = 9$

$$\text{pH} = 9 \Rightarrow \text{pOH} = 14 - 9 = 5, \quad [\text{OH}^-] = 10^{-5} \text{ M}$$

$$K_{\text{ps}} = [\text{Fe}^{2+}] [\text{OH}^-]^2 = [\text{S}] [10^{-5}]^2 = 1,6 \times 10^{-14}$$

$$\text{S} = 1,6 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$\text{Aumenta: } 1,6 \times 10^{-4} / 1,6 \times 10^{-5} = 10 \text{ veces.}$$

Y cuánto disminuye la solubilidad de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ a $\text{pH} = 10$

$$\text{pH} = 10 \Rightarrow \text{pOH} = 14 - 10 = 4, \quad [\text{OH}^-] = 10^{-4} \text{ M}$$

$$K_{\text{ps}} = [\text{Fe}^{2+}] [\text{OH}^-]^2 = [\text{S}] [10^{-4}]^2 = 1,6 \times 10^{-14}$$

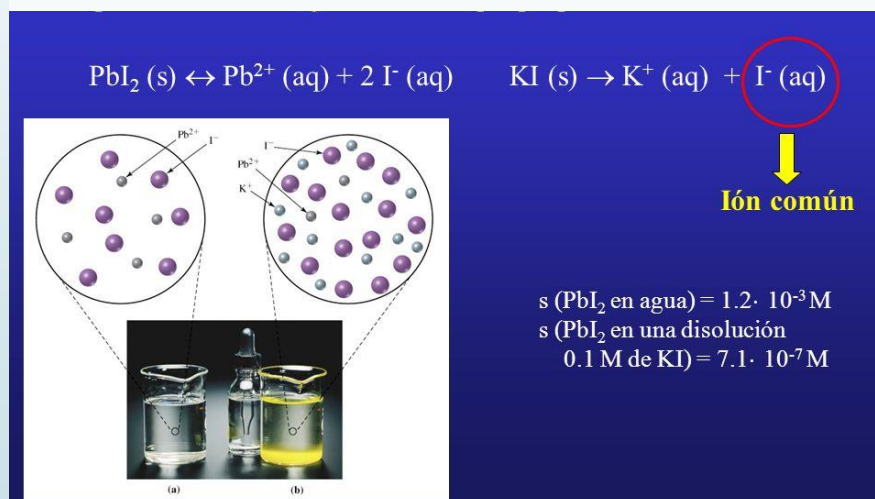
$$\text{S} = 1,6 \times 10^{-6} \text{ M}$$

$$1,6 \times 10^{-6} / 1,6 \times 10^{-5} = 1/10 \text{ veces.}$$

Disminuye 10 veces.

EFECTO DE IÓN COMÚN

Se conoce como **efecto de ion común** al desplazamiento del equilibrio iónico cuando cambia la concentración de uno de los iones implicados en dicho equilibrio, debido a la presencia en la disolución de una sal que se encuentra disuelta en él.



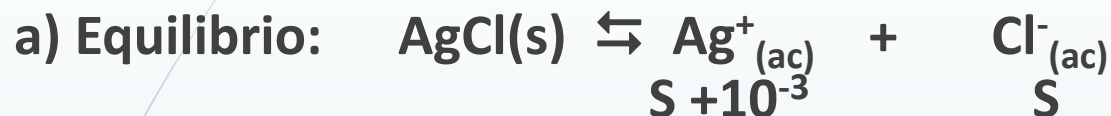
La solubilidad de un compuesto iónico poco soluble **disminuye** en presencia de un segundo soluto que proporcione un **ión común**.

Ejercicio: Calcule la solubilidad de AgCl en:

a) una solución 10^{-3} M de AgNO_3

b) en agua pura

(dato: $K_{ps_{\text{AgCl}}} = 1,8 \times 10^{-10}$)



$$K_{ps} = [S].[S+10^{-3}] \approx [S].[10^{-3}]$$

$$S = 1,8 \times 10^{-7} \text{ M}$$

b) $K_{ps} = [S][S] = S^2 \Rightarrow S = \sqrt{K_{ps}} = \sqrt{1,8 \times 10^{-10}} =$

$$S = 1,34 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$1,34 \times 10^{-5} / 1,8 \times 10^{-7} = 74$$

Por lo tanto: AgCl es 74 veces más soluble en agua pura que en una solución 10^{-3} M de AgNO_3 .