En esta bolilla consideraremos sistemas en los que existe **más de una fase**, como por ejemplo los correspondientes a sales poco solubles, en los que un precipitado se encuentra en contacto con una solución de sus iones. Por ello se los conoce como sistemas heterogéneos, **un ejemplo** de ellos sería un **magma que está solidificándose y cuyos cristales permanecen en equilibrio con el fundido.** 

Aquí se aplicarán las leyes del equilibrio químico a sistemas heterogéneos constituidos por una solución saturada de iones de un electrolito poco soluble (principio del producto de solubilidad). Recordemos que un electrolito soluble es aquel que se disuelve en una cantidad superior a 0,020 M.

La querargirita (AgCl) es un mineral (sal desde el punto de vista químico) muy poco soluble, pero aun así se disuelve en agua en una muy pequeña proporción:

La solución se satura rápidamente en iones Ag<sup>+1</sup> y Cl<sup>-1</sup> y una vez alcanzado ese punto, a una temperatura determinada, no se disuelve más, aunque se siga agregando AgCl. Ello indica que el sistema ha llegado a la saturación y se ha alcanzado el equilibrio porque la proporción de sólido sin disolver no afecta la concentración de los iones en solución.

Aplicando la ley de acción de masas a la reacción (1) se obtiene que:

$$[Ag^{\dagger}] \times [Cl^{-}]$$
----- =  $K_e$  es una constante a Temperatura constante.
[AgCl]

Las concentraciones de los iones están dadas en moles/litro (M).

En Equilibrios en Sistemas Homogéneos se ha visto que la concentración de sólidos puros tiene un valor en la Ke igual a 1. Así la expresión anterior será:

$$Kps_{AgCI} = [Ag^{+1}] \times [CI^{-1}]$$

Otro ejemplo de una sal poco soluble es el  $Pb_3(PO_4)_2$ , su reacción de equilibrio será:

$$Pb_{3}(PO_{4})_{2 (s)} \downarrow \longleftrightarrow 3 Pb^{+2} + 2 (PO_{4})^{-3}$$

$$Kps = [Pb^{+2}]^{3}x [(PO_{4})^{-3}]^{2}$$

En base a estas ecuaciones se puede decir que "en una solución saturada de un electrolito poco soluble, el producto de las concentraciones de sus iones, cada una de ellas elevada a una potencia numéricamente igual al subíndice que las afecta en la fórmula química es una constante a temperatura constante" por lo tanto el Kps impone un límite a las concentraciones de los iones en solución.

Si, en cambio, lo que se desea es <u>formar una sal a partir de iones en</u> <u>solución</u> generados por sustancias solubles se debe calcular el correspondiente producto de concentraciones (Qps).

Cuando el producto de las concentraciones de los iones en solución (Qps) es mayor que el respectivo Kps, la sal precipitará, pues se supera el límite que impone el Kps. Por otro lado, si dicho Qps supera al Kps en por lo menos 1000 veces además de formarse, ese precipitado se podrá observar.

Es posible comparar los Kps de distintos compuestos para saber cuál va a precipitar en primer término pero sólo si los distintos Kps tienen la misma "forma". Ejemplo: AgCl con Agl pero ninguno de éstos con Ag<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>). El compuesto que posea menor Kps necesitará menor concentración de iones disponibles en la solución y, por ende, se formará primero porque que el Kps sea menor significa que el compuesto es menos soluble.

Para poder comparar compuestos de distintas "formas" se apela al concepto de solubilidad.

### Relación entre el producto de solubilidad y la solubilidad

La **solubilidad** de una sustancia es su **concentración de saturación**, a una **temperatura determinada**.

Las solubilidades se expresan en gramos por litro (g/l) o en gramos cada 100 ml (g/100 ml).

Es posible calcular los valores de Kps a partir de las solubilidades. Para esto se deben convertir las concentraciones dadas en gramos por litro a concentraciones molares (moles/l), llamadas "solubilidades molares", que son las requeridas por las constantes de equilibrio. Por ejemplo:

$$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{O} \\ \text{PbSO}_4 \downarrow & \leftrightarrow & \text{Pb}^{+2} + & \text{SO}_4^{-2} \\ \text{1 mol} & \text{1 mol} & \text{1 mol} \end{array}$$

siendo s = solubilidad De modo que:

$$Kps_{PbSO_4} = [Pb^{+2}] \times [SO_4^{-2}]$$
 ó  $Kps_{PbSO_4} = s \times s = s^2$ 

Otro ejemplo:

$$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{O} \\ \text{Ag}_3\text{PO}_4\downarrow & \leftrightarrow & 3~\text{Ag}^{+1} & + ~\text{PO}_4^{-3} \\ \text{1 mol} & & 3~\text{moles} & & 1~\text{mol} \\ \text{s} & & 3\text{s} & & \text{s} \end{array}$$

$$[Ag^{+1}] = 3s$$
 y  $[PO_4^{-3}] = s$ 

Por lo tanto:

$$Kps_{Ag_3PO_4} = [Ag^+]^3 \times [PO_4^{-3}] =$$

$$= (3s)^3 \times s = 27 s^3 \times s =$$
 $Kps_{Ag_3PO_4} = 27 s^4$ 

Inversamente, conociendo el Kps es posible calcular la solubilidad de una sal, por ejemplo:

$$AgCI \downarrow \leftrightarrow Ag^{+1} + CI^{-1}$$

$$S \qquad S \qquad S$$

$$Kps_{AgCI} = [Ag^{+1}] \times [CI^{-1}] = S^{2}$$

$$S = (Kps)^{\frac{1}{2}}$$

Para una sal más compleja:

De este modo:

### Factores que afectan a la solubilidad

Que una sustancia sea o no sea soluble depende de sus propias características y también a factores internos y externos a la solución.

Los <u>factores intrínsecos</u> que determinan que una sustancia se solubilice son la naturaleza de la misma, a través de su energía de retículo, y además las características del solvente (tipo de solvente, polar, no polar).

Respecto de los <u>factores extrínsecos</u> deben considerarse los siguientes:

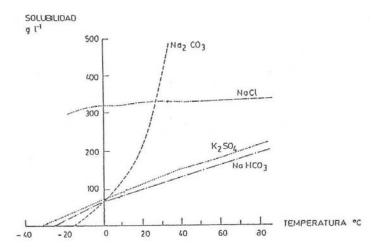
1- <u>Temperatura</u>: en términos generales la solubilidad aumenta con el aumento de la temperatura. Esto sucede porque la disolución es, comúnmente, una reacción endotérmica ( $\Delta H$  (+)), que depende de la relación del  $\Delta H_{disociación}$ , que es positivo (hay que entregar energía para que la sustancia se disocie), y del  $\Delta H_{hidratación}$ , que es negativo (esta reacción es espontánea). Así el  $\Delta H_{disolución}$  tendrá un valor que dependerá de los  $\Delta H_{disociación}$  y  $\Delta H_{hidratación}$ , según:

$$\Delta H_{disolución} = \Delta H_{disociación} + \Delta H_{hidratación}$$

En la mayoría de los casos el  $\Delta H_{disociación}$  es positivo y tiene un valor absoluto mayor que el  $\Delta H_{hidratación}$ , que es negativo, y así el valor final será positivo, es decir, la disolución no será espontánea.

Por el Principio de Le Chatelier, si la reacción es endotérmica un aumento de la temperatura favorecerá la formación de productos.

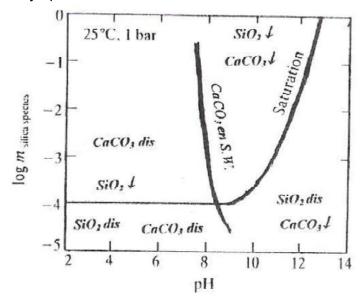
Hay excepciones en las que  $\Delta H_{disolución}$  es negativo, o sea que se disuelve desprendiendo calor. Un ejemplo de ello es la tenardita, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anhidro, para quien un aumento de temperatura significa una disminución de su solubilidad. Este tipo de sales tienen **solubilidad inversa.** 



2- <u>pH</u>: muchas sustancias modifican su solubilidad de acuerdo con el pH del medio. Ejemplo de esto son aquellas sales poco solubles, cuyos aniones provienen de ácidos débiles.

$$CaCO_{3(s)} \ + \ H^{+1} \leftrightarrow \ HCO_3^{-1} \ + \ Ca^{+2}$$
 
$$FeS_{(s)} \ + 2\ H^{+1} \leftrightarrow \ H_2S \uparrow \ + \ Fe^{+2} \qquad (en\ HCI\ 0,3\ M)$$

Es interesante el equilibrio entre SiO<sub>2</sub> y CaCO<sub>3</sub> a distintos pH. Hasta pH ~9, la SiO<sub>2</sub> no se ve afectada, en cambio el CaCO<sub>3</sub> es soluble hasta 7,8 donde comienza a precipitar (barrera de las calizas). Esto es interesante en el estudio de la precipitación de una u otra especie, especialmente en aguas subterráneas, cuyo pH es cercano al cruce de ambas curvas.



**3-** <u>Sobresaturación</u>: es un estado metaestable, con un alto contenido energético (alta energía libre). El producto de las concentraciones de los iones en solución (Qps) supera el Kps, y sin embargo no se produce la precipitación. Un ejemplo de ello es el equilibrio de los polimorfos del CaCO<sub>3</sub>: calcita (trigonal) y aragonita (rómbica).

$$CaCO_{3(calcita-aragonita)} \leftrightarrow Ca^{+2} + CO_3^{-2}$$

$$Kps_{(calcita)} = 4.5 \times 10^{-9} \text{ y } Kps_{(aragonita)} = 6.0 \times 10^{-9}$$

Poniendo atención en los valores de los Kps, la calcita posee un valor menor que el de la aragonita, por lo tanto la calcita es la forma más estable. Si disolvemos cristales de aragonita en agua (que origina una solución saturada de sus iones) deberíamos esperar que precipitara calcita, ya que ésta necesita menor concentración de los iones para formar el sólido. Pero esto no es lo que sucede, o se efectúa con una velocidad tan lenta que no se puede apreciar. Esta solución está sobresaturada respecto del Kps de la calcita, y se encuentra en un estado de equilibrio metaestable, que puede romperse agregando un cristal de calcita a la solución o agitando y calentando ligeramente, con lo cual comienza a precipitar calcita.

La aragonita es más densa que la calcita ( $\delta_{aragonita}$  = 2,9 g/cm³ y  $\delta_{calcita}$  = 2,7 g/cm³), por lo cual la aragonita sería la forma estable a altas presiones (recordar Principio de Le Chatelier), en tanto que la calcita lo sería a bajas presiones. Sin embargo, se puede encontrar aragonita en ambientes sedimentarios de bajas presiones.

- 4- <u>Tamaño de grano</u>: en sales poco solubles la disminución del tamaño de grano conlleva a un aumento de la solubilidad. Esto sucede porque al existir más aristas y vértices aumenta la superficie de contacto del soluto con el solvente y los iones de aquél pueden escapar más fácilmente a las fuerzas que lo retienen en la red cristalina. Este fenómeno se observa en partículas muy pequeñas, en el orden de los milimicrones. Esto se puede apreciar en el proceso de crecimiento de cristales, las partículas muy pequeñas se disuelven y se redepositan en los cristales mayores, contribuyendo así a su crecimiento.
- 5- <u>Presencia de electrolitos</u>: es el caso de soluciones con gran concentración de distintos iones (no se trata de una sal pura que se disuelve). Podemos considerar dos casos con efectos opuestos:
- a- <u>lón común</u>: la presencia de un ión común con el electrolito poco soluble conduce a una disminución de la solubilidad. Por ejemplo, dada la sal poco soluble AgCl:

$$Kps_{AgCI} = [Ag^{+1}] \times [CI^{-1}] = 10^{-10}$$
 $Kps_{AgCI} = s \times s = s^2$  luego  $s = (Kps)^{\frac{1}{2}} = 10^{-5}$ 

Si se agrega un exceso de ión común, por ejemplo Cl<sup>-1</sup> proveniente del HCl hasta que la [Cl<sup>-1</sup>] sea 10<sup>-3</sup>, entonces con sólo 10<sup>-7</sup> de ión Ag<sup>+1</sup> se mantiene el Kps, y para que disminuya la [Cl<sup>-1</sup>] tiene que precipitar más AgCl. Esto es utilizado en la precipitación del 1<sup>er</sup> grupo de cationes con HCl 3 M (Geoquímica Analítica).



b- Efecto salino: cuando los electrolitos presentes son distintos a los de la sal poco soluble se produce un incremento de la solubilidad. Esto es muy importante en los medios naturales, tal vez sea el efecto más importante en el ambiente sedimentario, ya que en estos medios hay una gran cantidad de electrolitos.

Dada una sal poco soluble, como por ejemplo M<sub>m</sub>A<sub>n</sub>:

 $v_1 \mbox{ es la velocidad de disolución y } v_2 \mbox{ es la velocidad de precipitación. En el }$ 

equilibrio 
$$v_1 = v_2$$
.

La velocidad de disolución no se ve afectada por la presencia de otros electrolitos, cosa que sí ocurre con la velocidad de precipitación, pues los iones que retornan a la red se ven "frenados" por los iones de cargas opuestas de los otros electrolitos presentes en la solución, y este retardo en la velocidad de depositación lleva a un aumento de la solubilidad.

Cuantificando se ve que:

$$Kps = [M^{+n}]^m \times [A^{-m}]^n$$

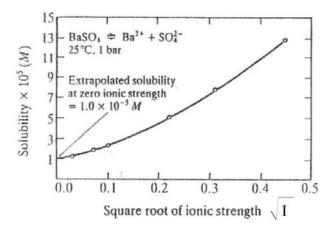
Pero en un sistema complejo deben considerarse las concentraciones activas (o actividades) y no las concentraciones analíticas, por lo tanto:

Kps= 
$$(a_{M+n})^m \times (a_{A-m})^n$$
 siendo  $a = \gamma \times c$ 

En soluciones diluidas  $\gamma$  tiende a 1 y entonces a se acercará al valor de c. Pero a medida que aumenta el número de iones en solución,  $\gamma$  tiende a cero y la actividad a difiere de la concentración analítica cada vez más, ya que  $\gamma$  es función de la **fuerza iónica (I)** de dicha solución (ver Equilibrio en Sistemas Homogéneos).

En la solución hay una concentración analítica de los iones del electrolito poco soluble tal que hubiera podido superar su Kps si hubiese estado en agua pura o en solución diluida. Pero en esta situación las actividades consideradas serán tanto menores cuanta más alta sea la fuerza iónica de la solución y con ello  $\gamma$  se acerque más a cero.

Como ejemplo de esto se puede observar el comportamiento del BaSO<sub>4</sub>, que aumenta rápidamente su solubilidad con el aumento de  $(I)^{1/2}$ . En el gráfico que se brinda a continuación se observa que si se extrapola I hasta el origen, la actividad será igual a la concentración analítica, ya que corresponde al BaSO<sub>4</sub> disuelto en agua pura, dando una solución saturada del mismo. Conociendo este valor es posible calcular las actividades correspondientes a los diferentes valores de fuerza iónica.



**6-** <u>Asociaciones iónicas</u>: <u>formación de complejos</u>: cuando un compuesto tiene la propiedad de **asociar sus iones dando iones complejos**, *ionizados o no*, se modifica la solubilidad. Por ejemplo:

$$CaCO_3 \downarrow \leftrightarrow Ca^{+2} + CO_3^{-2}$$

si en el medio hubiese iones uranilo (UO2+2) se formará:

$$\mathsf{UO_2}^{+2} \ + \ 2 \ \mathsf{CO_3}^{-2} \ \leftrightarrow \ [(\mathsf{CO_3})_2 \mathsf{UO_2}]^{-2}$$

Este compuesto complejo juega un papel importante en el comportamiento geológico del Uranio.

Otro ejemplo es el aumento de solubilidad del AgCl en presencia de NH<sub>3</sub>, al formarse el catión diaminoargento.

$$AgCI_{\downarrow}$$
 + 2  $NH_{3} \leftrightarrow [Ag(NH_{3})_{2}]^{+1}$  +  $CI^{-1}$ 

### Solubilidad del CaCO<sub>3</sub> (calcita) en agua pura y en agua de mar

### Agua pura

$$Kps_{CaCO_3 (cal)} = 4.5 \times 10^{-9}$$
 (a 25 °C)

$$s = (Kps)^{1/2} = 6.8 \times 10^{-5}$$

Pero como los iones CO<sub>3</sub><sup>-2</sup>, que provienen de un ácido débil hidrolizarán en un medio acuoso, por lo cual el proceso será más complicado:

Si en esta ecuación multiplicamos numerador y denominador por  $\{[H^{\dagger}] \times [CO_3^{=}]\}$  la igualdad no se alterará.

$$K = \frac{[Ca^{+2}]. [HCO_3^{-1}].[OH^{-}].[H^{+}].[CO_3^{=}]}{[H^{+}] x[CO_3^{=}]} = \frac{Kps.K_w}{K_2} = \frac{(4.5 \times 10^{-9}).(10^{-14})}{4.5 \times 10^{-11}} = 10^{-12}$$

De esta forma, poniendo K en función de constantes conocidas, se puede calcular su valor.

En base a la ecuación (1) el Kps= s.s.s =  $s^3$ , luego:

$$s^3 = (Kps) = (10^{-12})^{1/3} = 10^{-4} M$$

Luego, la concentración de Ca<sup>+2</sup> en la solución de agua pura será:

$$[Ca^{+2}] = 10^{-4} M$$

### Agua de mar

Para el agua de mar, que es una solución sumamente compleja, con un contenido importante de iones y materia orgánica viva y muerta, no se deben aplicar las leyes para soluciones diluidas. Éstas deben ser modificadas para adecuarlas a las condiciones imperantes en el medio.

Los datos analíticos para el agua de mar superficial son:

$$[Ca^{+2}] = 10^{-2} M$$
 y  $[CO_3^{-2}] = 2 \times 10^{-4} M$ 

A partir de estos valores se puede calcular el producto iónico:

Qps = 
$$[Ca^{+2}]_{(en Sn)^{X}}[CO_{3}^{-2}]_{(en Sn)} = (10^{-2}) \times (2 \times 10^{-4}) = 2 \times 10^{-6}$$

Si se compara el Qps obtenido con el Kps de la calcita  $(4.5 \times 10^{-9})$ , se aprecia que **el agua de mar está inmensamente sobresaturada** (unas 400 veces) respecto del agua pura. Si se compara con el Kps de la aragonita  $(6.0 \times 10^{-9})$ , la discrepancia se reduce a unas 300 veces, pero la sobresaturación todavía es excesiva. Entonces debe haber **factores que afecten su solubilidad:** 

1- <u>Presencia de electrolitos</u>: es un factor muy importante y puede explicar en parte esta aparente sobresaturación. La fuerza iónica (I) del agua de mar es aproximadamente 0,7 y en una solución de este tipo los  $\gamma$  de los iones divalentes son de alrededor de 0,23. Con mayor precisión de 0,28 para el Ca<sup>+2</sup>

y de 0,20 para el CO<sub>3</sub>-2. Así se puede calcular el producto iónico usando **actividades** en lugar de concentraciones analíticas:

Qps = 
$$a_{Ca+2 \text{ (en Sn)}} \times a_{CO3-2 \text{(en Sn)}} = (0.28 \times 10^{-2}) \times (0.20 \times 2 \times 10^{-4}) = 1.1 \times 10^{-7}$$

Este valor se acerca al del Kps, pero aun así es unas 20 veces superior al de la aragonita.

**2-** <u>Asociaciones moleculares o iónicas</u>: Garrels y Thompson (1962) demostraron que el  $Ca^{+2}$  se asocia molecularmente de preferencia al  $SO_4^{-2}$  y el  $CO_3^{-2}$  al  $Mg^{+2}$ , de esta manera se reduce la concentración "libre" o disponible de ambos iones. Para el ión  $Ca^{+2}$  es aproximadamente un 91% del valor analítico y para el  $CO_3^{-2}$  en un 9%. Al recalcular teniendo en cuenta estos nuevos valores, el Qps será:

Qps = 
$$0.91 \times 0.9 \times (1.1 \times 10^{-7}) = 9 \times 10^{-9}$$

Aunque la discrepancia con el valor del Kps de la aragonita y calcita no ha sido totalmente eliminado ya que la sobresaturación es de una vez y media para aragonita y 2 veces para calcita, se ha logrado una aproximación bastante buena a su valor y es dable suponer que el agua de mar está ligeramente sobresaturada de CaCO<sub>3</sub>, lo que es plausible, dado que se observa disolución en algunas regiones y depositación en otras.

### Precipitación y disolución del CaCO<sub>3</sub>:

$$\leftarrow \textbf{Precipitación}$$

$$CaCO_3 + H_2CO_3 \leftrightarrow Ca^{+2} + 2 HCO_3^{-1} \qquad (1)$$

$$\qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \uparrow \downarrow$$

$$CO_2 + H_2O$$

El CO<sub>2</sub> atmosférico se disuelve en el agua de mar generando H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, que aporta H<sub>3</sub>O<sup>+1</sup> al medio acuoso.

Estas reacciones son esenciales para comprender el comportamiento del  $CaCO_3$  en la naturaleza.

Los factores que controlan estos procesos de equilibrio son los siguientes:

- 1- <u>Temperatura</u>: con el aumento de T la disolución del CO<sub>2</sub> es menor (como la de todos los gases); esto conduce a una menor formación de H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> y por lo tanto a una menor disolución de CaCO<sub>3</sub>. Como resultado el CaCO<sub>3</sub> precipita en aguas cálidas superficiales y se disuelve en aguas profundas o a altas latitudes.
- 2- <u>pH</u>: a bajos valores de pH (en medios ácidos) la [ $H_2CO_3$ ] aumenta, lo que favorece la reacción de disolución. A pH altos (en medios alcalinos) se ve favorecida la depositación, pues los  $OH^{-1}$  reaccionan con el  $H_2CO_3$  de preferencia al  $HCO_3^{-1}$ , neutralizándolo parcialmente.

$$H_2CO_3 + OH^{-1} \leftrightarrow HCO_3^{-1} + H_2O$$

Esta reacción aumenta la concentración de HCO<sub>3</sub>-1, por lo que la reacción (1) se desplazará hacia la izquierda, según el principio de Le Chatelier, favoreciendo la precipitación.

- 3- Presión de CO<sub>2</sub>: todo el equilibrio es dependiente de la pCO<sub>2</sub>, así cualquier proceso que aumente esta presión favorece la disolución. Por el contrario, los procesos que la disminuyen tienden a favorecer la precipitación. El resultado es que a mayor profundidad habrá mayor disolución del gas, mayor [H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>] y por ende mayor disolución de los carbonatos, en concordancia con las consecuencias que causa el factor T. También la actividad biológica afecta la pCO<sub>2</sub>.
- 4- Actividad biológica: las plantas verdes utilizan CO<sub>2</sub> en el proceso de fotosíntesis, disminuyendo su concentración, por lo tanto se reducen tanto la [H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>] como la disolución de carbonatos. Así, en mares cálidos con poco CO<sub>2</sub> disuelto y actividad biológica de algas verdes, se depositan limos calcáreos que cubren los bancos en aguas superficiales hasta donde llega bien la luz solar, por ejemplo en Bahamas.

Muchos organismos extraen  $CaCO_3$  del agua para formar sus valvas y exoesqueletos, en procesos complejos y no muy bien conocidos; como estos organismos están en aguas saturadas de  $CaCO_3$ , basta un ligero cambio de pH para provocar su precipitación.

5- <u>Destrucción de la materia orgánica (M.O.)</u>: en los procesos de destrucción de la M.O. (putrefacción) hay en general **gran producción de H<sub>2</sub>S y de CO<sub>2</sub>**. El aumento de ambos conduce a un proceso de **disolución**.

Por otro lado hay **organismos anaeróbicos que generan NH₄OH**, favoreciendo el proceso inverso (precipitación).

# Bibliografía ampliatoria

- \* Brown, Theodore L.; Le May, jr.,H.Eugene; Murphy, Catherine J..Química: La ciencia central. México, MX: Pearson Educación, 2009.
- \* Chang, Raymond. **Química**. México, MX: McGraw-Hill, 2007.
- \* Whitten, Kenneth W.; Gailey, Kenneth W.; Davis, Raymond E.. **Química general.** México, ES: McGraw-Hill Interamericana, 1992.
- \* Mortimer, Charles E.. **Química.** México, MX: Grupo Editorial Iberoamérica, 1983.
- \* Pauling, Linus. Química general: Una introducción a la química descriptiva y a la moderna teoría química. Madrid, ES: Aguilar, 1971