

Tema 7. EQUILIBRIOS DE SOLUBILIDAD

Grupo B. Curso 2023/24

Contenidos

Conceptos básicos: solubilidad y producto de solubilidad.

Factores que afectan a la solubilidad..

Cálculos en el equilibrio.

1.- Conceptos básicos: solubilidad y producto de solubilidad.

Como estudiamos en el tema 5, la disolución de una sustancia en un disolvente depende de un balance complejo fuerzas intermoleculares. En el proceso de disolución se rompen enlaces soluto-soluto y disolvente-disolvente para formarse enlaces soluto-disolvente, si este proceso es favorable la solubilidad será mayor. Desde el punto de vista entrópico el proceso de solubilidad suele ser favorable debido a la mezcla. Consideremos la solubilidad de una sustancia pura en agua, la disolución se producirá hasta que $\Delta G=0$, cuando se alcanzará el equilibrio:

$$A_{(s)} \xrightleftharpoons{H_2O} A_{(aq)}$$

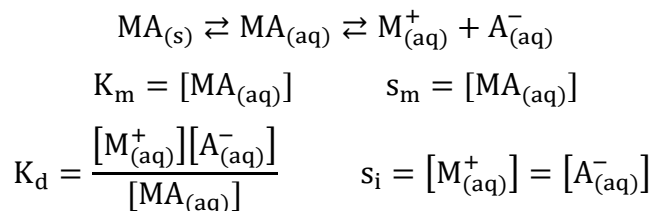
$$\Delta G(\xi_{eq}) = \mu_{A(aq)}^o + RT \ln \frac{[A_{(aq)}]}{C^o} - \mu_{A(s)}^o = 0$$

$$\Delta G^o = \mu_{A(aq)}^o - \mu_{A(s)}^o = -RT \ln \frac{[A_{(aq)}]}{C^o} \xrightarrow{C^o=1} K_m = [A_{(aq)}] = s_m$$

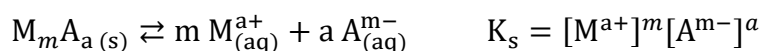
Así pues, la constante de equilibrio depende de la temperatura, de la fases sólida ($\mu_{A(s)}^o$), del disolvente y de las interacciones entre soluto y disolvente ($\mu_{A(aq)}^o$).

En el equilibrio la disolución está **saturada** (ya no admite más sustancia) y la solubilidad es la concentración de sustancia disuelta en equilibrio con el sólido. Cuando la sustancia solo experimenta el equilibrio de disolución, se tiene una solubilidad molecular o intrínseca, s_m , que es igual a la constante de solubilidad molecular ($K_m=s_m$), por ello, en estos casos se tabulan las solubilidades.

En sales, se produce una disociación en iones:

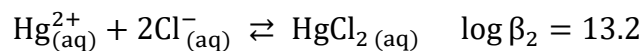


Donde s_i es la **solubilidad iónica**. En disolución acuosa, los iones hidratados son mucho más estables que la sustancia neutra y puede suponerse que la disolución da como productos a los iones directamente, de forma general:

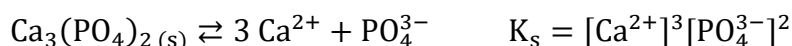


La constante K_s , se conoce como producto de solubilidad y como su valor es muy pequeño ($K_s = 10^{-pK_s}$), se suele expresar en unidades de logarítmicas: $pK_s = -\log K_s$.

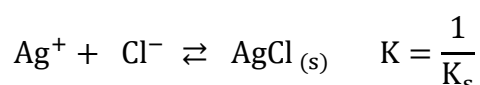
Algunos compuestos tienen solubilidades molecular e iónica comparables, por ejemplo el CaSO_4 ($s_m=10^{-2.3}$ y $s_i=10^{-2.5}$). En estos casos, la solubilidad molecular puede tratarse como la formación de complejos neutros solubles:



Para facilitar la notación, en el resto del tema, supondremos que los iones se encuentran en medio acuoso y no se indicará expresamente. Por ejemplo, para el fosfato de calcio, la reacción de solubilidad y el producto de solubilidad serán:



La reacción inversa a la reacción de solubilidad es la **precipitación** y el sólido formado se llama **precipitado**. Por ejemplo, para la precipitación del cloruro de plata:



Como es el mismo equilibrio, es usual estudiar la precipitación utilizando K_s pues tienen una notación más sencilla. Si se mezclan dos disoluciones solubles de Ag^{+} y Cl^{-} dando una concentración inicial $[\text{Ag}^{+}]_o$ y $[\text{Cl}^{-}]_o$, podrá suceder que:

- $Q = [\text{Ag}^{+}]_o[\text{Cl}^{-}]_o < K_s$, no se formará precipitado pues la disolución no se ha saturado.
- $Q = [\text{Ag}^{+}]_o[\text{Cl}^{-}]_o > K_s$, se formará el precipitado hasta que se alcance el equilibrio y se cumpla que $[\text{Ag}^{+}][\text{Cl}^{-}] = K_s$
- $Q = [\text{Ag}^{+}]_o[\text{Cl}^{-}]_o = K_s$, la disolución está saturada, no precipita pero una adición pequeña de Ag^{+} o Cl^{-} dará lugar a la precipitación.

Si añadimos una disolución de cloruro sódico gota a gota a otra que contenga Ag^{+} , la precipitación se iniciará cuando Q iguale a K_s y continuará hasta que toda la plata haya precipitado. Se considera que la precipitación se ha completado cuando en disolución queda el 0.1% de la plata inicial, esto es, cuando ha precipitado el 99.9% de plata.

En general, en agua son solubles las sales de:

- Metales alcalinos y NH_4^{+} , incluso los hidróxidos y sulfuros.
- nitrato, perclorato, clorato, bicarbonato y acetato.
- cloruro, bromuro, yoduro y cianuro (salvo de Ag^{+} , Pb^{2+} y Hg_2^{2+})
- sulfato (salvo Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} , Hg_2^{2+} , el Ca^{2+} es ligeramente soluble)

En agua son insolubles las sales de:

- Sulfuro (salvo alcalinos, amonio y alcalinotérreos)
- Hidróxido (salvo alcalinos, amonio y alcalinotérreos, Ca^{2+} , Sr^{2+} y Ba^{2+} algo solubles)
- Carbonato, fosfato, oxalato, cromato y arseniato (salvo alcalinos y amonio)

Tabla 5. Productos de solubilidad a 25 °C de algunas sales.

Compuesto	pK _s	s (mol / L)
AgCl	9.75	1.3×10^{-5}
Ag ₂ CrO ₄	11.95	6.6×10^{-5}
Ag ₃ PO ₄	19.89	4.7×10^{-6}
CaC ₂ O ₄	8.64	4.8×10^{-5}
CaCO ₃	8.32	6.9×10^{-5}
CaSO ₄	4.62	4.9×10^{-3}
Ni(OH) ₂	14.70	7.9×10^{-6}
PbSO ₄	7.78	1.3×10^{-4}
PbCl ₂	4.79	1.6×10^{-2}

El cálculo de la solubilidad, s , de una sal puede realizarse aplicando los balances de grado de avance. En el caso general:

$$[M^{a+}] = m \times s$$

$$[A^{m-}] = a \times s$$

Y sustituyendo en la constante:

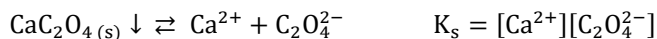
$$K_s = [M^{a+}]^m [A^{m-}]^a = (m \times s)^m (a \times s)^a = m^m a^a s^{m+a}$$

finalmente:

$$s = \left(\frac{K_s}{m^m a^a} \right)^{\frac{1}{m+a}}$$

Problema 1: Escribe la reacción de la solubilidad y la expresión del producto de solubilidad en función de la solubilidad para las sales: sulfuro de plata, fluoruro de calcio y fosfato de calcio. Determina la solubilidad del fosfato de calcio sabiendo que su $pK_s=26.0$

Problema 2: Dos litros de disolución saturada de oxalato de calcio (CaC₂O₄) se evaporan totalmente, dando lugar a un residuo sólido de 0.0122 g. Calcula el producto de solubilidad del oxalato de calcio.



Los balances:

$$\begin{aligned} [\text{CaC}_2\text{O}_4(s)] &= [\text{CaC}_2\text{O}_4(s)]_0 - s \quad \rightarrow \quad s = [\text{CaC}_2\text{O}_4 \text{ disuelto}] \\ [\text{Ca}^{2+}] &= s \\ [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] &= s \end{aligned}$$

Por lo tanto:

$$s = [\text{CaC}_2\text{O}_4 \text{ disuelto}] = \frac{n}{V} = \frac{g/M}{V} = \frac{0.0122/128.1}{2} = 4.76 \times 10^{-5} \text{ M}$$

Finalmente:

$$K_s = [\text{Ca}^{2+}][\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = s^2 = (4.76 \times 10^{-5})^2 = 2.27 \times 10^{-9}$$

Problema 3: Ordenar de mayor a menor solubilidad los siguientes compuestos: fosfato de plata, cloruro de plomo, sulfato de plomo y cloruro de plata.

$$\begin{aligned}\text{Ag}_3\text{PO}_4(s) &\rightleftharpoons 3\text{Ag}^+ + \text{PO}_4^{3-} \\ [\text{Ag}^+] &= 3s \\ [\text{PO}_4^{3-}] &= s \\ K_s &= [\text{Ag}^+]^3[\text{PO}_4^{3-}] = (3s)^3s = 27s^4 \\ s &= \left(\frac{K_s}{27}\right)^{\frac{1}{4}} = \left(\frac{1.29 \times 10^{-20}}{27}\right)^{\frac{1}{4}} = 4.67 \times 10^{-6} \text{ M}\end{aligned}$$

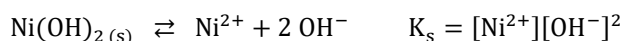
$$\begin{aligned}\text{PbCl}_2(s) &\rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + 2\text{Cl}^- \\ [\text{Pb}^{2+}] &= s \\ [\text{Cl}^-] &= 2s \\ K_s &= [\text{Pb}^{2+}][\text{Cl}^-]^2 = s(2s)^2 = 4s^3 \\ s &= \left(\frac{K_s}{4}\right)^{\frac{1}{3}} = \left(\frac{1.62 \times 10^{-5}}{4}\right)^{\frac{1}{3}} = 0.016 \text{ M}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{PbSO}_4(s) &\rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \\ s &= (K_s)^{\frac{1}{2}} = (1.58 \times 10^{-8})^{\frac{1}{2}} = 1.26 \times 10^{-4} \text{ M} \\ \text{AgCl}(s) &\rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \\ s &= (K_s)^{\frac{1}{2}} = (1.78 \times 10^{-10})^{\frac{1}{2}} = 1.33 \times 10^{-5} \text{ M}\end{aligned}$$

Por lo tanto, la solubilidad es:

$$\text{PbCl}_2 > \text{PbSO}_4 > \text{Ag}_3\text{PO}_4 > \text{AgCl}$$

Problema 4: Determina el pH al cual empezará a precipitar el hidróxido de níquel ($\text{p}K_s = 14.7$) en una disolución de Ni^{2+} 0.1 M si se aumenta el pH de forma continua.



Al aumentar el pH aumentará la concentración de OH^- , a pH suficientemente ácido será muy pequeña y $Q < K_s$ la disolución no estará saturada y no precipitará. A pH alto $Q > K_s$ la disolución estará sobresaturada y precipitará. El comienzo de la precipitación es justo cuando la disolución se satura y $Q = K_s$:

$$K_s = 0.1[\text{OH}^-]^2 \quad [\text{OH}^-] = \left(\frac{K_s}{0.1}\right)^{1/2} = \sqrt{\frac{10^{-14.7}}{0.1}} = 1.41 \times 10^{-7} \text{ M}$$

Por lo tanto:

$$\text{pOH} = 6.85 \quad \text{pH} = 7.15$$

Problema 5: El carbonato de plata ($M = 275.75 \text{ g/mol}$) se disuelve en una proporción de 0.00872 g en 250 mL de agua

a) Calcula el producto de solubilidad de la sal.

b) Si se mezcla una disolución de nitrato de plata $2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ con una de carbonato de sodio $5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, ¿precipitará carbonato de plata? Justifica la respuesta.

2. Factores que afectan a la solubilidad

Los principales factores que afectan a la solubilidad son los siguientes:

1) **Producto de solubilidad y estequiometría:** Como se ha estudiado, estos factores permiten calcular la solubilidad la solubilidad: $s = \left(\frac{K_s}{m^{m+a}}\right)^{\frac{1}{m+a}}$

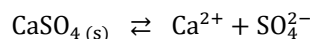
Así por ejemplo, el BaSO_4 y el CaF_2 tienen un producto de solubilidad similar, sin embargo, el CaF_2 es más soluble debido a la estequiometría:

$$\text{BaSO}_4 \quad s = \left(\frac{10^{-9.97}}{1}\right)^{\frac{1}{2}} = 1.04 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$\text{CaF}_2 \quad s = \left(\frac{10^{-10.4}}{4}\right)^{\frac{1}{3}} = 2.15 \times 10^{-4} \text{ M}$$

2) La **temperatura** es otro factor que afecta a la solubilidad dado que modifica el producto de solubilidad. En general, la disolución de un precipitado poco soluble es un proceso endotérmico y por lo tanto la solubilidad aumenta con la temperatura. Un caso especial es el sulfato de calcio que muestra una solubilidad retrograda es decir disminuye con la temperatura lo que hace que sea mayor la precipitación en calderas y conductos de calefacción. Esto es debido a que el equilibrio de solubilidad es exotérmico pero su entropía negativa.

Problema 6: Determina la solubilidad del CaSO_4 a 25 y 50 °C, si para el equilibrio de solubilidad $\Delta H^\circ(298) = -1.814 \text{ kJ/mol}$ y $\Delta S^\circ(298) = -94.5 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$.



$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

Considerando independientes de la temperatura la entalpia y la entropía de reacción:

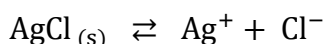
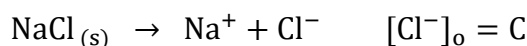
$$T = 298 \quad \Delta G^\circ = -1814 + 298 \times 94.5 = 26347 \text{ J}$$

$$K_s = e^{-\frac{\Delta G^\circ}{RT}} = e^{-\frac{26347}{8.314 \times 298}} = 2.41 \times 10^{-5} \quad s = \sqrt{K_s} = 0.0049 \text{ M}$$

$$T = 323 \quad \Delta G^\circ = -1814 + 323 \times 94.5 = 28710 \text{ J}$$

$$K_s = e^{-\frac{\Delta G^\circ}{RT}} = e^{-\frac{28710}{8.314 \times 323}} = 9.28 \times 10^{-6} \quad s = \sqrt{K_s} = 0.0030 \text{ M}$$

3) El **ion común** es la presencia en la disolución de una sal soluble de uno de los iones que forman el precipitado. Esto reduce la solubilidad por Le Chatelier. Si suponemos el cloruro de plata en presencia de una concentración C de NaCl:



$$[\text{Ag}^+] = s$$

$$[\text{Cl}^-] = C + s$$

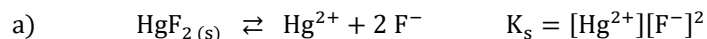
$$K_s = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = s(C + s) \cong s \times C$$

Si la concentración del ion común es suficientemente alta $C \gg s$:

$$K_s \cong s \times C \quad s = \frac{K_s}{C}$$

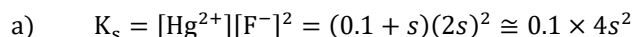
La disminución de la solubilidad agregando un exceso de uno de sus iones es usual en las determinaciones gravimétricas y en separaciones por precipitación, pues aumenta la cuantitatividad de la precipitación.

Problema 7: El producto de solubilidad del HgF_2 es 8×10^{-8} . Calcula la cantidad de HgF_2 que se disolverá en: a) 0.25 L de agua. b) 0.25 L de una disolución 0.1 M de $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$



$$s = \left(\frac{K_s}{4}\right)^{\frac{1}{3}} = \left(\frac{8 \times 10^{-8}}{4}\right)^{\frac{1}{3}} = 2.72 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$g = n \times M = C \times V \times M = 2.72 \times 10^{-3} \times 0.25 \times 238.6 = 0.162 \text{ g}$$



$$s = \left(\frac{K_s}{0.4}\right)^{\frac{1}{2}} = \sqrt{\frac{8 \times 10^{-8}}{0.4}} = 4.47 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$g = 4.47 \times 10^{-4} \times 0.25 \times 238.6 = 0.0267 \text{ g}$$

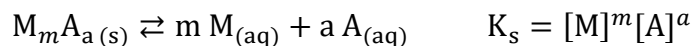
4) **Efecto salino:** Es la influencia que tienen iones diferentes a los del precipitado debido a las fuerzas intermoleculares. Al aumentar la concentración iónica del medio (fuerza iónica) los iones se estabilizan en la disolución por las atracciones electrostáticas entre iones de carga opuesta y la solubilidad aumenta. Así, la solubilidad del CaSO_4 en agua pura es 0.007 M pero si se añade al medio KNO_3 hasta 0.1 M la solubilidad aumenta hasta 0.019 M, esto es más del doble. Hay que tener en cuenta que el nitrato potásico es una sal inerte, ninguno de sus iones reacciona con el compuesto de interés.

5) El **disolvente** también afecta de forma importante a la solubilidad. Los sólidos iónicos tienen solubilidades mucho menores en disolventes apolares. Así, la solubilidad del cloruro sódico es cerca de 1000 veces inferior en etanol que en agua. Esto se puede aprovechar en separaciones analíticas, en las que se añade un disolvente orgánico miscible con agua para disminuir la solubilidad de un precipitado que de otra manera sería demasiado soluble. Como regla general, ha de considerarse que lo similar disuelve a lo similar, pues las fuerzas intermoleculares soluto-disolvente serán similares a las que tienen el soluto y el disolvente puros. De esta forma el agua disolverá a sustancias iónicas y polares como el NaCl o la sacarosa; mientras que el tolueno disolverá a sustancias apolares como el I_2 . La influencia del disolvente es difícil de establecer en aquellos casos en los que el metal puede formar complejos con el disolvente, así, los percloratos de litio y plata son más solubles que los de sodio en disolventes orgánicos conteniendo oxígeno pues se coordinan con el disolvente aumentando la solubilidad.

6) La **forma cristalina** del precipitado afecta a su solubilidad. Por ejemplo el carbonato cálcico puede presentar diferentes formas cristalinas, la calcita es más estable y tiene una solubilidad de 0.028 g/l a 60 °C, mientras el aragonito, menos estable, tiene una solubilidad de 0.041 g/l a la misma temperatura. Esto se debe a que tienen diferentes energías reticulares. En un principio se forma el aragonito, que al envejecer se transforma en calcita más insoluble. Por ello, en general, cuando la precipitación se realiza de forma rápida, se forman cristales pequeños e imperfectos que son más solubles y que por envejecimiento, se transforman en formas más

estables y más insolubles. Esto ocurre frecuentemente en los hidróxidos, que precipitan formas amorfas hidratadas más solubles y que envejecen hacia formas más insolubles.

7) Los **equilibrios laterales** de los iones solubilizados, aumentan la solubilidad de los precipitados al reducir la concentración de iones libres y forzar la solubilidad por Le Chatelier. Consideremos el equilibrio general de solubilidad como reacción principal:



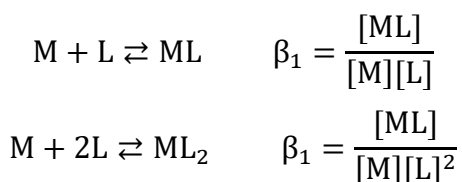
donde no se consideran las cargas para facilitar la notación. Supongamos que el anión es una base débil y puede protonarse. Los equilibrios de protonación son equilibrios laterales al de solubilidad y darán lugar a diversas especies protonadas solubles como vimos en el tema 6. La suma de todas las especies de A que intervienen en los equilibrios laterales se denomina concentración condicional ($[A']$), pues es la concentración soluble total de A en unas condiciones de pH dadas:

$$[A'] = [A] + [HA] + [H_2A] + \dots$$

En el tema 6 se desarrolló la fracción molar de una especie, en relación a todas las que intervienen en los equilibrios de protonación, en función del pH. La fracción molar (δ) relaciona la concentración libre con la concentración total (condicional en el caso de equilibrios laterales):

$$[A] = \delta_A [A']$$

El metal por su parte también podría experimentar reacciones laterales de formación de complejos:



cuyo tratamiento es idéntico al estudiado para los ácidos sustituyendo H^+ por el ligando L. Por ello:

$$[M] = \delta_M [M']$$

Sustituyendo en la constante de solubilidad:

$$\begin{aligned} K_s &= [M]^m [A]^a = [M']^m [A']^a \delta_M^m \delta_A^a = K'_s \delta_M^m \delta_A^a \\ K'_s &= [M']^m [A']^a = \frac{K_s}{\delta_M^m \delta_A^a} \end{aligned}$$

Donde K'_s es la constante de solubilidad condicional en función de las concentraciones condicionales. Esta constante puede calcularse si se conocen las concentraciones de las especies responsables de las reacciones laterales (H^+ y L).

Es usual que M y A sean el metal libre y la base sin protones, en este caso la ecuación puede simplificarse considerando que la fracción molar de M y A es:

$$\begin{aligned} \delta_A &= \frac{1}{\alpha_A} \\ \delta_M &= \frac{1}{\alpha_M} \end{aligned}$$

donde α_A y α_M son los coeficientes de reacción lateral:

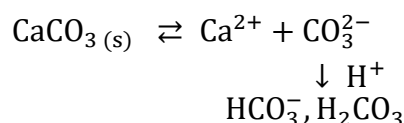
$$\alpha_A = 1 + \beta_{H1}h + \beta_{H2}h^2 + \dots$$

$$\alpha_M = 1 + \beta_{L1}[L] + \beta_{L2}[L]^2 + \dots$$

Estos coeficientes toman un valor de $\alpha=1$ si no hay reacciones laterales aumentando con la extensión de las reacciones laterales. Sustituyendo en la ecuación del producto de solubilidad condicional se llega a:

$$K'_s = K_s \alpha_M^m \alpha_A^a$$

Las reacciones laterales más comunes son las de protonación del anión, y las de formación de complejos del catión. Por ejemplo, el aumento de la solubilidad del carbonato de calcio al añadir un ácido se debe a la protonación del anión carbonato:

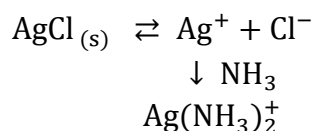


Y la constante de solubilidad condicional aumentará al aumentar la concentración de H^+ (al disminuir el pH):

$$K'_s = K_s \alpha_{\text{CO}_3} = K_s (1 + \beta_{H1}[\text{H}^+] + \beta_{H2}[\text{H}^+]^2)$$

Por eso, la lluvia ácida (agua de lluvia acidificada por contaminantes como óxidos de nitrógeno o azufre) afecta negativamente a los monumentos construidos con piedra caliza.

Otro ejemplo es la formación del complejos de plata con amoníaco capaces de disolver el cloruro de plata:



En este caso:

$$K'_s = K_s \alpha_{\text{Ag}} = K_s (1 + \beta_2[\text{NH}_3]^2)$$

Problema 8: El producto de solubilidad del Bi_2S_3 es $\text{pK}_s=71.7$. Calcula la solubilidad en agua pura suponiendo que solo tiene lugar la reacción de solubilidad y en una disolución amortiguada a $\text{pH}=4$ sabiendo que el bismuto forma un complejo con el OH^- con $\log\beta_{\text{OH}1}=12.0$ y que el H_2S es un ácido con $\text{pK}_{a1}=7$ y $\text{pK}_{a2}=13$

Sin reacciones laterales la solubilidad será:

$$\text{Bi}_2\text{S}_3(s) \rightleftharpoons 2 \text{Bi}^{3+} + 3 \text{S}^{2-} \quad K_s = [\text{Bi}^{3+}]^2 [\text{S}^{2-}]^3$$

$$s = \left(\frac{K_s}{4 \times 27} \right)^{\frac{1}{5}} = \left(\frac{10^{-71.7}}{108} \right)^{\frac{1}{5}} = 1.79 \times 10^{-15} \text{ M}$$

A $\text{pH}=4$ se producen reacciones laterales, el bismuto forma el hidroxocomplejo y el sulfuro se protona. Por lo que tenemos que calcular la constante condicional a ese pH. Las especies que dan lugar a reacciones laterales y sus concentraciones son:

$$[\text{H}^+] = 10^{-4} \text{ M} \quad [\text{OH}^-] = 10^{-10} \text{ M}$$

Para el Bi^{3+} :

$$\alpha_{\text{Bi}} = 1 + \beta_{\text{OH1}}[\text{OH}^-] = 1 + 10^{12} \times 10^{-10} = 1 + 10^2 = 10^2$$

Para el S^{2-} , recordemos que en el Tema 6 se estudió como obtener las constantes acumuladas a partir de los pK_a s:

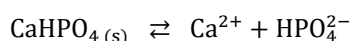
$$\alpha_{\text{S}} = 1 + \beta_{\text{H1}}[\text{H}^+] + \beta_{\text{H2}}[\text{H}^+]^2 = 1 + 10^{13-4} + 10^{20-2 \times 4} = 10^{12}$$

Por lo tanto:

$$K'_s = K_s \alpha_{\text{Bi}}^2 \alpha_{\text{S}}^3 = 10^{-71.7} \times 10^{2 \times 2} \times 10^{3 \times 12} = 10^{-71.7+4+36} = 10^{-31.76}$$

$$s = \left(\frac{K'_s}{4 \times 27} \right)^{\frac{1}{5}} = \left(\frac{10^{-31.76}}{108} \right)^{\frac{1}{5}} = 1.79 \times 10^{-7} \text{ M}$$

Problema 9: El CaHPO_4 tiene un producto de solubilidad de $\text{pK}_s=6.6$ calcular la solubilidad a $\text{pH}=5$



En este caso solo tiene reacciones laterales el hidrogenofosfato, que es una especie intermedia (la especie inicial es el fosfato), por lo que debemos utilizar la fracción molar que vimos en el Tema 6. A $\text{pH}=5$:

$$\delta_{\text{HPO}_4^{2-}} = \frac{\beta_1 h}{1 + \beta_1 h + \beta_2 h^2 + \beta_3 h^3} = \frac{10^{12.38-5}}{1 + 10^{12.38-5} + 10^{19.58-2 \times 5} + 10^{21.73-3 \times 5}}$$

$$\delta_{\text{HPO}_4^{2-}} = \frac{10^{7.38}}{1 + 10^{7.38} + 10^{9.58} + 10^{6.73}} = 10^{-2.20}$$

Sustituyendo en la expresión de la constante:

$$K'_s = \frac{K_s}{\delta_{\text{HPO}_4^{2-}}} = 10^{-6.6+2.2} = 10^{-4.4}$$

$$s = (K'_s)^{\frac{1}{2}} = (10^{-4.4})^{\frac{1}{2}} = 0.0063 \text{ M}$$

Dentro de este apartado, es interesante considerar el caso en el que el catión forma complejos con el propio anión precipitante. Esto es bastante común teniendo en cuenta que las especies complejas neutras suelen ser insolubles. En el Apéndice I se estudia el caso del hidróxido de aluminio.

Problema 10: Sabiendo que el proceso de disolución del carbonato de plata es endotérmico, indica como varía la solubilidad si: 1) Se enfría la disolución 2) Se añade carbonato sódico 3) Se añade ácido nítrico. 4) Se añade amoníaco.

3. Cálculo de las concentraciones en el equilibrio

La aparición de precipitados en una disolución introduce peculiaridades propias en el tratamiento matemático del equilibrio. Antes de la saturación, no hay precipitado ni equilibrio de solubilidad y no se cumple el producto de solubilidad, pero al producirse la precipitación aparece el equilibrio de solubilidad y se cumple la constante de solubilidad, pero los balances de materia de las especies implicadas deben incluir al precipitado.

Ya hemos estudiado el equilibrio de solubilidad de una sal, tanto sola como en presencia de un ion común. En este apartado trataremos varios problemas de precipitación. En primer lugar veremos un ejemplo general utilizando balances de conservación y luego resolveremos

reacciones cuantitativas mediante el reactivo limitante utilizando balances de grado de avance. Supongamos una disolución que contiene inicialmente concentraciones de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ y NaCl . Ambas sales estarán completamente disociadas:



Se produce la reacción de precipitación:



Aunque la reacción principal es la precipitación, como la precipitación es la inversa de la solubilidad, utilizaremos la constante de solubilidad por su mayor sencillez formal.

El problema puede resolverse por balances de reacción:

$$\begin{aligned}[\text{Cl}^-] &= C_{\text{Cl}} - 2x \\ [\text{Pb}^{2+}] &= C_{\text{Pb}} - x \\ [\text{PbCl}_{2(s)}] &= x\end{aligned}$$

Donde $[\text{PbCl}_{2(s)}]$ son los moles por litro de precipitado formado. Sustituyendo en el producto de solubilidad:

$$K_s = (C_{\text{Pb}} - x)(C_{\text{Cl}} - 2x)^2$$

Resolviendo esta ecuación se obtiene x y sustituyendo en los balances las concentraciones.

En ocasiones puede ser más conveniente utilizar los balances de materia:

$$\begin{aligned}C_{\text{Cl}} &= [\text{Cl}^-] + 2[\text{PbCl}_{2(s)}] \\ C_{\text{Pb}} &= [\text{Pb}^{2+}] + [\text{PbCl}_{2(s)}]\end{aligned}$$

Podemos ver que estos balances son combinación de los balances de reacción. Despejando del balance del plomo:

$$[\text{PbCl}_{2(s)}] = C_{\text{Pb}} - [\text{Pb}^{2+}]$$

Sustituyendo en el balance del cloruro:

$$C_{\text{Cl}} = [\text{Cl}^-] + 2(C_{\text{Pb}} - [\text{Pb}^{2+}])$$

Reordenando:

$$C_{\text{Cl}} + 2[\text{Pb}^{2+}] = [\text{Cl}^-] + 2C_{\text{Pb}}$$

A partir del producto de solubilidad:

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

Sustituyendo en el balance:

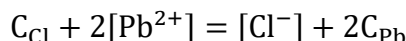
$$C_{\text{Cl}} + 2 \frac{K_s}{[\text{Cl}^-]^2} = [\text{Cl}^-] + 2C_{\text{Pb}}$$

Ecuación de una incógnita cuya resolución nos da la concentración de cloruro en el equilibrio.

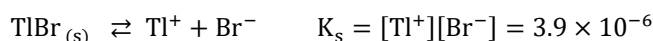
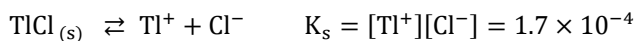
Al mismo resultado puede llegarse si utilizamos el balance de cargas:

$$[\text{Na}^+] + 2[\text{Pb}^{2+}] = [\text{Cl}^-] + [\text{NO}_3^-]$$

Considerando las concentraciones iniciales:



Problema 11: Determina las concentraciones en el equilibrio en una disolución que contiene inicialmente 0.1 M de Tl^+ , 0.05 M de Cl^- y 0.04 M de Br^- .



Los balances serán:

$$C_{\text{Cl}} = [\text{Cl}^-] + [\text{TlCl}_{(s)}]$$

$$C_{\text{Br}} = [\text{Br}^-] + [\text{TlBr}_{(s)}]$$

$$C_{\text{Tl}} = [\text{Tl}^+] + [\text{TlCl}_{(s)}] + [\text{TlBr}_{(s)}]$$

Sustituyendo:

$$C_{\text{Tl}} = [\text{Tl}^+] + C_{\text{Cl}} - [\text{Cl}^-] + C_{\text{Br}} - [\text{Br}^-]$$

Y a partir de los productos de solubilidad:

$$0.1 = [\text{Tl}^+] + 0.05 - \frac{1.7 \times 10^{-4}}{[\text{Tl}^+]} + 0.04 - \frac{3.9 \times 10^{-6}}{[\text{Tl}^+]}$$

Operando:

$$[\text{Tl}^+]^2 - 0.01[\text{Tl}^+] - 0.0001739 = 0 \quad \rightarrow \quad [\text{Tl}^+] = 0.0191 \text{ M}$$

Por lo tanto:

$$[\text{Cl}^-] = \frac{1.7 \times 10^{-4}}{0.0191} = 0.0089 \text{ M} \quad [\text{Br}^-] = \frac{3.9 \times 10^{-6}}{0.0191} = 0.00020 \text{ M}$$

Y de los balances de materia:

$$[\text{TlCl}_{(s)}] = C_{\text{Cl}} - [\text{Cl}^-] = 0.05 - 0.0089 = 0.0411 \frac{\text{moles}}{\text{L}} \text{ han precipitado}$$

$$[\text{TlBr}_{(s)}] = C_{\text{Br}} - [\text{Br}^-] = 0.04 - 0.0002 = 0.0398 \frac{\text{moles}}{\text{L}} \text{ han precipitado}$$

Problema 12: Determina las concentraciones en el equilibrio si se añaden 0.1 moles de $\text{BaSO}_{4(s)}$ y 0.05 de $\text{CaSO}_{4(s)}$ a un litro de agua.



Necesitamos un balance pues tenemos tres incógnitas. Dado que es un problema de solubilidad, el balance de cargas es el más sencillo pues no hay iones ajenos a los equilibrios:

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

Sustituyendo de los productos de solubilidad:

$$\frac{10^{-9.97}}{[\text{SO}_4^{2-}]} + \frac{10^{-5.04}}{[\text{SO}_4^{2-}]} = [\text{SO}_4^{2-}]$$

Despejando:

$$[\text{SO}_4^{2-}] = \sqrt{10^{-9.97} + 10^{-5.04}} = 0.00302 \text{ M}$$

De los productos de solubilidad:

$$[\text{Ba}^{2+}] = \frac{10^{-9.97}}{[\text{SO}_4^{2-}]} = \frac{10^{-9.97}}{0.00302} = 3.58 \times 10^{-8} \text{ M}$$

$$[\text{Ca}^{2+}] = \frac{10^{-5.04}}{[\text{SO}_4^{2-}]} = \frac{10^{-5.04}}{0.00302} = 0.00302 \text{ M}$$

Como la diferencia de solubilidad es elevada, prácticamente todo el sulfato procede del CaSO_4 , el cual inhibe por ion común la solubilidad del BaSO_4 .

Muchas reacciones de precipitación son cuantitativas por lo que puede utilizarse la simplificación del **reactivo limitante** en su tratamiento. Veremos algunos ejemplos:

Problema 13: Se mezclan 50 mL de cloruro de calcio 0.02 M con 50 mL de fluoruro de sodio 0.044 M. ¿Cuál es la concentración de iones calcio presente en la disolución después de la precipitación? ¿Cuál es el porcentaje de fluoruro precipitado? $\text{p}K_s(\text{CaF}_2)=10.40$

En primer lugar, realizaremos la dilución:

$$C_{\text{Ca}} = C_{\text{CaCl}_2} = \frac{0.02 \times 50}{50 + 50} = 0.01 \text{ M} \quad C_{\text{F}} = C_{\text{NaF}} = \frac{0.044 \times 50}{50 + 50} = 0.022 \text{ M}$$

Precipitará el fluoruro de calcio:



La constante de precipitación es elevada y consideraremos el reactivo limitante:

$$x_{\text{Ca}} = \frac{0.01}{1} = 0.01 \quad x_{\text{F}} = \frac{0.022}{2} = 0.011 \quad \rightarrow \quad x = 0.01$$

A partir de los balance de la reacción:

$$[\text{F}^-] = C_{\text{F}} - 2x = 0.022 - 2 \times 0.01 = 0.002 \text{ M}$$

$$[\text{CaF}_2(\text{s})] = x = 0.01 \text{ moles/L}$$

Y del producto de solubilidad:

$$[\text{Ca}^{2+}] = \frac{K_s}{[\text{F}^-]^2} = \frac{10^{-10.4}}{0.002^2} = 9.95 \times 10^{-6} \text{ M}$$

El porcentaje de fluoruro precipitado será:

$$\%F = \frac{C_{\text{F}} - [\text{F}^-]}{C_{\text{F}}} \times 100 = \frac{0.022 - 0.002}{0.022} \times 100 = 90.9 \%$$

Problema 14: Determina las concentraciones en el equilibrio al añadir a 20 mL de cromato 0.04 M los siguientes volúmenes de una disolución de nitrato de plata 0.1 M: a) 10 mL b) 20 mL c) 25 mL.



a) Dilución:

$$C_{\text{CrO}_4} = \frac{0.04 \times 20}{20 + 10} = 0.0266 \text{ M} \quad C_{\text{Ag}} = \frac{0.1 \times 10}{20 + 10} = 0.0333 \text{ M}$$

El reactivo limitante es Ag^+ , pues:

$$x_{\text{CrO}_4} = \frac{0.0266}{1} = 0.0266 \quad x_{\text{Ag}} = \frac{0.0333}{2} = 0.0166 \quad \rightarrow \quad x = 0.0166$$

A partir de los balance de la reacción:

$$[CrO_4^{2-}] = C_{CrO_4} - x = 0.0266 - 0.0166 = 0.01 \text{ M}$$

Problema 15: Se tienen los siguientes compuestos insolubles PbI_2 ($pK_s=8.98$) y $CaCO_3$ ($pK_s=8.32$)

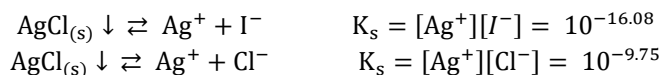
- Indica cuál es el más soluble justificando la respuesta.
- Si el pH se hace más ácido, indica cuál de ellos verá afectada su solubilidad ¿De qué manera? Razona la respuesta.
- Si se mezclan 20 mL de una disolución 0.06 M de $Pb(NO_3)_2$ y 30 mL de una disolución de KI 0.04 M, determina las concentraciones en el equilibrio y los moles de $PbI_{2(s)}$ que se formarán.

Los cálculos pueden complicarse cuando intervienen reacciones laterales pero no se conoce la concentración de las especies responsables. En estos casos debe recurrirse a métodos numéricos como se muestra en el Apéndice II, para el carbonato cálcico.

Separación por precipitación

La precipitación permite separar sustancias insolubles. Por ejemplo, la plata puede separarse como cloruro de otros metales que no formen cloruros insolubles. La separación por precipitación se lleva a cabo añadiendo un reactivo precipitante que, en ocasiones, puede precipitar varias especies. Para conocer si una sustancia puede separarse de otras por precipitación es necesario determinar el inicio y el final de precipitación de cada especie. El inicio de precipitación se produce cuando se satura la disolución considerando la concentración inicial y el final de precipitación cuando ha precipitado el 99.9 % de la especie, esto es queda en disolución el 1%. Para calcular el inicio y final de precipitación se hace uso del producto de solubilidad como se muestra en el siguiente problema.

Problema 16: Se tiene una disolución de cloruro y yoduro 0.1 M en ambos. Calcula la concentración de nitrato de plata necesaria para que se inicie la precipitación de ambos aniones y justifica si sería posible la separación de los aniones.



Inicio de precipitación de ambos iones:

$$\begin{aligned} [Ag^+]_{I,i} &= \frac{K_s}{[I^-]_o} = \frac{10^{-16.08}}{0.1} = 10^{-15.08} \text{ M} & pAg_{I,i} &= 15.08 \\ [Ag^+]_{Cl,i} &= \frac{K_s}{[Cl^-]_o} = \frac{10^{-9.75}}{0.1} = 10^{-8.75} \text{ M} & pAg_{Cl,i} &= 8.75 \end{aligned}$$

Cuando haya precipitado el 99.9% del anión quedara en disolución el 0.1% y por lo que:

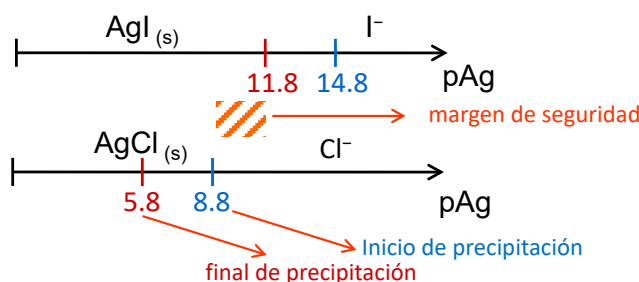
$$[Cl^-]_f = [Cl^-]_o \times \frac{0.1}{100} = 10^{-4} \text{ M}$$

Por lo tanto:

$$[Ag^+]_{I,f} = \frac{K_s}{[I^-]_f} = \frac{10^{-16.08}}{10^{-4}} = 10^{-12.08} \text{ M} \quad pAg_{I,i} = 12.08$$

$$[Ag^+]_{Cl,f} = \frac{K_s}{[Cl^-]_f} = \frac{10^{-9.75}}{10^{-4}} = 10^{-5.75} \text{ M} \quad pAg_{Cl,i} = 5.75$$

Vemos que el ioduro acaba de precipitar ($pAg=12.08$) mucho antes de que se inicie la precipitación del cloruro ($pAg=8.75$). Esta información puede resumirse en los diagramas de predominio:



Por lo tanto, la separación es posible teóricamente. En la práctica pueden encontrarse problemas relacionados con la coprecipitación de especies solubles, la formación de cristales mixtos y otros factores relacionados con la pureza del precipitado.

Problema 17: A una disolución que es 0.01 M en NaCl y 0.05 M en K_2CrO_4 , se le añade una disolución de $AgNO_3$. Indica qué anión precipita primero y la concentración de este anión cuando ha comenzado a precipitar el otro.

Del producto de solubilidad de cada anión se obtiene la concentración de plata para que empiece a precipitar:

$$[Ag^+]_{Cl} = \frac{K_s}{[Cl^-]} = \frac{10^{-9.75}}{0.01} = 10^{-7.75} \text{ M} \quad pAg = 7.75$$

$$[Ag^+]_{CrO_4} = \sqrt{\frac{K_s}{[CrO_4^{2-}]}} = \sqrt{\frac{10^{-11.95}}{0.05}} = 1.34 \times 10^{-5} \text{ M} \quad pAg = 4.87$$

Precipita primero el cloruro y su concentración en disolución cuando empieza a precipitar el cromato:

$$[Cl^-] = \frac{K_s}{[Ag^+]} = \frac{10^{-9.75}}{1.34 \times 10^{-5}} = 1.33 \times 10^{-5} \text{ M}$$

Del balance de materia del cloruro podemos saber cuanto ha precipitado:

$$C_{Cl} = [Cl^-] + [AgCl_{(s)}]$$

De donde:

$$[AgCl_{(s)}] = C_{Cl} - [Cl^-] = 0.01 - 1.33 \times 10^{-5} = 0.009987 \text{ M}$$

Como se considera que el volumen no ha cambiado:

$$\%AgCl_{(s)} = \frac{n_{AgCl}}{n_{Cl}^0} \times 100 = \frac{0.009987 \times V}{0.01 \times V} \times 100 = 99.87 \%$$

Luego el cloruro no puede separarse cuantitativamente del cromato. Sin embargo, el cromato se utiliza para indicar el final de la valoración de cloruro con plata por la precipitación del cromato de plata de color rojo.

Problema 18: a) Calcular el pH de una disolución saturada de hidróxido de magnesio en agua si su $pK_s=9.22$.

b) Indica como afecta el pH a la solubilidad del hidróxido de magnesio.

Apéndice I: Formación de complejos con el anión precipitante. Solubilidad del hidróxido de aluminio

En algunos casos el catión forma complejos solubles con el anión precipitante, este es el caso de $\text{Ca}^{2+}/\text{SO}_4^{2-}$, Ag^+/Cl^- y muchos hidróxidos. Por ejemplo, el Al^{3+} forma cuatro especies complejas, siendo la 1:3 insoluble. El producto de solubilidad del $\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}$ es $10^{-33.5}$, y la solubilidad la suma de las especies en disolución:

$$s = [\text{Al}'] = [\text{Al}^{3+}] + [\text{AlOH}^{2+}] + [\text{Al}(\text{OH})_2^+] + [\text{Al}(\text{OH})_3] + [\text{Al}(\text{OH})_4^-] = [\text{Al}^{3+}]\alpha_{\text{Al}}$$

Considerando los equilibrios acumulados de formación:

$$\text{Al}^{3+} + i \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Al}(\text{OH})_i^{3-i} \quad \beta_i = \frac{[\text{Al}(\text{OH})_i^{3-i}]}{[\text{Al}^{3+}][\text{OH}^-]^i}$$

y sustituyendo en la solubilidad:

$$s = [\text{Al}^{3+}] + \beta_{\text{OH1}}[\text{Al}^{3+}][\text{OH}^-] + \beta_{\text{OH2}}[\text{Al}^{3+}][\text{OH}^-]^2 + \beta_{\text{OH3}}[\text{Al}^{3+}][\text{OH}^-]^3 + \beta_{\text{OH4}}[\text{Al}^{3+}][\text{OH}^-]^4$$

Finalmente, sacando factor común la concentración de aluminio libre:

$$s = [\text{Al}'] = [\text{Al}^{3+}]\alpha_{\text{Al}}$$

donde:

$$\alpha_{\text{Al}} = 1 + \beta_{\text{OH1}}[\text{OH}^-] + \beta_{\text{OH2}}[\text{OH}^-]^2 + \beta_{\text{OH3}}[\text{OH}^-]^3 + \beta_{\text{OH4}}[\text{OH}^-]^4$$

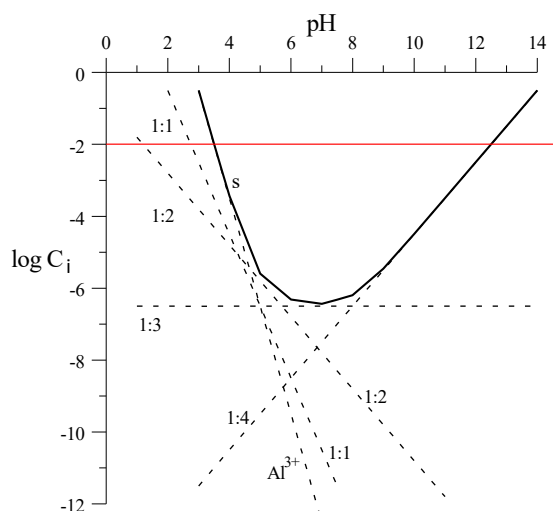
A partir del producto de solubilidad del $\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}$, en presencia de precipitado:

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

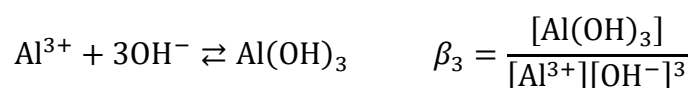
Sustituyendo:

$$s = [\text{Al}'] = [\text{Al}^{3+}]\alpha_{\text{Al}} = \frac{K_s \alpha_{\text{Al}}}{[\text{OH}^-]^3}$$

Con esta expresión es fácil conocer la solubilidad en función del pH. Si representamos en un diagrama la solubilidad en función del pH observaríamos que es mínima en la zona intermedia de la escala de acidez. En líneas de trazos se muestra la variación de $\log C_i$ de los distintos complejos hidroxilados. Se ve que la solubilidad es mayor a pH ácido por la formación del Al^{3+} y a pH básico por la formación del $\text{Al}(\text{OH})_4^-$. Por ello el hidróxido de aluminio es una especie anfótera pues se disuelve a pH ácido y a pH básico.



La línea horizontal roja muestra los puntos de corte en los que se disolvería completamente una disolución de aluminio de concentración total 0.01 M. La solubilidad del Al(OH)_3 es la solubilidad intrínseca o molecular y es constante siempre que exista precipitado, puesto que su formación:



Por lo tanto:

$$[\text{Al(OH)}_3] = \beta_3 [\text{Al}^{3+}] [\text{OH}^-]^3$$

Como hemos visto, en presencia de precipitado la concentración de Al^{3+} la marca la solubilidad, sustituyendo:

$$[\text{Al(OH)}_3] = \beta_3 \frac{K_s}{[\text{OH}^-]^3} [\text{OH}^-]^3 = \beta_3 K_s = 10^{-6.5} \text{ M}$$

otros hidróxidos anfóteros son: Cr(OH)_3 , Zn(OH)_2 , Sn(OH)_4 , y Pb(OH)_2 . Que se disuelven en medio básico formando Cr(OH)_4^- , Zn(OH)_4^{2-} , Sn(OH)_6^{2-} , y Pb(OH)_3^- , respectivamente.

Problema 19: Estudia la solubilidad del hidróxido de aluminio con el pH. Calcula el valor de pH al que empieza a precipitar una disolución 0.01M de Al^{3+} y el pH al que se redissuelve completamente en forma de Al(OH)_4^- .

Datos: $K_s (\text{Al(OH)}_3) = 10^{-33.5}$ $\log \beta_{1-4} (\text{Al}^{3+}/\text{OH}^-) = 9.0, 18.7, 27.0, 33.0$

Se buscan los valores de $[\text{OH}^-]$ para los que $s=0.01$ M. En la figura que anterior son los puntos de corte de la línea negra de solubilidad con la línea roja horizontal que muestra la concentración máxima de aluminio en este caso $\log(0.01)=-2$. La línea de solubilidad tiene la ecuación:

$$s = \frac{K_s \alpha_{\text{Al}}}{[\text{OH}^-]^3}$$

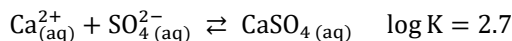
En pH suficientemente ácido predomina el Al^{3+} y $\alpha_{\text{Al}} = 1$ por lo tanto, en el pH ácido en el que se satura la disolución sin precipitado:

$$s = \frac{K_s}{[\text{OH}^-]^3} = \frac{10^{-33.5}}{[\text{OH}^-]^3} = 0.01 \quad [\text{OH}^-] = 10^{-10.5} \quad \text{pH} = 3.5$$

En pH suficientemente básico el Al(OH)_3 (s) se disuelve formando el complejo soluble Al(OH)_4^- . En ese punto predomina el complejo y $\alpha_{\text{Al}} = \beta_{\text{OH}4} [\text{OH}^-]^4$, sustituyendo

$$s = \frac{K_s \alpha_{Al}}{[OH^-]^3} = K_s \beta_{OH4} [OH^-] = 10^{-33.5} 10^{33} [OH^-] = 0.01 \quad [OH^-] = 10^{-1.5} \quad pH = 12.5$$

Problema 20. Estudiar la solubilidad del sulfato de calcio considerando el complejo soluble:



Tres incógnitas, dos constantes, un balance:

$$\text{Del balance de cargas:} \quad [SO_4^{2-}] = [Ca^{2+}]$$

$$K_s = [Ca^{2+}][SO_4^{2-}] = [Ca^{2+}]^2 = 10^{-5.04} \quad [Ca^{2+}] = 10^{-2.52} = 3.02 \times 10^{-3}$$

$$[CaSO_4(aq)] = K[Ca^{2+}][SO_4^{2-}] = 10^{2.7-5.04} = 10^{-2.34} = 4.57 \times 10^{-3}$$

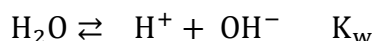
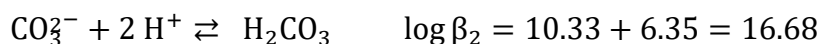
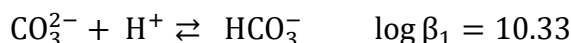
Finalmente, la solubilidad:

$$s = 0.00302 + 0.00457 = 0.00759 M$$

Apéndice II. Solubilidad del $CaCO_3$ en aguas naturales.

En este Apéndice aplicaremos todos los conocimientos adquiridos hasta ahora en el tratamiento de equilibrios para estudiar la solubilidad del $CaCO_3$ en aguas naturales. Supondremos un agua que esta en equilibrio con la atmósfera (ley de Henry) y con un lecho de carbonato cálcico (solubilidad), además el carbonato experimenta reacciones ácido-base.

El CO_2 atmosférico se disuelve en agua formando ácido carbónico y el carbonato cálcico se disuelve produciendo el carbonato. Carbonato y ácido carbónico tienen equilibrios ácido-base. Las reacciones son:



Tenemos 6 incógnitas (H_2CO_3 , HCO_3^- , CO_3^{2-} , Ca^{2+} , H^+ y OH^-) y 5 constantes, por lo tanto, necesitamos un balance que en este caso lo más sencillo es recurrir al balance de cargas:

$$2[Ca^{2+}] + [H^+] = [OH^-] + 2[CO_3^{2-}] + [HCO_3^-]$$

Para resolverlo de forma exacta, podemos aplicar el procedimiento visto en el Tema 6, Apéndice I, y cuya resolución da un $pH=8.272$

También podemos realizar una resolución aproximada, suponiendo que $[H^+]$ y $[OH^-]$ son pequeñas, pues en la disolución se forma carbonato y ácido carbónico que no son compatibles y reaccionan para dar bicarbonato, por lo tanto, el pH debe estar entre 6.35 y 10.33 y el bicarbonato ser la especie mayoritaria. Con estas suposiciones el balance de cargas quedará:

$$2[Ca^{2+}] = [HCO_3^-]$$

Sustituyendo del producto de solubilidad y de la protonación del carbonato:

$$2 \frac{K_s}{[CO_3^{2-}]} = \beta_1 h[CO_3^{2-}]$$

Operando:

$$2K_s = \beta_1 h [\text{CO}_3^{2-}]^2$$

Por otro lado, la concentración de ácido carbónico es constante pues está en equilibrio con el CO_2 atmosférico, combinado las dos protonaciones podemos relacionar esta concentración con la de carbonato:

$$[\text{H}_2\text{CO}_3] = \beta_2 h^2 [\text{CO}_3^{2-}]$$

De donde:

$$[\text{CO}_3^{2-}] = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{\beta_2 h^2}$$

Sustituyendo:

$$2K_s = \beta_1 h [\text{CO}_3^{2-}]^2 = \beta_1 h \left(\frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{\beta_2 h^2} \right)^2$$

Despejando:

$$h^3 = \frac{\beta_1}{2K_s} \left(\frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{\beta_2} \right)^2 = \frac{10^{10.33+8.32}}{2} \left(\frac{1.24 \times 10^{-5}}{10^{16.68}} \right)^2$$

$$h^3 = 1.50 \times 10^{-25} \quad h = 5.313 \times 10^{-9} \quad \text{pH} = 8.275$$

Por lo tanto:

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_w}{[\text{H}^+]} = 1.88 \times 10^{-6} \text{ M}$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{\beta_2 h^2} = 9.18 \times 10^{-6} \text{ M}$$

$$[\text{HCO}_3^-] = \beta_1 h [\text{CO}_3^{2-}] = 1.04 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$[\text{Ca}^{2+}] = \frac{K_s}{[\text{CO}_3^{2-}]} = 5.21 \times 10^{-4} \text{ M}$$

Vemos que las simplificaciones son correctas.