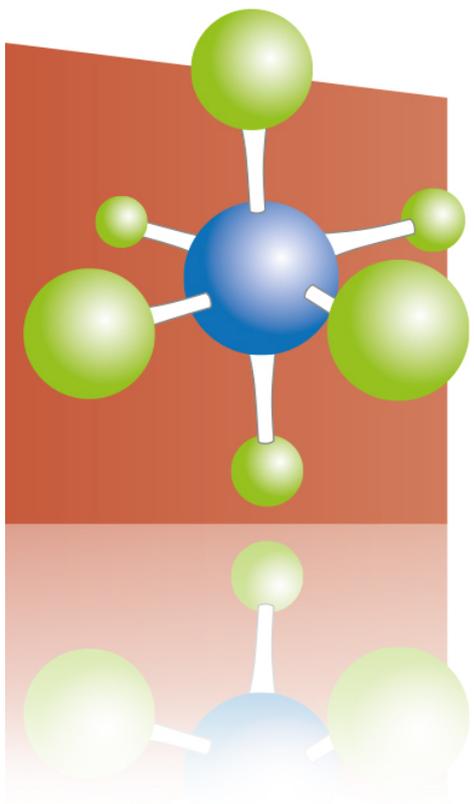


# QUÍMICA

**[G324]**

BLOQUE I. ESTRUCTURA DE LA MATERIA. ENLACE QUÍMICO

## **Tema 6. Equilibrios de solubilidad y de formación de iones complejos**



**Ana Carmen Perdigón Aller**

**Marina González Barriuso**

**Miguel García Iglesias**

Departamento de Química e Ingeniería de  
Procesos y Recursos

Este material se publica  
bajo la siguiente licencia:

[Creative Commons BY-NC-SA 4.0](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/)



---

## 6 EQUILIBRIOS DE SOLUBILIDAD Y DE FORMACIÓN DE IONES COMPLEJOS.

6.1 Equilibrios de solubilidad

6.2 Equilibrios de formación de iones complejos

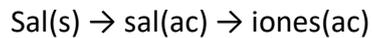
---

### 6.1. Equilibrios de solubilidad

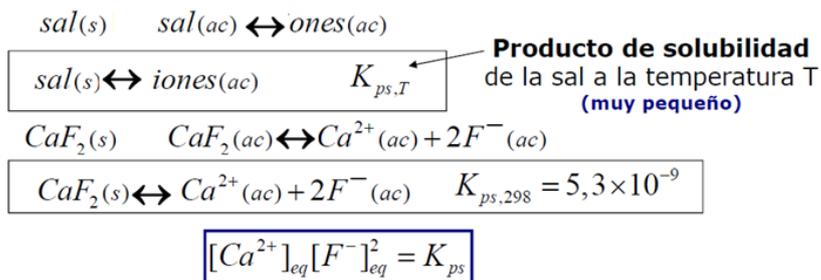
**Disolución saturada de una sal.** Disolución que no admite que se disuelva más cantidad de sal en ella.

**Solubilidad de una sal.** Cantidad (concentración) de sal en una disolución saturada de la misma. Se expresa como solubilidad molar (mol/L) o en g/L.

Para sales solubles:



Para sales poco solubles se establecen equilibrios de solubilidad:



**Tabla 6.1.** Valores de Kps.

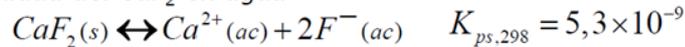
**Table 16.2 Solubility Products of Some Slightly Soluble Ionic Compounds at 25°C**

Compound	$K_{sp}$	Compound	$K_{sp}$
Aluminum hydroxide [Al(OH) <sub>3</sub> ]	$1.8 \times 10^{-33}$	Lead(II) chromate (PbCrO <sub>4</sub> )	$2.0 \times 10^{-14}$
Barium carbonate (BaCO <sub>3</sub> )	$8.1 \times 10^{-9}$	Lead(II) fluoride (PbF <sub>2</sub> )	$4.1 \times 10^{-8}$
Barium fluoride (BaF <sub>2</sub> )	$1.7 \times 10^{-6}$	Lead(II) iodide (PbI <sub>2</sub> )	$1.4 \times 10^{-8}$
Barium sulfate (BaSO <sub>4</sub> )	$1.1 \times 10^{-10}$	Lead(II) sulfide (PbS)	$3.4 \times 10^{-28}$
Bismuth sulfide (Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub> )	$1.6 \times 10^{-72}$	Magnesium carbonate (MgCO <sub>3</sub> )	$4.0 \times 10^{-5}$
Cadmium sulfide (CdS)	$8.0 \times 10^{-28}$	Magnesium hydroxide [Mg(OH) <sub>2</sub> ]	$1.2 \times 10^{-11}$
Calcium carbonate (CaCO <sub>3</sub> )	$8.7 \times 10^{-9}$	Manganese(II) sulfide (MnS)	$3.0 \times 10^{-14}$
Calcium fluoride (CaF <sub>2</sub> )	$4.0 \times 10^{-11}$	Mercury(I) chloride (Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	$3.5 \times 10^{-18}$
Calcium hydroxide [Ca(OH) <sub>2</sub> ]	$8.0 \times 10^{-6}$	Mercury(II) sulfide (HgS)	$4.0 \times 10^{-54}$
Calcium phosphate [Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ]	$1.2 \times 10^{-26}$	Nickel(II) sulfide (NiS)	$1.4 \times 10^{-24}$
Chromium(III) hydroxide [Cr(OH) <sub>3</sub> ]	$3.0 \times 10^{-29}$	Silver bromide (AgBr)	$7.7 \times 10^{-13}$
Cobalt(II) sulfide (CoS)	$4.0 \times 10^{-21}$	Silver carbonate (Ag <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> )	$8.1 \times 10^{-12}$
Copper(I) bromide (CuBr)	$4.2 \times 10^{-8}$	Silver chloride (AgCl)	$1.6 \times 10^{-10}$
Copper(I) iodide (CuI)	$5.1 \times 10^{-12}$	Silver iodide (AgI)	$8.3 \times 10^{-17}$
Copper(II) hydroxide [Cu(OH) <sub>2</sub> ]	$2.2 \times 10^{-20}$	Silver sulfate (Ag <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	$1.4 \times 10^{-5}$
Copper(II) sulfide (CuS)	$6.0 \times 10^{-37}$	Silver sulfide (Ag <sub>2</sub> S)	$6.0 \times 10^{-51}$
Iron(II) hydroxide [Fe(OH) <sub>2</sub> ]	$1.6 \times 10^{-14}$	Strontium carbonate (SrCO <sub>3</sub> )	$1.6 \times 10^{-9}$
Iron(III) hydroxide [Fe(OH) <sub>3</sub> ]	$1.1 \times 10^{-26}$	Strontium sulfate (SrSO <sub>4</sub> )	$3.8 \times 10^{-7}$
Iron(II) sulfide (FeS)	$6.0 \times 10^{-19}$	Tin(II) sulfide (SnS)	$1.0 \times 10^{-26}$
Lead(II) carbonate (PbCO <sub>3</sub> )	$3.3 \times 10^{-14}$	Zinc hydroxide [Zn(OH) <sub>2</sub> ]	$1.8 \times 10^{-14}$
Lead(II) chloride (PbCl <sub>2</sub> )	$2.4 \times 10^{-4}$	Zinc sulfide (ZnS)	$3.0 \times 10^{-23}$

**Relación entre la solubilidad de una sal y su producto de solubilidad.**

Suponemos una disolución saturada de CaF<sub>2</sub>.

Ej.: Solubilidad del CaF<sub>2</sub> en agua



Molaridades		[Ca <sup>2+</sup> ]	[F <sup>-</sup> ]
<b>Iniciales</b>		0	0
<b>Cambios</b>	(-s)	+s	+2s
<b>Equilibrio</b>		s	2s

$$s(2s)^2 = K_{ps}; \quad 4s^3 = K_{ps}; \quad s = (K_{ps}/4)^{1/3} \quad \boxed{s = 1,1 \times 10^{-3} M}$$

**Tabla 6.2.** Relación entre Kps Y solubilidad molar.

**Table 16.3 Relationship between  $K_{sp}$  and Molar Solubility ( $s$ )**

Compound	$K_{sp}$ Expression	Cation	Anion	Relation between $K_{sp}$ and $s$
AgCl	$[Ag^+][Cl^-]$	$s$	$s$	$K_{sp} = s^2; s = (K_{sp})^{1/2}$
BaSO <sub>4</sub>	$[Ba^{2+}][SO_4^{2-}]$	$s$	$s$	$K_{sp} = s^2; s = (K_{sp})^{1/2}$
Ag <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	$[Ag^+]^2[CO_3^{2-}]$	$2s$	$s$	$K_{sp} = 4s^3; s = \left(\frac{K_{sp}}{4}\right)^{1/3}$
PbF <sub>2</sub>	$[Pb^{2+}][F^-]^2$	$s$	$2s$	$K_{sp} = 4s^3; s = \left(\frac{K_{sp}}{4}\right)^{1/3}$
Al(OH) <sub>3</sub>	$[Al^{3+}][OH^-]^3$	$s$	$3s$	$K_{sp} = 27s^4; s = \left(\frac{K_{sp}}{27}\right)^{1/4}$
Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	$[Ca^{2+}]^3[PO_4^{3-}]^2$	$3s$	$2s$	$K_{sp} = 108s^5; s = \left(\frac{K_{sp}}{108}\right)^{1/5}$

Calculando el cociente de reacción (Q) y comparándolo con el producto de solubilidad puedo saber si existe un precipitado en una disolución de distintas sales.

Si  $Q < K_{ps}$  no existe precipitado.

Si  $Q = K_{ps}$  disolución saturada.

Si  $Q > K_{ps}$  disolución sobresaturada y precipitado.

Ej: Si se añaden 2 mL de NaOH 0,2 M a 1 L de CaCl<sub>2</sub> 0,1 M ¿se formará un precipitado?

Los iones presentes en la disolución son Na<sup>+</sup>, OH<sup>-</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Cl<sup>-</sup>.

Solamente es posible la precipitación de Ca(OH)<sub>2</sub>.

¿Es  $Q > K_{ps}$  para el Ca(OH)<sub>2</sub>?

$$[Ca^{2+}]_0 = 0.100 \text{ M} \quad [OH^-]_0 = 4.0 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$Q = [Ca^{2+}]_0 [OH^-]_0^2 = 0.10 \times (4.0 \times 10^{-4})^2 = 1.6 \times 10^{-8}$$

$$K_{ps} = [Ca^{2+}][OH^-]^2 = 8.0 \times 10^{-6}$$

$$Q < K_{ps} \quad \text{No se formará ningún precipitado}$$

**Precipitación fraccionada.** Cuando en una disolución hay varios iones capaces de precipitar con un reactivo común es posible precipitar escalonadamente dichos iones en determinadas condiciones, hasta llegar a un punto en que la precipitación puede ser simultánea.

Ej. Una disolución contiene iones Cl<sup>-</sup> 0,02M e iones Br<sup>-</sup> 0,02 M. Para separar los iones Cl<sup>-</sup> de los iones Br<sup>-</sup>, se agrega lentamente AgNO<sub>3</sub> sólido a la disolución sin cambiar el volumen. ¿Qué concentración de iones Ag<sup>+</sup> (en mol/L) se necesita para precipitar AgBr tanto como sea posible sin precipitar AgCl?



$$[Ag^+] = k_{ps}/[Br^-] = 7,7 \times 10^{-13}/0,02 = 3,9 \times 10^{-11} \text{ M}$$

Se requiere  $[Ag^+] > 3,9 \times 10^{-11} \text{ M}$  para comenzar la precipitación de AgBr.



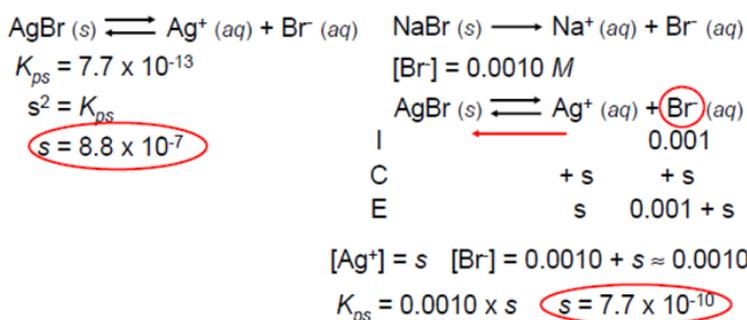
$$[Ag^+] = 1,6 \times 10^{-10} / 0,02 = 8,0 \times 10^{-9}$$

Se necesita  $[Ag^+] > 8,0 \times 10^{-9} \text{ M}$  para iniciar a precipitación de AgCl.

Para precipitar los iones  $Br^-$  como AgBr sin precipitar los iones  $Cl^-$  como AgCl, la  $[Ag^+]$  debe ser mayor que  $3,9 \times 10^{-11}$  y más bajo que  $8,0 \times 10^{-9}$ .

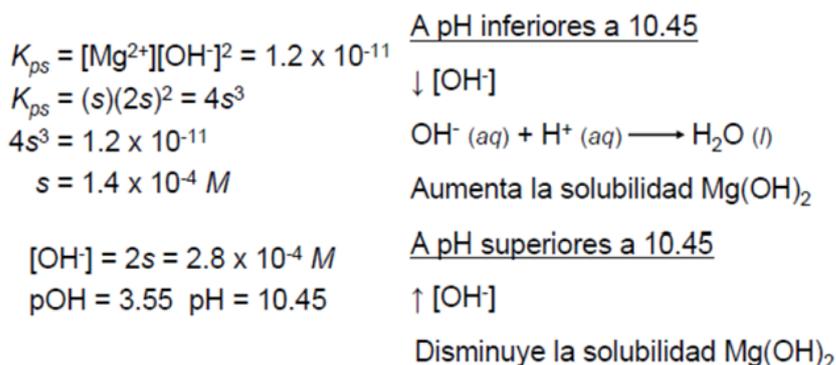
**Efecto del ión común y la solubilidad.** La presencia de un ión común **disminuye** la solubilidad de la sal.

Cálculo de la solubilidad molar de AgBr en agua pura y en NaBr 0,001M.



**El efecto salino y la solubilidad.** Los iones no comunes presentes en disolución tienden a aumentar la solubilidad de la sal. Las actividades, es decir, las concentraciones efectivas, son más pequeñas que las concentraciones medidas medidas o estequiométricas. Esto significa que deben aparecer concentraciones más altas de los iones implicados en el proceso de disolución, antes de establecerse el equilibrio, y la solubilidad aumenta.

**pH y solubilidad: efecto del ión común.** Los precipitados formados por un ión básico ( $CO_3^{2-}$ ) se disuelven en ácidos fuertes. Los precipitados formados por un catión ácido ( $NH_4^+$ ) se disuelven en bases fuertes.



### Reglas de solubilidad.

1. Las sales de amonio ( $\text{NH}_4^+$ ) o de metales alcalinos con la excepción del litio, son solubles en agua a temperatura ambiente.
2. Los halogenuros, con la excepción del flúor, son en su mayoría solubles, con excepción de los halogenuros de  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Hg}_2^{2+}$  y  $\text{Pb}^{2+}$ .
3. Las sales de ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ), del ácido clórico ( $\text{HClO}_3$ ) y del ácido perclórico ( $\text{HClO}_4$ ), son solubles.
4. Las sales del ácido carbónico ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ), ácido fosfórico ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) y del ácido sulfhídrico ( $\text{H}_2\text{S}$ ) son insolubles.
5. Los hidróxidos de los metales alcalinos son solubles, los demás son insolubles (con los hidróxidos de Ca y Ba como excepción).
6. La mayoría de las sales del ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) son solubles, a excepción de  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{HgSO}_4$ ,  $\text{PbSO}_4$  y prácticamente  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  y  $\text{CaSO}_4$ .

### 6.2. Equilibrios de formación de iones complejos

Un ión complejo es un anión o catión poliatómico compuesto por un ión metálico central (que se comporta como un ácido de Lewis) al que se unen otros grupos (moléculas o iones) denominados ligandos (que se comportan como bases de Lewis). Los compuestos de coordinación son sustancias que contienen iones complejos. La constante de formación de iones complejos presenta unos valores muy altos.

**Tabla 6.3.** Valores de las constantes de formación de iones complejos.

**Table 16.4** Formation Constants of Selected Complex Ions in Water at 25°C

Complex Ion	Equilibrium Expression	Formation Constant ( $K_f$ )
$\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$	$\text{Ag}^+ + 2\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$	$1.5 \times 10^7$
$\text{Ag}(\text{CN})_2^-$	$\text{Ag}^+ + 2\text{CN}^- \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{CN})_2^-$	$1.0 \times 10^{21}$
$\text{Cu}(\text{CN})_4^{2-}$	$\text{Cu}^{2+} + 4\text{CN}^- \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{CN})_4^{2-}$	$1.0 \times 10^{25}$
$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	$\text{Cu}^{2+} + 4\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	$5.0 \times 10^{13}$
$\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}$	$\text{Cd}^{2+} + 4\text{CN}^- \rightleftharpoons \text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}$	$7.1 \times 10^{16}$
$\text{CdI}_4^{2-}$	$\text{Cd}^{2+} + 4\text{I}^- \rightleftharpoons \text{CdI}_4^{2-}$	$2.0 \times 10^6$
$\text{HgCl}_4^{2-}$	$\text{Hg}^{2+} + 4\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{HgCl}_4^{2-}$	$1.7 \times 10^{16}$
$\text{HgI}_4^{2-}$	$\text{Hg}^{2+} + 4\text{I}^- \rightleftharpoons \text{HgI}_4^{2-}$	$2.0 \times 10^{30}$
$\text{Hg}(\text{CN})_4^{2-}$	$\text{Hg}^{2+} + 4\text{CN}^- \rightleftharpoons \text{Hg}(\text{CN})_4^{2-}$	$2.5 \times 10^{41}$
$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$	$\text{Co}^{3+} + 6\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$	$5.0 \times 10^{31}$
$\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	$\text{Zn}^{2+} + 4\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	$2.9 \times 10^9$

### PROBLEMAS

1. Usar las reglas de solubilidad para predecir cuáles de los siguientes compuestos serían solubles en agua:  $\text{AgNO}_3$ ;  $\text{AgClO}_4$ ;  $\text{Ag}_2\text{S}$ ;  $\text{AgBr}$ ;  $\text{BaSO}_4$ ;  $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ ;  $\text{PbCl}_2$ .

2. Calcular el producto de solubilidad de  $\text{Ag}_2(\text{SO}_4)$  sabiendo que su solubilidad es 5.7 g/L.
3. La solubilidad del fosfato de plata ( $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ ) en agua pura vale  $6,5 \cdot 10^{-3}$  g/L. Calcular el producto de solubilidad del fosfato de plata.
4. Calcular la solubilidad del hidróxido de magnesio en una disolución 0,05 M de sosa.  $K_{ps} = 1,2 \cdot 10^{-11}$ .
5. Si se combina una disolución 0,10 M de nitrato de magnesio con una 0,1 M de amoníaco ¿precipitará hidróxido de magnesio?  $K_{ps} = 1,2 \cdot 10^{-11}$  y  $K_b$  del amoníaco =  $1,8 \cdot 10^{-5}$ .
6. Determinar las concentraciones de iones  $\text{Al}^{3+}$  que permanecen en disolución de hidróxido de aluminio cuando se acidula: a) a  $\text{pH}=5$ ; b) a  $\text{pH}=3$ . Dato:  $K_{ps} \text{Al}(\text{OH})_3 = 2,0 \cdot 10^{-33}$ .
7. Tenemos una disolución formada por 0,025M de Cu (I) y 0,1M de Cu (II) y le añadimos sulfuro. Hallar: a) Cuál es el sulfuro que precipita primero. b) Cantidad de sulfuro necesaria para que comience la precipitación de cada catión. c) Qué cantidad queda sin precipitar del primer catión cuando empieza a precipitar el segundo. Datos:  $K_{ps} (\text{CuS}) = 8,0 \cdot 10^{-37}$ ;  $K_{ps} (\text{Cu}_2\text{S}) = 3,0 \cdot 10^{-49}$ .
8. Calcular la solubilidad del cloruro de plomo (II), en una disolución 0.1M de  $\text{CaCl}_2$ . Dato:  $K_{ps}$  del  $\text{PbCl}_2 = 1,6 \cdot 10^{-5}$ .
9. Suponga que hay 20 gotas de tamaño medio en 1,0 ml de una solución acuosa. ¿Se formará un precipitado cuando se agrega 1 gota de  $\text{NaCl}(\text{ac})$  0,010 M a 10,0 mL de a)  $\text{AgNO}_3$  0,0040M; b)  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  0,0040 M?
10. El  $K_{ps}$  del  $\text{Al}(\text{OH})_3$  es  $2,0 \cdot 10^{-33}$ . a) Calcular la solubilidad en g/L; b) Si a 1 L de disolución saturada de  $\text{Al}(\text{OH})_3$  se adicionan 0,02 moles de  $\text{NaOH}$ , calcular la cantidad que precipita.
11. Explicar mediante las ecuaciones apropiadas cómo podrían disolverse en agua los siguientes compuestos insolubles por adición de reactivos adecuados: a) carbonato cálcico; b) hidróxido de cobre; c) sulfuro de zinc; d) hidróxido de aluminio; e) cloruro de plata.
12. Se desea separar iones magnesio y iones bario mediante precipitación selectiva. ¿Qué anión, fluoruro o carbonato será la mejor opción para lograr esta precipitación ¿Por qué?