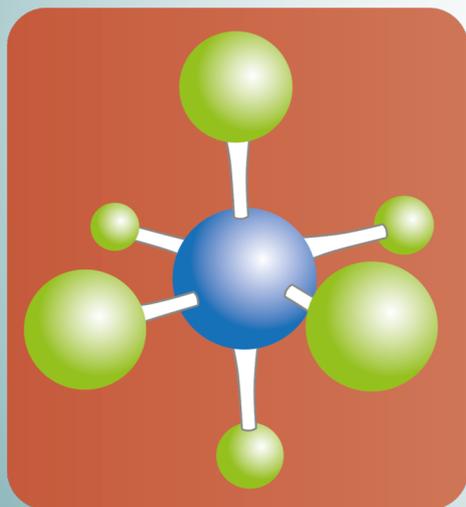


Química

BLOQUE II: REACCIÓN QUÍMICA COMO BASE DE PROCESOS INDUSTRIALES

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/)



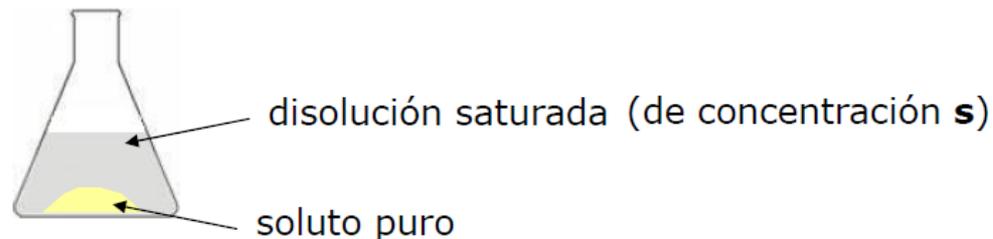
TEMA 6. EQUILIBRIOS DE SOLUBILIDAD Y DE FORMACIÓN DE IONES COMPLEJOS

1. Equilibrios de solubilidad.
2. Equilibrios de formación de iones complejos.

1. Equilibrios de solubilidad

Equilibrios de solubilidad

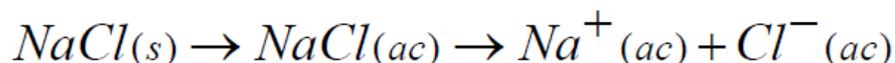
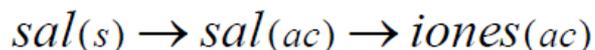
- Disoluciones de sales
 - **Disolución saturada** (de una sal): aquella que no admite que se disuelva más cantidad de sal en ella
 - Se establece un equilibrio entre el soluto puro (la sal) y la disolución saturada (los iones de la sal): **Equilibrio de solubilidad**
 - **Solubilidad de una sal, s** : concentración de la sal en una disolución saturada de la misma
 - solubilidad molar: solubilidad en M, o mol/L
 - g/L
 - Sales solubles (en un disolvente): las de alta solubilidad
 - Sales insolubles o poco solubles (en un disolvente): las de baja solubilidad



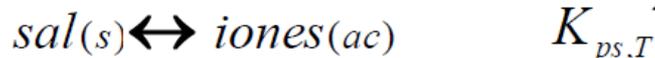
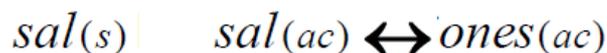
1. Equilibrios de solubilidad

(Constante del) Producto de solubilidad

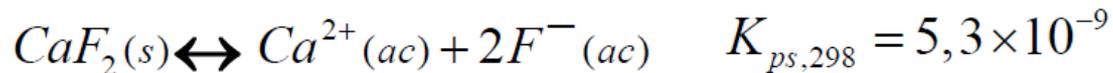
Sales solubles



Sales poco solubles: Equilibrio de solubilidad



Producto de solubilidad
de la sal a la temperatura T
(muy pequeño)



$$[Ca^{2+}]_{eq} [F^-]_{eq}^2 = K_{ps}$$

1. Equilibrios de solubilidad

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

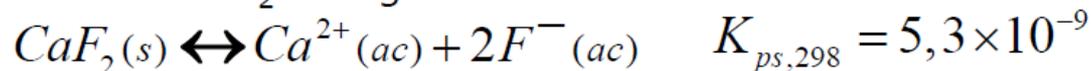
Compound	K_{sp}	Compound	K_{sp}
Aluminum hydroxide [Al(OH) ₃]	1.8×10^{-33}	Lead(II) chromate (PbCrO ₄)	2.0×10^{-14}
Barium carbonate (BaCO ₃)	8.1×10^{-9}	Lead(II) fluoride (PbF ₂)	4.1×10^{-8}
Barium fluoride (BaF ₂)	1.7×10^{-6}	Lead(II) iodide (PbI ₂)	1.4×10^{-8}
Barium sulfate (BaSO ₄)	1.1×10^{-10}	Lead(II) sulfide (PbS)	3.4×10^{-28}
Bismuth sulfide (Bi ₂ S ₃)	1.6×10^{-72}	Magnesium carbonate (MgCO ₃)	4.0×10^{-5}
Cadmium sulfide (CdS)	8.0×10^{-28}	Magnesium hydroxide [Mg(OH) ₂]	1.2×10^{-11}
Calcium carbonate (CaCO ₃)	8.7×10^{-9}	Manganese(II) sulfide (MnS)	3.0×10^{-14}
Calcium fluoride (CaF ₂)	4.0×10^{-11}	Mercury(I) chloride (Hg ₂ Cl ₂)	3.5×10^{-18}
Calcium hydroxide [Ca(OH) ₂]	8.0×10^{-6}	Mercury(II) sulfide (HgS)	4.0×10^{-54}
Calcium phosphate [Ca ₃ (PO ₄) ₂]	1.2×10^{-26}	Nickel(II) sulfide (NiS)	1.4×10^{-24}
Chromium(III) hydroxide [Cr(OH) ₃]	3.0×10^{-29}	Silver bromide (AgBr)	7.7×10^{-13}
Cobalt(II) sulfide (CoS)	4.0×10^{-21}	Silver carbonate (Ag ₂ CO ₃)	8.1×10^{-12}
Copper(I) bromide (CuBr)	4.2×10^{-8}	Silver chloride (AgCl)	1.6×10^{-10}
Copper(I) iodide (CuI)	5.1×10^{-12}	Silver iodide (AgI)	8.3×10^{-17}
Copper(II) hydroxide [Cu(OH) ₂]	2.2×10^{-20}	Silver sulfate (Ag ₂ SO ₄)	1.4×10^{-5}
Copper(II) sulfide (CuS)	6.0×10^{-37}	Silver sulfide (Ag ₂ S)	6.0×10^{-51}
Iron(II) hydroxide [Fe(OH) ₂]	1.6×10^{-14}	Strontium carbonate (SrCO ₃)	1.6×10^{-9}
Iron(III) hydroxide [Fe(OH) ₃]	1.1×10^{-36}	Strontium sulfate (SrSO ₄)	3.8×10^{-7}
Iron(II) sulfide (FeS)	6.0×10^{-19}	Tin(II) sulfide (SnS)	1.0×10^{-26}
Lead(II) carbonate (PbCO ₃)	3.3×10^{-14}	Zinc hydroxide [Zn(OH) ₂]	1.8×10^{-14}
Lead(II) chloride (PbCl ₂)	2.4×10^{-4}	Zinc sulfide (ZnS)	3.0×10^{-22}

1. Equilibrios de solubilidad

Relación entre solubilidad y producto de solubilidad

Disolución saturada de una sal

Ej.: Solubilidad del CaF_2 en agua



Molaridades		$[\text{Ca}^{2+}]$	$[\text{F}^{-}]$
Iniciales		0	0
Cambios	$(-s)$	$+s$	$+2s$
Equilibrio		s	$2s$

$$s(2s)^2 = K_{ps} ; \quad 4s^3 = K_{ps} ; \quad s = (K_{ps}/4)^{1/3}$$

$$s = 1,1 \times 10^{-3} \text{ M}$$

1. Equilibrios de solubilidad

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	$K_{sp} = s^2; s = (K_{sp})^{\frac{1}{2}}$
BaSO ₄	$[Ba^{2+}][SO_4^{2-}]$	s	s	$K_{sp} = s^2; s = (K_{sp})^{\frac{1}{2}}$
Ag ₂ CO ₃	$[Ag^+]^2[CO_3^{2-}]$	$2s$	s	$K_{sp} = 4s^3; s = \left(\frac{K_{sp}}{4}\right)^{\frac{1}{3}}$
PbF ₂	$[Pb^{2+}][F^-]^2$	s	$2s$	$K_{sp} = 4s^3; s = \left(\frac{K_{sp}}{4}\right)^{\frac{1}{3}}$
Al(OH) ₃	$[Al^{3+}][OH^-]^3$	s	$3s$	$K_{sp} = 27s^4; s = \left(\frac{K_{sp}}{27}\right)^{\frac{1}{4}}$
Ca ₃ (PO ₄) ₂	$[Ca^{2+}]^3[PO_4^{3-}]^2$	$3s$	$2s$	$K_{sp} = 108s^5; s = \left(\frac{K_{sp}}{108}\right)^{\frac{1}{5}}$

1. Equilibrios de solubilidad



Si se añaden 2 mL de NaOH 0.2 M a 1 L de CaCl₂ 0.1 M, ¿se formará un precipitado?

Los iones presentes en la disolución son Na⁺, OH⁻, Ca²⁺, Cl⁻.
Solamente es posible la precipitación de Ca(OH)₂.

¿Es $Q > K_{ps}$ para el Ca(OH)₂?

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

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

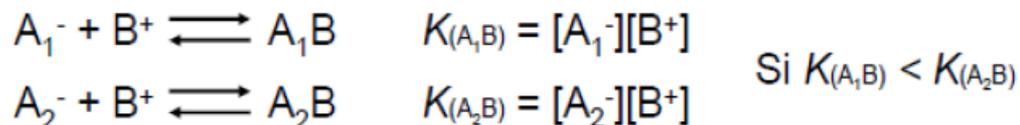
$$K_{ps} = [\text{Ca}^{2+}] [\text{OH}^-]^2 = 8.0 \times 10^{-6}$$

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

1. Equilibrios de solubilidad

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.



$$\frac{[A_1^-]}{[A_2^-]} = \frac{K_{(A_1B)}}{K_{(A_2B)}} \left\{ \begin{array}{l}
 \frac{[A_1^-]}{[A_2^-]} > \frac{K_{(A_1B)}}{K_{(A_2B)}} \quad \text{Precipitará sólo } A_1^- \\
 \frac{[A_1^-]}{[A_2^-]} < \frac{K_{(A_1B)}}{K_{(A_2B)}} \quad \text{Precipitará sólo } A_2^- \\
 \frac{[A_1^-]}{[A_2^-]} = \frac{K_{(A_1B)}}{K_{(A_2B)}} \quad \text{Precipitarán ambos en esa relación}
 \end{array} \right.$$

1. Equilibrios de solubilidad



A una disolución que contiene 10 g de Sr^{2+} y 10 mg de Ba^{2+} por litro, se añade H_2SO_4 diluido hasta comienzo de precipitación. Indicar la naturaleza del precipitado formado.

$$[\text{Sr}^{2+}] = \frac{10}{87} = 0,115$$

$$[\text{Ba}^{2+}] = \frac{0,01}{137} = 7,2 \times 10^{-5}$$

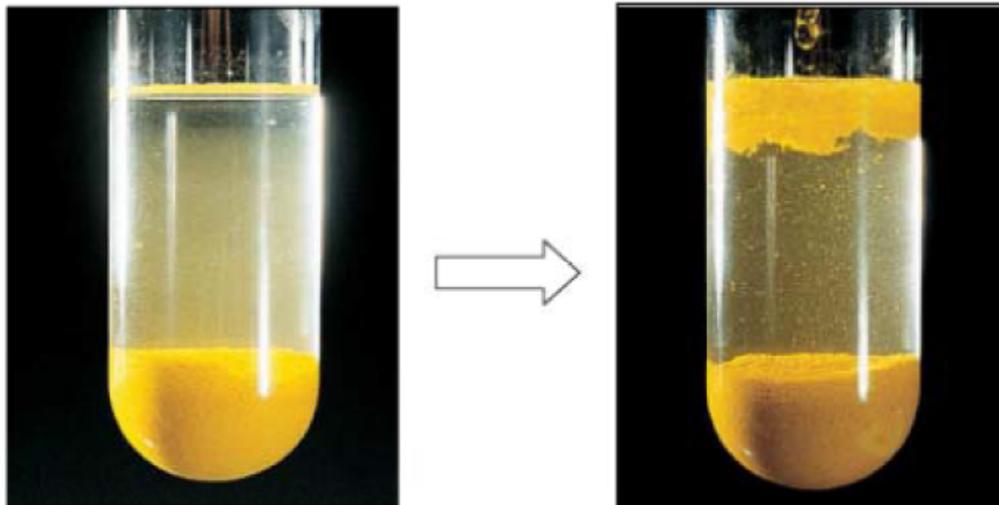
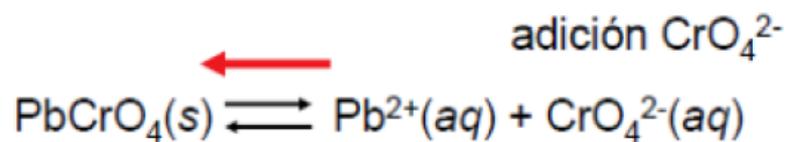
$$\frac{K_{(\text{SrSO}_4)}}{K_{(\text{BaSO}_4)}} = \frac{2,8 \times 10^{-7}}{10^{-10}} = 2800$$

$$\frac{[\text{Sr}^{2+}]}{[\text{Ba}^{2+}]} = \frac{0,115}{7,2 \times 10^{-5}} = 1570$$

$1570 < 2800$, luego precipita BaSO_4

1. Equilibrios de solubilidad

Efecto del ion común en la solubilidad



1. Equilibrios de solubilidad

El efecto del ion común y la solubilidad

La presencia de un ion común **disminuye** la solubilidad de la sal.



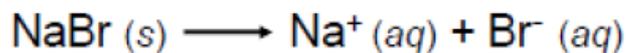
¿Cuál es la solubilidad molar del AgBr en (a) agua pura y (b) NaBr 0.001 M?



$$K_{ps} = 7.7 \times 10^{-13}$$

$$s^2 = K_{ps}$$

$$s = 8.8 \times 10^{-7}$$



$$[\text{Br}^-] = 0.0010 \text{ M}$$



I	←		0.001
C		+ s	+ s
E		s	0.001 + s

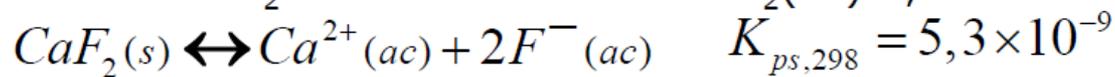
$$[\text{Ag}^+] = s \quad [\text{Br}^-] = 0.0010 + s \approx 0.0010$$

$$K_{ps} = 0.0010 \times s \quad s = 7.7 \times 10^{-10}$$

1. Equilibrios de solubilidad

Disolución saturada de una sal en presencia de otras con iones comunes (Efecto del ion común)

Ej.: Solubilidad del CaF_2 en una disolución $\text{CaCl}_2(\text{ac})$ 0,25M



Molaridades		$[\text{Ca}^{2+}]$	$[\text{F}^{-}]$
Iniciales		0,25	0
Cambios	(-s)	+s	+2s
Equilibrio		0,25 + s	2s

$$(0,25 + s)(2s)^2 = K_{ps}$$

$$(0,25 + s)4s^2 = K_{ps}$$

$$4s^3 + 1,0s^2 - 5,3 \times 10^{-9} = 0$$

(ecuación cúbica!)

$$s = \dots = 7,3 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$0,25 + s \approx 0,25$$

$$1,0s^2 = 5,3 \times 10^{-9}$$

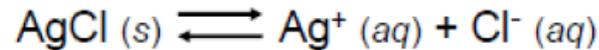
$$0,25(2s)^2 = K_{ps}$$

$$s = 7,3 \times 10^{-5} \text{ M}$$

1. Equilibrios de solubilidad

El efecto salino y la solubilidad

La presencia sales extrañas **incrementa** la solubilidad de la sal.



$$K_{ps} = 1.6 \times 10^{-10} = |\text{Ag}^+| \times |\text{Cl}^-| = [\text{Ag}^+] \times f_{\text{Ag}^+} [\text{Cl}^-] \times f_{\text{Cl}^-}$$

$$[\text{Ag}^+] \times [\text{Cl}^-] = \frac{1.6 \times 10^{-10}}{f_{\text{Ag}^+} \times f_{\text{Cl}^-}}$$

Al \uparrow [salina] \uparrow la fuerza iónica (I) $\downarrow f_{\text{Ag}^+}$ y $f_{\text{Cl}^-} \rightarrow \uparrow [\text{Ag}^+]$ y $[\text{Cl}^-]$, el AgCl se disolverá en mayor proporción

$$-\log f = 0,5 Z_1^2 \sqrt{I} \quad ; \quad I = \frac{1}{2} \sum C_i Z_i^2 = \frac{1}{2} (C_1 Z_1^2 + C_2 Z_2^2 + \dots)$$

1. Equilibrios de solubilidad

pH y solubilidad: efecto del ion común

La presencia de un ion común **disminuye** la solubilidad.



$$K_{ps} = [\text{Mg}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = 1.2 \times 10^{-11}$$

$$K_{ps} = (s)(2s)^2 = 4s^3$$

$$4s^3 = 1.2 \times 10^{-11}$$

$$s = 1.4 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$[\text{OH}^-] = 2s = 2.8 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$\text{pOH} = 3.55 \quad \text{pH} = 10.45$$

A pH inferiores a 10.45

↓ [OH⁻]



Aumenta la solubilidad Mg(OH)₂

A pH superiores a 10.45

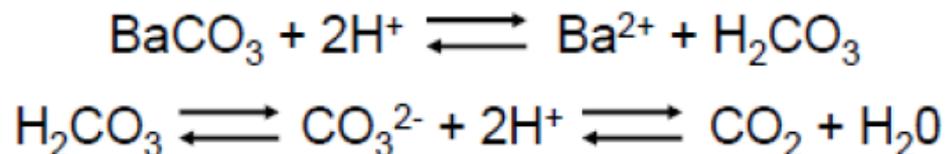
↑ [OH⁻]

Disminuye la solubilidad Mg(OH)₂

1. Equilibrios de solubilidad

pH y solubilidad

1. Los precipitados formados por un anión básico (BO_3^- , CrO_3^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$...) se disuelven en ácidos fuertes (por formación de un ácido débil).



2. Los precipitados formados por un catión ácido (NH_4^+) se disuelven en bases fuertes (por formación de una base débil).



1. Equilibrios de solubilidad

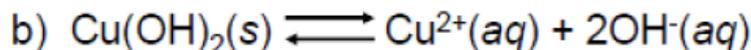


¿Cómo afecta a la solubilidad de los compuestos iónicos la adición de H_3O^+ procedes de un ácido fuerte?

a) PbBr_2 b) $\text{Cu}(\text{OH})_2$ c) FeS



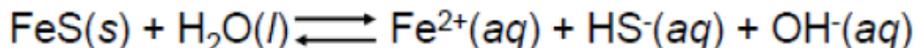
Br^{-} es el anión de un ácido fuerte. *No tiene ningún efecto.*



OH^{-} es el anión un ácido débil (agua). Por tanto el equilibrio se desplaza hacia la derecha y *incrementa la solubilidad.*



S^{2-} es el anión de un ácido débil y reacciona con el agua para producir iones OH^{-} .



La formación de ambos ácidos débiles *incrementa la solubilidad* del FeS .

2. Equilibrios de formación de complejos

Equilibrios de formación de complejos

- **Iones complejos**

- Iones poliatómicos formados por un catión metálico rodeado de *ligandos* (moléculas o iones)
 - Ej.: $[Ag(NH_3)_2]^+$, $[Fe(CN)_6]^{3-}$
- Normalmente son muy estables en disolución y tienen constantes de equilibrio (de formación) muy altas
 - Ej.:



- **Compuesto de coordinación**

- Sustancias que contienen iones complejos
 - Ej.: $Ag(NH_3)_2Cl$

2. Equilibrios de formación de complejos

Equilibrios de formación de complejos

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

Complex Ion	Equilibrium Expression	Formation Constant (K_f)
$\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$	$\text{Ag}^+ + 2\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$	1.5×10^7
$\text{Ag}(\text{CN})_2^-$	$\text{Ag}^+ + 2\text{CN}^- \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{CN})_2^-$	1.0×10^{21}
$\text{Cu}(\text{CN})_4^{2-}$	$\text{Cu}^{2+} + 4\text{CN}^- \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{CN})_4^{2-}$	1.0×10^{25}
$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	$\text{Cu}^{2+} + 4\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	5.0×10^{13}
$\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}$	$\text{Cd}^{2+} + 4\text{CN}^- \rightleftharpoons \text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}$	7.1×10^{16}
CdI_4^{2-}	$\text{Cd}^{2+} + 4\text{I}^- \rightleftharpoons \text{CdI}_4^{2-}$	2.0×10^6
HgCl_4^{2-}	$\text{Hg}^{2+} + 4\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{HgCl}_4^{2-}$	1.7×10^{16}
HgI_4^{2-}	$\text{Hg}^{2+} + 4\text{I}^- \rightleftharpoons \text{HgI}_4^{2-}$	2.0×10^{30}
$\text{Hg}(\text{CN})_4^{2-}$	$\text{Hg}^{2+} + 4\text{CN}^- \rightleftharpoons \text{Hg}(\text{CN})_4^{2-}$	2.5×10^{41}
$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$	$\text{Co}^{3+} + 6\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$	5.0×10^{31}
$\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	$\text{Zn}^{2+} + 4\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	2.9×10^9

2. Equilibrios de formación de complejos

Equilibrios de formación de complejos

Se disuelven 0,10 mol de AgNO_3 en 1,00 L de $\text{NH}_3(\text{ac})$ 1,00 M. ¿Cuánto vale la concentración molar del $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ formado? ¿Y la de Ag^+ en la disolución resultante?



Molaridades	$[\text{Ag}^+]$	$[\text{NH}_3]$	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$
Iniciales	0,10	1,00	0
Cambios	$-x$	$-2x$	x
Equilibrio	$0,10 - x$	$1,00 - 2x$	x

Como K es muy grande, el equilibrio está muy desplazado a la derecha y podemos suponer que el valor de x será tal que la concentración del reactivo limitante sea 0 con dos cifras decimales, o sea: $x \approx 0,10$

$$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ = 0,10 \text{ M} \quad [\text{NH}_3] = 1,00 - 2 \times 0,10 = 0,80 \text{ M}$$

$$\frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+_{\text{eq}}}{[\text{Ag}^+]_{\text{eq}} [\text{NH}_3]_{\text{eq}}^2} = K_f \quad [\text{Ag}^+]_{\text{eq}} = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+_{\text{eq}}}{K_f [\text{NH}_3]_{\text{eq}}^2} = \frac{0,10}{1,6 \times 10^7 \cdot 0,80^2} = 9,8 \times 10^{-9} \text{ M}$$

¿Precipitará $\text{AgCl}(\text{s})$ [$K_{ps} = 1,8 \times 10^{-10}$] si se añade 0,010 mol de $\text{NaCl}(\text{s})$?

$$[\text{Cl}^-] = 0,010 \text{ M} \quad [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 9,8 \times 10^{-11} < K_{ps} \quad \text{NO}$$

2. Equilibrios de formación de complejos

Reglas De Solubilidad

1. Las sales del amonio (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 la excepción de los halogenuros de Ag^+ , Hg_2^{2+} y Pb^{2+}).
3. Las sales del ácido nítrico (HNO_3), del ácido clórico (HClO_3) y del ácido perclórico (HClO_4), son solubles.
4. Las sales del ácido carbónico (H_2CO_3), ácido fosfórico (H_3PO_4) y del ácido sulfhídrico (H_2S) son insolubles (con las excepciones de la regla 1)
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 (H_2SO_4) son solubles, a excepción de BaSO_4 , HgSO_4 , PbSO_4 y, parcialmente Ag_2SO_4 y CaSO_4 .