

Tema 7

EQUILIBRIO DE SOLUBILIDAD Y EQUILIBRIO DE FORMACIÓN DE COMPLEJOS

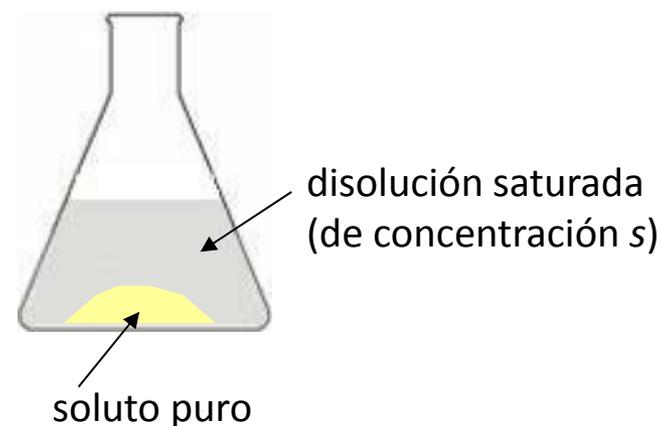
- **7a) EQUILIBRIO DE SOLUBILIDAD**
 - Equilibrio de solubilidad
 - Producto de solubilidad
 - Solubilidad
 - Efecto del ion común
 - Criterios para la precipitación de la sal
 - Precipitación fraccionada
- **7b) EQUILIBRIO DE FORMACIÓN DE COMPLEJOS**
 - Iones complejos
 - Equilibrio de formación de complejos

7a) EQUILIBRIO DE SOLUBILIDAD

Equilibrio 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.
 - Se mide en mol/L (solubilidad molar).
 - También se utiliza g/L.

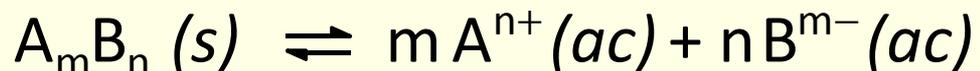


Producto de solubilidad

- **Sales solubles** (en un disolvente): las de alta solubilidad:



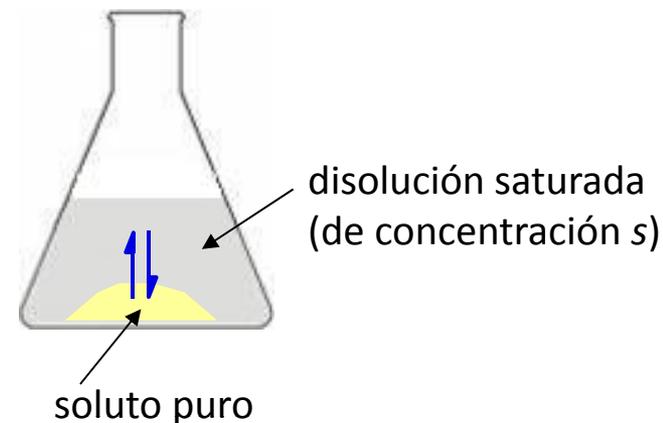
- **Sales insolubles o poco solubles** (en un disolvente): las de baja solubilidad \rightarrow ***equilibrio de solubilidad:***



Producto de solubilidad

- El **producto de solubilidad, K_{ps}** , es la constante del equilibrio de solubilidad:

$K_{ps,T}$ → *Producto de solubilidad de la sal a la temperatura T*

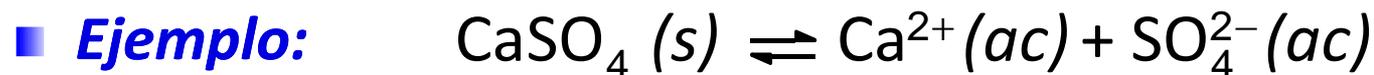


$$K_{ps,T} (A_m B_n) = \frac{a_{A^{n+}}^m \cdot a_{B^{m-}}^n}{a_{A_m B_n}}$$

Considerando disolución ideal:

$$K_{ps,T} (A_m B_n) = [A^{n+}]^m [B^{m-}]^n$$

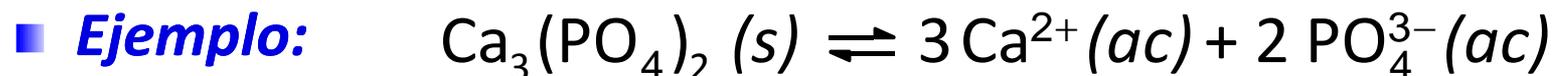
Producto de solubilidad



$$K_{ps,T} = [\text{Ca}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] \quad K_{ps,298} = 9.1 \cdot 10^{-6}$$



$$K_{ps,T} = [\text{Ca}^{2+}][\text{F}^-]^2 \quad K_{ps,298} = 5.3 \cdot 10^{-9}$$



$$K_{ps,T} = [\text{Ca}^{2+}]^3 [\text{PO}_4^{3-}]^2 \quad K_{ps,298} = 1.2 \cdot 10^{-26}$$

Solubilidad

- **Cálculo de la solubilidad** de una sal en agua. *Ejemplo:*

	$\text{CaSO}_4 (s) \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} (ac) + \text{SO}_4^{2-} (ac)$			$K_{ps,298} = 9.1 \cdot 10^{-6}$
$C_{inic} (M)$	c	0	0	
<i>cambios</i> (M)	-s	+s	+s	
$C_{eq} (M)$	c - s	s	s	

$$K_{ps,298} = 9.1 \cdot 10^{-6} = [\text{Ca}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = s \cdot s = s^2$$

$$\text{solubilidad molar (M): } s = \sqrt{K_{ps,298}} = \sqrt{9.1 \cdot 10^{-6}} = 3.0 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$\text{solubilidad en g/L: } s = 3.0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L} \times 136.2 \text{ g/mol} = 0.4086 \text{ g/L}$$

Solubilidad

- **Cálculo de la solubilidad** de una sal en agua. *Ejemplo:*

	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 (s) \rightleftharpoons 3 \text{Ca}^{2+} (ac) + 2 \text{PO}_4^{3-} (ac)$		$K_{ps,298} = 1.2 \cdot 10^{-26}$
$C_{inic} (M)$	0	0	
$C_{eq} (M)$	3s	2s	

$$K_{ps,298} = 1.2 \cdot 10^{-26} = [\text{Ca}^{2+}]^3 [\text{PO}_4^{3-}]^2 = (3s)^3 \cdot (2s)^2 = 108 s^5$$

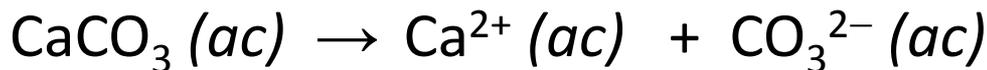
$$s = \left(\frac{K_{ps,298}}{108} \right)^{1/5} = \left(\frac{1.2 \cdot 10^{-26}}{108} \right)^{1/5} = 2.6 \cdot 10^{-6} \text{ M}$$

Efecto del ión común

- **Efecto del ion común:** disolución saturada de una sal en presencia de otras con iones comunes.
 - Si se añade concentración apreciable de algún ion del sólido en una disolución saturada, el equilibrio se desplaza hacia la izquierda: *formación del sólido iónico (precipitación)*.
 - Si se sustrae concentración apreciable de algún ion del sólido en una disolución saturada, el equilibrio se desplaza hacia la derecha: *se disuelve el sólido*.

Efecto del ión común

- **Ejemplo:** solubilidad del CaSO_4 en una disolución 0.20 M de CaCO_3



	$\text{CaSO}_4 (s) \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} (ac) + \text{SO}_4^{2-} (ac)$	$K_{ps,298} = 9.1 \cdot 10^{-6}$
$C_{inic} \text{ (M)}$	0.20 0	
$C_{eq} \text{ (M)}$	$0.20 + s$ s	

$$K_{ps,298} = 9.1 \cdot 10^{-6} = [\text{Ca}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = (0.20 + s)s$$

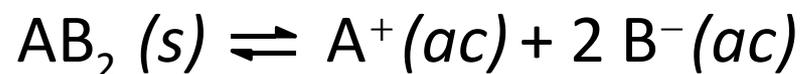
Aproximación: K_{ps} pequeño $\rightarrow 0.20 + s \approx 0.20$

$$K_{ps,298} = 9.1 \cdot 10^{-6} = [\text{Ca}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = (0.20 + s)s \approx 0.20 s$$

$$s = \frac{9.1 \cdot 10^{-6}}{0.20} = 4.6 \cdot 10^{-5} \text{ M} \rightarrow \text{disminuye la solubilidad}$$

Criterios para la precipitación de la sal

- Para analizar cómo evoluciona una reacción en función de las concentraciones hay que comparar el **cociente de reacción** con el producto de solubilidad. *Ejemplo:*



$$K_{ps,T} = [A^+]_{eq} [B^-]_{eq}^2 \quad Q_{ps,T} = [A^+]_t [B^-]_t^2$$

- Si $Q_{ps} > K_{ps}$: precipita, *disolución sobresaturada*.
- Si $Q_{ps} = K_{ps}$: *disolución saturada*.
- Si $Q_{ps} < K_{ps}$: se puede añadir sal sin precipitación, *disolución no saturada*.

Criterios para la precipitación de la sal

- **Ejemplo:** se prepara una disolución acuosa en la que inicialmente $[\text{Cu}^+]_0 = 0.010 \text{ M}$ y $[\text{Cl}^-]_0 = 0.015 \text{ M}$ ¿precipitará CuCl ? ¿cuál es la composición de la disolución en equilibrio? $K_{ps}(\text{CuCl}) = 1.2 \cdot 10^{-6}$

$Q_{ps} = 0.010 \cdot 0.015 = 1.5 \cdot 10^{-4} > K_{ps} \rightarrow$ *hacia la formación de reactivos* \rightarrow **precipita CuCl**

- *Composición del equilibrio:*

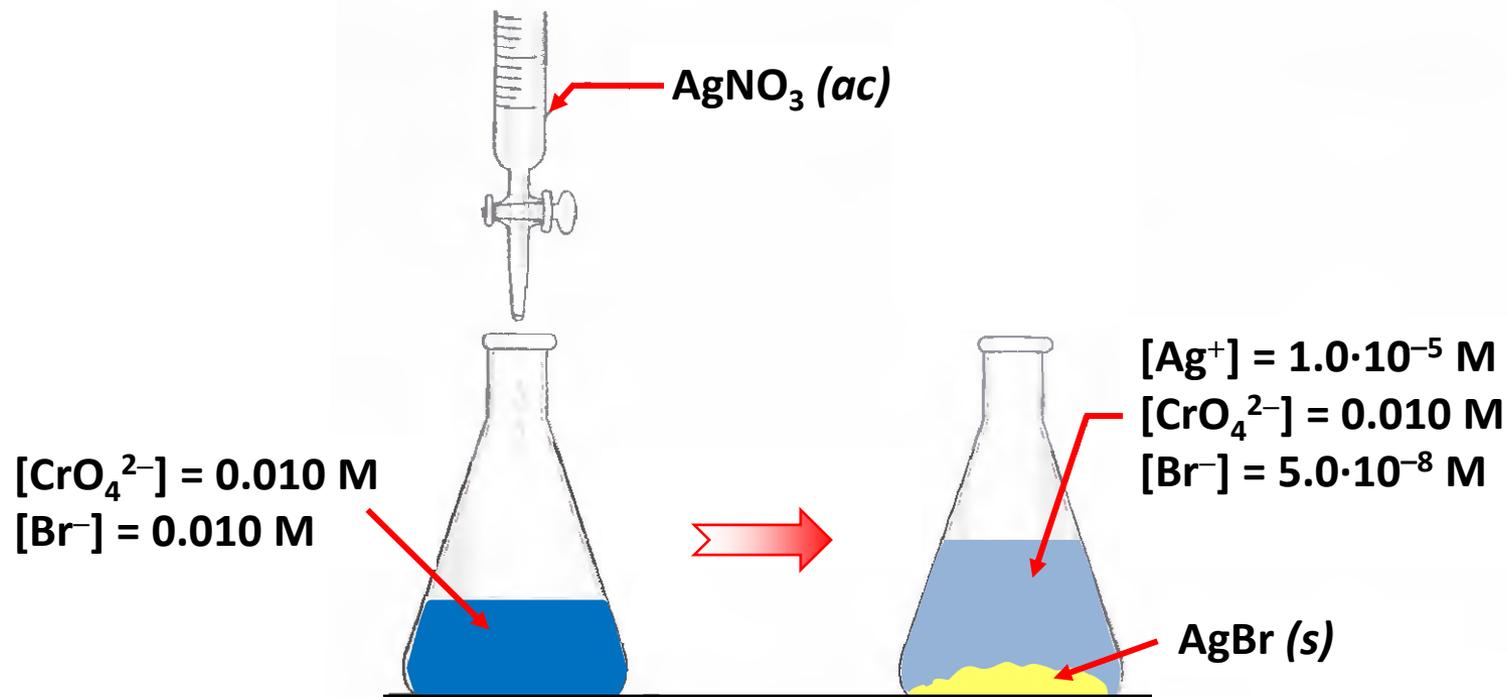
	CuCl (s)	\rightleftharpoons	$\text{Cu}^+ (\text{ac})$	+	$\text{Cl}^- (\text{ac})$
$C_{\text{inic}} (\text{M})$			0.010		0.015
$C_{\text{eq}} (\text{M})$			$0.010 - s$		$0.015 - s$

$$K_{ps} = 1.2 \cdot 10^{-6} = (0.010 - s)(0.015 - s)$$

$$s = 9.8 \cdot 10^{-3} \text{ M} \rightarrow \begin{cases} [\text{Cu}^+]_{\text{eq}} = 2.0 \cdot 10^{-4} \text{ M} \\ [\text{Cl}^-]_{\text{eq}} = 5.2 \cdot 10^{-3} \text{ M} \end{cases}$$

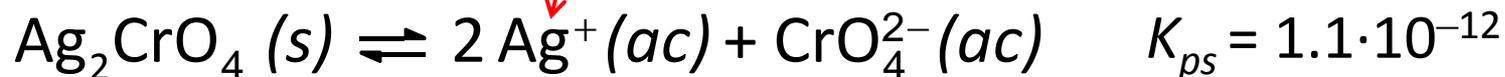
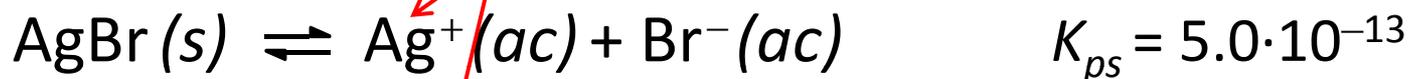
Precipitación fraccionada

- La precipitación fraccionada es un proceso en el que **dos o más iones en disolución se separan** mediante un reactivo que permite su precipitación. Ese reactivo forma una sal con cada uno de los iones con **distintos productos de solubilidad**. Primero precipita el de menor producto de solubilidad. Cuando se agote, la adición de más reactivo precipita la sal del segundo, etc.



Precipitación fraccionada

- **Ejemplo:** en una disolución con $[\text{CrO}_4^{2-}] = 0.01 \text{ M}$ y $[\text{Br}^-] = 0.01 \text{ M}$, para separar estos iones, se añade lentamente AgNO_3 :



- **Precipitación de AgBr (amarillo):**

$$5.0 \cdot 10^{-13} = [\text{Ag}^+] 0.01 \quad \rightarrow \quad \text{AgBr precipita con} \\ [\text{Ag}^+] = 5.0 \cdot 10^{-11} \text{ M}$$

- **Precipitación de Ag_2CrO_4 (rojo):**

$$1.1 \cdot 10^{-12} = [\text{Ag}^+]^2 0.01 \quad \rightarrow \quad \text{Ag}_2\text{CrO}_4 \text{ precipita con} \\ [\text{Ag}^+] = 1.0 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

Precipitación fraccionada

- La $[\text{Br}^-]$ disminuye porque precipita AgBr . Cuando empieza a precipitar Ag_2CrO_4 la $[\text{Br}^-]$ es:

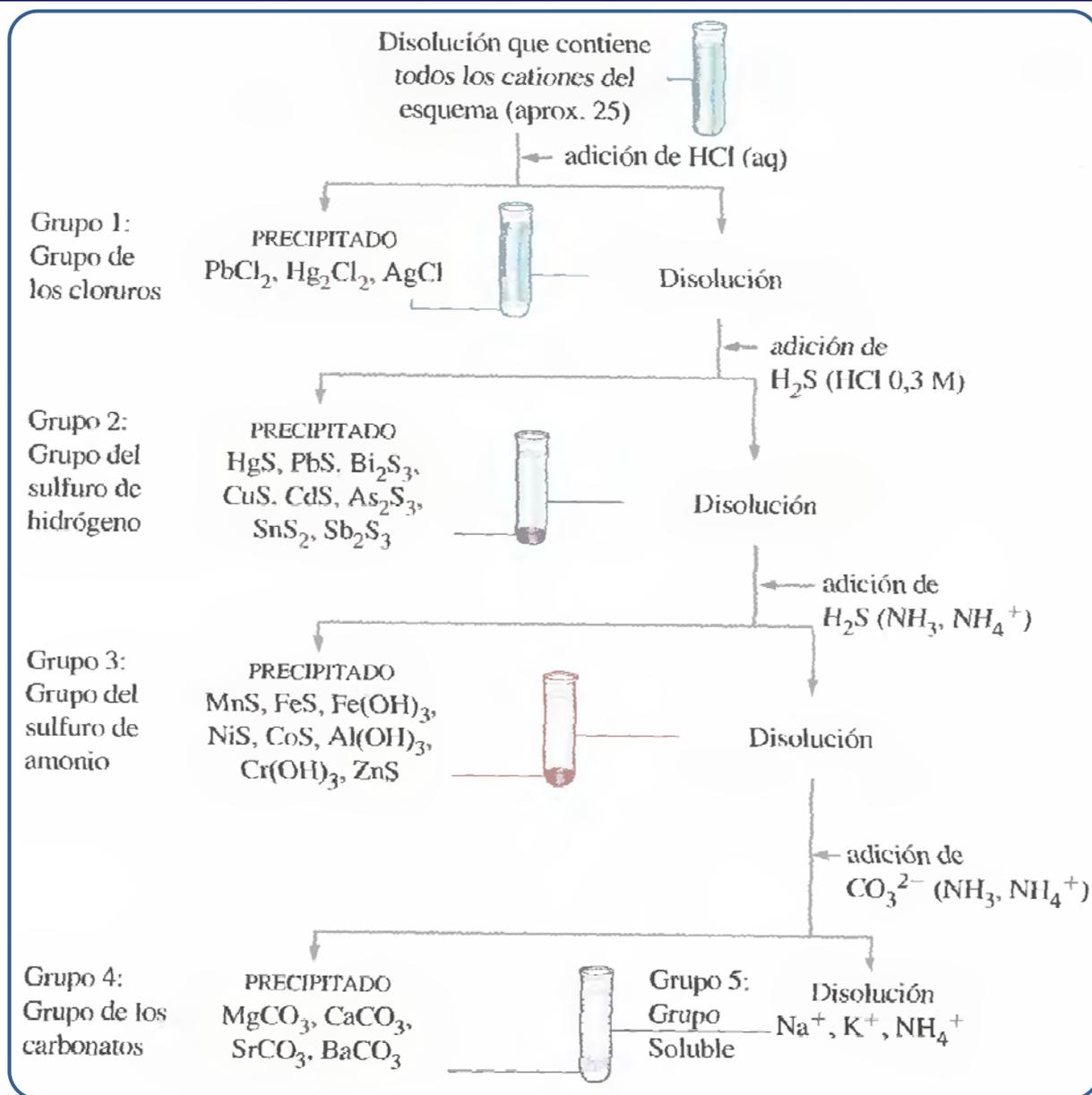
$$5.0 \cdot 10^{-13} = 1.0 \cdot 10^{-5} [\text{Br}^-] \rightarrow [\text{Br}^-] = 5.0 \cdot 10^{-8} \text{ M}$$

La $[\text{Br}^-]$ es 6 órdenes de magnitud menor que en el inicio. Se ha separado el Br^- del CrO_4^{2-} por precipitación fraccionada.

Precipitación fraccionada

MARCHA ANALÍTICA DE CATIONES

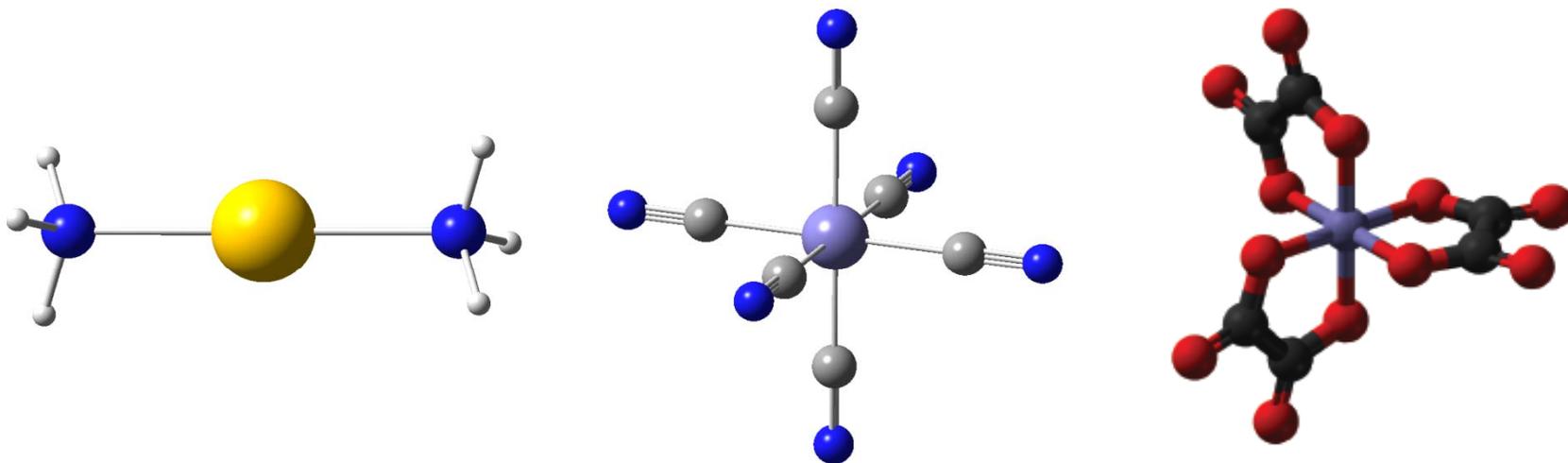
- Consiste en un procedimiento de separación de todos los cationes presentes en una muestra, mediante precipitación fraccionada.



7b) EQUILIBRIO DE FORMACIÓN DE COMPLEJOS

Equilibrio de formación de complejos

- **Iones complejos:** iones poliatómicos formados por un ión metálico rodeado de ligandos (moléculas o iones).
- *Ejemplos:* $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$.



- **Compuesto de coordinación:** sustancia que contiene iones complejos. *Ejemplos:* $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}$, $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$.

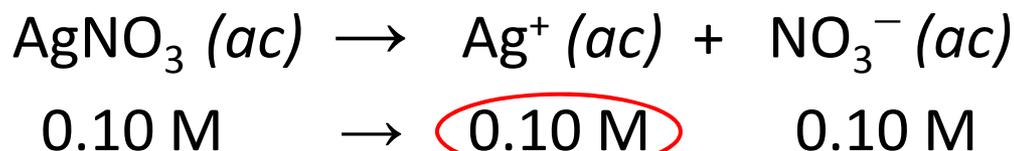
Equilibrio de formación de complejos

- **Equilibrio de formación de iones complejos:** equilibrio asociado a la reacción de formación del ion complejo a partir del ion y de los ligandos que lo forman.
- Los iones complejos normalmente son **muy estables** en disolución, con **constantes de equilibrio de formación, K_f** , muy altas.
- **Ejemplos:**



Equilibrio de formación de complejos

- Ejemplo:** se disuelven 0.10 mol de AgNO_3 en 1.00 L de $\text{NH}_3(\text{ac})$ 1.00 M. Calcula la concentración molar del $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ formado y la de Ag^+ en la disolución resultante. *Dato:* $K_f([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+) = 1.6 \cdot 10^7$



	$\text{Ag}^+ (\text{ac}) + 2 \text{NH}_3 (\text{ac}) \rightleftharpoons [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ (\text{ac})$	$K_f = 1.6 \cdot 10^7$
<i>inicial</i>	0.10 1.00 0	
<i>equilibrio</i>	$0.10 - x$ $1.00 - 2x$ x	

$$1.6 \cdot 10^7 = \frac{x}{(0.10 - x)(1.00 - 2x)^2} \quad \longrightarrow \quad x = 0.099999 \text{ M} \approx 0.10 \text{ M}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} [\text{NH}_3] = 0.80 \text{ M} \quad ; \quad [[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+] = 0.10 \text{ M} \\ [\text{Ag}^+]_{\text{eq}} = \frac{[[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+]_{\text{eq}}}{K_f [\text{NH}_3]_{\text{eq}}^2} = \frac{0.10}{1.6 \cdot 10^7 \cdot 0.80^2} = 9.8 \cdot 10^{-9} \text{ M} \end{array} \right.$$

Equilibrio de formación de complejos

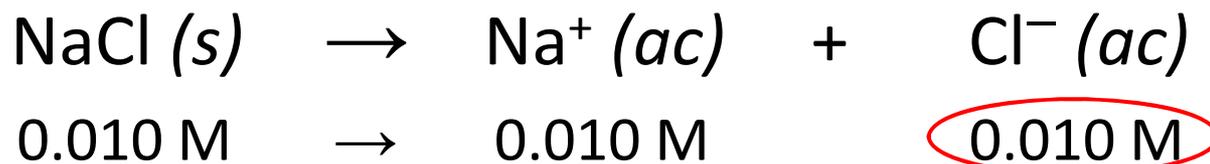
■ Aproximación:

- 1) Como los valores de K_f suelen ser muy grandes, podemos suponer inicialmente que la reacción se produce de forma completa (reacciona todo el reactivo limitante).
 - 2) Calculamos la cantidad real de reactivo limitante.
 - 3) Comprobamos si la aproximación es razonable.
- En el ejemplo anterior, K_f es grande, de manera que el equilibrio está muy desplazado a la derecha; podemos suponer que el valor de x será tal que la concentración del reactivo limitante sea nula (ha reaccionado todo el reactivo limitante):

$$0.10 - x \approx 0 \quad \longrightarrow \quad x \approx 0.10 \text{ M}$$

Equilibrio de formación de complejos

- **Ejemplo:** ¿Precipitará AgCl si añadimos 0.010 mol de NaCl (s) a la disolución anterior? ($K_{ps}(\text{AgCl}) = 1.8 \cdot 10^{-10}$)



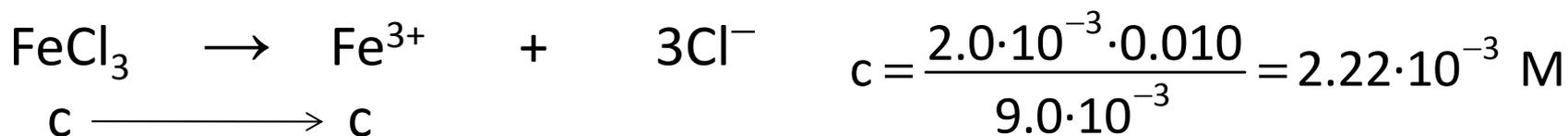
$$Q_{ps} = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] = 9.8 \cdot 10^{-9} \cdot 0.010 = 9.8 \cdot 10^{-11} < 1.8 \cdot 10^{-10}$$

$Q_{ps} < K_{ps} \rightarrow$ *no precipita*

Equilibrio de formación de complejos

- **Ejemplo:** se mezclan 2.0 mL de FeCl_3 (ac) 0.010 M con 3.0 mL de NH_4SCN (ac) 0.020 M y agua hasta formar 9.0 mL de disolución. Calcula la concentración molar del $[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}$ formado, y la de Fe^{3+} y de SCN^- en la disolución resultante.

Dato: $K_f([\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}) = 9.7 \cdot 10^{41}$



Equilibrio de formación de complejos

	$\text{Fe}^{3+} (ac)$	+	$6 \text{SCN}^- (ac)$	\rightleftharpoons	$[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-} (ac)$	$K_f = 9.7 \cdot 10^{41}$
<i>inicial</i>	c		c'		0	
<i>equilibrio</i>	$c - x$		$c' - 6x$		x	

$$K_f = 9.7 \cdot 10^{41} = \frac{x}{(c-x)(c'-6x)^6}$$

- Reactivo limitante:**

$$c - x = 0 \rightarrow x = 2.22 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$c' - 6x = 0 \rightarrow x = \frac{6.67 \cdot 10^{-3}}{6} = 1.11 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

} **SCN⁻ limitante**
↓

$$x = 1.11 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

Equilibrio de formación de complejos

- **Concentraciones en el equilibrio:**

$$[\text{Fe}^{3+}]_{\text{eq}} = 2.22 \cdot 10^{-3} - 1.11 \cdot 10^{-3} = 1.11 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}]_{\text{eq}} = 1.11 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$[\text{SCN}^-]_{\text{eq}} = \left(\frac{[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}]_{\text{eq}}}{K_f \cdot [\text{Fe}^{3+}]_{\text{eq}}} \right)^{1/6} = \left(\frac{1.11 \cdot 10^{-3}}{9.7 \cdot 10^{41} \times 1.11 \cdot 10^{-3}} \right)^{1/6} = 1.01 \cdot 10^{-7} \text{ M}$$