

# Tema 10



Equilibrio Químico (III)

## Solubilidad e Hidrólisis

# **Solubilidad e hidrólisis**

## **INDICE**

**10.1. Introducción.**

**10.2. Sales solubles: Hidrólisis.**

**10.3. Sales poco solubles: Solubilidad, producto de solubilidad.**

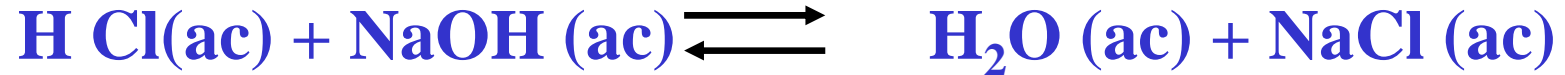
**10.4. factores que modifican la solubilidad y precipitación fraccionada.**

**10.4. Sales complejas: Definición, propiedades, disociación e importancia.**



# 12.1. Introducción

# INTRODUCCIÓN



- ❖ **Sales solubles:** altamente solubles incluso en concentraciones elevadas
- ❖ **Sales insolubles:** sales que se disuelven con gran dificultad y en pequeñas cantidades



12.2.

*Sales solubles: Hidrólisis.*

## Grado de hidrólisis

**Grado o porcentaje de hidrólisis de una sal:**  
es el porcentaje al cual se hidroliza una sal

### Leyes hidrólisis:

Una **sal** está más hidrolizada **a menor concentración.**

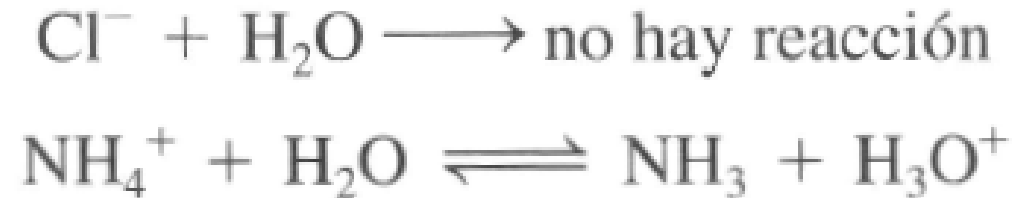
Una **sal** se hidrolizada más cuanto **más debil** sea el ácido o la base del que proceda.

# Grado de hidrólisis

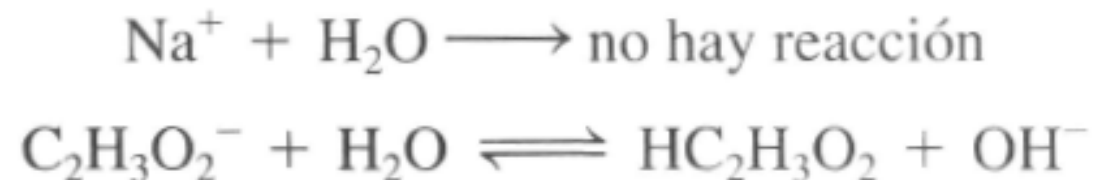
## A) Sal ácido fuerte y base fuerte



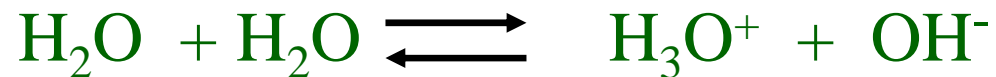
## B) Sal ácido fuerte y base débil



## C) Sal ácido débil y base fuerte



# Equilibrio de hidrólisis, $K_h$



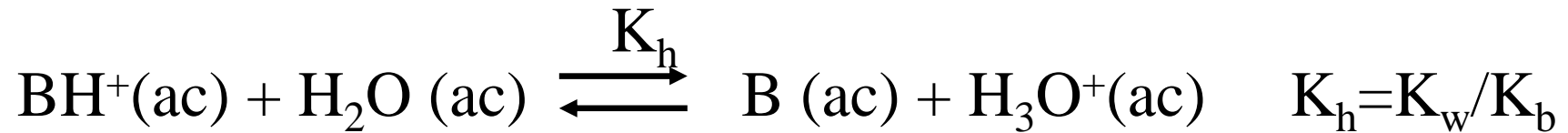
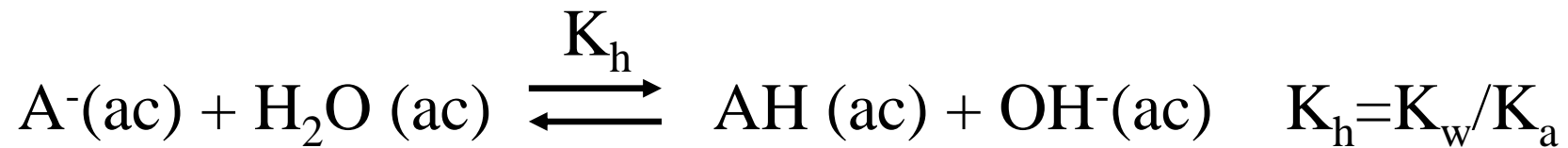
$$K_w = K_c [\text{H}_2\text{O}][\text{H}_2\text{O}] = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 1.0 \cdot 10^{-14}$$





**A) Sal ácido fuerte y base fuerte**

No se hidrolizan. pH=7

**B) Sal ácido fuerte y base débil****C) Sal ácido débil y base fuerte****D) Sal ácido débil y base débil**

Se hidrolizan ambas. El valor del pH depende de  $K_a$  y  $K_b$

$K_a > K_b$ , pH ácido

$K_a < K_b$ , pH básico

12.3.  
Sales poco solubles:  
Solubilidad,  
producto de solubilidad,

# Solubilidad , S

Máxima concentración de sal que se puede disolver en una cantidad dada de disolvente a una temperatura fija.

$[sal] > \text{solubilidad} \implies$

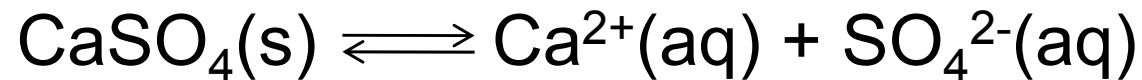
Se forma precipitado

$[sal] < \text{solubilidad} \implies$

No se forma precipitado

# Constante del producto de solubilidad, $K_{ps}$

- La constante de equilibrio para el equilibrio que se establece entre un soluto sólido y sus iones en una disolución *saturada*.



$$K_{ps} = [\text{Ca}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = 9,1 \times 10^{-6} \quad \text{a} \quad 25^\circ\text{C}$$



(a)



(b)

# Producto de solubilidad, $K_{ps}$

## Equilibrio de precipitación



$$K_{ps} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$$

$K_{ps}$  es el producto de solubilidad



$$K_{ps} = [\text{Mg}^{2+}][\text{F}^-]^2$$



$$K_{ps} = [\text{Ag}^+]^2[\text{CO}_3^{2-}]$$



$$K_{ps} = [\text{Ca}^{2+}]^3[\text{PO}_4^{3-}]^2$$

# Producto de solubilidad, $K_{ps}$

**TABLA 19.1** Constantes del producto de solubilidad a 25 °C\*

Soluto	Equilibrio de solubilidad	$K_{sp}$
Bromuro de plata	$\text{AgBr(s)} \rightleftharpoons \text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Br}^-(\text{aq})$	$5,0 \times 10^{-13}$
Carbonato de bario	$\text{BaCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+}(\text{aq}) + \text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$	$5,1 \times 10^{-9}$
Carbonato de calcio	$\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + \text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$	$2,8 \times 10^{-9}$
Carbonato de estroncio	$\text{SrCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Sr}^{2+}(\text{aq}) + \text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$	$1,1 \times 10^{-10}$
Carbonato de magnesio	$\text{MgCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+}(\text{aq}) + \text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$	$3,5 \times 10^{-8}$
Carbonato de plata	$\text{Ag}_2\text{CO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons 2 \text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$	$8,5 \times 10^{-12}$
Cloruro de mercurio(I)	$\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Hg}_2^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{Cl}^-(\text{aq})$	$1,3 \times 10^{-18}$
Cloruro de plata	$\text{AgCl(s)} \rightleftharpoons \text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$	$1,8 \times 10^{-10}$
Cloruro de plomo(II)	$\text{PbCl}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{Cl}^-(\text{aq})$	$1,6 \times 10^{-5}$
Cromato de plata	$\text{Ag}_2\text{CrO}_4(\text{s}) \rightleftharpoons 2 \text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{CrO}_4^{2-}(\text{aq})$	$1,1 \times 10^{-12}$
Cromato de plomo(II)	$\text{PbCrO}_4(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+}(\text{aq}) + \text{CrO}_4^{2-}(\text{aq})$	$2,8 \times 10^{-13}$
Fluoruro de calcio	$\text{CaF}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{F}^-(\text{aq})$	$5,3 \times 10^{-9}$
Fluoruro de magnesio	$\text{MgF}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{F}^-(\text{aq})$	$3,7 \times 10^{-8}$
Fosfato de magnesio	$\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2(\text{s}) \rightleftharpoons 3 \text{Mg}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{PO}_4^{3-}(\text{aq})$	$1 \times 10^{-25}$
Hidróxido de aluminio	$\text{Al(OH)}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Al}^{3+}(\text{aq}) + 3 \text{OH}^-(\text{aq})$	$1,3 \times 10^{-33}$
Hidróxido de cromo(III)	$\text{Cr(OH)}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Cr}^{3+}(\text{aq}) + 3 \text{OH}^-(\text{aq})$	$6,3 \times 10^{-31}$
Hidróxido de hierro(III)	$\text{Fe(OH)}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + 3 \text{OH}^-(\text{aq})$	$4 \times 10^{-38}$
Hidróxido de magnesio	$\text{Mg(OH)}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{OH}^-(\text{aq})$	$1,8 \times 10^{-11}$
Ioduro de plata	$\text{AgI(s)} \rightleftharpoons \text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{I}^-(\text{aq})$	$8,5 \times 10^{-17}$
Ioduro de plomo(II)	$\text{PbI}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{I}^-(\text{aq})$	$7,1 \times 10^{-9}$
Sulfato de bario	$\text{BaSO}_4(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+}(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$	$1,1 \times 10^{-10}$
Sulfato de calcio	$\text{CaSO}_4(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$	$9,1 \times 10^{-6}$
Sulfato de estroncio	$\text{SrSO}_4(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Sr}^{2+}(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$	$3,2 \times 10^{-7}$

 \* En el Apéndice D se encuentra una relación más amplia de valores de  $K_{sp}$ .

# Producto de solubilidad, $K_{ps}$

## Relación entre $K_{ps}$ y $S$

Compuesto	$K_{ps}$	catión	anión	relación entre $K_{ps}$ y $s$
AgCl	$[Ag^+][Cl^-]$	$s$	$s$	$K_{sp} = s^2; s = (K_{sp})^{\frac{1}{2}}$
BaSO <sub>4</sub>	$[Ba^{2+}][SO_4^{2-}]$	$s$	$s$	$K_{sp} = s^2; s = (K_{sp})^{\frac{1}{2}}$
Ag <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	$[Ag^+]^2[CO_3^{2-}]$	$2s$	$s$	$K_{sp} = 4s^3; s = \left(\frac{K_{sp}}{4}\right)^{\frac{1}{3}}$
PbF <sub>2</sub>	$[Pb^{2+}][F^-]^2$	$s$	$2s$	$K_{sp} = 4s^3; s = \left(\frac{K_{sp}}{4}\right)^{\frac{1}{3}}$
Al(OH) <sub>3</sub>	$[Al^{3+}][OH^-]^3$	$s$	$3s$	$K_{sp} = 27s^4; s = \left(\frac{K_{sp}}{27}\right)^{\frac{1}{4}}$
Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	$[Ca^{2+}]^3[PO_4^{3-}]^2$	$3s$	$2s$	$K_{sp} = 108s^5; s = \left(\frac{K_{sp}}{108}\right)^{\frac{1}{5}}$

# Criterios para la precipitación y precipitación total



$$K_{\text{sp}} = [\text{Ag}^+][\text{I}^-] = 8,5 \times 10^{-17}$$

Mezclamos  $\text{AgNO}_3(\text{aq})$  y  $\text{KI}(\text{aq})$  para obtener una disolución que tiene

$$[\text{Ag}^+] = 0,010 \text{ M} \quad \text{e} \quad [\text{I}^-] = 0,015 \text{ M}.$$

¿La disolución será saturada, supersaturada o no saturada?

$$Q = [\text{Ag}^+][\text{I}^-] = (0,010)(0,015) = 1,5 \times 10^{-4} > K_{\text{sp}}$$



# El producto iónico

$Q$  se denomina generalmente *producto iónico*.

Disolución de un sólido:

$Q < K_{ps}$  Disolución insaturada  No precipitación

$Q = K_{ps}$  Disolución saturada

$Q > K_{ps}$  Disolución supersaturada  Precipitación

# Ejemplo

*Aplicación del criterio de precipitación a un soluto poco soluble.*

Se añaden tres gotas de KI 0,20 M a 100,0 mL de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  0,010 M. ¿Se formará un precipitado de ioduro de plomo? (Suponga que 1 gota = 0,05 mL.)



*Determine la cantidad de  $\text{I}^{-}$  presente en la disolución:*

$$n_{\text{I}^{-}} = 3 \text{ gotas} \frac{0,05 \text{ mL}}{1 \text{ gota}} \frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ mL}} \frac{0,20 \text{ mol KI}}{1 \text{ L}} \frac{1 \text{ mol I}^{-}}{1 \text{ mol KI}}$$

$$= 3 \times 10^{-5} \text{ mol I}^{-}$$

# Ejemplo

*Determine la concentración de I<sup>-</sup> en la disolución:*

$$[I^-] = \frac{3 \times 10^{-5} \text{ mol I}^-}{0,1000 \text{ L}} = 3 \times 10^{-4} \text{ mol I}^-$$

*Aplicación del criterio de precipitación:*

$$\begin{aligned} Q &= [Pb^{2+}][I^-]^2 = (0,010)(3 \times 10^{-4})^2 \\ &= 9 \times 10^{-10} < K_{sp} = 7,1 \times 10^{-9} \end{aligned}$$



(a)



(b)

## 12.3. Factores que modifican la solubilidad

# Factores que afectan al equilibrio de solubilidad

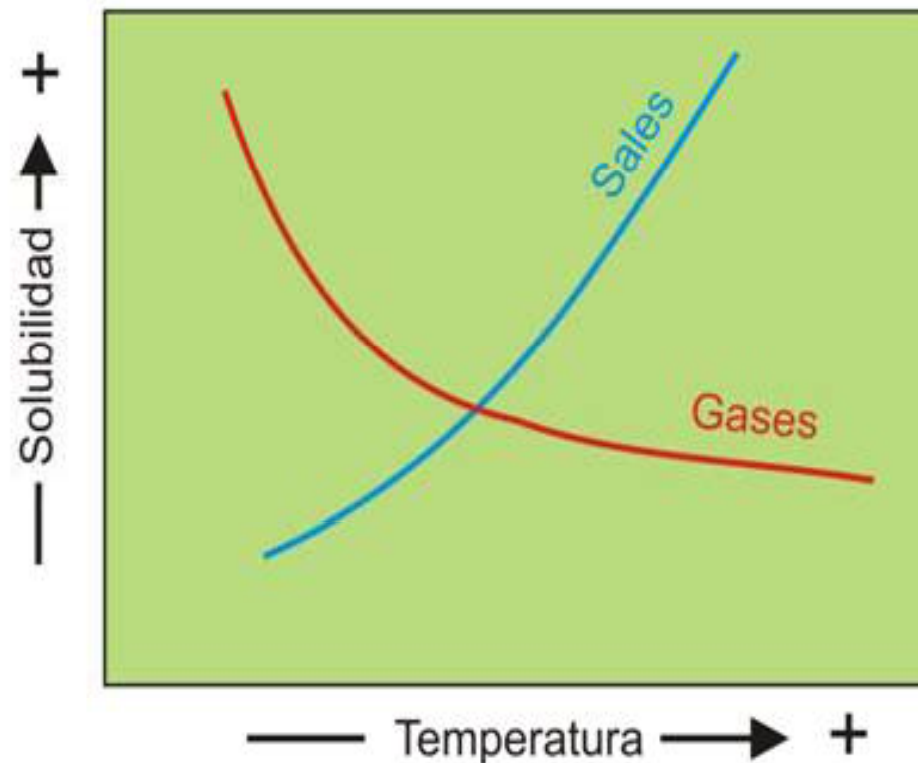
- **Temperatura**
- **Efecto del ión común**
- **Efectos del pH**



(a) (b) (c)

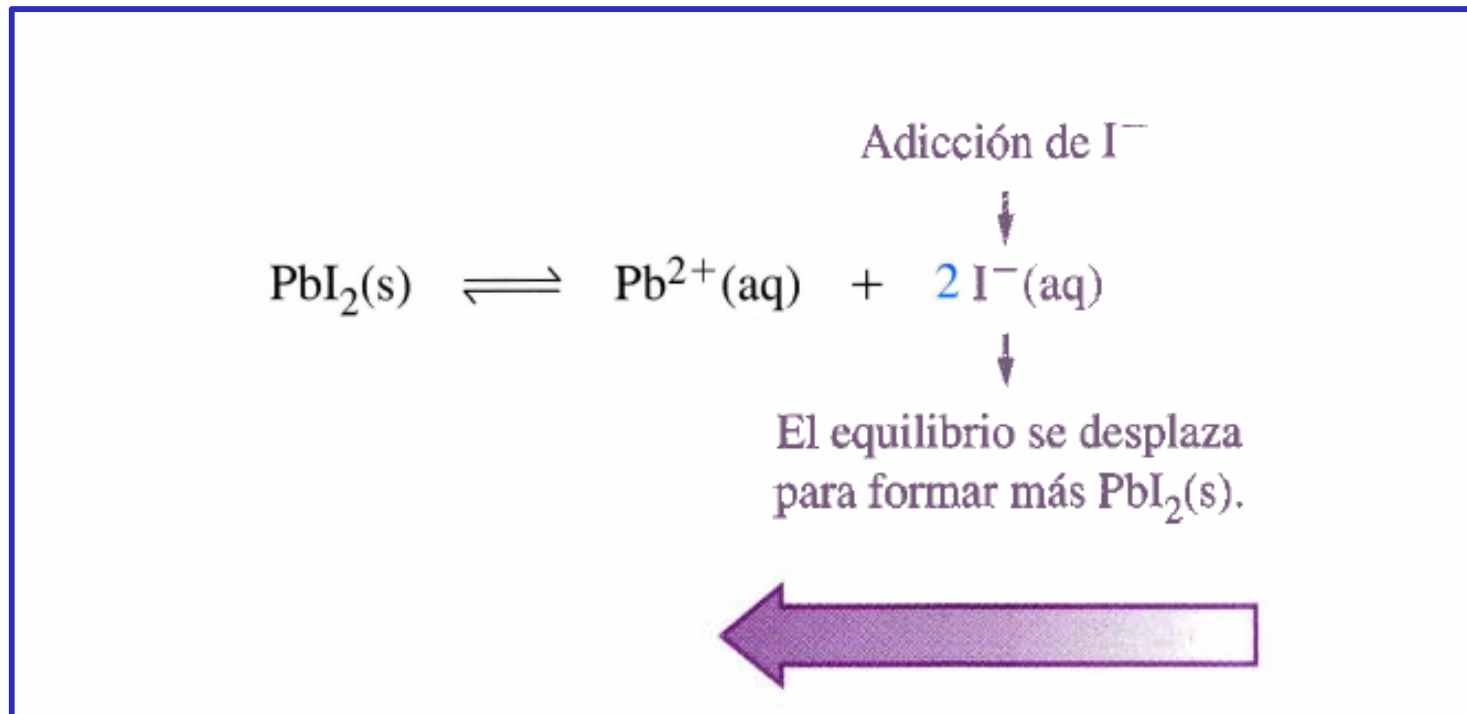
# Factores que afectan al equilibrio de solubilidad

**Temperatura:** Si  $\Delta H > 0$ , T aumenta, Se favorece la disociación



# Factores que afectan al equilibrio de solubilidad

**Efecto del ión común:** Disminuye la solubilidad



# Factores que afectan al equilibrio de solubilidad

**Efecto del ión común:** Disminuye la solubilidad

¿Cual es la solubilidad de AgBr en (a) agua pura y (b) 0.0010 M NaBr?



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

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

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



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



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

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

$$K_{ps} = 0.0010 \times s$$

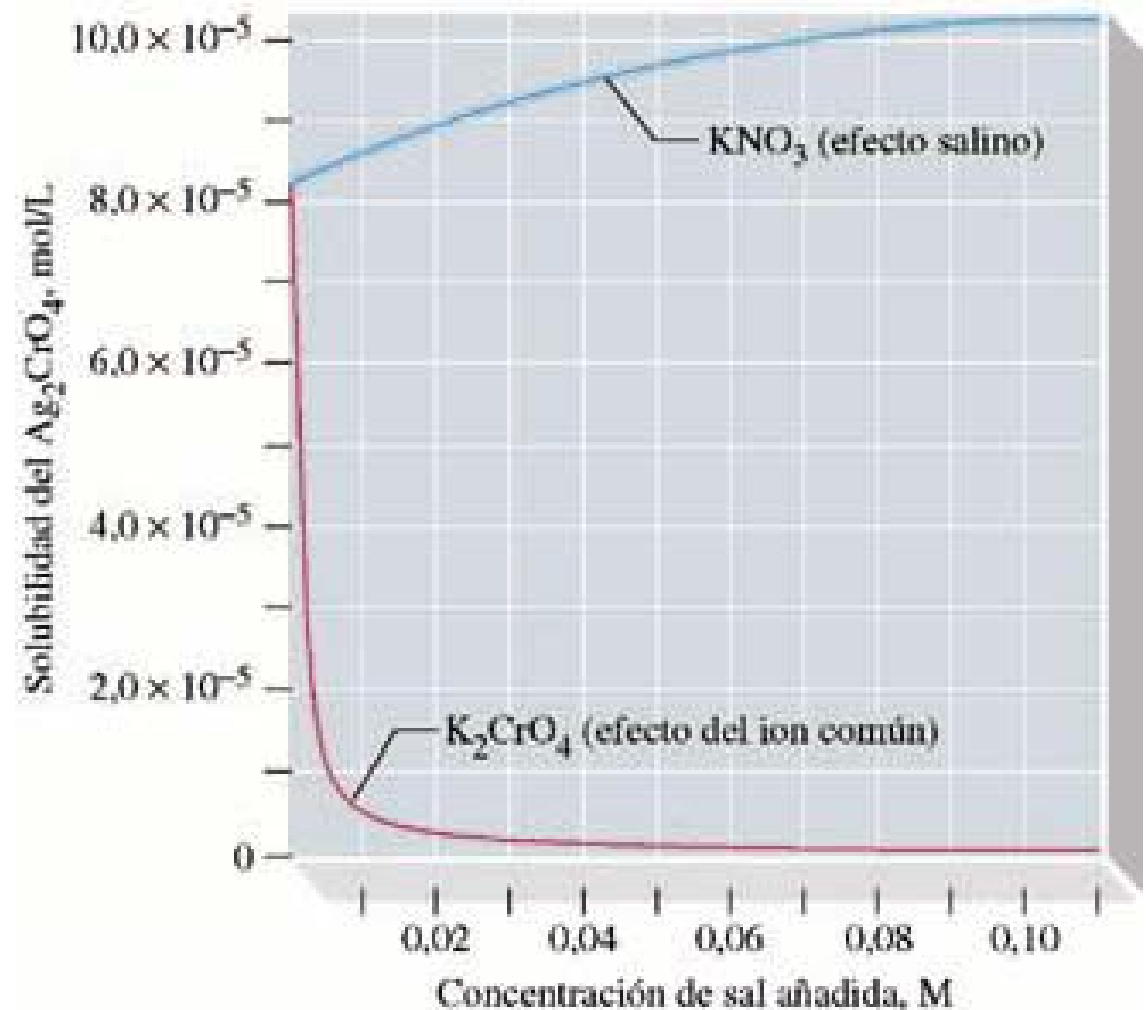
$$s = 7.7 \times 10^{-10}$$



# Factores que afectan al equilibrio de solubilidad

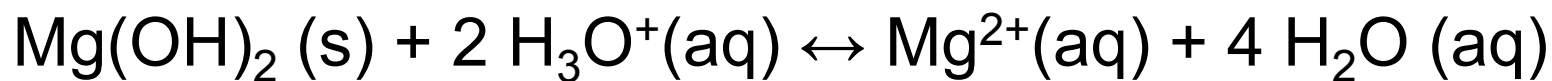
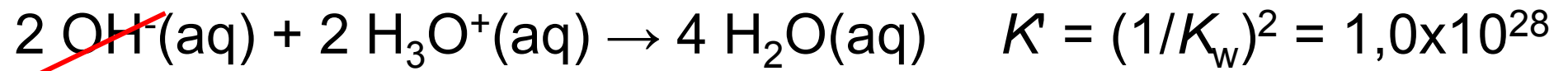
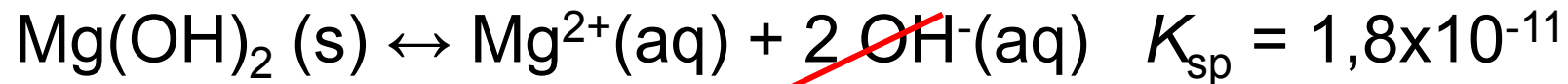
**Efecto del ión común:**  
Disminuye la solubilidad

**Efecto salino:**  
Aumenta la solubilidad



# Factores que afectan al equilibrio de solubilidad

**Efecto del pH:** Existen sales cuya solubilidad depende del pH

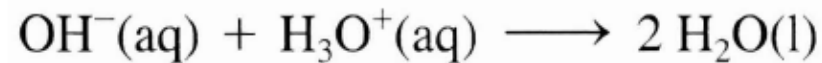


$$K = K_{\text{sp}}(1/K_w)^2 = (1,8 \times 10^{-11})(1,0 \times 10^{-14}) = 1,8 \times 10^{17}$$

# Factores que afectan al equilibrio de solubilidad

**Efecto del pH:** Existen sales cuya solubilidad depende del pH

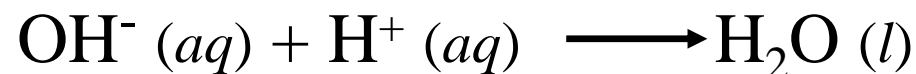
- Bases insolubles se disuelven en disoluciones de ácidos
- Ácidos insolubles se disuelven en disoluciones básicas



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



$$K_{ps} = (s)(2s)^2 = 4s^3 \quad 4s^3 = 1.2 \times 10^{-11} \quad s = 1.4 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$[\text{OH}^-] = 2s = 2.8 \times 10^{-4} \text{ M} \quad \text{pOH} = 3.55 \quad \text{pH} = 10.45$$



# Factores que afectan al equilibrio de solubilidad



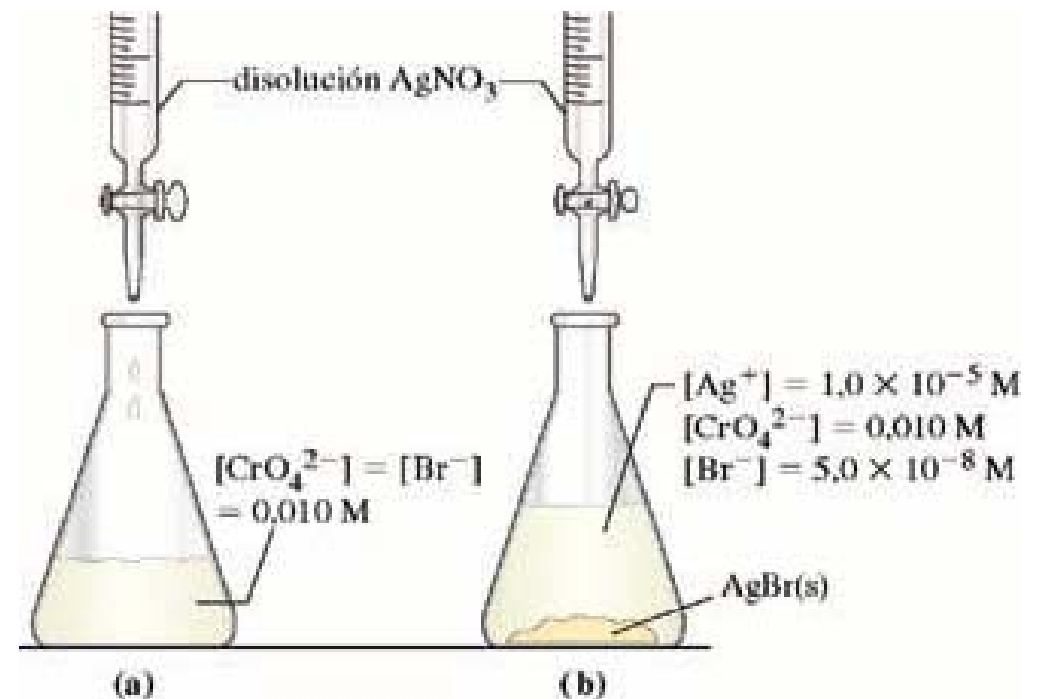
- A pH menor que 10,45  Aumenta solubilidad del  $\text{Mg(OH)}_2$
- A pH mayores que 10.45  Disminuye la solubilidad del  $\text{Mg(OH)}_2$

## 12.3. Precipitación fraccionada.

# Precipitación fraccionada

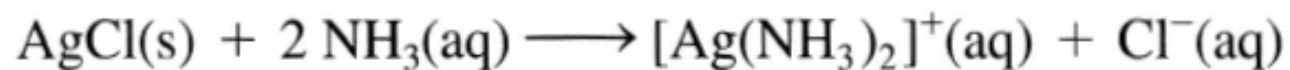
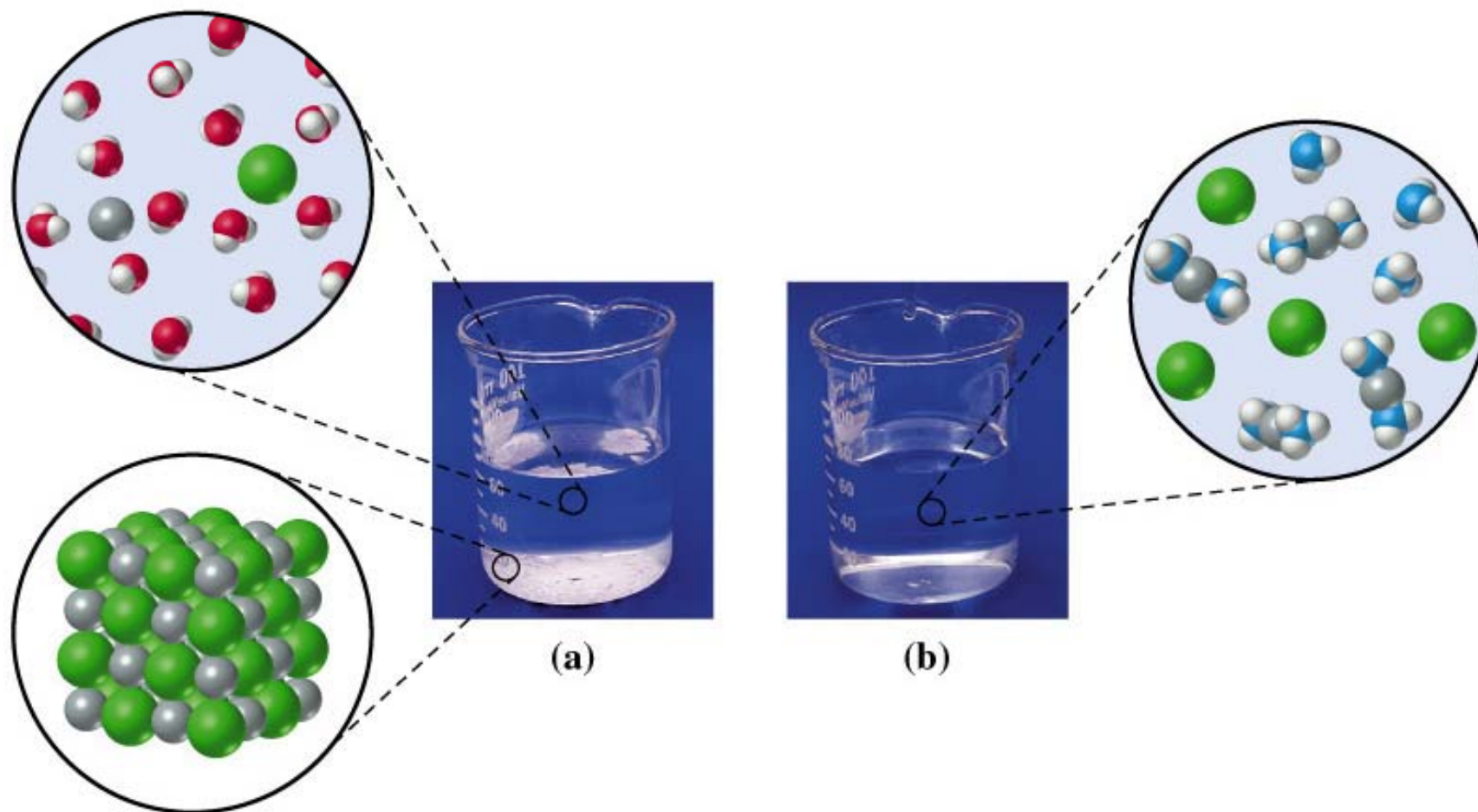
- Una técnica en la que dos o más iones en disolución, todos ellos capaces de precipitar con un reactivo común, se separan mediante ese reactivo: un ion precipita mientras que el otro o los otros permanecen en disolución.

- Las diferencias significativas en las solubilidades son necesarias.



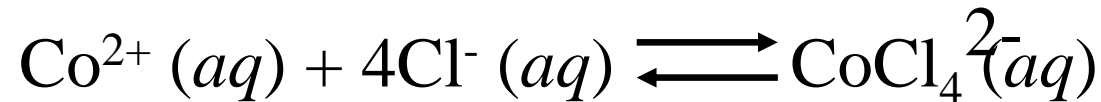
12.4.  
Sales complejas:  
Definición, propiedades, disociación  
e importancia

# Equilibrios que implican iones complejos





# Formación de iones complejos



La constante de *formación o constante de estabilización* ( $K_f$ ) es la constante de equilibrio para la formación de iones complejos

$$K_f = \frac{[\text{CoCl}_4^{2-}]}{[\text{Co}^{2+}][\text{Cl}^{-}]^4}$$

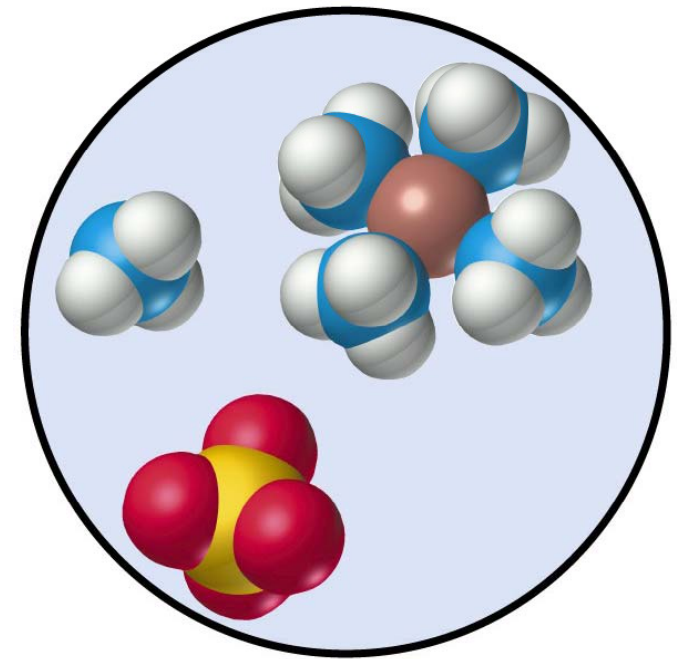
$K_f \uparrow$       Estabilidad del complejo  $\uparrow$

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

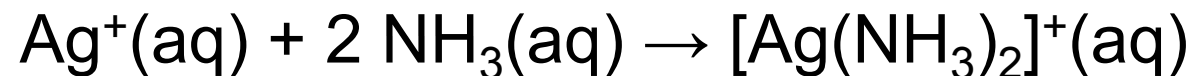
Complex Ion	Equilibrium Expression	Formation Constant ( $K_f$ )
$\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$	$\text{Ag}^+ + 2\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$	$1.5 \times 10^7$
$\text{Ag}(\text{CN})_2^-$	$\text{Ag}^+ + 2\text{CN}^- \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{CN})_2^-$	$1.0 \times 10^{21}$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

# iones complejos

- Compuestos de coordinación:
  - Sustancias que contienen iones complejos.
- Iones complejos:
  - Un anión o catión poliatómico compuesto por
    - un ion metálico central.
    - ligandos.



# Constantes de formación de iones complejos



$$K_{\text{f}} = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2} = 1,6 \times 10^7$$

# Ejemplo

*Determine si se formará un precipitado en una disolución que contiene iones complejos.*

Se disuelve una muestra de 0,10 mol de  $\text{AgNO}_3$  en 1,00 L de  $\text{NH}_3$  1,00 M. Si se añade 0,010 mol de  $\text{NaCl}$  a esta disolución, ¿precipitará el  $\text{AgCl(s)}$ ?

*Supongamos que el valor de  $K_f$  es muy grande:*



Conc. inicial:	0,10 M	1,00 M	0 M
Cambio:	-0,10 M	-0,20 M	+0,10 M
Conc. equil.:	( $\approx 0$ ) M	0,80 M	0,10 M

# Ejemplo

*[Ag<sup>+</sup>] es pequeño pero no 0, utilice K<sub>f</sub> para calcular [Ag<sup>+</sup>]:*



Conc. inicial:    0 M                      0,80 M                      0,10 M

Cambios:            +x M                      +2x M                      -x M

Conc. equil.:    x M                      0,80 + 2x M                      0,10 - x M

$$K_f = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2} = \frac{0,10-x}{x(0,80+2x)^2} \approx \frac{0,10}{x(0,80)^2} = 1,6 \times 10^7$$

$$x = [\text{Ag}^+] = \frac{0,10}{(1,6 \times 10^7)(0,80)^2} = 9,8 \times 10^{-9} \text{ M}$$

# Ejemplo

Compare  $Q_{sp}$  con  $K_{sp}$  y determine si se producirá la precipitación:

$$Q_{sp} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = (9,8 \times 10^{-9})(1,0 \times 10^{-2}) = 9,8 \times 10^{-11}$$

$$K_{sp} = 1,8 \times 10^{-10}$$

$$Q_{sp} < K_{sp}$$

AgCl no precipita.