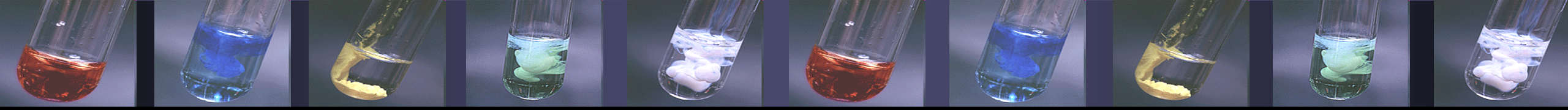
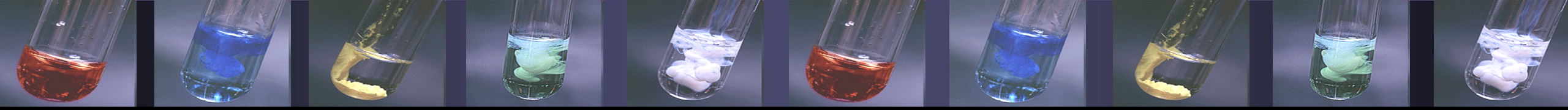


UNIDAD VI
EQUILIBRIO DE SOLUBILIDAD



EQUILIBRIO DE SOLUBILIDAD

- La solubilidad y el producto de solubilidad.
- Efecto de ion común y la solubilidad.
- La precipitación, predicción de las reacciones de precipitación.
- Precipitación selectiva.
- Interconversión de precipitados
- Disolución de precipitados
- pH y solubilidad.



EQUILIBRIO DE SOLUBILIDAD

Equilibrios de disolución o precipitación son de tipo heterogéneo

Solubilidad de un soluto en un disolvente:

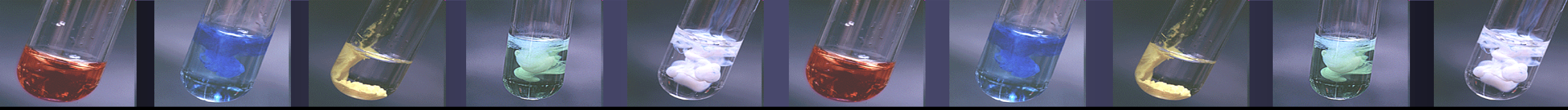
- Máxima cantidad de soluto que puede disolverse en una cantidad fija de disolvente, a determinada temperatura.
- Cantidad de soluto necesaria para formar una disolución saturada en una cantidad dada de disolvente, a determinada temperatura

Solubilidad (s)

Gramos soluto/100 mL disolvente

Gramos soluto/L disolución

Moles soluto/L disolución (**s mol/L**)



EQUILIBRIO DE SOLUBILIDAD

Concentración

< s: Solución insaturada

= s: Solución saturada

> s: Solución sobresaturada

Ejemplo NaCl en agua a 0°C $S=35,7$ g/100 mL agua

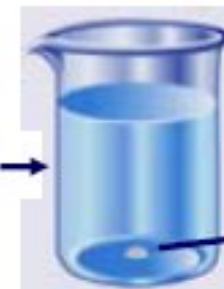
30 g de NaCl /100 ml de agua



Insaturada

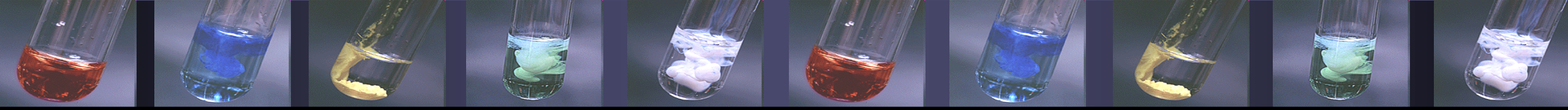
40 g de NaCl /100 ml de agua

35,7 gr disueltos →



→ 4,3 gr no disueltos

Saturada



ANÁLISIS DE LA SOLUBILIDAD

1- Aspecto cualitativo:

¿Qué tipo de solutos son más o menos solubles en un determinado solvente?

2- Aspecto cuantitativo:

¿Qué cantidad de compuesto se solubiliza?

¿Qué factores afectan la solubilidad del mismo?

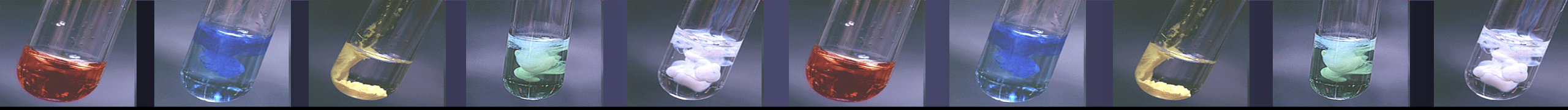
**Sólidos
iónicos**

- Solubles
- Ligeramente solubles
- Insolubles

($s > 2 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$)

($\text{mol/L} 10^{-5} \text{ mol/L} < s < 2 \times 10^{-2}$)

($s < 10^{-5} \text{ mol/L}$)



EQUILIBRIO DE SOLUBILIDAD

Equilibrio que se establece entre un compuesto iónico poco soluble y sus iones en disolución

Al agregar
un soluto al
solvente:

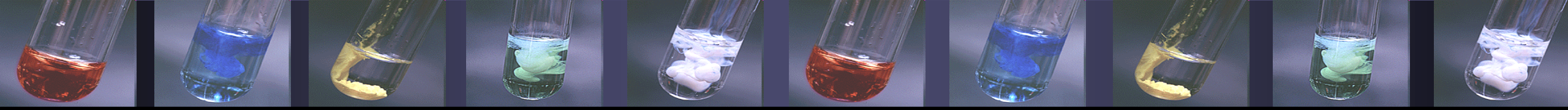


Equilibrio

Velocidad disolución = velocidad precipitado

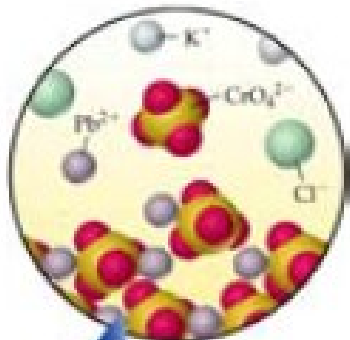


Equilibrio heterogéneo: entre 2 fases (sólido y disolución saturada)



EQUILIBRIO DE SOLUBILIDAD

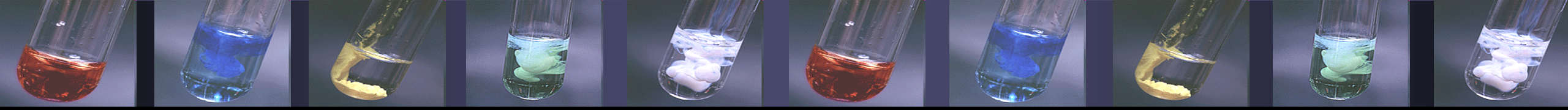
Reacciones de precipitación: Aquellas que dan como resultado la formación de un producto insoluble.



Precipitado: Sólido insoluble que se forma por una reacción en disolución.

Al mezclar dos sales solubles que forman un precipitado





Constante de Producto de Solubilidad (Kps)

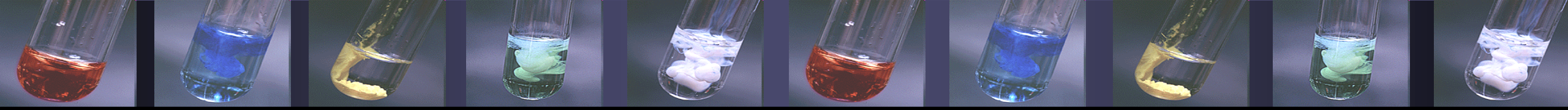
Kps: Constante de equilibrio para el equilibrio que se establece entre un soluto y sus iones en una disolución saturada



$$K_c = [\text{Pb}^{+2}][\text{CrO}_4^{-2}] = 2.0 \times 10^{-14} = K_{ps}$$

Recordar: Los sólidos puros no intervienen en la expresión de K_c , por ser su concentración constante.

Escribir la ecuación para el equilibrio de solubilidad y la expresión de Kps para a) Ca F_2 , b) $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$



Constante de Producto de Solubilidad (Kps)

Compuesto	K_{ps}	Compuesto	K_{ps}
Hidróxido de aluminio $[Al(OH)_3]$	1.8×10^{-33}	Cromato de plomo(II) $(PbCrO_4)$	2.0×10^{-14}
Carbonato de bario $(BaCO_3)$	8.1×10^{-9}	Fluoruro de plomo(II) (PbF_2)	4.1×10^{-8}
Fluoruro de bario (BaF_2)	1.7×10^{-6}	Yoduro de plomo(II) (PbI_2)	1.4×10^{-8}
Sulfato de bario $(BaSO_4)$	1.1×10^{-10}	Sulfuro de plomo(II) (PbS)	3.4×10^{-28}
Sulfuro de bismuto (Bi_2S_3)	1.6×10^{-72}	Carbonato de magnesio $(MgCO_3)$	4.0×10^{-5}
Sulfuro de cadmio (CdS)	8.0×10^{-28}	Hidróxido de magnesio $[Mg(OH)_2]$	1.2×10^{-11}
Carbonato de calcio $(CaCO_3)$	8.7×10^{-9}	Sulfuro de manganeso(II) (MnS)	3.0×10^{-14}
Fluoruro de calcio (CaF_2)	4.0×10^{-11}	Cloruro de mercurio(I) (Hg_2Cl_2)	3.5×10^{-18}
Hidróxido de calcio $[Ca(OH)_2]$	8.0×10^{-6}	Sulfuro de mercurio(II) (HgS)	4.0×10^{-54}
Fosfato de calcio $[Ca_3(PO_4)_2]$	1.2×10^{-26}	Sulfuro de níquel(II) (NiS)	1.4×10^{-24}
Hidróxido de cromo(III) $[Cr(OH)_3]$	3.0×10^{-29}	Bromuro de plata $(AgBr)$	7.7×10^{-13}
Sulfuro de cobalto(II) (CoS)	4.0×10^{-21}	Carbonato de plata (Ag_2CO_3)	8.1×10^{-12}
Bromuro de cobre(I) $(CuBr)$	4.2×10^{-8}	Cloruro de plata $(AgCl)$	1.6×10^{-10}
Yoduro de cobre(I) (CuI)	5.1×10^{-12}	Yoduro de plata (AgI)	8.3×10^{-17}
Hidróxido de cobre(II) $[Cu(OH)_2]$	2.2×10^{-20}	Sulfato de plata (Ag_2SO_4)	1.4×10^{-5}
Sulfuro de cobre(II) (CuS)	6.0×10^{-37}	Sulfuro de plata (Ag_2S)	6.0×10^{-51}
Hidróxido de hierro(II) $[Fe(OH)_2]$	1.6×10^{-14}	Carbonato de estroncio $(SrCO_3)$	1.6×10^{-9}
Hidróxido de hierro(III) $[Fe(OH)_3]$	1.1×10^{-36}	Sulfato de estroncio $(SrSO_4)$	3.8×10^{-7}
Sulfuro de hierro(II) (FeS)	6.0×10^{-19}	Sulfuro de estaño(II) (SnS)	1.0×10^{-26}
Carbonato de plomo(II) $(PbCO_3)$	3.3×10^{-14}	Hidróxido de zinc $[Zn(OH)_2]$	1.8×10^{-14}
Cloruro de plomo(II) $(PbCl_2)$	2.4×10^{-4}	Sulfuro de zinc (ZnS)	3.0×10^{-23}

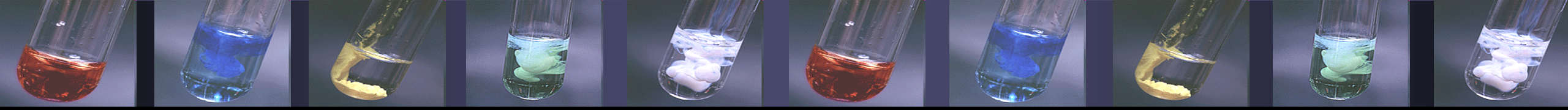
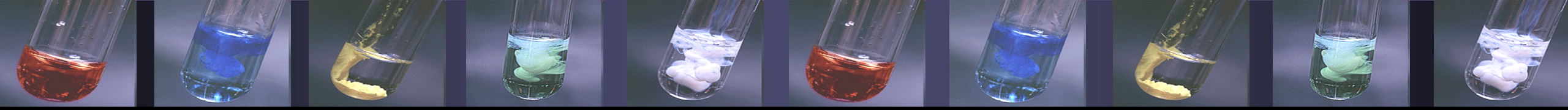


TABLA 16.3 Relación entre K_{ps} y solubilidad molar (s)

Compuesto	Expresión K_{ps}	Catión	Anión	Relación entre K_{ps} y s
AgCl	$[Ag^+][Cl^-]$	s	s	$K_{ps} = s^2; s = (K_{ps})^{\frac{1}{2}}$
BaSO ₄	$[Ba^{2+}][SO_4^{2-}]$	s	s	$K_{ps} = s^2; s = (K_{ps})^{\frac{1}{2}}$
Ag ₂ CO ₃	$[Ag^+]^2[CO_3^{2-}]$	$2s$	s	$K_{ps} = 4s^3; s = \left(\frac{K_{ps}}{4}\right)^{\frac{1}{3}}$
PbF ₂	$[Pb^{2+}][F^-]^2$	s	$2s$	$K_{ps} = 4s^3; s = \left(\frac{K_{ps}}{4}\right)^{\frac{1}{3}}$
Al(OH) ₃	$[Al^{3+}][OH^-]^3$	s	$3s$	$K_{ps} = 27s^4; s = \left(\frac{K_{ps}}{27}\right)^{\frac{1}{4}}$
Ca ₃ (PO ₄) ₂	$[Ca^{2+}]^3[PO_4^{3-}]^2$	$3s$	$2s$	$K_{ps} = 108s^5; s = \left(\frac{K_{ps}}{108}\right)^{\frac{1}{5}}$



Producto de Solubilidad v/s Solubilidad

Kps



- Constante del producto de solubilidad (adimensional)
- Sólo varía con la T

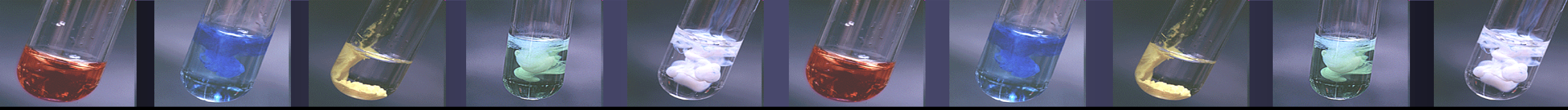
Solubilidad



- Concentración de una solución saturada (g/ml, mol/L)
- Es afectada por diversos factores (además de T)



Concentración mol/L del compuesto en una disolución saturada

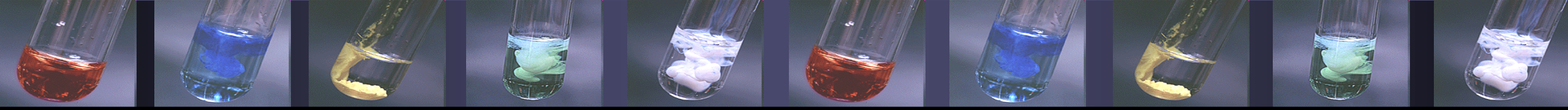


Cálculo de K_{ps} a partir de datos de solubilidad

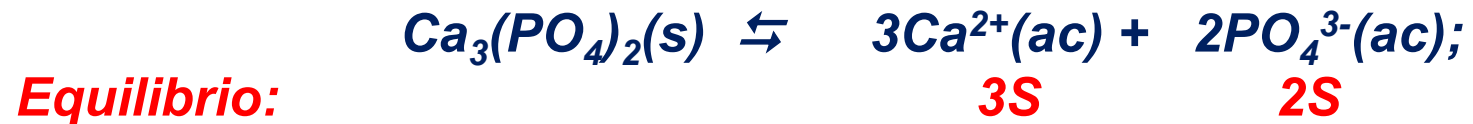
¿Cuál es el K_{ps} del $\text{Ca}(\text{OH})_2$ si su solubilidad es 0.932 g/L?

¿Cuáles son las concentraciones de Ca^{+2} y OH^- ?

Ca: 40.0 g/mol; O: 16.0 g/mol; H: 1.0 g/mol



El Kps del $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ es 2.10×10^{-26} . Calcule la solubilidad molar (S) de la sal.



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

Ca: 40 g/mol
P: 31 g/mol
O: 15 g/mol

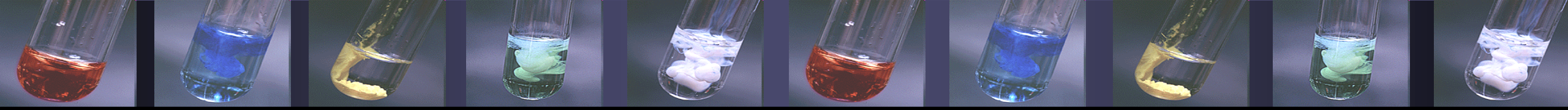
$$\text{Kps} = [3S]^3 [2S]^2$$

$$2,1 \times 10^{-26} = 108S^5$$

¿Solubilidad g/L?

$$S = \sqrt[5]{(1,94 \times 10^{-28})}$$

$$S = 2,87 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$$



Producto de Solubilidad v/s Solubilidad

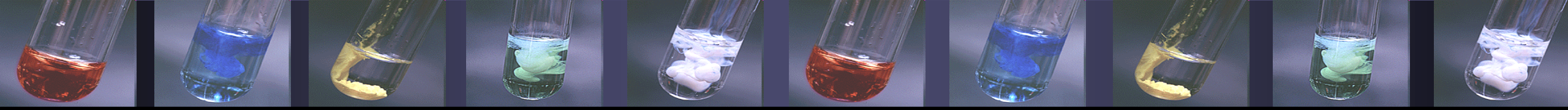
Sal	K_{ps}	S_M (mol/l)	S (g/l)
CaC_2O_4	$2,27 \times 10^{-9}$	$4,76 \times 10^{-5}$	$6,1 \times 10^{-3}$
CaF_2	$4,0 \times 10^{-11}$	$2,15 \times 10^{-4}$	$1,68 \times 10^{-2}$

!IMPORTANTE!

- Menor valor de K_{ps} no siempre implica menor S. CaC_2O_4 : $S_M = (K_{ps})^{1/2}$; CaF_2 : $S_M = (K_{ps})^{1/3}$
- Solo pueden compararse en forma directa las sales con igual estequiometria \Rightarrow sus S_M están relacionadas de la misma forma que sus valores de K_{ps} .

Comparar: AgCl ($K_{ps} = 1,8 \times 10^{-10}$), AgBr ($K_{ps} = 3,3 \times 10^{-13}$), AgI ($K_{ps} = 1,5 \times 10^{-16}$)

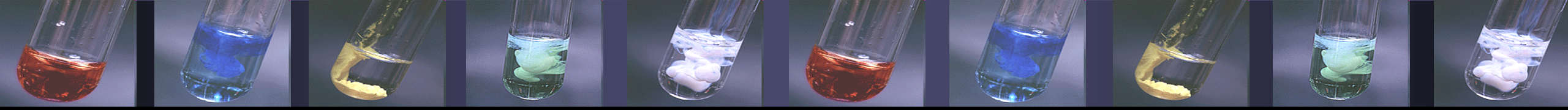
$S(\text{AgCl}) > S(\text{AgBr}) > S(\text{AgI})$; En todas: $S = (K_{ps})^{1/2}$



Producto de Solubilidad v/s Solubilidad

A partir de la siguiente tabla ordene las sales en orden creciente por su solubilidad.

Sal	Kps
Ag_3PO_4	1.3×10^{-20}
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	2.0×10^{-29}
$\text{Al}(\text{OH})_3$	5.0×10^{-33}
AgI	8.3×10^{-17}
$\text{Cu}(\text{OH})_2$	2.2×10^{-20}



Predicción de Precipitación

Se mezclan dos disoluciones que contienen dos iones que pueden formar una sal insoluble (AB)



¿Cómo determinar si se formará un precipitado?

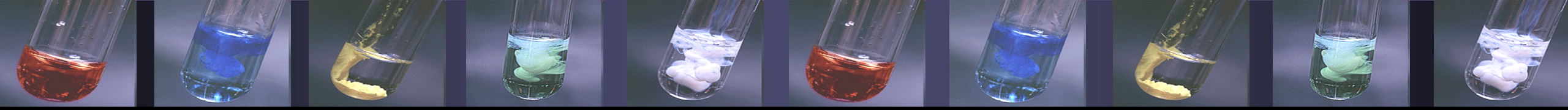


Comparar: Q_{ps} con K_{ps}

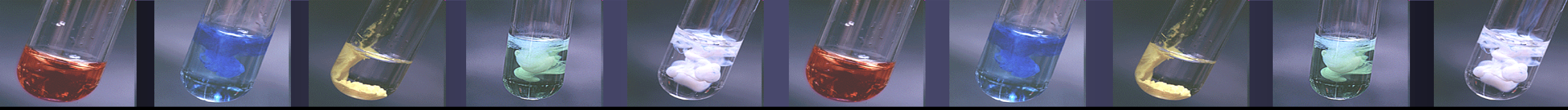
$Q = K_{ps}$ Equilibrio: Solución saturada

$Q > K_{ps}$ Solución sobresaturada: El exceso precipita (se desplaza hacia la izquierda)

$Q < K_{ps}$ Solución no saturada: La precipitación no puede ocurrir

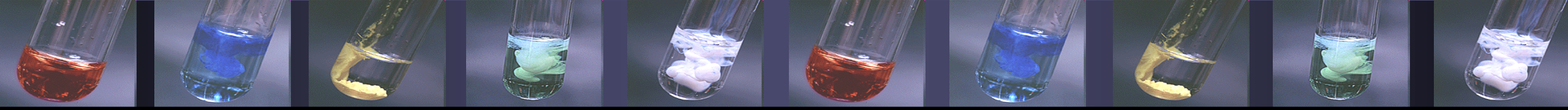


200 mL de BaCl_2 0.00400 mol/L se agregan exactamente 600 mL de K_2SO_4 0.00800 mol/L.
¿Se formará precipitado? $K_{ps}=1.10 \times 10^{-10}$



Separación de Iones por Precipitación Fraccionada

Las **soluciones salinas** en ocasiones es conveniente **separarlas** en sus iones constituyentes. Se puede realizar esta separación mediante la utilización de un **reactivo específico** ó por ajuste del **pH** de la solución.

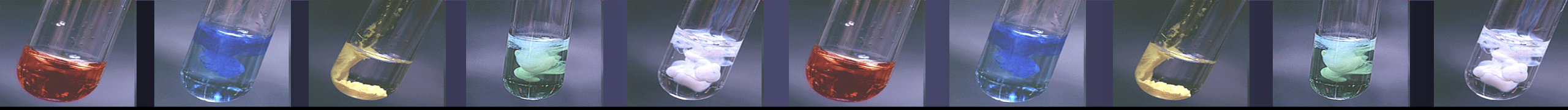


Se añade nitrato de plata poco a poco a una disolución 0.0200 mol/L de iones Cl^- y 0.0200 mol/L de iones Br^- . Calcúlese la concentración de los iones Ag^+ (en mol/L) que se necesita para iniciar:

- a) La precipitación del AgBr $K_{\text{PS}}=7.70 \times 10^{-13}$
- b) La precipitación del AgCl $K_{\text{PS}}=1.60 \times 10^{-10}$
- c)Cuál precipita primero

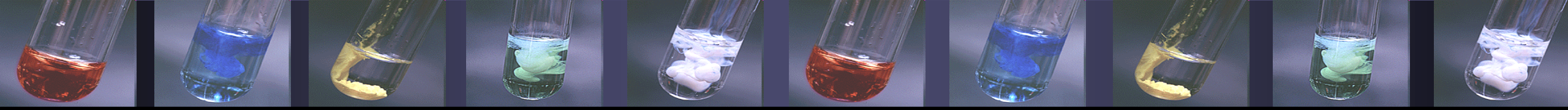
¿Cuál es la concentración de los iones Br^- que queda en disolución justo antes de que el AgCl comience a precipitar?

¿Cuál es el porcentaje de Br^- que queda en disolución (el **Bromuro disuelto**) cuando precipita el AgCl



Intercorvención de Precipitados

Sí a 20 mL de BaCO_3 se agrega 10 mL de K_2CrO_4 0.10 mol/L, prediga si presipita el $\text{BaCrO}_4(\text{s})$.
 $K_{\text{ps}}(\text{BaCrO}_4): 8.5 \times 10^{-11}$, $K_{\text{ps}}(\text{BaCO}_3): 1.6 \times 10^{-9}$



FACTORES QUE AFECTAN A LA SOLUBILIDAD.

1. Temperatura

Afecta a K_{ps} , dado que es un constante de equilibrio.

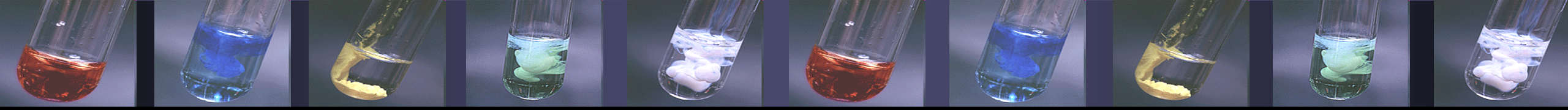
Para la reacción de disolución:



Si $\Delta H^\circ_{dis} > 0$ (endotérmica) $\rightarrow T \uparrow \quad K_{ps} \uparrow \quad s \uparrow$

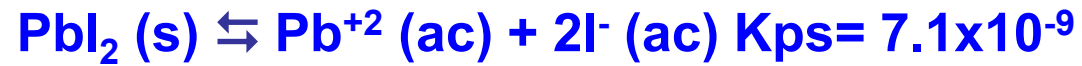
Si $\Delta H^\circ_{dis} < 0$ (exotérmica) $\rightarrow T \uparrow \quad K_{ps} \downarrow \quad s \downarrow$

En la mayoría de los casos, s aumenta con un aumento de la temperatura

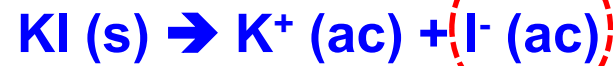


FACTORES QUE AFECTAN A LA SOLUBILIDAD.

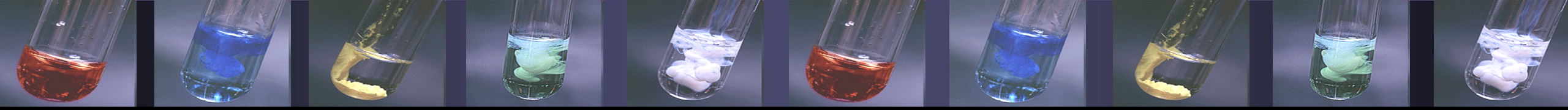
2. Efecto del Ión Común



Al agregar una sal que
contiene un ión en común:

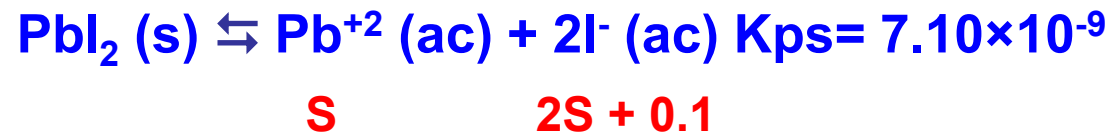


ión común



Efecto ión común y la solubilidad

¿Cuál es la solubilidad en mol/l de PbI_2 en una disolución de KI 0.100 mol/L?

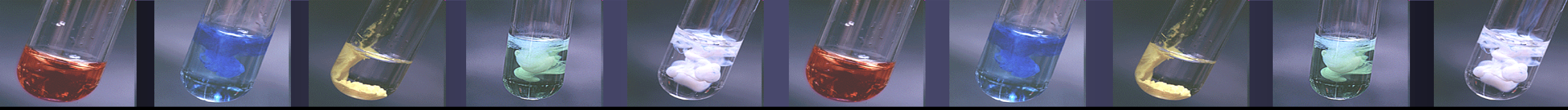


$$K_{\text{ps}} = S(2S + 0.1)^2 \text{ como } S \ll 0.1$$

$$K_{\text{ps}} \approx S(0.1)^2$$

$$s = \frac{7.10 \times 10^{-9}}{(0.100)^2} = 7.10 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$$

La solubilidad de una sal poco soluble **disminuye** en presencia de una sal soluble que proporcione un ión común



Efecto ión común y la solubilidad

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

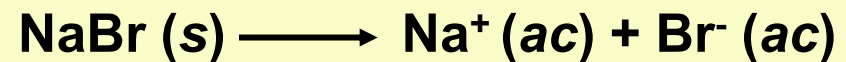
¿Cuál es la solubilidad molar del AgBr en (a) agua pura y (b) 0.0010 M NaBr?



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

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

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



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

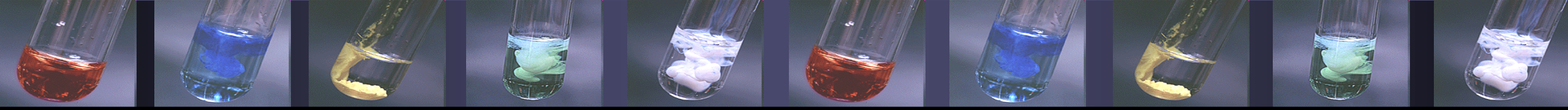


$$[\text{Ag}^+] = s$$

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

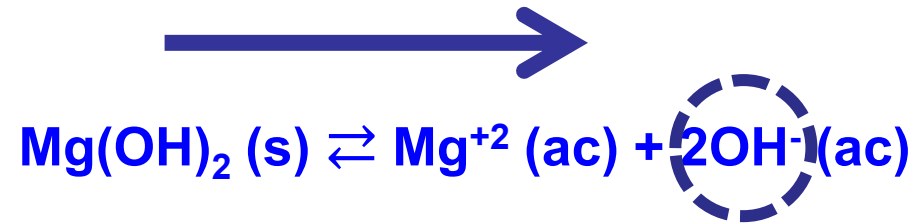
$$K_{ps} = 0.0010 \times s$$

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



FACTORES QUE AFECTAN A LA SOLUBILIDAD.

3. pH



Si pH ↓ (agregar H⁺)

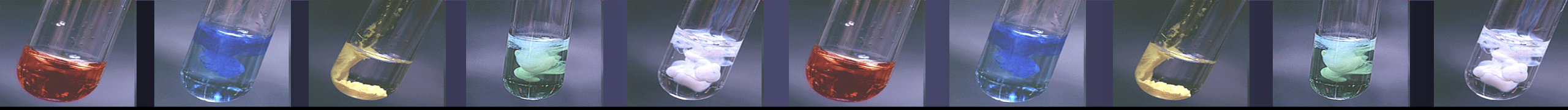


Reacción de neutralización:

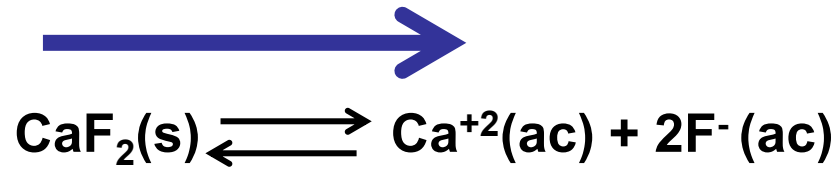


Consecuencia: La reacción se desplaza aumentando la **solubilidad** de la sal.

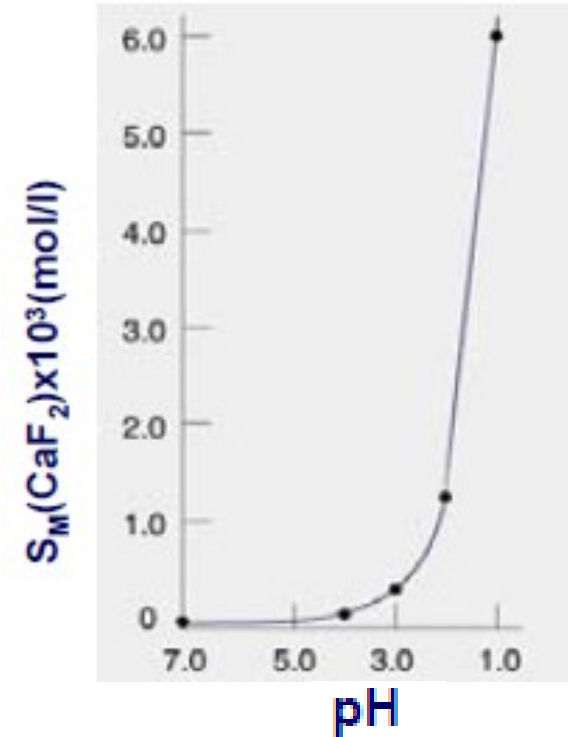
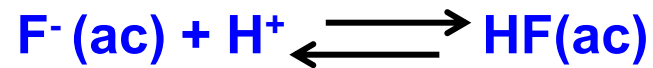
Este efecto ocurre en todas las sales cuyo anión presente carácter básico (OH⁻, base conjugada de un ácido débil)



El pH y la solubilidad

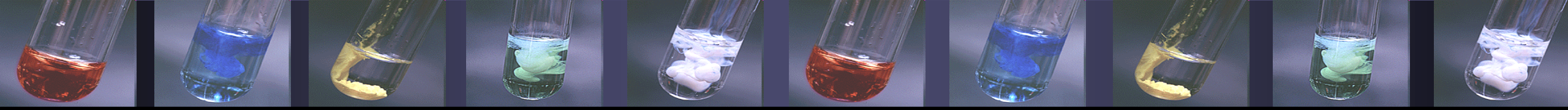


Si pH ↓ (agregamos H⁺)



Consecuencia: La solubilidad de las sales que contienen **aniones básicos** *aumenta* con la disminución de pH

¿La disminución del pH, aumentará la solubilidad del AgCl?



El pH y la solubilidad

- Las bases Insolubles se disuelven en las disoluciones ácidas
- Los ácidos Insolubles se disuelven en las disoluciones básicas



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

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

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

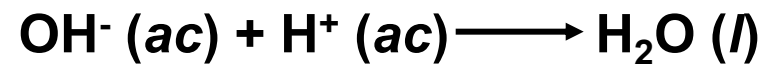
$$s = 1.4 \times 10^{-4} M$$

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

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

Con pH menor que 10.45

disminuye $[\text{OH}^-]$

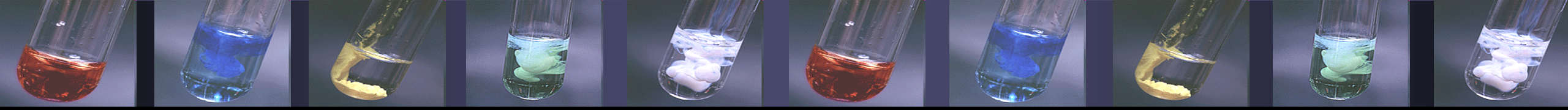


Aumenta la solubilidad de Mg(OH)_2

Con pH mayor que 10.45

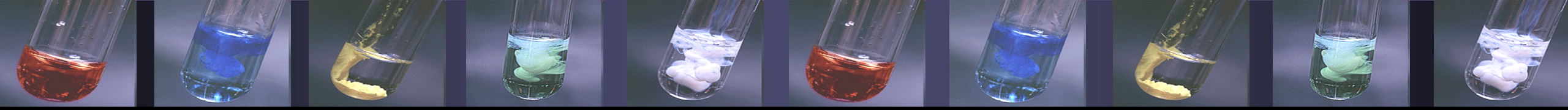
Aumenta $[\text{OH}^-]$

Disminuye la solubilidad de Mg(OH)_2

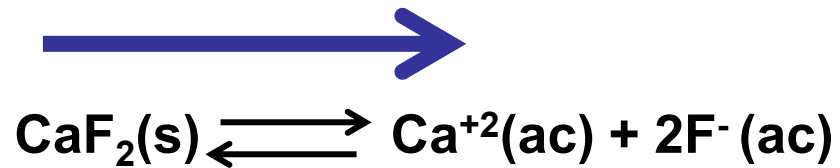


La solubilidad mol/L del $\text{Mg}(\text{OH})_2$ en agua pura es 1.4×10^{-4} mol/L. Calcúlese su solubilidad molar en un medio amortiguador cuyo pH es:

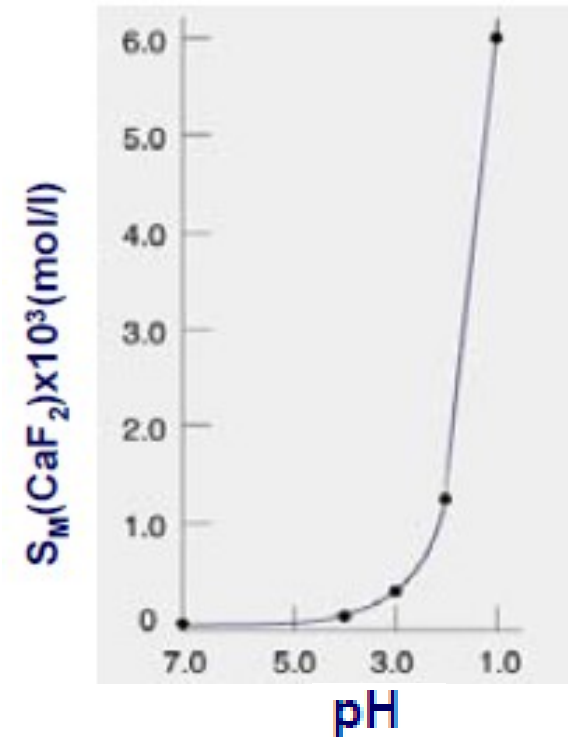
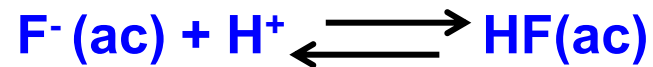
- a) 12.00**
- b) 9.00**



El pH y la solubilidad

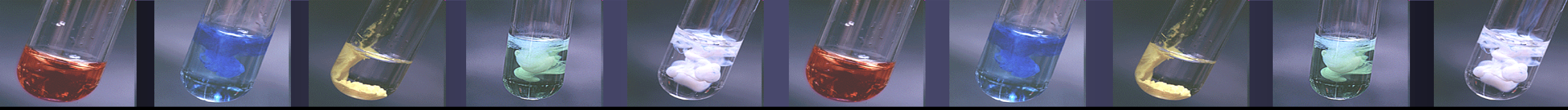


Si pH ↓ (agregamos H⁺)



Consecuencia: La solubilidad de las sales que contienen **aniones básicos** *aumenta* con la disminución de pH

¿La disminución del pH, aumentará la solubilidad del AgCl?

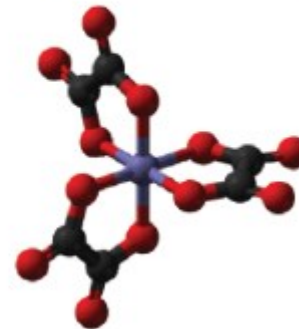
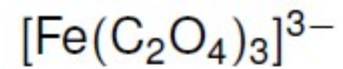
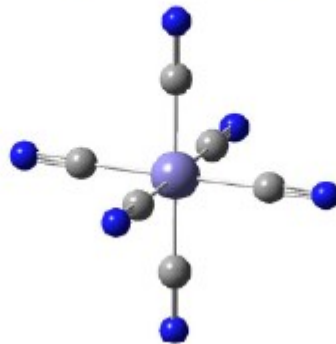
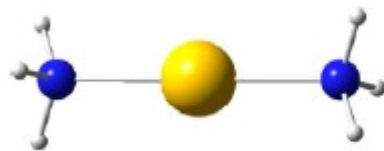
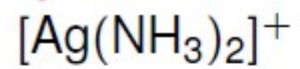
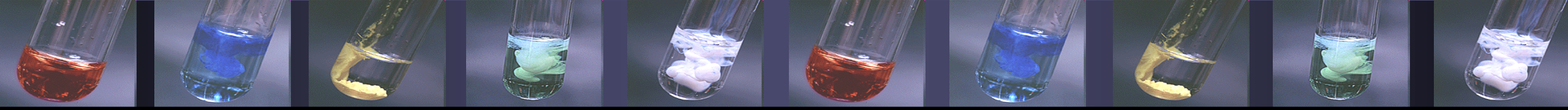


Separación de Iones por Precipitación Fraccionada

Se dispone de una solución que contiene iones: Cl^- , Br^- y CrO_4^{2-} en una concentración de 0.0100 mol/L y se agrega lentamente sobre esta solución AgNO_3 , considerando que no hay cambio de volumen:

- a) Que anión precipita primero.
- b) cual es la concentración del primer anión cuando comienza a precipitar el segundo.
- c) que % de los dos primeros aniones ha precipitado cuando comienza a precipitar el tercer anión.

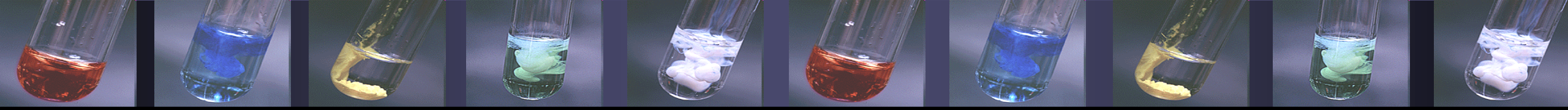
Datos: $K_{ps_{\text{AgCl}}} = 1.80 \times 10^{-10}$, $K_{ps_{\text{AgBr}}} = 7.70 \times 10^{-13}$, $K_{ps_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4}} = 1.20 \times 10^{-12}$



UNIDAD VI

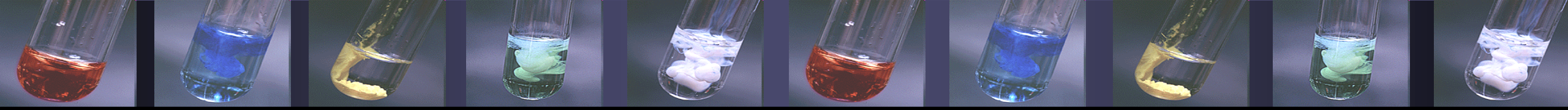
EQUILIBRIO DE COMPLEJOS

Raymond Chang: Capitulo 16 y 22
Brown: Capitulo 17



¿QUIENES SON?

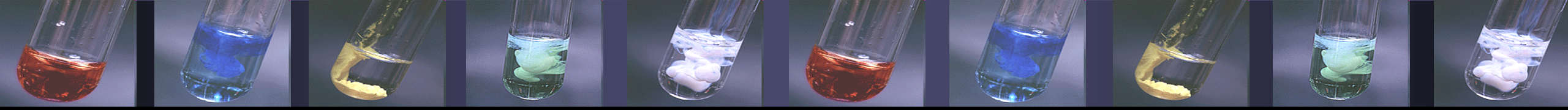
Como los elementos metálicos tienden a perder electrones quedando como iones metálicos con carga positiva, y desde luego no pudiendo existir aisladamente, se acompañan de aniones cuyas cargas negativas equilibran al catión metálico asociándose y produciendo cuerpos neutros.



Metales de Transición

Según la IUPAC, un elemento de transición es un elemento cuyo átomo posee un subnivel “d” incompleto, o bien aquél que puede dar lugar a uno o varios cationes con un subnivel d incompleto.

Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
$[\text{Ar}]3d^54s^1$	$3d^54s^2$	$3d^64s^2$	$3d^74s^2$	$3d^84s^2$	$3d^{10}4s^1$
Mo					Ag
$[\text{Kr}]4d^55s^1$					$[\text{Kr}] 4d^{10}5s^1$
					Au
					$[\text{Xe}] 5d^{10}6s^1$



Reactividad Química

Además, los iones metálicos actúan como **ácidos de Lewis** (aceptor de un par de electrones). Los aniones o moléculas con pares no compartidos pueden actuar como **bases de Lewis** (dador de un par de electrones) y asociarse al centro metálico.

Estas especies se conocen como iones complejos o sencillamente complejos.

Los compuestos que los contienen se denominan:

Compuestos de Coordinación.

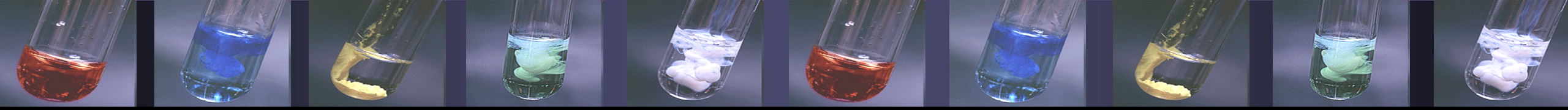


TABLA 22.3 Algunos ligantes comunes

Nombre	Estructura
<i>Ligantes monodentados</i>	
Amoniacco	$\begin{array}{c} \text{H} \text{---} \ddot{\text{N}} \text{---} \text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$
Monóxido de carbono	$:\text{C}\equiv\text{O}:$
Ion cloruro	$:\ddot{\text{Cl}}:^{-}$
Ion cianuro	$[\text{:}\ddot{\text{C}}\equiv\text{N:}]^{-}$
Ion tiocianato	$[\text{:}\ddot{\text{S}}\text{---}\text{C}\equiv\text{N:}]^{-}$
Agua	$\begin{array}{c} \text{H} \text{---} \ddot{\text{O}} \text{---} \text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$
<i>Ligantes bidentados</i>	
Etilendiamina	$\text{H}_2\ddot{\text{N}}\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---}\ddot{\text{N}}\text{H}_2$
Ion oxalato	$\left[\begin{array}{cc} \text{:}\ddot{\text{O}}\text{:} & \text{:}\ddot{\text{O}}\text{:} \\ \diagdown & / \\ \text{C} & \text{---} & \text{C} \\ / & \diagdown \\ \text{:}\ddot{\text{O}}\text{:} & \text{:}\ddot{\text{O}}\text{:} \end{array} \right]^{2-}$
<i>Ligante polidentado</i>	
Ion etilendiaminotetraacetato (EDTA)	$\left[\begin{array}{c} \text{:}\ddot{\text{O}}\text{:} \\ \\ \text{C} \\ / \quad \backslash \\ \text{:}\ddot{\text{O}}\text{:} \quad \text{CH}_2 \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad / \\ \quad \quad \quad \text{N} \text{---} \text{CH}_2\text{---CH}_2\text{---} \text{N} \\ \quad \quad \quad / \quad \backslash \quad \quad \quad \diagdown \quad / \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \\ \backslash \quad / \quad \quad \quad \backslash \quad / \\ \text{C} \quad \text{C} \\ \quad \\ \text{:}\ddot{\text{O}}\text{:} \quad \text{:}\ddot{\text{O}}\text{:} \end{array} \right]^{4-}$

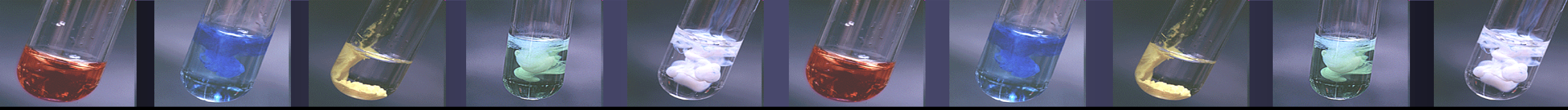
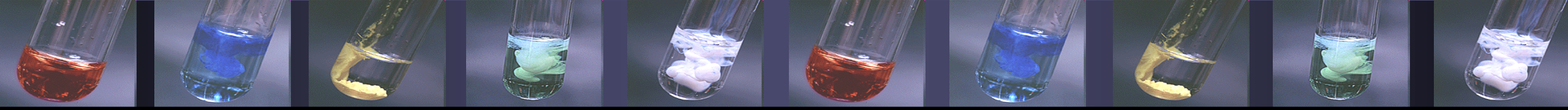


TABLA 22.4 Nombres de los ligantes comunes en compuestos de coordinación

Ligante	Nombre del ligante en el compuesto de coordinación
Bromuro, Br^-	Bromo
Cloruro, Cl^-	Cloro
Cianuro, CN^-	Ciano
Hidroxilo, OH^-	Hidroxio
Óxido, O^{2-}	Oxo
Carbonato, CO_3^{2-}	Carbonato
Nitrito, NO_2^-	Nitro
Oxalato, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	Oxalato
Amoniac, NH_3	Amino
Monóxido de carbono, CO	Carbonil
Agua, H_2O	Acuo
Etilendiamina	Etilendiamino
Etilendiaminotetraacetato	Etilendiaminotetraacetato

Nombres de los aniones que contienen átomos metálicos

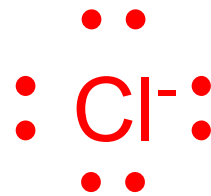
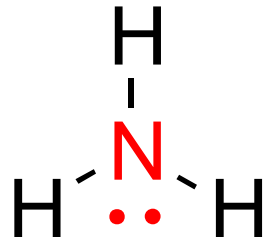
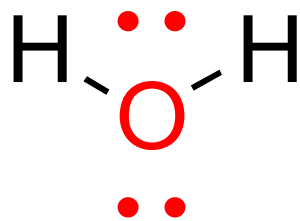
Metal	Nombre del metal en el complejo aniónico
Aluminio	Aluminato
Cromo	Cromato
Cobalto	Cobaltato
Cobre	Cuprato
Oro	Aurato
Hierro	Ferrato
Plomo	Plumbato
Manganeso	Manganato
Molibdeno	Molibdato
Níquel	Niquelato
Plata	Argentato
Estaño	Estanato
Tungsteno	Tungstato
Zinc	Zincato

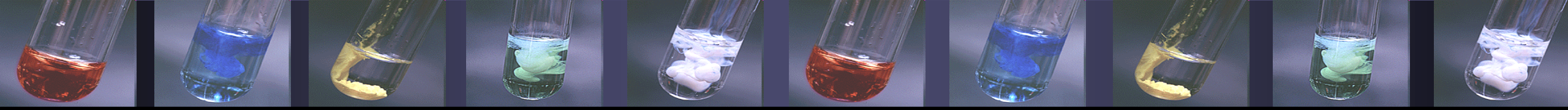


Estructura de los Complejos

Las moléculas o los iones que rodean a un ion metálico en un complejo se conocen como **agentes acomplejantes o ligandos** (Latín ligare=unir).

Normalmente los ligandos son aniones o moléculas polares. Además, tienen un par de electrones de valencia no compartidos:





Tipos de Ligandos

Los ligantes se clasifican en: **Ligantes Anionicos** y **Ligante Neutros**.

➤ LIGANTES NEUTROS:

H_2O : **Acuo** CO : **Carbonil** $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$: **Piridin**

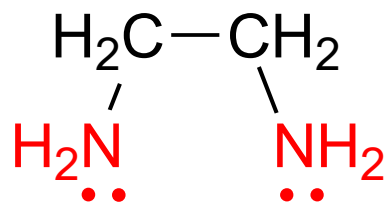
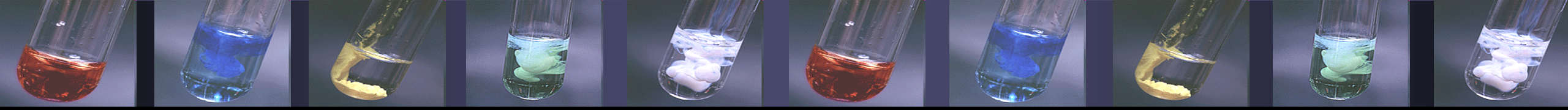
NH_3 : **Amino**

➤ LIGANTES ANIONICOS:

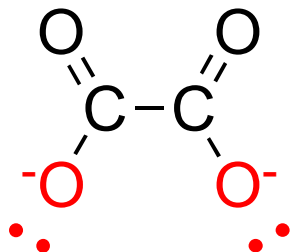
Br^- : **Bromo** Cl^- : **Cloro** CN^- : **Ciano** OH^- : **Hidroxo**

CO_3^{2-} : **Carbonato** $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$: **Oxalato**

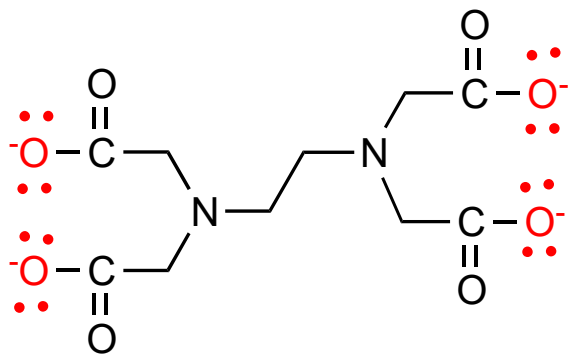
O_2^{2-} : **Peroxo** HS^- : **Mercapto**



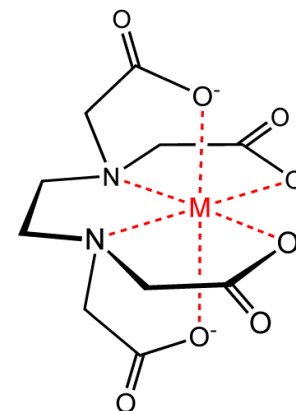
Etiendiamina (**en**)

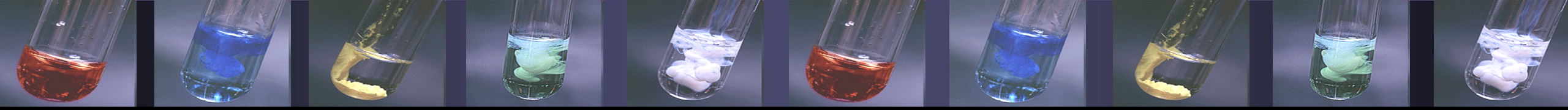


Oxalato (**ox⁻²**)

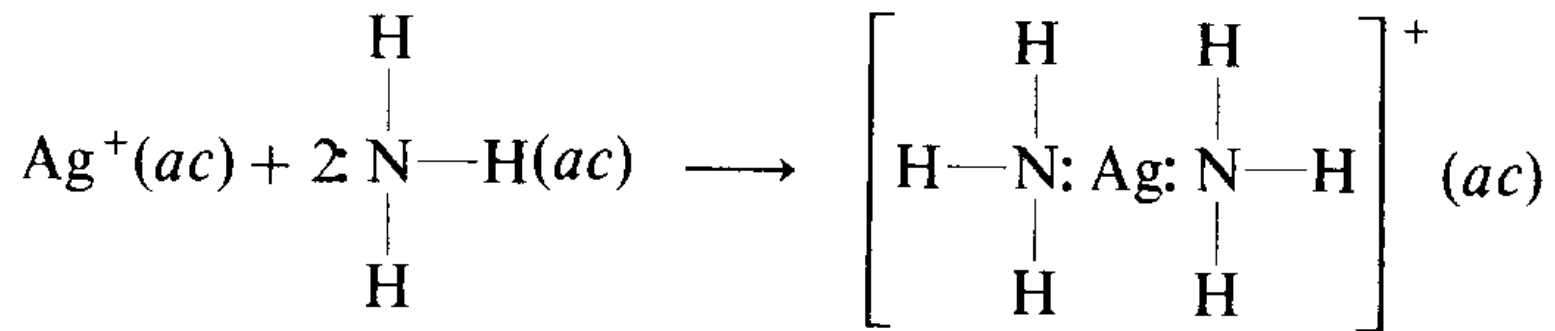


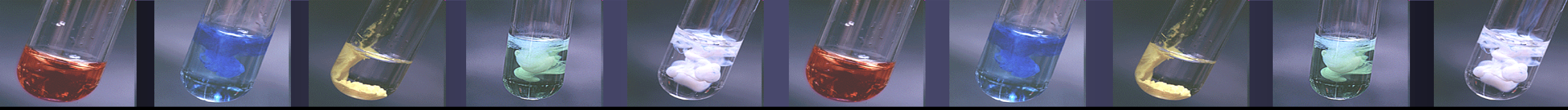
Etiendiaminatetracetato (**EDTA⁻⁴**)





Como los **iones metálicos** tienen orbitales de valencia vacíos, pueden actuar como **ácidos de Lewis (aceptor de pares electrónicos)**. Ya que los **ligandos** tienen pares no compartidos de electrones, pueden funcionar como **bases de Lewis** (donadores de pares electrónicos). Podemos considerar que la unión entre un metal y un ligando se forma cuando se comparte un par de electrones que inicialmente estaba en el ligando:

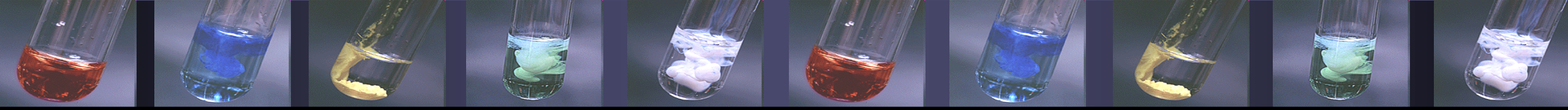




Al formar un **complejo**, se dice que los **ligandos** se **coordinan** al **metal** o se **acomplejan** con el metal.

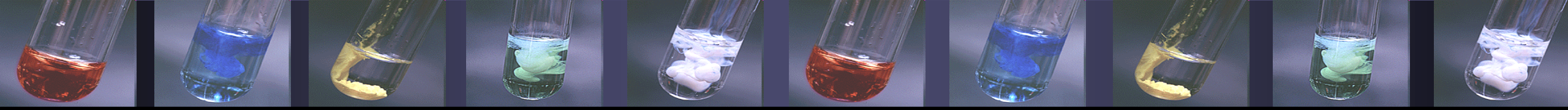
El metal central y los ligandos enlazados a él constituyen la **Esfera de Coordinación**.

Al escribir la fórmula química para un compuesto de coordinación, utilizamos **paréntesis rectangulares** para indicar los grupos que están dentro de la esfera de coordinación y separarlo de otras partes del compuesto.



P. ej., $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ representa un compuesto de coordinación que consiste en el ion complejo $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ y el ion SO_4^{2-}

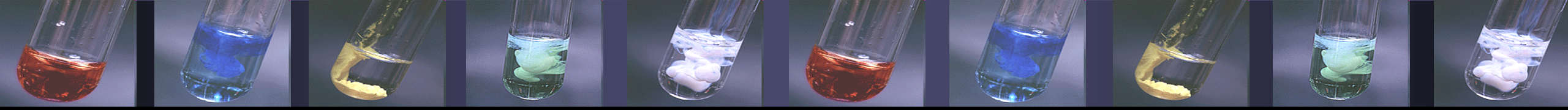
los 4 ligandos de amoníaco están enlazados directamente al ion cobre (II).



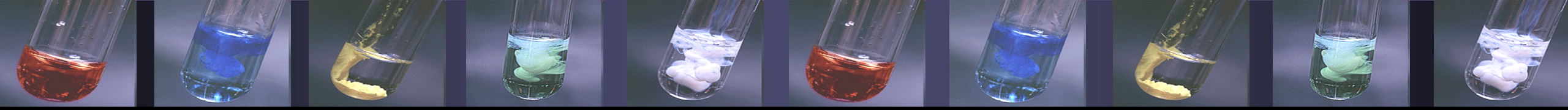
Propiedades y características

Un complejo es una especie química distinta, con propiedades físicas y químicas propias y diferentes al ion metálico y a los ligandos que lo componen.

La formación de un complejo también puede cambiar drásticamente otras propiedades de los iones metálicos, como la facilidad de oxidación o de reducción.



P. ej., Ag^+ se reduce fácilmente en agua (a $\text{Ag}_{(s)}$). En cambio $[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ no se reduce fácilmente porque el ion plata se acompleja con el CN^- y esto lo estabiliza en el estado de oxidación de +1.



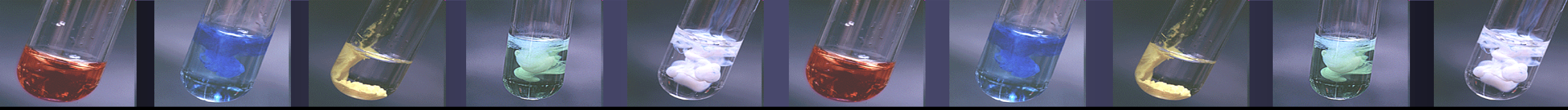
Cargas

La carga de un complejo es la suma de las cargas sobre el átomo central y los ligandos que lo rodean. En $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ podemos deducir la carga sobre el complejo, si primero reconocemos a SO_4^{-2} como el ion sulfato y por consiguiente con -2.

Debido a que el compuesto es neutro, el ion complejo debe tener una carga 2+: $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.

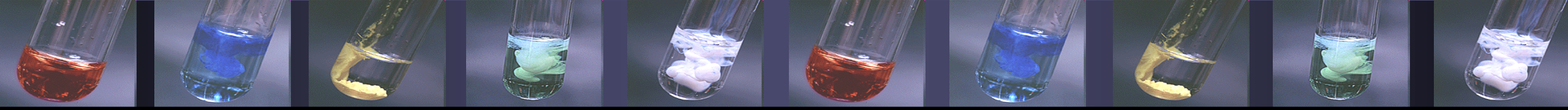
Podemos usar la carga del ion complejo para deducir el número de oxidación del Cu. Como los ligandos de NH_3 son neutros, el número de oxidación del Cu debe ser +2.

$$+2 + 4(0) = +2$$



Ejercicios...

1. ¿Cuál es el número de oxidación del metal central en $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}](\text{NO}_3)_2$?
2. ¿Cuál es la carga del complejo formado por un ion metálico de platino (IV) rodeado por tres moléculas de amoníaco y tres iones bromuro?. Escriba además la fórmula del ion complejo.
3. Dado que un ion complejo contiene un cromo (III) enlazado a cuatro moléculas de agua y a dos iones cloruro, escriba la fórmula.

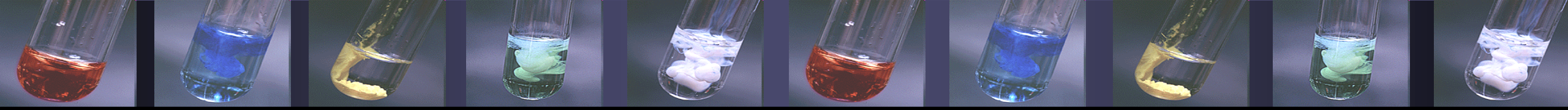


Número de Coordinación

El átomo del ligando unido directamente al metal se llama *átomo donador*. P. ej., el N es el átomo donador en el complejo $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$.

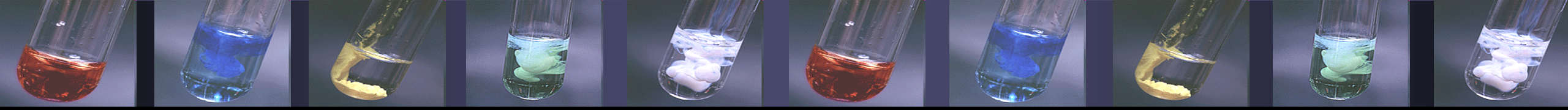
El número de átomos donadores unidos a un metal se conoce como su **número de coordinación**. En $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ la plata tiene un número de coordinación de 2; en $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^+$ el Cr tiene un número de coordinación de 6.

Algunos iones metálicos tienen números de coordinación constantes. P. ej., cromo (III) y cobalto (III) invariablemente es 6, y platino (II) siempre es 4.



No obstante, los números de coordinación de la mayoría de los iones metálicos varían con el ligando.

Los números de coordinación más comunes son 4 y 6.



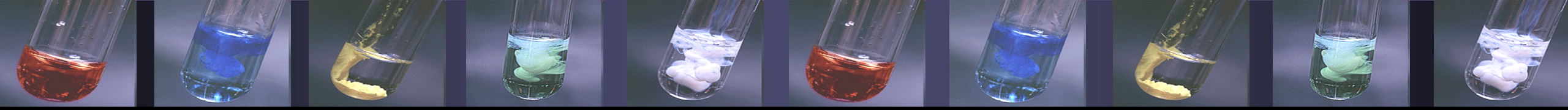
Para el siguiente complejo $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}](\text{NO}_3)_2$ responder

¿Cuál es el número de oxidación del metal?

¿Cuál es la carga del complejo?

¿Cuántos ligandos tiene?

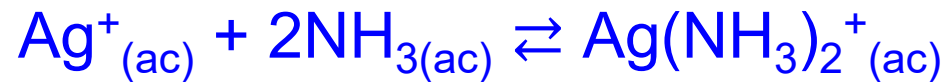
¿Cuál es el índice de coordinación?



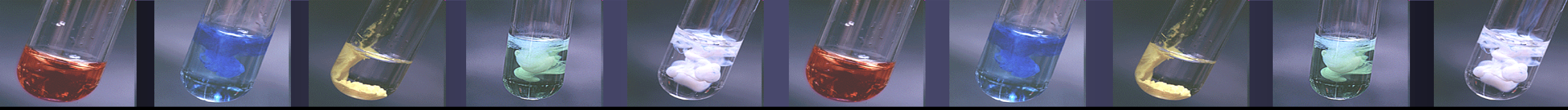
Constante de Formación K_f

La estabilidad de un complejo en solución acuosa se juzga por la magnitud de la constante de equilibrio para la formación del ion complejo a partir del ion metálico hidratado.

P. ej., ion diaminoplatá;

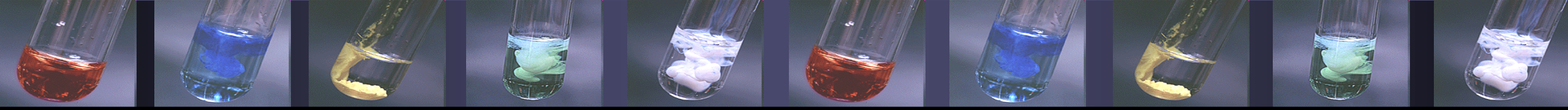


$$K_f = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2} = 1.70 \times 10^7$$

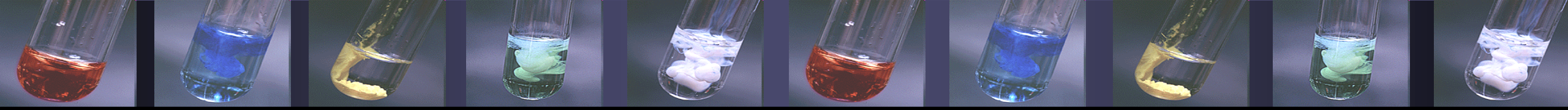


Constantes de formación de algunos iones complejos de metales en agua a 25°C

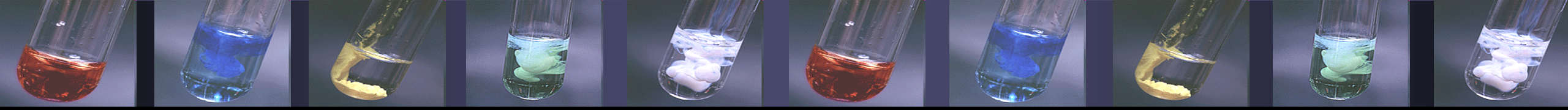
Ion complejo	K_f	Ecuación de equilibrio
$\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$	1.7×10^7	$\text{Ag}^+(\text{ac}) + 2\text{NH}_3(\text{ac}) \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+(\text{ac})$
$\text{Ag}(\text{CN})_2^-$	1×10^{21}	$\text{Ag}^+(\text{ac}) + 2\text{CN}^-(\text{ac}) \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{CN})_2^-(\text{ac})$
$\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$	2.9×10^{13}	$\text{Ag}^+(\text{ac}) + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{ac}) \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}(\text{ac})$
CdBr_4^{2-}	5×10^3	$\text{Cd}^{2+}(\text{ac}) + 4\text{Br}^-(\text{ac}) \rightleftharpoons \text{CdBr}_4^{2-}(\text{ac})$
$\text{Cr}(\text{OH})_4^-$	8×10^{29}	$\text{Cr}^{3+}(\text{ac}) + 4\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Cr}(\text{OH})_4^-(\text{ac})$
$\text{Co}(\text{SCN})_4^{2-}$	1×10^3	$\text{Co}^{2+}(\text{ac}) + 4\text{SCN}^-(\text{ac}) \rightleftharpoons \text{Co}(\text{SCN})_4^{2-}(\text{ac})$
$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	5×10^{12}	$\text{Cu}^{2+}(\text{ac}) + 4\text{NH}_3(\text{ac}) \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}(\text{ac})$
$\text{Cu}(\text{CN})_4^{2-}$	1×10^{25}	$\text{Cu}^{2+}(\text{ac}) + 4\text{CN}^-(\text{ac}) \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{CN})_4^{2-}(\text{ac})$
$\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$	1.2×10^9	$\text{Ni}^{2+}(\text{ac}) + 6\text{NH}_3(\text{ac}) \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}(\text{ac})$
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	1×10^{35}	$\text{Fe}^{2+}(\text{ac}) + 6\text{CN}^-(\text{ac}) \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}(\text{ac})$
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$	1×10^{42}	$\text{Fe}^{3+}(\text{ac}) + 6\text{CN}^-(\text{ac}) \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}(\text{ac})$



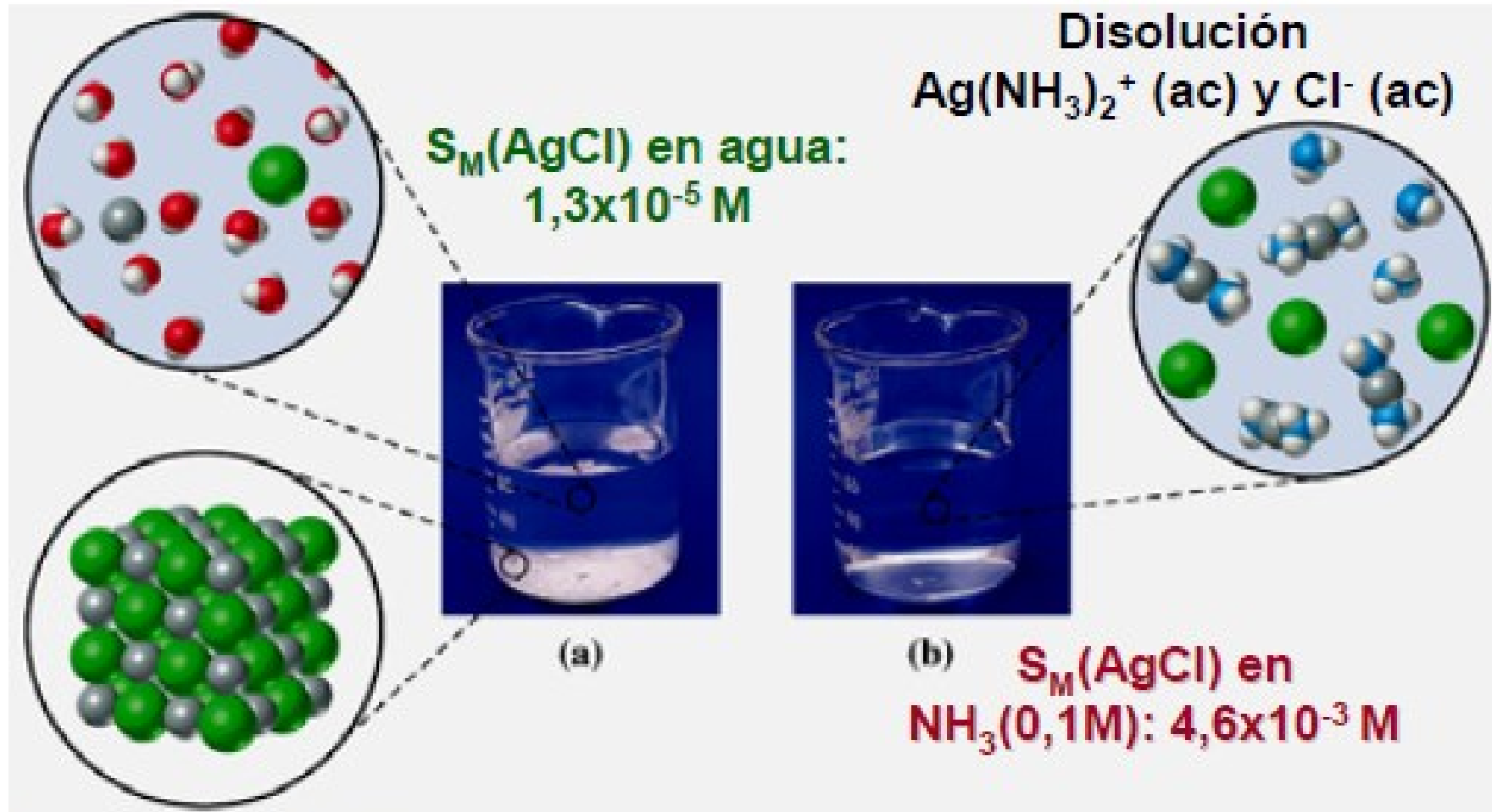
Al añadir 0.050 moles de cloruro de cinc a 1.00 litros de NH_3 3.00 mol/L la concentración final de cinc resulta ser 2.79×10^{-13} , calcular la constante de formación del complejo $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$



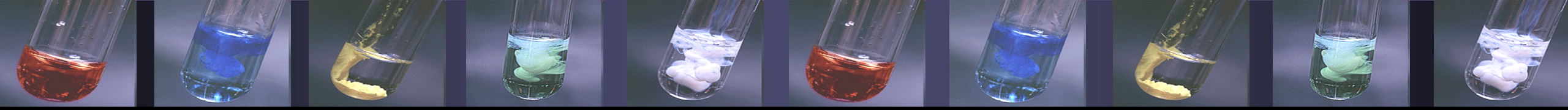
Si se disuelven 0.0500 moles de CuSO_4 en 1000 mL de NH_3 0.300 mol/L, ¿cuáles serán las concentraciones de Cu^{2+} , $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ y NH_3 en el equilibrio? $K_f(\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}) = 5.00 \times 10^{13}$



Disolución saturada:
 $\text{Ag}^+(\text{ac})$ y $\text{Cl}^-(\text{ac})$



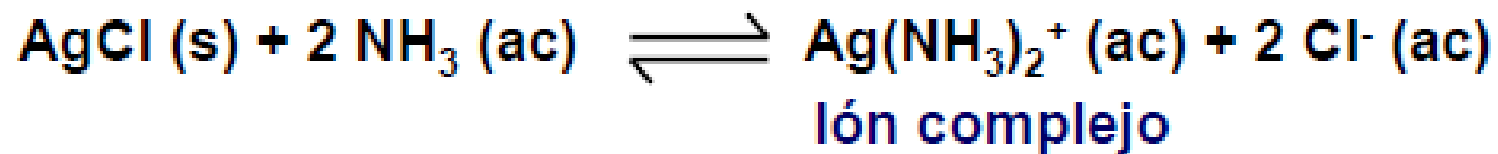
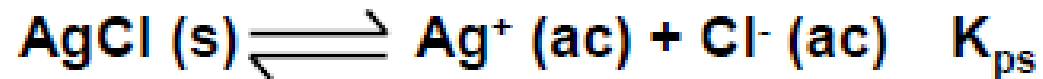
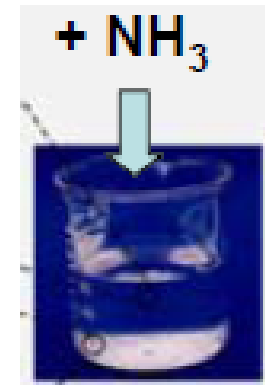
Precipitado $\text{AgCl}(\text{s})$



FACTORES QUE AFECTAN LA SOLUBILIDAD

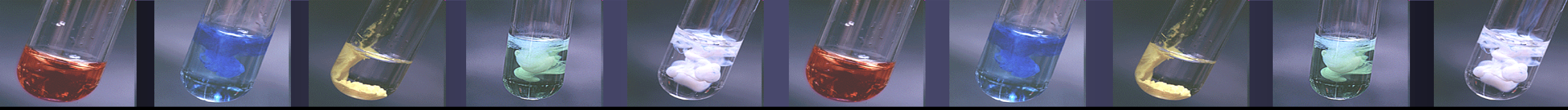
4- Formación de iones complejos.

Recordar: La unión de un ión metálico (ácido de Lewis) con una (o más) bases de Lewis se conoce como ión complejo.



$$K_{eq} = K_f \cdot K_{ps} \quad K_f \gg 1 \rightarrow K_{eq} \gg K_{ps} \rightarrow S \uparrow$$

La adición de NH_3 tiene un efecto espectacular sobre el aumento de la solubilidad del AgCl .



Calcule la solubilidad molar de AgBr en una disolución de NH_3 1.00 mol/L.
 $K_{ps}(\text{AgBr})=3.30 \times 10^{-13}$, $K_f(\text{Ag}(\text{NH}_3)_2)=1.50 \times 10^7$.