

Actividad 1: Lea el capítulo 16.10 del Chang, y anote en su cuaderno: definición de K_f , significado, y qué indica un valor alto y bajo de esta.

Actividad 2:

- 1) Lea el ejemplo 16.15 del Chang.
- 2) Ahora busque en su guía de ejercicios, qué ejercicios podría resolver, basándose en lo aprendido en el ejemplo 16.15.
- 3) Ahora lea el ejercicio 8 de su guía, y escriba los equilibrios de las reacciones involucradas. Calcule la cantidad de moles de Ag^+ y NH_3 que se forman por la dilución de AgNO_3 y NH_4OH con los datos del ejercicio.
- 4) Exprese la constante de formación para el $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2$, busque su valor en la tabla, y compare con el ejemplo 16.15. ¿Es aplicable para el ejercicio 8 lo propuesto en el ejemplo 16.15? ¿Por qué cree que en la pregunta de su ejercicio está subrayada la palabra “aproximada”?
- 5) Guiándose del ejemplo, vaya respondiendo:
 - i) Moles de NH_3 que reaccionan con Ag^+
 - ii) Moles de $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2$ formados
 - iii) Las preguntas del ejercicio

Actividad 3: Lea el ejemplo 16.16. Note antes, que el ejemplo es dado en un cierto contexto, que pretende ilustrar algo. Luego de leer el ejemplo 16.16, vuelva a ver la resolución de su ejercicio 8, y piense si habría alguna forma distinta de resolverlo que le acomode más a como lo hizo la primera vez.

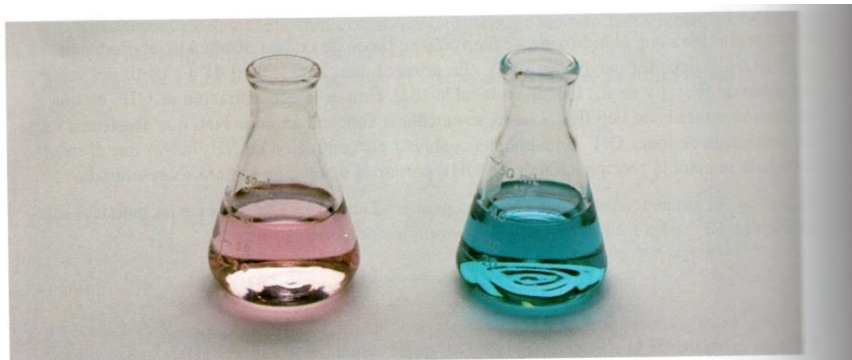
Actividad 4: Haga usted esto mismo para la guía de REDOX. En el Chang o el Brown, busque en el índice el capítulo que tiene la materia que usted quiere ver, y corrobore en el subíndice si los contenidos son o no los que busca. Vaya las páginas pertinentes, y hojee el libro, fijándose en las ecuaciones que ve, hasta que encuentre la materia precisa que busca. Busque los ejemplos, y vaya comparándolos con los ejercicios de su guía, y viendo si estos le resultan útil. Una vez que considere que ha encontrado los ejemplos que le sirven, vaya al inicio del subcapítulo, lea la materia, luego lea los ejemplos, y con ello resuelva los ejercicios de su guía. Use los ejercicios de práctica del ejemplo, para corroborar que haya aprendido a resolver CORRECTAMENTE el ejercicio.

16.10 Los equilibrios de iones complejos y la solubilidad

Las reacciones entre ácidos y bases de Lewis, en las que se combina un catión metálico con una base de Lewis, llevan a formar iones complejos. Así, un **ion complejo** se define como una ion que contiene un catión metálico central enlazado a una o más moléculas o iones. Los iones complejos son fundamentales para muchos procesos químicos y biológicos. En

Los ácidos y bases de Lewis se analizaron en la sección 15.12.

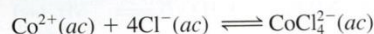
Figura 16.10 (Izquierda) Disolución acuosa de cloruro de cobalto(II). El color rosa se debe a la presencia de iones $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$. (Derecha) Después de la adición de una disolución de HCl, la disolución se torna azul debido a la formación de iones CoCl_4^{2-} complejos.



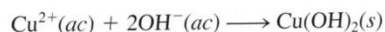
De acuerdo con la definición expuesta, $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ por sí mismo es un ion complejo. La expresión $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ se refiere a un ion Co^{2+} hidratado.

esta sección se estudiará el efecto que tiene la formación de un ion complejo en la solubilidad. En el capítulo 22 se estudiarán con más detalle las propiedades químicas de los iones complejos.

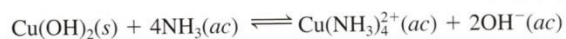
Los metales de transición tienen una tendencia particular a formar iones complejos porque poseen más de un estado de oxidación. Esta propiedad les permite funcionar en forma efectiva como ácidos de Lewis, cuando reaccionan con varios tipos de moléculas o iones que sirven como donadores de electrones, o bases de Lewis. Por ejemplo, una disolución de cloruro de cobalto(II) es de color rosa debido a la presencia de los iones $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ (figura 16.10). Cuando se le añade HCl, la disolución se vuelve azul debido a la formación del ion complejo CoCl_4^{2-} :



El sulfato de cobre(II) (CuSO_4) se disuelve en agua y forma una disolución azul. Este color se debe a los iones de cobre(II) hidratados; muchos otros sulfatos (como el Na_2SO_4) son incoloros. Cuando se añaden *unas cuantas gotas* de disolución concentrada de amoníaco a una disolución de CuSO_4 se forma un precipitado azul pálido de hidróxido de cobre(II):



Los iones OH^{-} provienen de la disolución de amoníaco. Si se agrega más NH_3 , el precipitado azul se redissuelve y la disolución adquiere un hermoso color azul intenso, que ahora se debe a la formación del ion complejo $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ (figura 16.11):



De esta manera, la formación del ion complejo $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ aumenta la solubilidad del $\text{Cu}(\text{OH})_2$.

Figura 16.11 Izquierda: Disolución acuosa de sulfato de cobre(II). Centro: Después de la adición de unas pocas gotas de una disolución acuosa concentrada de amoníaco, se forma un precipitado color azul pálido de $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Derecha: Cuando se agrega más disolución acuosa concentrada de amoníaco, el precipitado de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ se disuelve para formar un ion complejo $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ de color azul oscuro.



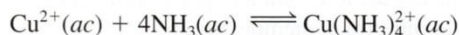
TABLA 16.4

Constantes de formación de iones complejos seleccionados en agua a 25°C

Ion complejo	Expresión de equilibrio	Constante de formación (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

Una medida de la tendencia de un ion metálico a formar un ion complejo particular está dada por la **constante de formación K_f** (también conocida como *constante de estabilidad*), que es la *constante de equilibrio de la formación del ion complejo*. Cuanto mayor sea la K_f , más estable es el ion complejo. En la tabla 16.4 se dan las constantes de formación de varios iones complejos.

La formación del ion $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ se expresa como



y su constante de formación es

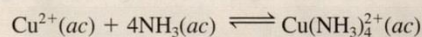
$$K_f = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3]^4} = 5.0 \times 10^{13}$$

El valor tan grande de la K_f indica que el ion complejo es muy estable en disolución y explica que haya una concentración muy baja de iones cobre(II) en el equilibrio.

Ejemplo 16.15

Se agregan 0.20 moles de CuSO_4 a un litro de disolución de NH_3 1.20 M. ¿Cuál es la concentración de iones Cu^{2+} en el equilibrio?

Estrategia La adición de CuSO_4 a la disolución de NH_3 da como resultado la formación del ion complejo



Con base en la tabla 16.4 se puede ver que la constante de formación (K_f) para esta reacción es muy grande; por consiguiente, la reacción se inclina mucho más a la derecha. En el equilibrio, la concentración de Cu^{2+} será muy pequeña. En términos muy generales, se puede suponer que esencialmente todos los iones Cu^{2+} disueltos terminan como iones $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$. ¿Cuántos moles de NH_3 reaccionarán con 0.20 moles de Cu^{2+} ? ¿Cuántos moles de $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ se producirán? Una muy pequeña cantidad de Cu^{2+} se presentará en el equilibrio. Establezca la expresión K_f para el equilibrio anterior a fin de encontrar el valor de $[\text{Cu}^{2+}]$.

(continúa)

Solución La cantidad consumida de NH_3 en la formación del ion complejo es 4×0.20 o 0.80 moles. (Observe que inicialmente están presentes en la disolución 0.20 moles Cu^{2+} y se necesitan cuatro moléculas de NH_3 para formar un ion complejo con un ion Cu^{2+} .) Por consiguiente, la concentración de NH_3 en el equilibrio es $(1.20 - 0.80)$ mol/L de disolución o 0.40 M, y la de $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ es 0.20 mol/L de disolución o 0.20 M, igual a la concentración inicial de Cu^{2+} . [Hay una proporción de moles 1:1 entre Cu^{2+} y $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$.] Como $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ se disocia en un grado menor, se dice que la concentración de Cu^{2+} que está en el equilibrio será x y se escribe

$$K_f = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3]^4}$$

$$5.0 \times 10^{13} = \frac{0.20}{x(0.40)^4}$$

Al resolver para obtener el valor de x y teniendo presente que el volumen de la disolución es 1 L, se tiene

$$x = [\text{Cu}^{2+}] = 1.6 \times 10^{-13} \text{ M}$$

Verificación El pequeño valor de $[\text{Cu}^{2+}]$ en el equilibrio, en comparación con 0.20 M, justifica sin lugar a dudas esta aproximación.

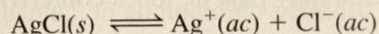
Ejercicio de práctica Si 2.50 gramos de CuSO_4 se disuelven en 9.0×10^2 mL de NH_3 0.30 M, ¿cuáles serán las concentraciones de Cu^{2+} , $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ y NH_3 en el equilibrio?

El efecto de la formación del ion complejo por lo general es *incrementar* la solubilidad de una sustancia, como lo muestra el ejemplo 16.16.

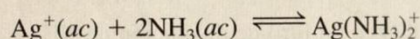
Ejemplo 16.16

Calcule la solubilidad molar de AgCl en una disolución de NH_3 1.0 M.

Estrategia AgCl es sólo ligeramente soluble en agua



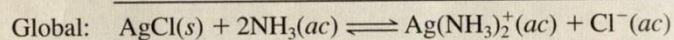
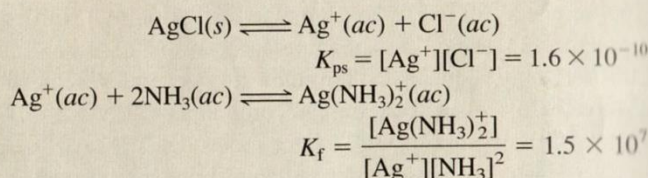
Los iones Ag^+ forman un ion complejo con NH_3 (vea tabla 16.4)



Al combinar estos dos equilibrios se obtiene el equilibrio global del proceso.

Solución *Paso 1:* Inicialmente, las especies en disolución son iones Ag^+ y Cl^- , así como NH_3 . La reacción entre Ag^+ y NH_3 produce el ion complejo $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$

Paso 2: Las reacciones en el equilibrio son



La constante de equilibrio K para la reacción global es el producto de las constantes de equilibrio de las reacciones individuales (vea la sección 14.2):

$$\begin{aligned} K &= K_{ps}K_f = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+][\text{Cl}^-]}{[\text{NH}_3]^2} \\ &= (1.6 \times 10^{-10})(1.5 \times 10^7) \\ &= 2.4 \times 10^{-3} \end{aligned}$$

Sea s la solubilidad molar de AgCl (mol/L). Los cambios en las concentraciones que resultan a partir de la formación del ion complejo se resumen como sigue:

	$\text{AgCl}(s)$	$+ 2\text{NH}_3(ac)$	\rightleftharpoons	$\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+(ac)$	$+ \text{Cl}^-(ac)$
Inicial (M):		1.0		0.0	0.0
Cambio (M):	-s	-2s		+s	+s
Equilibrio(M):		(1.0 - 2s)		s	s

La constante de formación para $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ es muy grande, de manera que la mayoría de los iones plata están presentes en la forma compleja. En ausencia de amoníaco se tiene, en el equilibrio, $[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-]$. No obstante, como un resultado de la formación del ion complejo, se puede escribir $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+ = [\text{Cl}^-]$.

Paso 3:

$$\begin{aligned} K &= \frac{(s)(s)}{(1.0 - 2s)^2} \\ 2.4 \times 10^{-3} &= \frac{s^2}{(1.0 - 2s)^2} \end{aligned}$$

Al tomar la raíz cuadrada de ambos lados se tiene

$$\begin{aligned} 0.049 &= \frac{s}{1.0 - 2s} \\ s &= 0.045 \text{ M} \end{aligned}$$

Paso 4: En el equilibrio, 0.045 moles de AgCl se disuelven en 1 L de disolución de NH_3 1.0 M.

Verificación La solubilidad molar de AgCl en agua pura es 1.3×10^{-5} M. Por lo tanto, la formación del ion complejo $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ mejora la solubilidad de AgCl (figura 16.12).

Ejercicio de práctica Calcule la solubilidad molar de AgBr en una disolución de NH_3 1.0 M.