

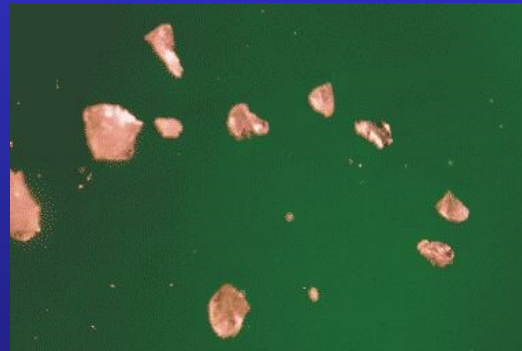
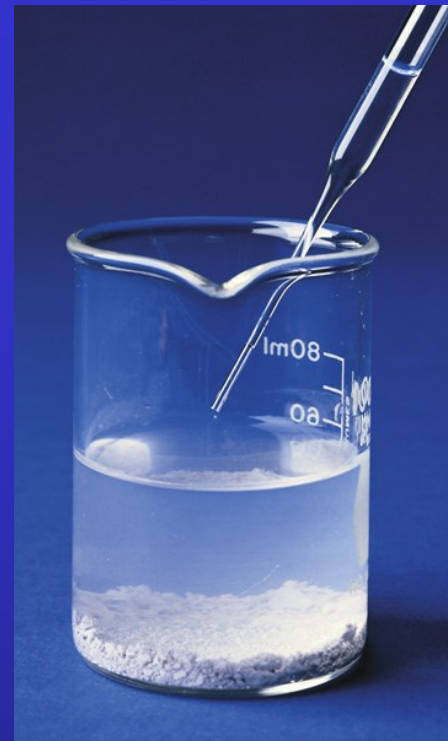
Tema 6

Reaccions de precipitació (equilibri de solubilitat)

Equilibris de precipitació o solubilitat



Importància dels equilibris de precipitació



CONTINGUT

0. - Enllaç iònic

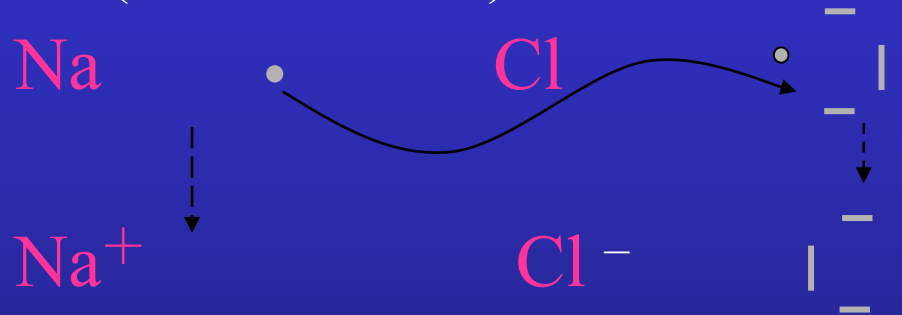
1.- Conceptes bàsics.

2.- Producte de solubilitat.

3.- Factors que afecten a la solubilitat.

ENLLAÇ IÒNIC

- Es produeix entre un Metall i un No metall.
- Es forma per transferència d'electrons del Metall (forma un catió) al No Metall (forma un anió).

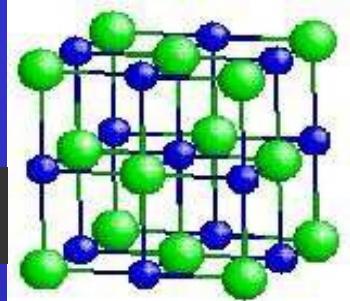


- La valència iònica o electrovalència és la càrrega que adquireix un àtom quan guanya o perd electrons per formar un ió més estable.
- S'estableixen forces d'atracció i repulsió entre els ions arribant-se a una estructura simètrica, ordenada i tridimensional anomenada CRISTALL.
- És un enllaç ADIRECCIONAL ja que un ió s'envolta d'ions de signe contrari.

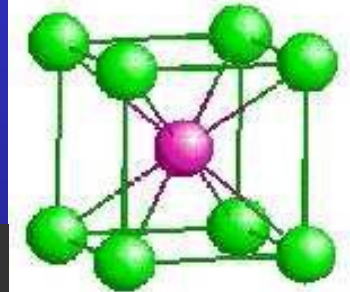
XARXES CRISTAL·LINES

- El tipus d'estructura que es formi dependrà de la relació de grandària i càrrega dels ions.
- **L'índex de coordinació** és el nombre d'ions d'un signe que envolta a un ió de signe contrari.
- La fórmula indica la proporció entre els ions per a que el cristall sigui neutre (**fórmula empírica**) però no la quantitat.
- Tipus de xarxes:
 - Cúbica centrada en les cares (NaCl; 6:6)
 - Cúbica centrada en el cos (CsCl; 8:8)
 - Tetraèdrica (ZnS; 4:4)
 - Ròmbica (Fluorita) (CaF₂; 8:4)

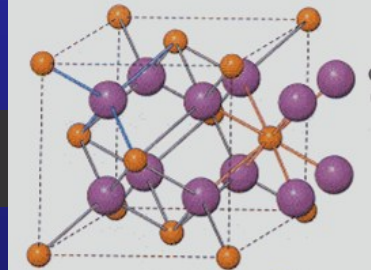
NaCl



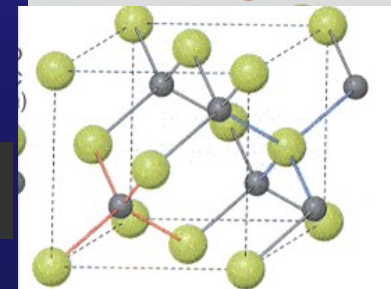
CsCl



CaF₂

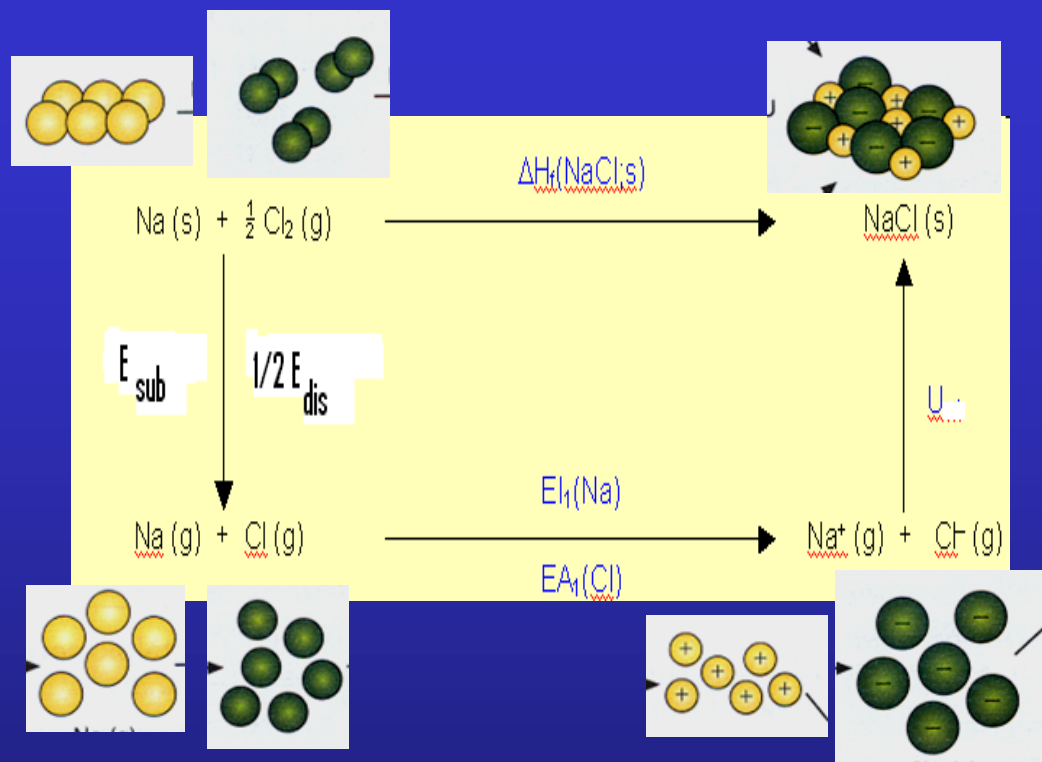


ZnS



ENERGIA RETICULAR

- L'energia reticular (U) és l'energia alliberada en el procés de formació d'un cristall a partir dels ions constituents en fase gasosa.
 $\text{Na}^+(\text{g}) + \text{Cl}^-(\text{g}) \rightleftharpoons \text{NaCl}(\text{s}) + U$
- Quan més gran sigui U (en valor absolut) més estable serà el cristall.
- Es calcula indirectament mitjançant el **cicle de Born-Haber**.



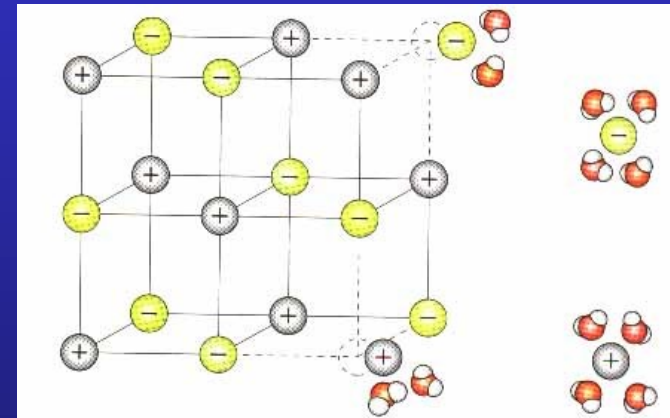
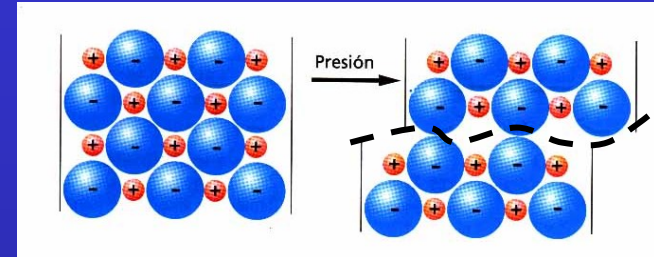
$$\Delta H_f(\text{NaCl}) = E_{\text{sub}}(\text{Na}) + \frac{1}{2} E_{\text{dis}}(\text{Cl}_2) + EI_1(\text{Na}) + EA_1(\text{Cl}) + U(\text{NaCl})$$

L'energia reticular és directament proporcional a les **càrregues dels ions** i inversament proporcional a la **distància** que les separa (suma dels seus radis iònics). Exemple:



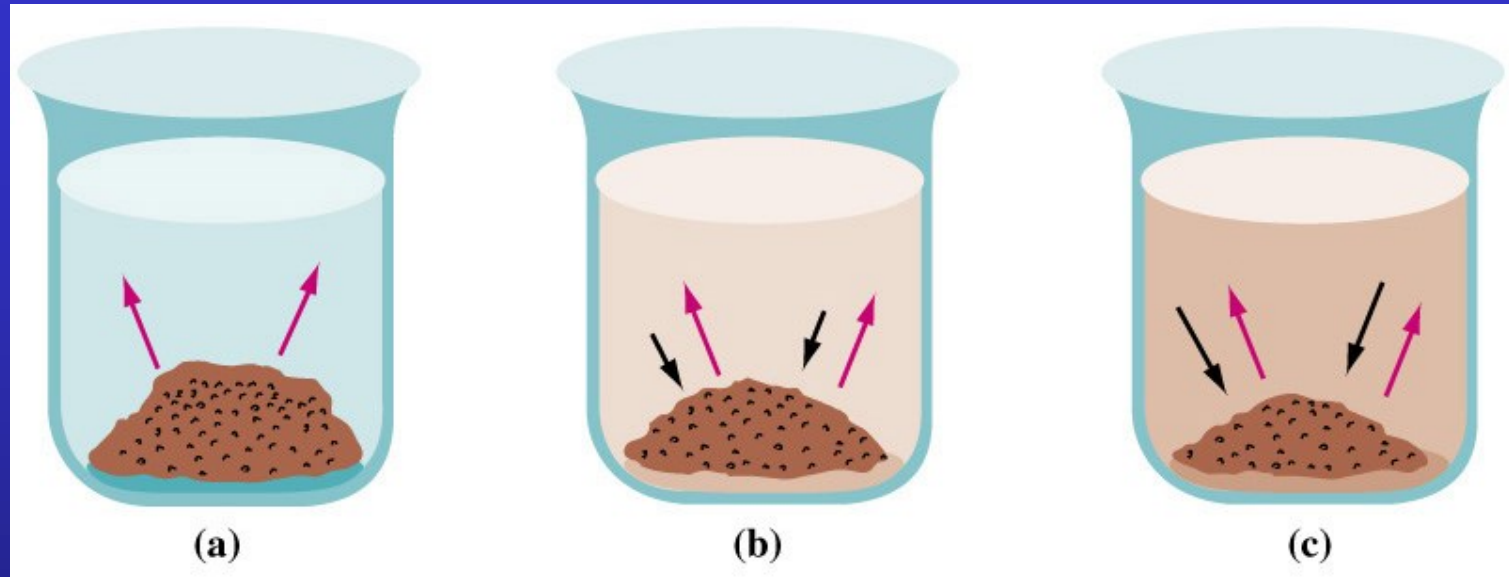
PROPIETATS DE LES SUBSTÀNCIES IÒNIQUES

- **Sòlids durs i amb elevats punts de fusió:** xarxa cristal·lina molt estable. A major Energia Reticular (U) majors seran la duresa i el punt de fusió.
- **Sòlids fràgils:** al colpejar un cristall desplaçem una fila i enfrontem ions de signe contrari que es repel·leixen.
- **No condueixen en estat sòlid**
- **Condueixen fosos o en dissolució:** els ions queden lliures, i al moure's transporten la càrrega.



- **Són solubles en dissolvents polars (H_2O):** En aquest procés (solvatació o hidratació) cal vèncer l'energia reticular. Per tant a major U menor solubilitat.
- **Són insolubles en dissolvents apolars (CCl_4):** la interacció anterior no és possible.

1 CONCEPTES BÀSICS.



$$V_{\text{dissoluc}} = V_{\text{cristalitz}} \Rightarrow \text{Equilibri}$$



Dissolució saturada: Aquella que conté la màxima quantitat de solut que pot dissoldre's en una determinada quantitat de dissolvent a una certa temperatura.

Solubilitat d'un solut en un cert dissolvent: Quantitat de solut necessària per a formar una dissolució saturada en una quantitat determinada de dissolvent.



Màxima quantitat de solut que es pot dissoldre en una quantitat fixa de dissolvent.

[p.ex. NaCl en aigua a 0°C $\Rightarrow$ $s = 35.7$ g per 100 mL aigua]

Si dissolem menys quantitat



dissolució no saturada

s {
grams solut / 100 mL dissolvent
grams solut / L dissolució
mols solut / L dissolució (Molar)

Sòlids iònics cristal·lins	{	• Solubles	$(s \geq 2 \cdot 10^{-2} \text{ M})$
		• Lleugerament solubles	$(10^{-5} \text{ M} < s < 2 \cdot 10^{-2} \text{ M})$
		• Insolubles	$(s \leq 10^{-5} \text{ M})$



- Dinàmic
- Heterogeni
- Reacció directa: dissolució
- Reacció inversa: precipitació

[----> Equilibris de solubilitat]

[----> Equilibris de precipitació]

Reaccions de precipitació: Aquelles que donen com a resultat la formació d'un producte insoluble.

Precipitat: Sòlid insoluble que es forma per una reacció en dissolució.

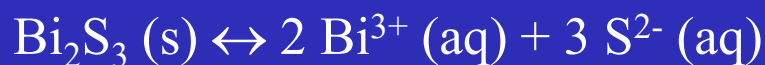


2 PRODUCTE DE SOLUBILITAT.

[Concentracions en l'equilibri]



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



$$K_{\text{PS}} = [\text{Bi}^{3+}]^2 [\text{S}^{2-}]^3$$

$$K_{\text{PS}} = (2s)^2 (3s)^3 \quad s = \sqrt[5]{\frac{K_{\text{PS}}}{108}}$$



Producte de solubilitat

Relació entre la solubilitat i el producte de solubilitat:



$$K_{\text{PS}} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = s^2$$

[] _o	C	—	—
[] _{eq}	C-S	s	s

$$s = \sqrt{K_{\text{PS}}}$$

$$\text{Si } K_{\text{PS}} \Rightarrow s$$

Si mesclem dues dissolucions que contenen dos ions que poden formar una sal insoluble.

Com saber si es formarà precipitat?

$Q = K_{PS} \Rightarrow$ Equilibri : dissolució saturada

$Q > K_{PS} \Rightarrow$ Es desplaça cap a l'esquerra : precipita

$Q < K_{PS} \Rightarrow$ No precipita : dissolució no saturada.

3 FACTORS QUE AFECTEN A LA SOLUBILITAT.

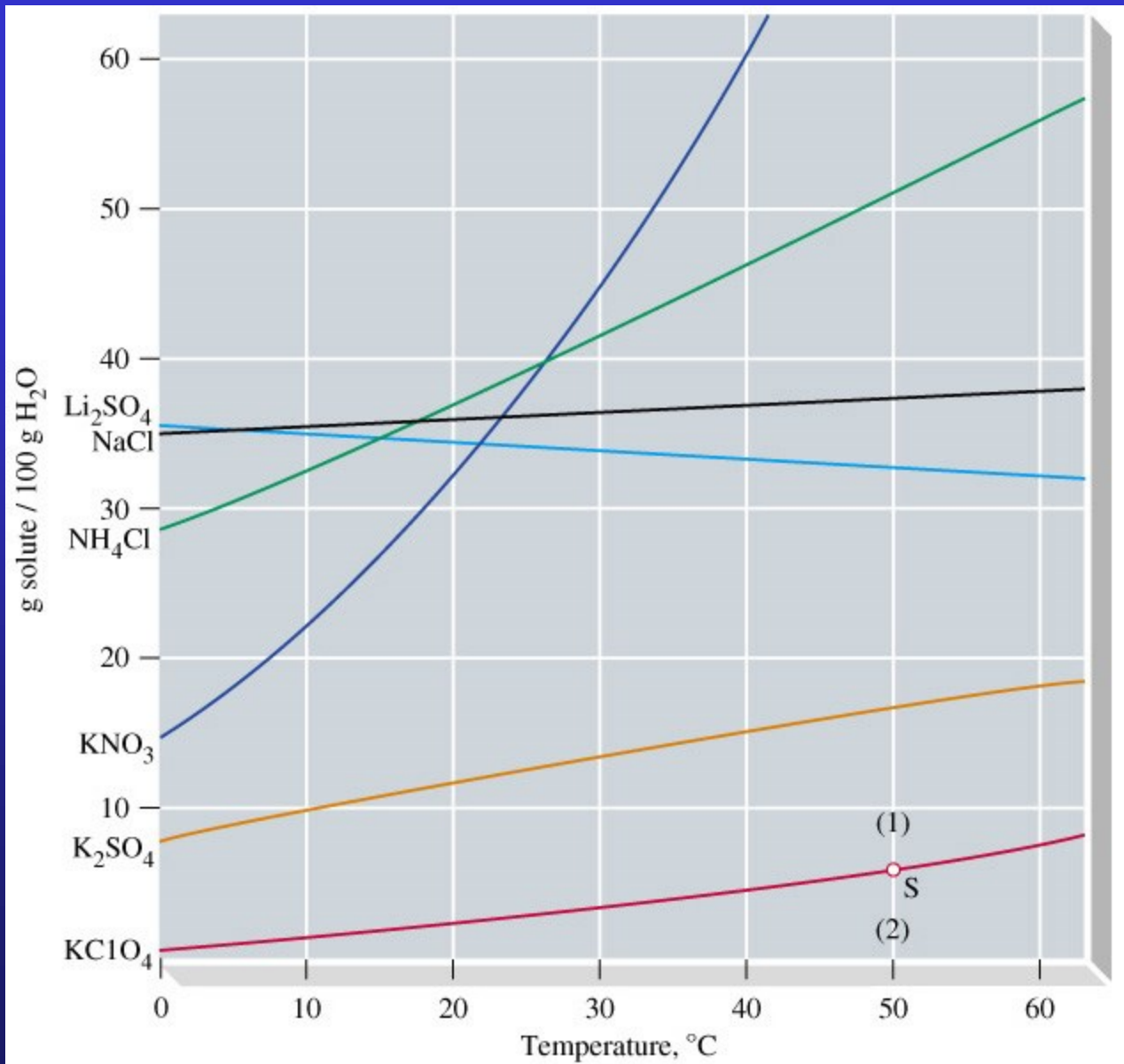
3.1. Efecte de la temperatura.

Afecta a K_{ps} , ja que és una constant d'equilibri.



- Si $\Delta H^\circ_{dis} > 0$ (endotèrmica) $\Rightarrow T \uparrow K_{ps} \uparrow s \uparrow$
- Si $\Delta H^\circ_{dis} < 0$ (exotèrmica) $\Rightarrow T \uparrow K_{ps} \downarrow s \downarrow$

De tota manera, en substàncies molt poc solubles
L'efecte de la temperatura no és gaire important.

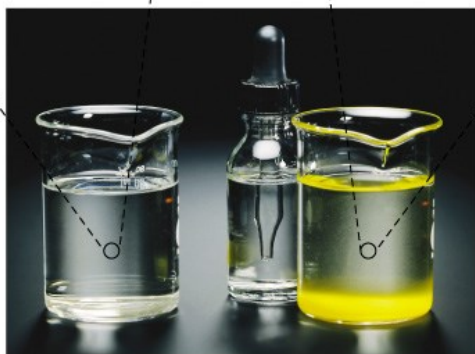


3.2. Efecte de l'ió comú.

La solubilitat d'un compost iònic poc soluble **disminueix** en presència d'un segon solut que proporcioni un ió comú.



Ió comú



(a)

(b)

$$\begin{aligned} s(\text{PbI}_2 \text{ en aigua}) &= 1.2 \cdot 10^{-3} \text{ M} \\ s(\text{PbI}_2 \text{ en una dissolució} \\ &\quad 0.1 \text{ M de KI}) = 7.1 \cdot 10^{-7} \text{ M} \end{aligned}$$

3.3. Efecte del pH.



Si el pH es fa més àcid $\Rightarrow$ menor $[\text{OH}^-] \Rightarrow$
 $\Rightarrow$ l'equilibri es desplaça cap a la dreta $\Rightarrow$ **major solubilitat**.

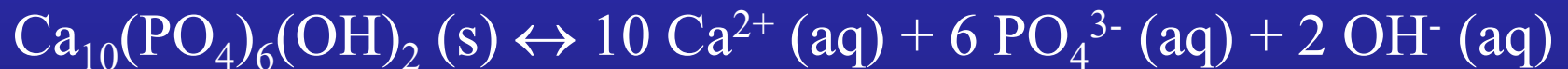
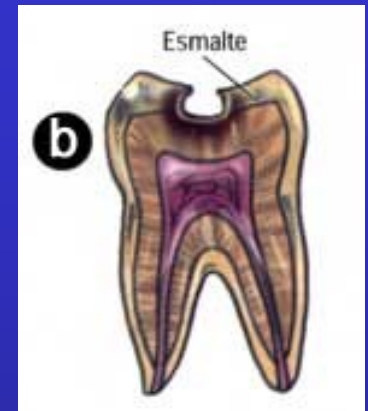
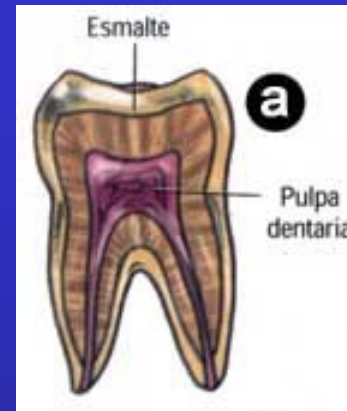
Aquest efecte té lloc en totes les sals l'anió de les quals presenti caràcter bàsic.: Carbonats, sulfurs...



La solubilitat de les sals que contenen anions bàsics augmenta a mesura que el pH disminueix.

Aplicació: Formació de càries

Esmalt dental: hidroxiapatita



Si afegeixo F^- es forma fluoroapatita: $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2 (\text{s})$ que resisteix millor l'atac dels àcids.

Altres fenòmens:

- * Pluja àcida: dissol CaCO_3 de monuments
- * CO_2 de la respiració: deterioració d'estalactites i estalagmites

3.4. Formació d'ions complexos.

Els ions metàl·lics poden actuar com a àcids de Lewis.

La unió d'un ió metàl·lic amb una (o més) bases de Lewis es coneix com a ió complex.



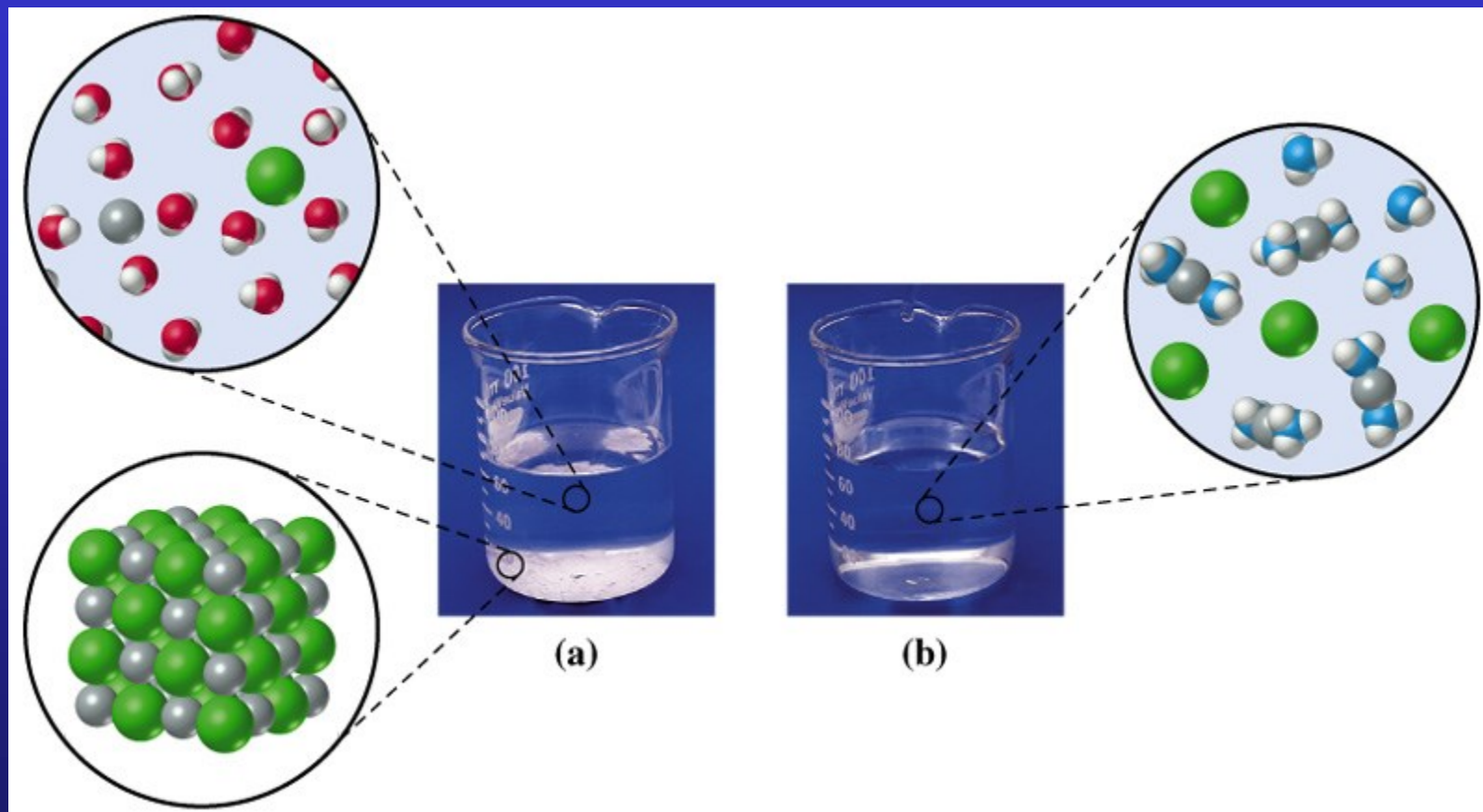
Ió complex

p.ex.: L'addició d' NH_3 té un efecte espectacular sobre la solubilitat del AgCl , la qual s'incrementa molt.



Dissolució saturada: $\text{Ag}^+(\text{aq})$ i $\text{Cl}^-(\text{aq})$

Dissolució
 $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+(\text{aq})$ i $\text{Cl}^-(\text{aq})$



Precipitat AgCl (s)