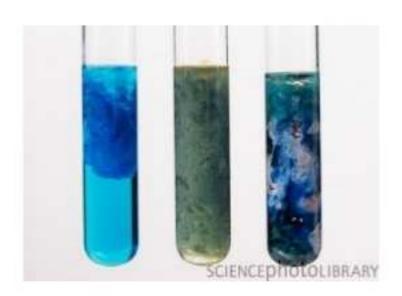


Equilibris iònics heterogenis

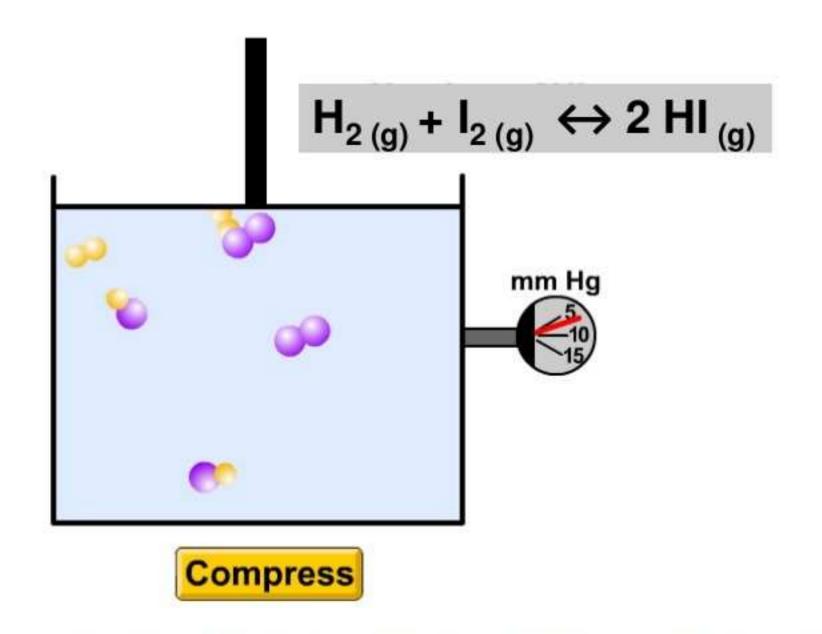


- Equilibris heterogenis
- Solubilitat
- Producte de solubilitat (K_{ps})
- Reaccions de precipitació
- Factors que modifiquen la solubilitat



Tipus d'equilibris

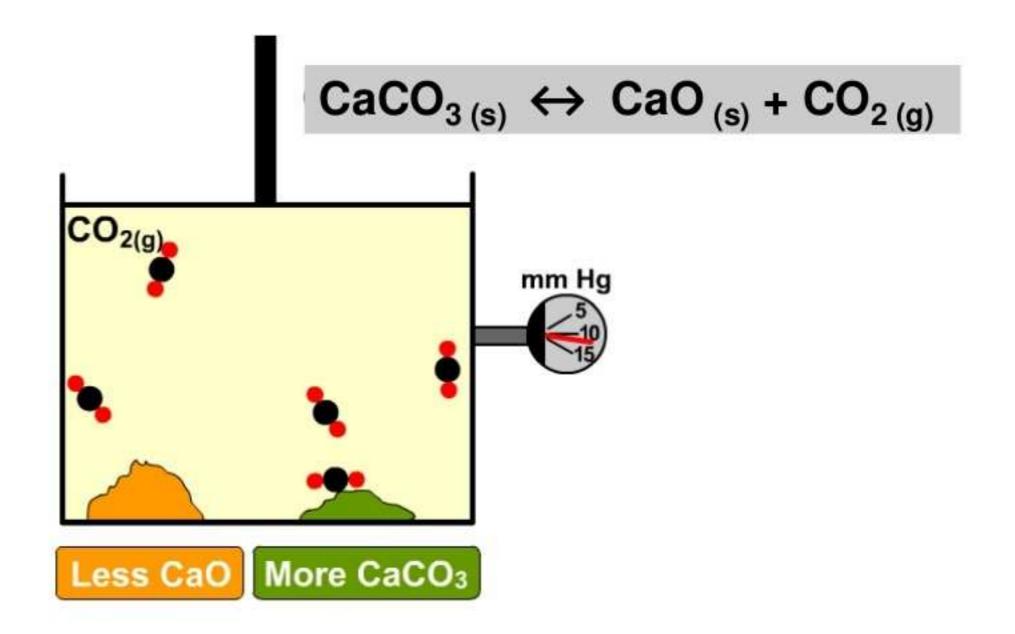
Equilibri homogeni: les espècies en equilibri es troben a la mateixa fase.



http://www.dlt.ncssm.edu/tiger/Flash/equilibrium/H2I2_equilibrium.html

Tipus d'equilibris

Equilibri heterogeni: les espècies químiques es troben en fases diferents



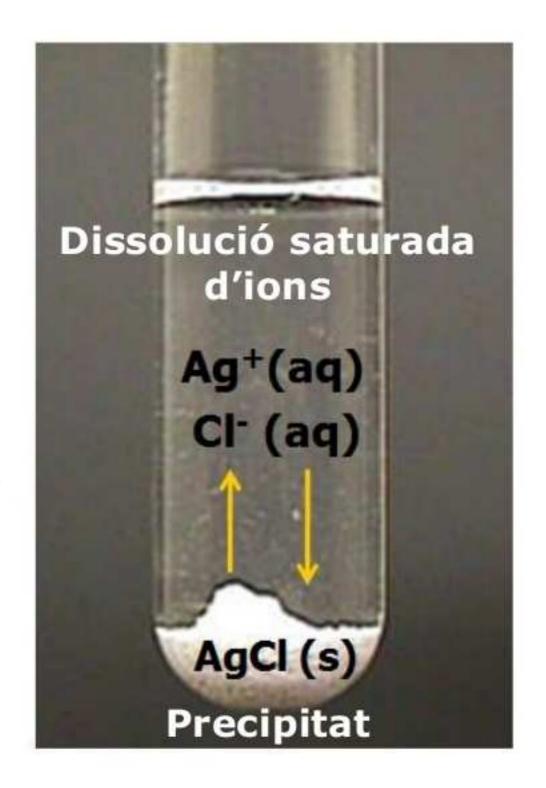
http://www.dlt.ncssm.edu/tiger/Flash/equilibrium/CaO-CaCO3.html

Equilibri iònic heterogeni

És l'equilibri que s'estableix entre un sòlid iònic insoluble i els seus ions presents en la dissolució aquosa.

$$AgCl_{(s)} \rightleftarrows Ag^{+}_{(aq)} + Cl^{-}_{(aq)}$$

Reacció directa (->): dissolució Reacció inversa (<-): precipitació



Aplicacions pràctiques dels equilibris iònics heterogenis

Correció de la duresa de l'aigua.





Resistència d'una rentadora recoberta de carbonats de calci i magnesi

Aplicacions pràctiques dels equilibris iònics heterogenis



istock

Fluoració de l'aigua potable

Molts països afegeixen fluorur a l'aigua potable per prevenir la càries dental.

La concentració d'ions flourur (F⁻) en l'aigua ha de ser de 1 mg/L (1 ppm) com a màxim.



Aplicacions pràctiques dels equilibris iònics heterogenis

Fluoració de l'aigua potable

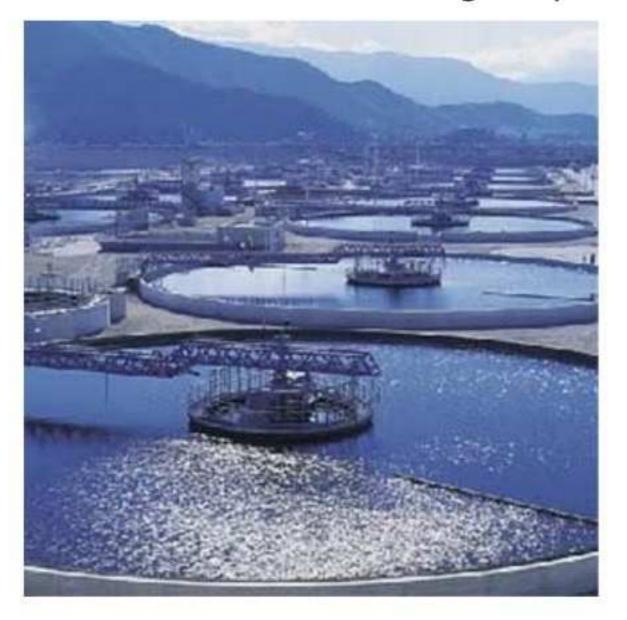
La fluoració de l'aigua presenta controvèrsies degut als **possibles efectes no desitjats sobre la salut**. Molts països no la realitzen i existeixen col.lectius que estan en contra d'aquesta pràctica.





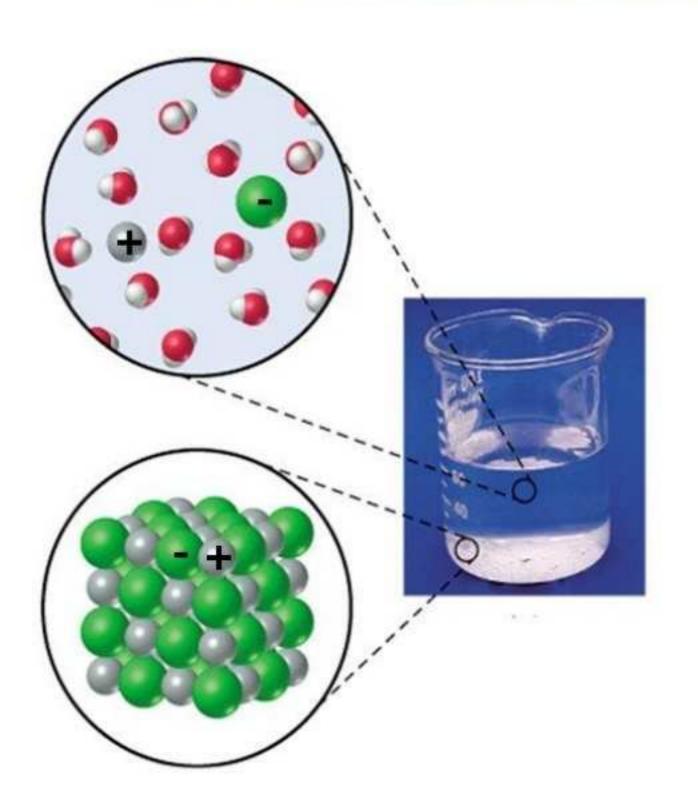
Aplicacions pràctiques dels equilibris iònics heterogenis

Detecció i eliminació d'ions tòxics en aigües per al consum humà.



Precipitació del Cr(OH)₃ en les depuradores biològiques





La **solubilitat** és la quantitat màxima de solut que es pot dissoldre en una quantitat determinada de dissolvent a una temperatura determinada.

S'expressa habitualment en g ·L-1 o en mol·L-1

Quan es considera que un compost iònic és soluble?

Soluble

Lleugerament soluble

$$10^{-5} \,\mathrm{M} < \mathrm{s} < 2 \cdot 10^{-2} \,\mathrm{M}$$

Insoluble

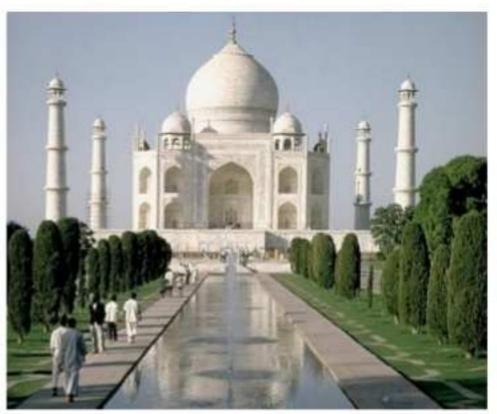
$$s \le 10^{-5} \, M$$

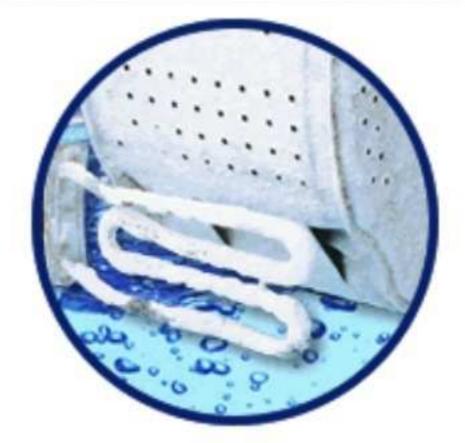
Anions	+ Cations	Solubilitat	
Tots	Alcalins, H ⁺ i NH ₄ ⁺	Solubles	
NO ₃ - (nitrat) CIO ₃ - (clorat) CH ₃ COO- (acetat)	Quasibé tots	Solubles	
Cl- (clorur) Br- (bromur) I- (iodur)	Ag ⁺ , Cu ⁺ , Hg ₂ ²⁺ , Pb ²⁺ i Tl ⁺ La resta	Insolubles Solubles	
SO ₄ ²⁻ (sulfat)	Ca ²⁺ , Sr ²⁺ , Ba ²⁺ i Pb ²⁺ La resta	Insolubles Solubles	
S ² - (sulfur)	Alcalins, alcalinoterris i NH ₄ ⁺ La resta	Solubles Insolubles	
OH- (hidròxid)	Alcalins, NH ₄ ⁺ , Sr ²⁺ i Ba ²⁺ La resta	Solubles Insolubles	
CO ₃ ²⁻ (carbonat) i PO ₄ ³⁻ (fosfat)	Solubles Insolubles		

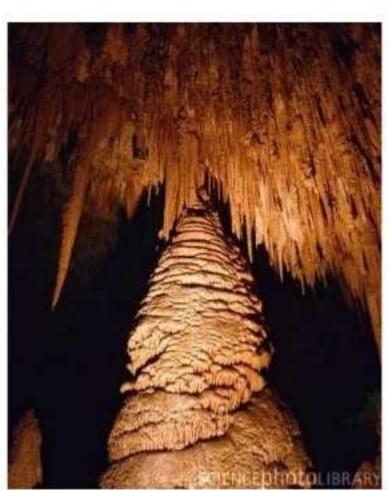
El carbonat de calci (CaCO₃), un compost iònic insoluble



Fòssils d'ammonites

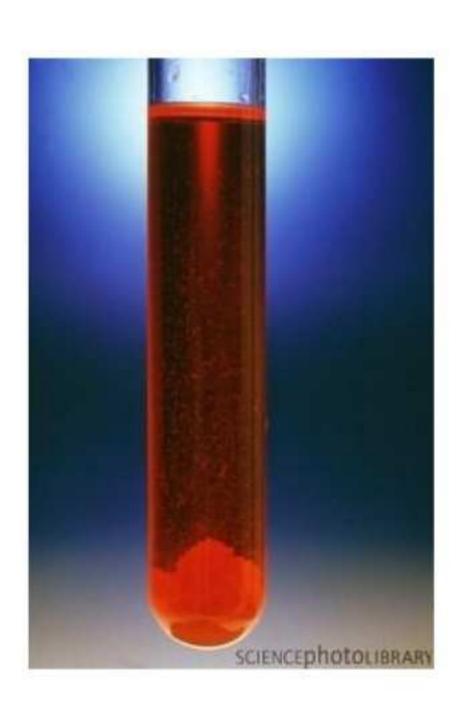






Estalactites i estalacmites

Dissolució saturada



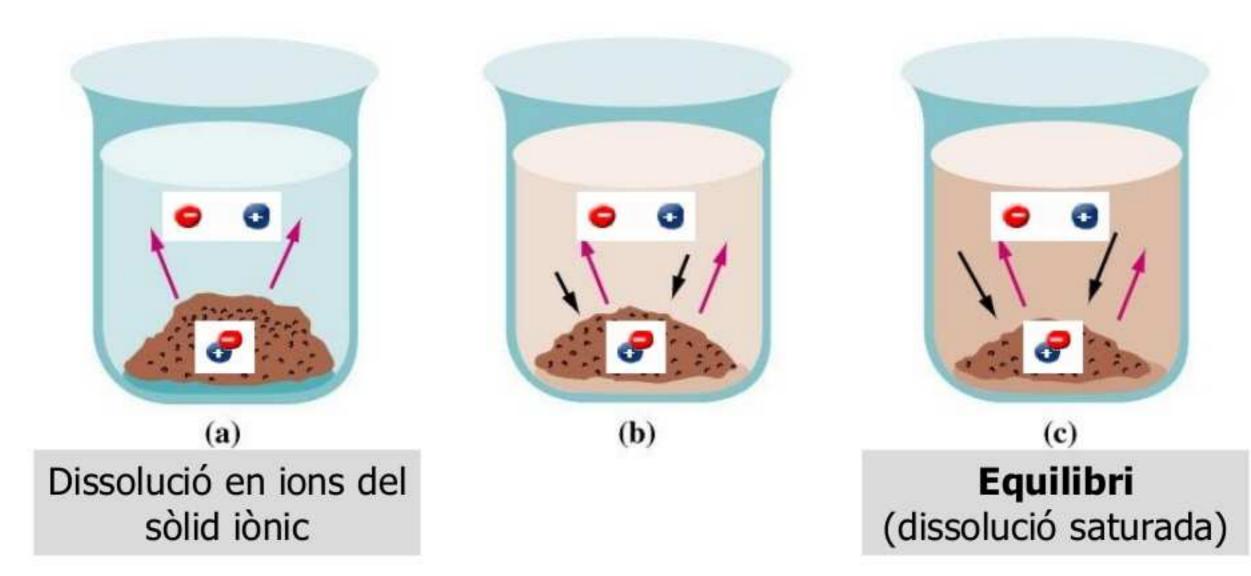
La **solubilitat** també es pot definir com la **concentració** de solut en una **dissolució saturada**.

Una dissolució saturada és aquella que conté la màxima quantitat de solut que es pot dissoldre en una determinada quantitat de dissolvent a una certa temperatura.

Si una dissolució és **insaturada** vol dir que encara admet més quantitat de solut.

Dissolució saturada

En una dissolució saturada s'estableix un **equilibri** entre el compost iònic sòlid i els ions en dissolució aquosa.



Quan s'arriba a l'equilibri es compleix que Velocitat dissolució = Velocitat precipitació



Producte de solubilitat (K_{ps})

És l'expressió de la constant de l'equilibri iònic heterogeni (no hi apareix la concentració del sòlid).

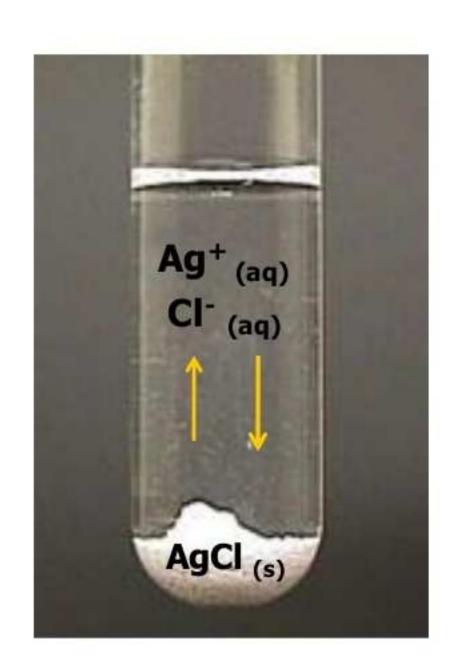
El valor de la K_{ps}, com el de totes les constants d'equilibri, varia amb la temperatura.

Equació química de l'equilibri de solubilitat

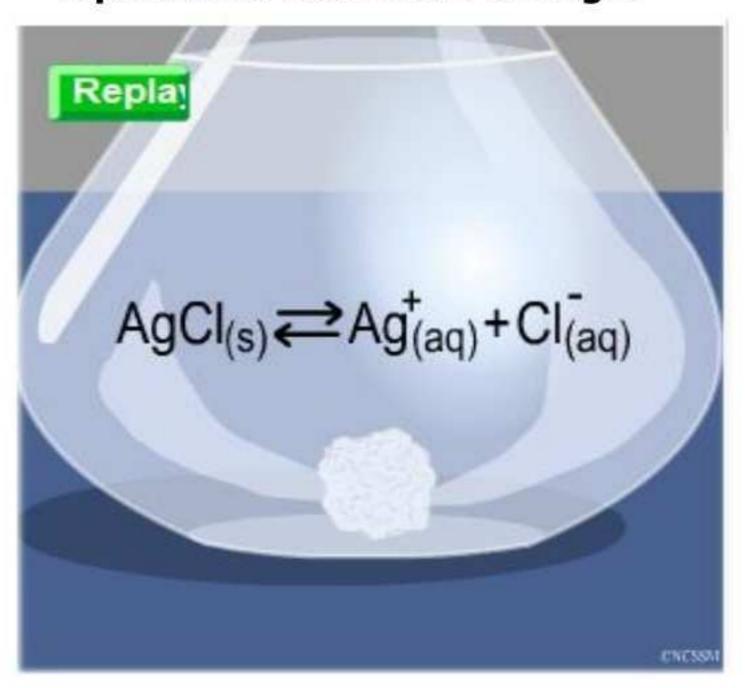
$$AgCl_{(s)} \rightleftarrows Ag^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$$

Expressió i valor numèric de la constant de l'equilibri (K_{ps})

$$K_{ps} = [Ag^+]_{eq} \cdot [Cl^-]_{eq} = 1.8 \cdot 10^{-10} \text{ (T = 298 K)}$$



Producte de solubilitat (Kps) Equilibri de solubilitat del AgCl



http://www.dlt.ncssm.edu/tiger/Flash/equilibrium/Solubility of AgCl.html

Producte de solubilitat (Kps)

Exemple

- a) Escriu l'equació química de l'equilibri de solubilitat de l'hidròxid d'alumini (Al (OH)₃)
- b) Escriu l'expressió de la constant del producte de solubilitat (K_{ps}) per aquest equilibri i el seu valor a 25 °C

a)
$$AI(OH)_{3(s)} \rightleftharpoons AI^{3+}_{(aq)} + 3OH^{-}_{(aq)}$$

b)
$$K_{ps} = [AI^{3+}]_{eq} \cdot [OH^{-}]_{eq}^{3} = 1,9 \cdot 10^{-33}$$

Relació entre K_{ps} i la solubilitat (s)

Quant més petit és el valor de K_{ps} més baixa és la solubilitat del compost (més insoluble és).

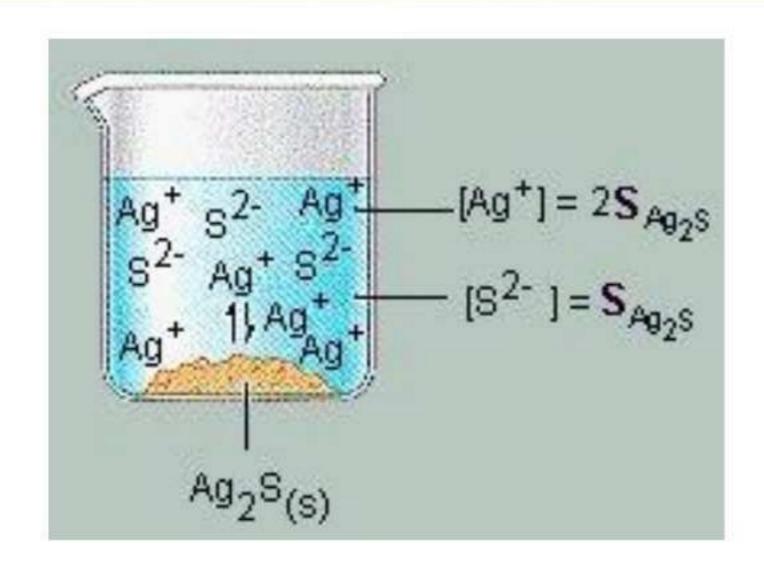
K_{sp} Values for Some Ionic Compounds at 25°C

Name	Formula	$K_{\rm sp}$ 1.9×10^{-33}	
Aluminum hydroxide	$Al(OH)_3$		
Barium carbonate	BaCO ₃	2.6×10^{-9}	
Calcium carbonate	CaCO ₃	5.0×10^{-9}	
Calcium fluoride	CaF ₂	1.5×10^{-10}	
Lead(II) chloride	PbCl ₂	1.2×10^{-5}	
Lead(II) chromate	PbCrO ₄	2.8×10^{-13}	
Silver chloride	AgCl	1.8×10^{-10}	
Silver sulfate	Ag_2SO_4	1.2×10^{-5}	

Quin és el compost iònic menys soluble (més insoluble) de la taula?

Relació entre K_{ps} i la solubilitat (s)

La relació entre l'expressió de la K_{ps} i la solubilitat (s) varia segons la fórmula del compost iònic.



Producte de solubilitat (Kps)

Relació entre K_{ps} i la solubilitat (s)

TIPUS DE COMPOST	EXEMPLE	RELACIÓ CATIÓ/ ANIÓ K,	CONCENTRACIÓ DELS IONS EN LA DISSOLUCIÓ SATURADA		RELACIÓ K, I s	
				Catió	Anió	
AB	NiS	1:1	$[Ni^{2+}] \cdot [S^{2-}]$	5	5	$K_s = s \cdot s = s^2$
A_2B	Ag ₂ SO ₄	2:1	$[Ag^{+}]^{2} \cdot [SO_{4}^{2-}]$	25	5	$K_s = (2s)^2 \cdot s = 4s^3$
AB_2	Mg(OH) ₂	1:2	[Mg ²⁺]·[OH ⁻] ²	s	25	$K_s = s \cdot (2s)^2 = 4s^3$
AB ₃	Fe(OH) ₃	1:3	[Fe ³⁺]·[OH ⁻] ³	5	35	$K_s = s \cdot (3s)^3 = 27s^4$
A_3B	Ag ₃ PO ₄	3:1	$[Ag^+]^3 \cdot [PO_4^{3-}]$	35	5	$K_s = (3s)^3 \cdot s = 27s^4$
A_3B_2	Ca ₃ (PO ₄) ₂	3:2	$[Ca^{2+}]^3 \cdot [PO_4^{3-}]^2$	35	25	$K_s = (3s)^3 \cdot (2s)^2 = 108s^5$

Relació entre K_{ps} i la solubilitat (s)

Exemple: Càlcul de la solubilitat (s) a 25 °C de l'hidròxid d'alumini (Al (OH)₃) a partir del valor de la K_{ps}.

$$AI(OH)_{3 (s)} \rightleftharpoons AI^{3+}_{(aq)} + 3 OH^{-}_{(aq)}$$

$$Kps = [Al^{3+}] \cdot [OH^{-}]^{3} = 1,9 \cdot 10^{-33}$$

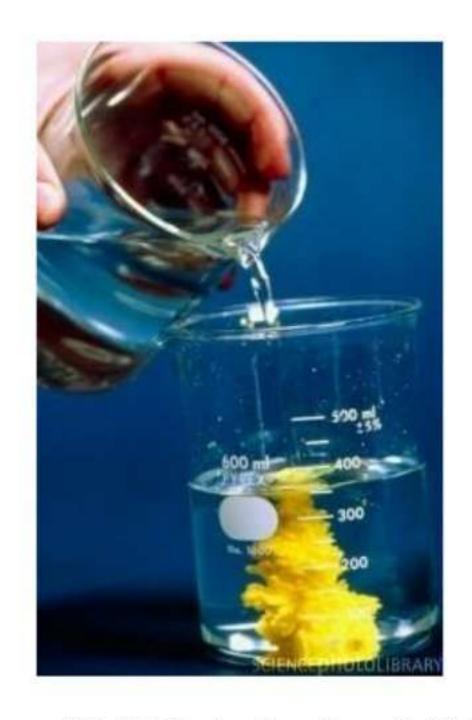
$$Kps = (s) \cdot (3s)^3 = s \cdot 27 s^3 = 27 s^4$$



$$27 \text{ s}^4 = 1,9 \cdot 10^{-33}$$

$$\mathbf{s} = (1,9.10^{-33}/27)^{1/4} = 2,9.10^{-9} \text{ M}$$





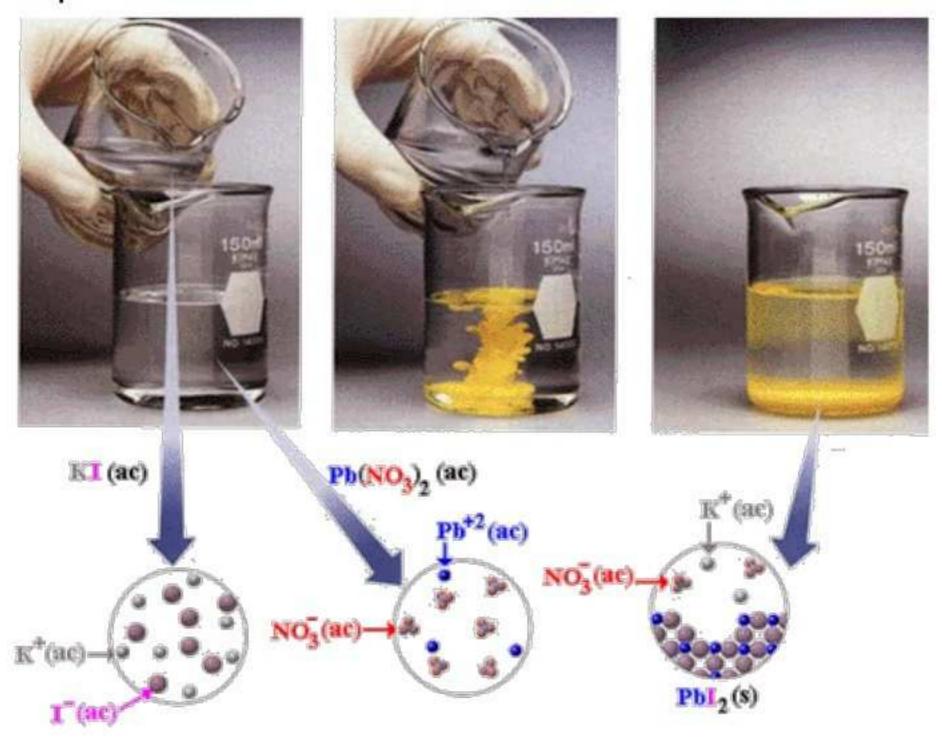
Són aquelles en què en mesclar-se dissolucions de sals solubles formen un producte sòlid insoluble anomenat **precipitat**.

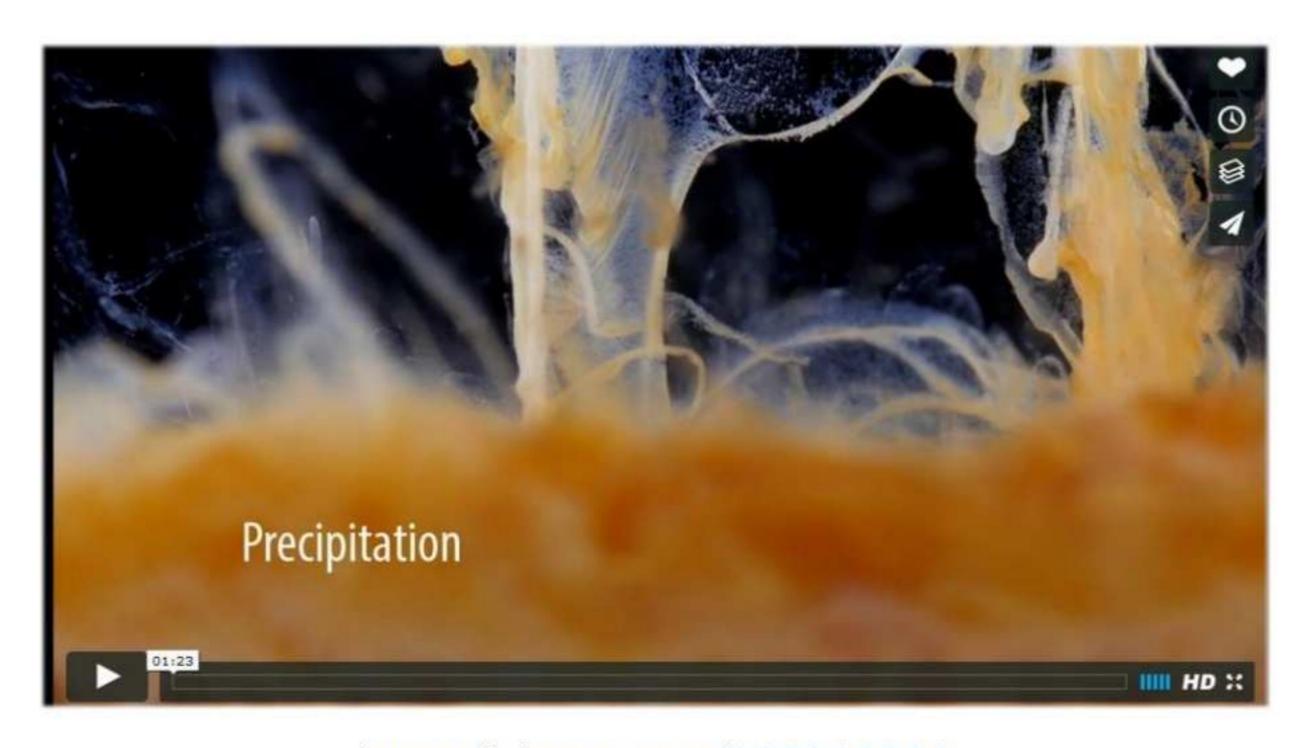
 $Pb(NO_3)_2 (aq) + 2 KI (aq) \rightarrow PbI_2 (s) \downarrow + 2 KNO_3 (aq)$

http://www.youtube.com/watch?v=khZll9kv5Xc

Reaccions de precipitació

Una vegada format el precipitat, s'estableix l'equilibri iònic heterogeni entre el compost iònic sòlid i els seus ions en dissolució aquosa.





https://vimeo.com/106810691

Una vegada format el precipitat, s'estableix l'equilibri iònic heterogeni entre el compost iònic sòlid i els seus ions en dissolució aquosa.

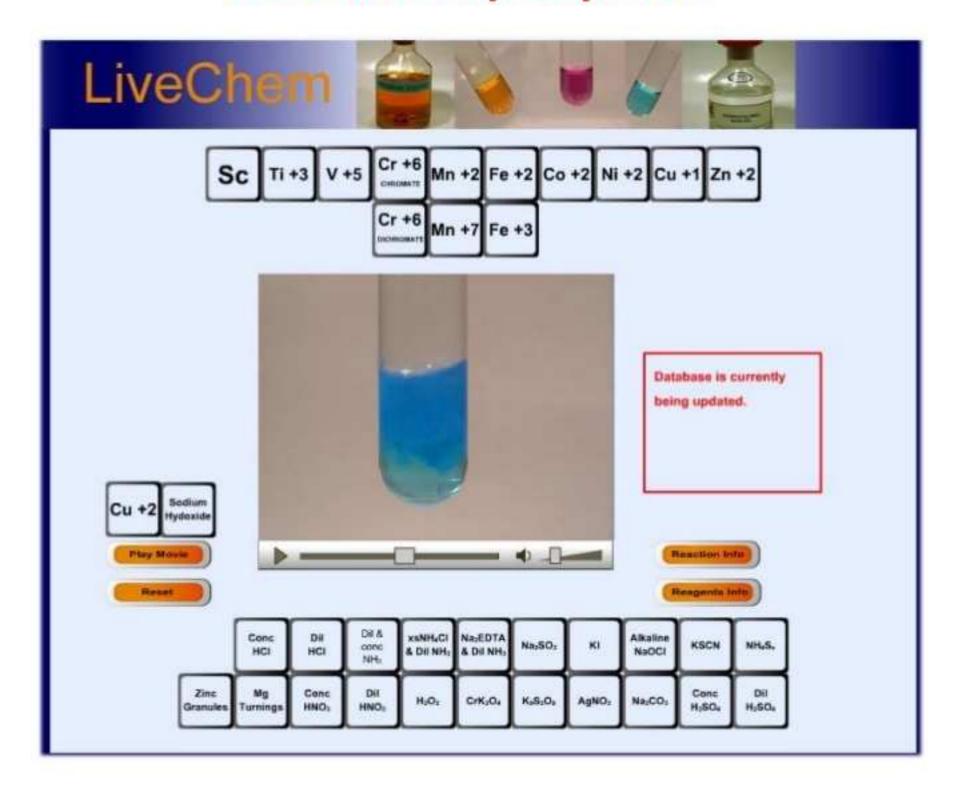
1) Reacció de precipitació:

$$Pb(NO_3)_2$$
 (aq) + 2 KI (aq) \rightarrow **PbI₂** (s) \downarrow + 2 KNO₃ (aq)

2) Equilibri iònic heterogeni:

PbI₂(s)
$$\rightleftharpoons$$
 Pb²⁺(aq) + 2 I⁻ (aq)

Reaccions de precipitació

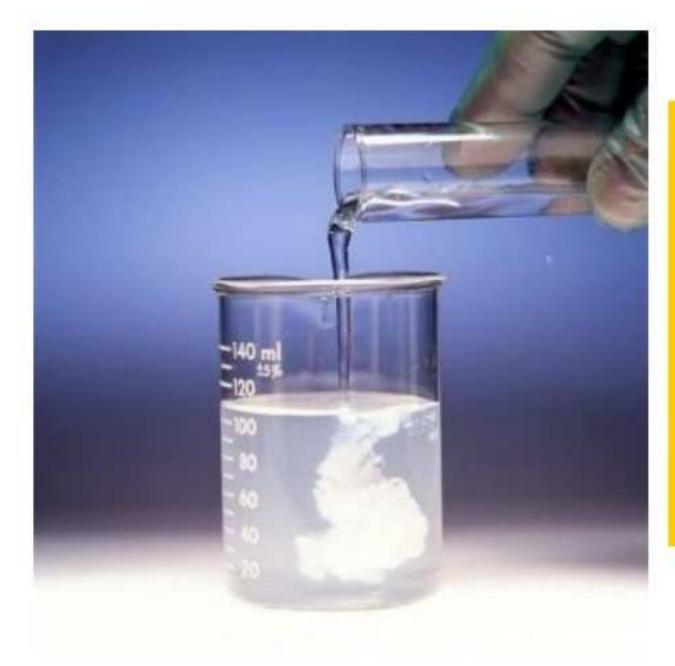


http://www.chem.ox.ac.uk/vrchemistry/LiveChem/transitionmetals_content.html

Producte iònic (Qs)

Quan les concentracions dels ions en dissolució no són les corresponents a la dissolució saturada (equilibri), es defineix el producte iònic (Qs)

Qs = Ks => Dissolució saturada. Està en equilibri.



En barrejar dues dissolucions es forma precipitat quan les concentracions dels ions en dissolució compleixen que

$$Q_s > K_{ps}$$

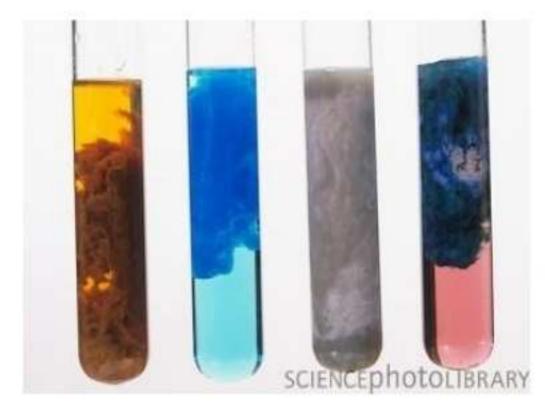
 Q_s = producte iònic de les concentracions

Precipitació del AgCl_(s)

Precipitació fraccionada

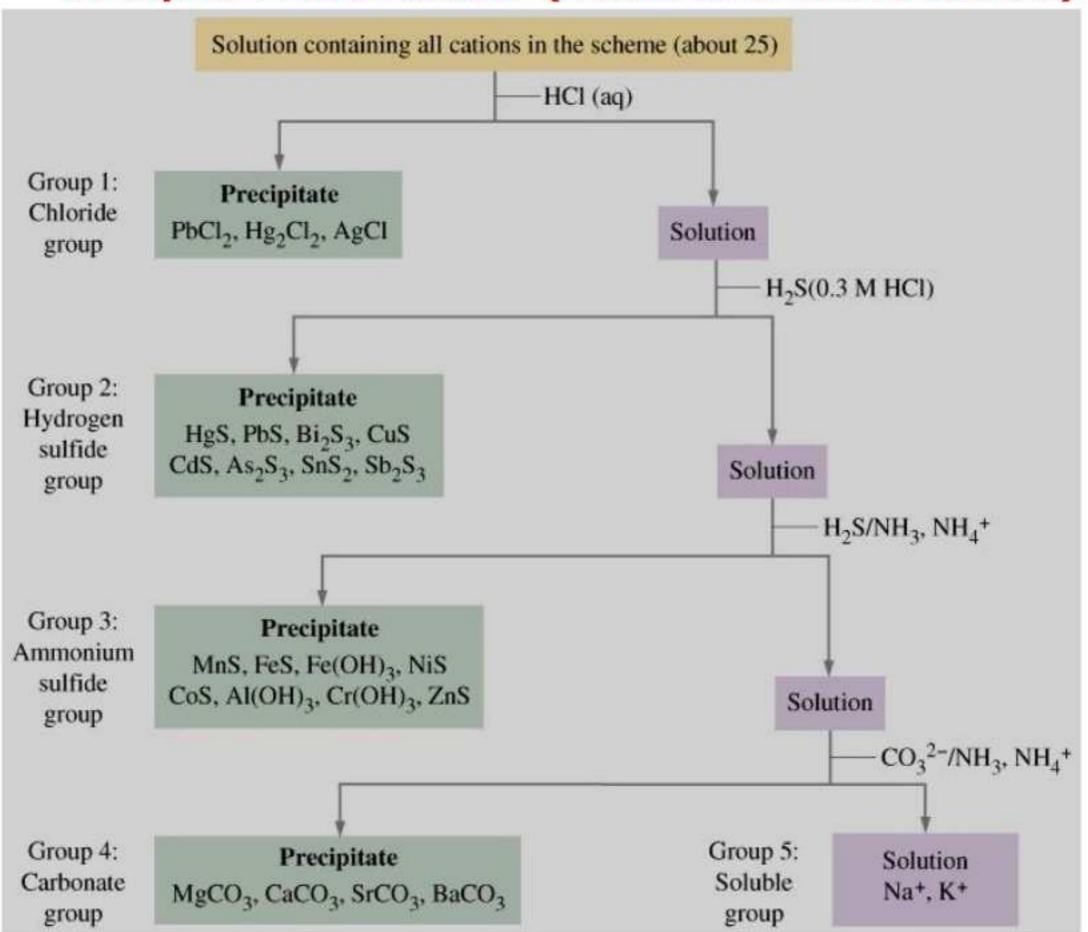
Consisteix a afegir un ió que forma sals insolubles amb dos o més ions que hi ha en la dissolució. **Precipitarà primer el compost amb la K_{ps} més petita** (més insoluble) i el podrem separar de la dissolució.

Perquè sigui possible realitzar una precipitació selectiva de diferents ions, els valors de K_{ps} de les sals formades han de ser prou diferents.



Precipitació d'hidròxids de diferents metalls (Fe³⁺, Cu²⁺, Cr³⁺ i Co²⁺)

Precipitació fraccionada (marxa analítica de cations)

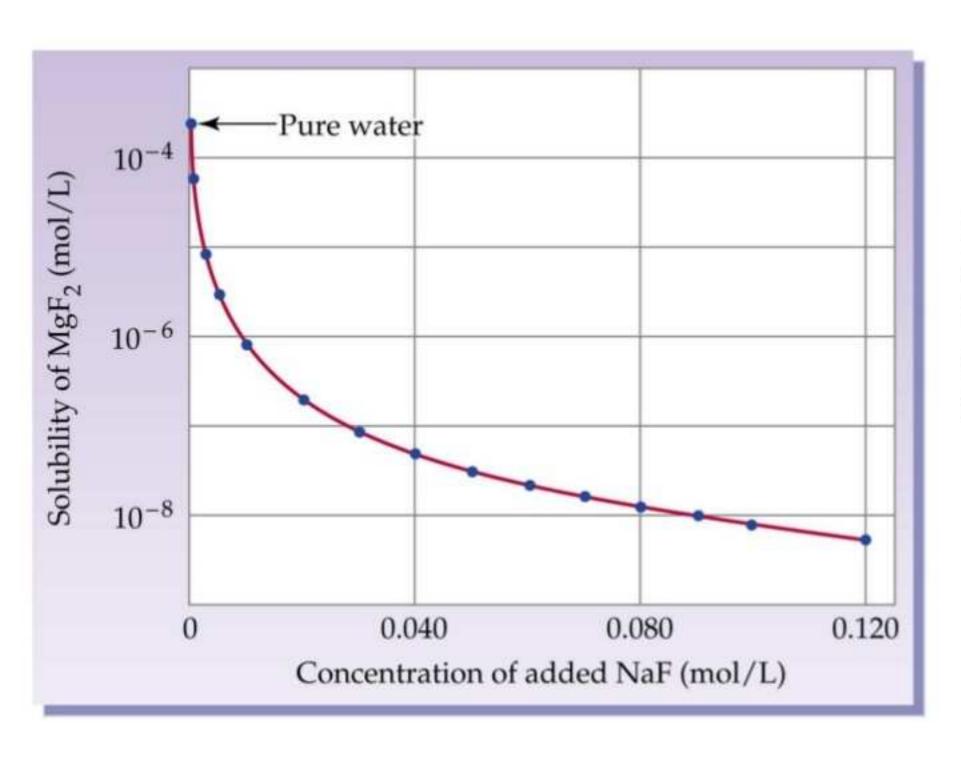




Hi ha diverses maneres de modificar la solubilitat d'un compost insoluble:

- 1. Disminució de la solubilitat (Efecte de l'ió comú)
- 2. Augment de la solubilitat. Dissolució de precipitats.
 - 2.1. Augment de la quantitat de dissolvent
 - 2.2. Efecte de la temperatura
 - 2.3. Efecte salí
 - 2.4. Reacció d'algun ió:
 - 2.4.1. Amb un **àcid**
 - 2.4.2. En una reacció redox
 - 2.4.3. Formant un ió complex

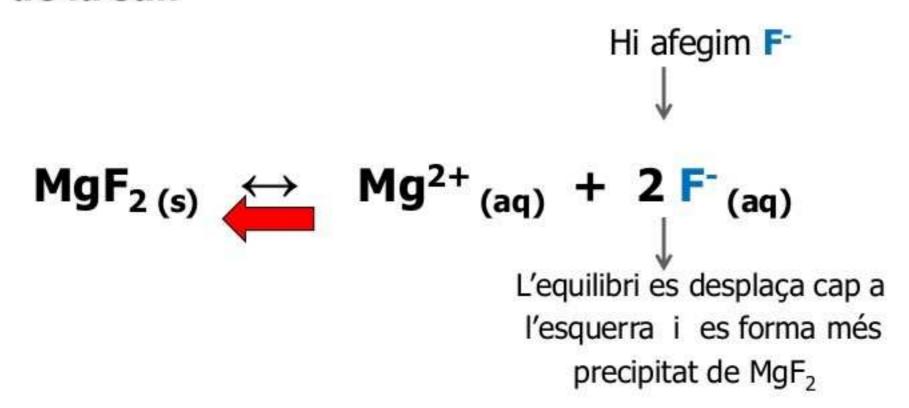
1. Disminució de la solubilitat. Efecte de l'ió comú.



Quan augmenta la concentració d'ions fluorur (**F**⁻) disminueix la solubilitat del **MgF**₂

1. Disminució de la solubilitat. Efecte de l'ió comú.

Si afegim una dissolució que contingui un ió dels que formen la sal poc soluble (ió comú), augmenta la concentració d'aquest ió. Aleshores, l'equilibri es desplaça per contrarestar aquest efecte i augmenta la quantitat de sal precipitada, de manera que disminueix la solubilitat de la sal.



2. Augment de la solubilitat. Dissolució de precipitats.

2.1. Afegir més quantitat de dissolvent

Afegint més aigua les concentracions dels ions disminueixen i l'equilibri es desplaça cap a la formació d'ions (**principi de Le Chatelier**) de manera que augmenta la solubilitat de la sal.

Addició d'
$$H_2O$$

[Ag+] i [Cl-] disminueixen

AgCl (s) \rightleftarrows Ag⁺ (aq) + Cl⁻ (aq)

2. Augment de la solubilitat . Dissolució de precipitats.

2.2. Efecte de la temperatura

La variació de la temperatura afecta a la Kps, ja que és una constant d'equilibri.

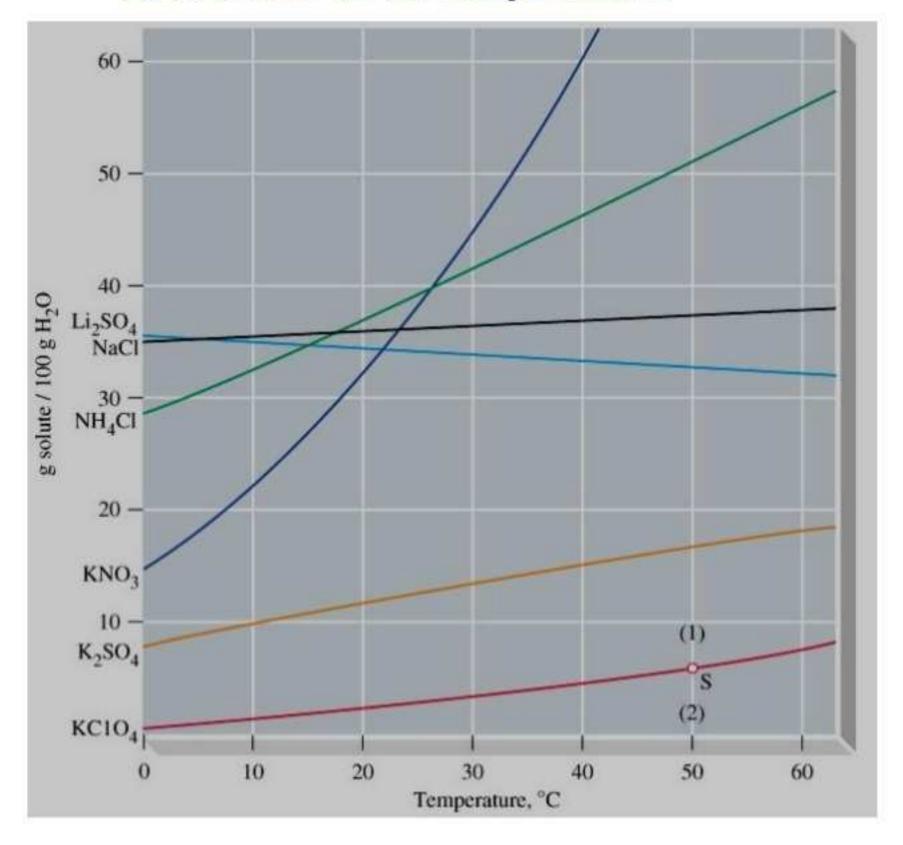
Reaccions endotèrmiques ($\Delta H > 0$):

$$si \uparrow T \rightarrow \uparrow Kps \rightarrow \uparrow solubilitat$$

Reaccions exotèrmiques ($\Delta H < 0$):

$$si \uparrow T \rightarrow \downarrow Kps \rightarrow \downarrow solubilitat$$

2.2. Efecte de la temperatura

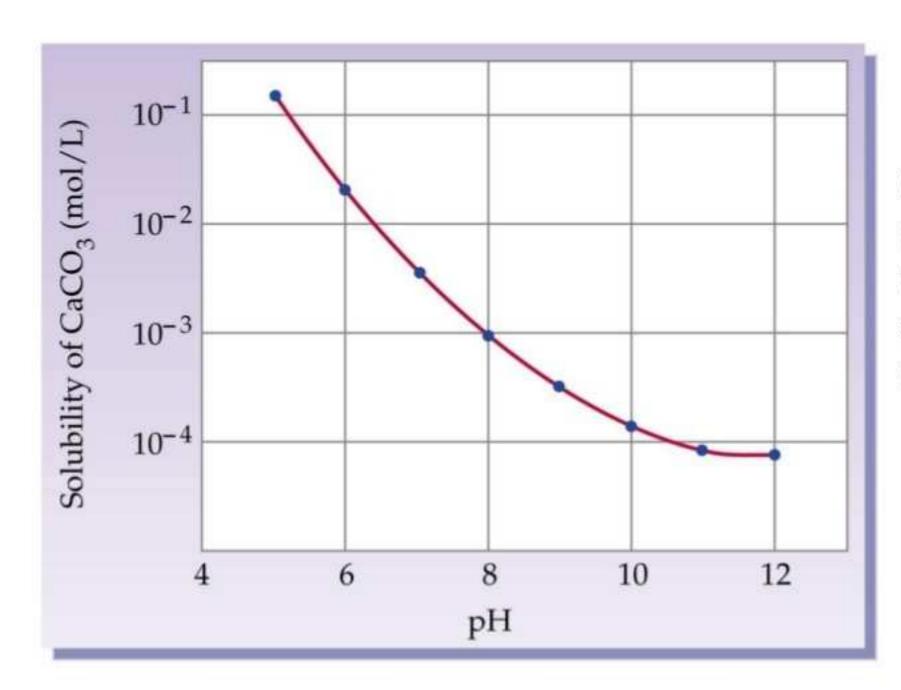


A partir del gràfic podem concloure que la majoria dels processos de dissolució de compostos iònics es veuen afavorits per un augment de la temperatura (són endotèrmics)

2.3. Efecte salí

Si a una dissolució saturada d'una sal insoluble hi afegim una dissolució amb ions que puguin formar un precipitat amb un dels ions de la sal, l'equilibri es desplaçarà de manera que augmenti la solubilitat del compost insoluble (efecte invers) al de l'ió comú).

- 2.4. Reacció d'algun ió
- 2.4.1. Reacció amb un àcid



Quan augmenta la concentració d'ions H+ (disminució del pH) augmenta la solubilitat del CaCO₃

- 2. Augment de la solubilitat. Dissolució de precipitats.
- 2.4. Reacció d'algun ió
- 2.4.1. Reacció amb un àcid

Tots els carbonats es dissolen en àcids forts i s'obté CO₂ (g)

CaCO₃(s)
$$\rightleftarrows$$
 Ca²⁺ (aq) + CO₃²⁻ (aq)
 $+$ 2 H⁺ (aq)
 $+$ H₂CO₃ \rightarrow H₂O (I) + CO₂ (g)↑

- 2.4. Reacció d'algun ió
- 2.4.1. Reacció amb un àcid

Dissolució del CaCO₃ amb HCl



http://www.sciencephoto.com/motion/motionPopUpDetails.html? pop=1&id=750021292&pviewid=&country=67&search=carbonate &matchtype=FUZZY

- 2.4. Reacció d'algun ió
- 2.4.1. Reacció amb un àcid

Tots els hidròxids són solubles si s'afegeix un àcid fort.

- 2. Augment de la solubilitat. Dissolució de precipitats.
- 2.4. Reacció d'algun ió
- 2.4.1. Reacció amb un àcid



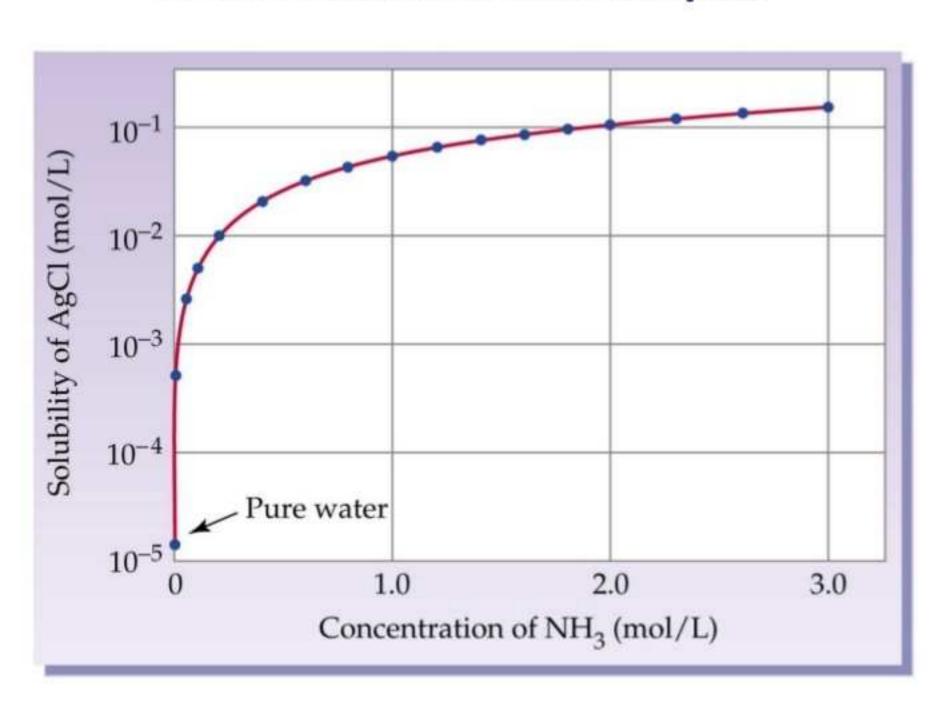
http://www.youtube.com/watch?v=7WZGLJWgc_U

- 2.4. Reacció d'algun ió
- 2.4.2. Reaccions redox

En afegir un àcid oxidant (HNO₃), la concentració d'ions sulfur disminueix i l'equilibri de solubilitat es desplaça cap a la dreta.

PbS (s)
$$\rightleftharpoons$$
 Pb²⁺ (aq) + S²⁻ (aq)
+ 8 HNO₃ (aq) oxidant
SO₄²⁻ (aq) + 8 NO₂(g) \uparrow + 4 H₂O

- 2.4. Reacció d'algun ió
- 2.4.3. Formació d'un ió complex

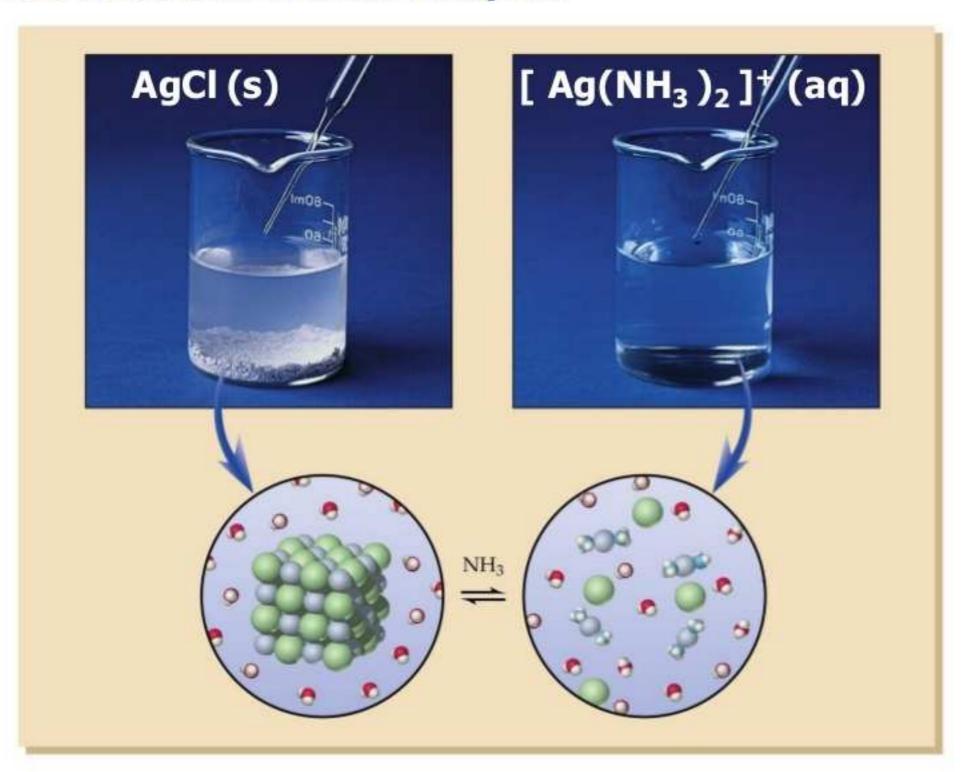


Quan augmenta la concentració d'amoníac (NH₃) també augmenta la solubilitat del clorur de plata (AgCI)

- 2.4. Reacció d'algun ió
- 2.4.3. Formació d'un ió complex

Si una sal insoluble conté un catió que pot formar un ió complex (cations de metalls de transició), la sal es dissoldrà per desplaçament de l'equilibri cap a la dreta.

2.4.3. Formació d'un ió complex

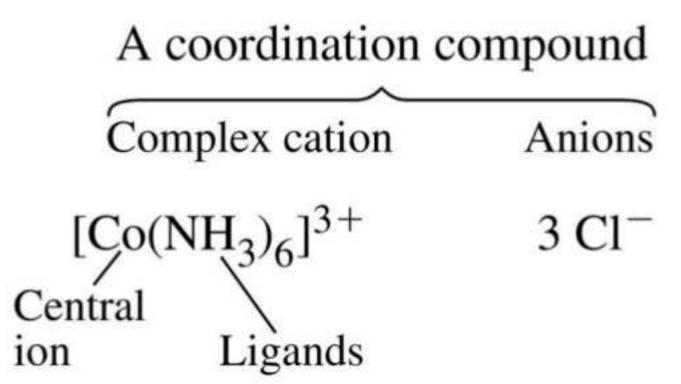


Complex o compost de coordinació

és una espècie química constituïda per un **àtom o ió central** (metall de transició), envoltat d'ions o molècules anomenades **lligands**.

Els lligands (donadors d'electrons) s'uneixen a l'àtom central (acceptador d'electrons) mitjançant un enllaç covalent coordinat o datiu.

Els **nombres de coordinació** (nº de lligands) més corrents són 2, 4 i 6

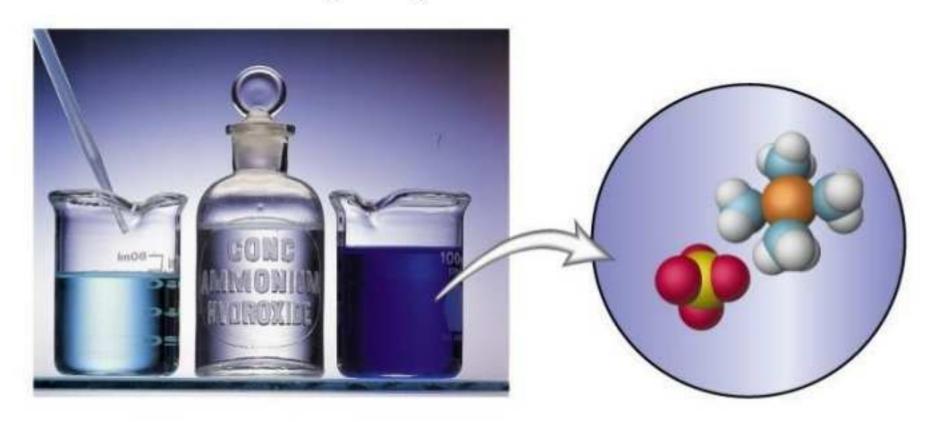


Constant de formació d'un ió complex (K_f)

Quant més alt sigui el valor de la Kf, més desplaçat cap a la dreta està el seu equilibri de formació (més estable és el complex).

Cu²⁺ (aq) + 4 NH₃ (aq)
$$\rightleftharpoons$$
 [Cu(NH₃)₄] ²⁺ (aq) blau intens

$$K_f = 1,1 \cdot 10^{13}$$



Constant de formació d'un ió complex (K_f)

Formation Constants for Some Complex Ions		
Complex Ion	Equilibrium Reaction ^b	K_{f}
[Co(NH ₃) ₆] ³⁺	$Co^{3+} + 6 NH_3 \iff [Co(NH_3)_6]^{3+}$	4.5×10^{33}
$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$	$Cu^{2+} + 4 NH_3 \rightleftharpoons [Cu(NH_3)_4]^{2+}$	1.1×10^{13}
$[Fe(CN)_{6}]^{4-}$	$Fe^{2+} + 6 CN^{-} \rightleftharpoons [Fe(CN)_6]^{4-}$	1×10^{37}
$[Fe(CN)_{6}]^{3-}$	$Fe^{3+} + 6 CN^{-} \rightleftharpoons [Fe(CN)_6]^{3-}$	1×10^{42}
[PbCl ₃]	$Pb^{2+} + 3 Cl^{-} \rightleftharpoons [PbCl_3]^{-}$	2.4×10^{1}
$[Ag(NH_3)_2]^+$	$Ag^+ + 2 NH_3 \rightleftharpoons [Ag(NH_3)_2]^+$	1.6×10^{7}
$[Ag(CN)_2]^-$	$Ag^+ + 2 CN^- \rightleftharpoons [Ag(CN)_2]^-$	5.6×10^{18}
$[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$	$Ag^{+} + 2 S_{2}O_{3}^{2-} \iff [Ag(S_{2}O_{3})_{2}]^{3-}$	1.7×10^{13}
$[Zn(NH_3)_4]^{2+}$	$Zn^{2+} + 4 NH_3 \rightleftharpoons [Zn(NH_3)_4]^{2+}$	4.1×10^{8}
$[Zn(CN)_4]^{2-}$	$Zn^{2+} + 4CN^{-} \rightleftharpoons [Zn(CN)_4]^{2-}$	1×10^{18}
$[Zn(OH)_4]^{2-}$	$Zn^{2+} + 4 OH^- \rightleftharpoons [Zn(OH)_4]^{2-}$	4.6×10^{17}

Complexos d'importància biològica

Hemoglobina

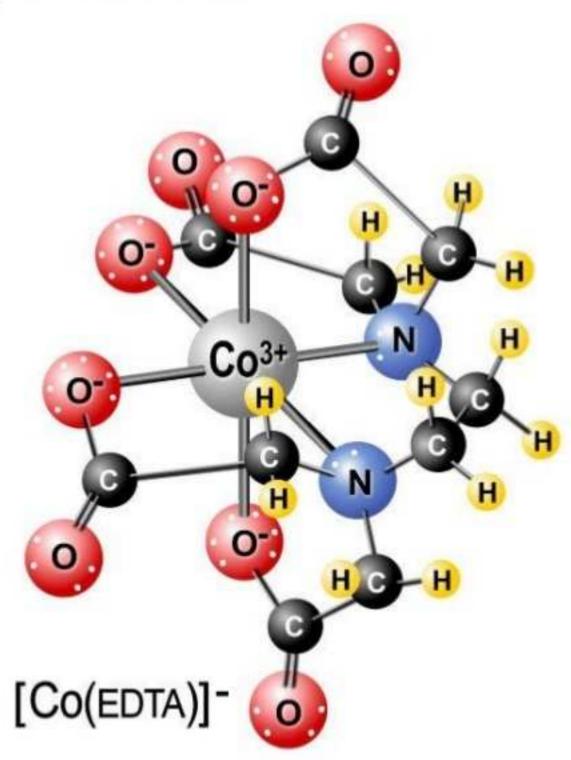
Complexos d'importància biològica

cl H Hc2Н H^{\uparrow} H Н H

Clorofil.la

Aplicacions dels complexos: EDTA

L'àcid etilendiaminotetraacètic (EDTA) és un agent segrestant, això vol dir que aquesta molècula pot formar complexos amb molts ions metàl·lics i eliminar-los d'una dissolució.



Ió complex de l'EDTA amb l'ió Co3+

Aplicacions dels complexos: EDTA







- Preservació de mostres d'ADN (elimina els ions magnesi que el degraden).
- Desintoxicació en casos d'enverinament per ingestió de metalls pesants (plom, mercuri, etc.)



- Determinació de la duresa de l'aigua
 (volumetria complexomètrica de Ca²⁺ i Mg²⁺)
- Conservació d'aliments
 (agent segrestant E -385).
- Usos terapèutics encara poc demostrats
 (arteriosclerosi, artritis, colesterol, etc.)



Duresa de l'aigua

- Es diu que una aigua és "dura" quan té un elevat contingut d'ions Ca²⁺ i Mg²⁺ en dissolució.
- Les aigües dures presenten diversos problemes:
 - Gust desagradable
 - Problemes per formar escuma amb el sabó (això afecta al correcte rentat de la roba)
 - Formació de dipòsits de carbonats en alguns electrodomèstics (rentadores, rentavaixelles), calderes, planxes, etc.



S'utilitzen diversos productes per eliminar la duresa de l'aigua. El *Calgon*, per exemple, conté **tripolifosfats.**

Tripolifosfat de sodi

$$P_3O_{10}^{5-} + Ca^{2+} \leftrightarrow CaP_3O_{10}^{3-}$$

$$P_3O_{10}^{5-} + Mg^{2+} \longrightarrow MgP_3O_{10}^{3-}$$

Els tripolifosfats actuen formant **complexos** de calci i magnesi que són **solubles en aigua**.

Un **inconvenient** dels tripolifosfats és que quan arriben a les aigües residuals estimulen el creixement excessiu de les algues amb els problemes que això suposa (**eutrofització**)





Foto de satèl·lit (eutrofització d'un tram del riu Miño)





José Ángel Hernández Santadaría jherna24@xtec.cat





Equilibris iònics heterogenis de José Ángel Hernández Santadaría està subjecta a una llicència de Reconeixement-NoComercial 3.0 No adaptada de Creative Commons