

## GUÍA N° 11

### EQUILIBRIO SÓLIDO-LÍQUIDO

R. García

#### Introducción a los conceptos termodinámicos del equilibrio sólido-líquido.

13.1. - Desde el punto de vista termodinámico, para explicar la solubilidad es preciso tener presente la entalpía de disolución, la temperatura y la entropía. ¿Cuál será la relación entre todas estas variables?.

13.2. - La energía de formación de un sólido iónico es la energía reticular (que Ud. estudiará en el curso siguiente). Para disolver un sólido iónico ¿hay que vencer dicha energía reticular?.

13.3. - Los iones cuando se hidratan (siempre estamos hablando en disoluciones acuosas) generan una entalpía de hidratación. ¿Estos iones, aprovecharán esta energía para "disolverse"?

13.4. - ¿Cuál será la relación entre la energía reticular, la energía de hidratación y la energía de disolución de los iones?

13.5. - Ahora revea el punto 1 y relacione su respuesta con el punto 4 para expresar la energía libre de disolución.

13.6. - El CSi es una sustancia que no tiene energía de hidratación (más propiamente "solvatación"). ¿Será posible disolver al CSi en agua?

13.7. - El  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (s) es una sal muy soluble en agua. Cuando disolvemos la misma la reacción es MUY endotérmica tanto que a veces la temperatura del recipiente alcanza  $0^\circ\text{C}$ . Por lo tanto la entalpía de disolución es muy positiva y, sin embargo, la sal (como dijimos) es muy soluble: ¿a qué se deberá?.

#### Comportamiento de diversas sustancias: predicción de sus propiedades en cuanto al equilibrio sólido-líquido.

El simple modelo electrostático y la ley de Coulombs no pueden explicar por sí sólo la solubilidad de los sólidos iónicos. En realidad **ninguna teoría lo puede hacer en su totalidad.**

La cosa se resuelve casi podríamos decir al revés: con los datos experimentales que se cuentan, hay que ir buscando y aplicando los criterios que expliquen la realidad.

Respecto de lo anterior para **acomodar** las explicaciones, se apela a densidad de carga, razón de radios, enlace covalente en sólidos, enlace covalente en disolución, etc.

Veremos algunas cuestiones al efecto:

13.8. - Las sales de los metales alcalinos presentan MAYOR SOLUBILIDAD que las sales de los metales alcalinotérreos, y esto lo explicamos por la **densidad de carga** de los iones. Compare las densidades de carga de los alcalinos con la de los alcalinotérreos.

13.9. - La solubilidad del  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  es mayor que la del  $\text{CaCO}_3$  ¿la podemos explicar por la densidad de carga?. Justifique.

13.10. -La solubilidad de los sulfatos de los metales alcalinotérreos aumenta de abajo hacia arriba. Esto no se puede explicar por la densidad de carga (si Ud. la aplica se dará cuenta que no coincide con la experiencia) pero sí por la **razón de los radios**. La **razón de los radios** debe aplicarse a los iones de la misma molécula, esto es si comparamos  $\text{CaSO}_4$  con  $\text{BaSO}_4$  lo haremos entre el ion calcio y el sulfato por un lado y el ion bario y el sulfato por el otro. Anote los ejemplos y justifique.

13.11. -Aplicando el concepto del problema anterior prediga la solubilidad relativa entre el  $\text{NaI}$  y el  $\text{RbI}$  justificando su respuesta.

13.12. -Otro criterio general a aplicar será que **cuanto más covalente sea una unión menos soluble será la sustancia en cuestión**. Compare el  $\text{Na}_2\text{S}$  y el  $\text{MgS}$  y use lo anterior para predecir la solubilidad relativa entre ambos.

13.13. -Otro factor que explica la solubilidad es la posibilidad de la formación de PUENTES DE HIDROGENO lo que haría más estables a las moléculas. Se tienen dos compuestos A y B e independientemente de otros factores se conoce que A puede formar puentes de hidrógeno con el solvente y B no. Con estos datos ¿puede predecir cuál será más soluble de los dos?

13.14. -Las sales de amonio son muy solubles ¿cuál será la mejor explicación a este comportamiento?.

13.15. -Para el grupo de los metales alcalinos compare la solubilidad de los fluoruros desde el Li al Cs.

13.16. -Compare la solubilidad del  $\text{CsBr}$  y el  $\text{CsI}$ .

13.17. -Compare la solubilidad del  $\text{AgClO}_4$  y  $\text{AgCl}$ .

### **Producto de solubilidad y Kps. Cálculos**

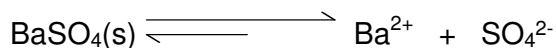
13.18. -Para el  $\text{AgI}$  (que es una sal poco soluble en agua), escriba su  $Q_{ps}$  y su  $K_{ps}$ .

13.19. -Lo mismo que el problema anterior pero para el  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ .

13.20. -Escriba el  $K_{ps}$  para una sal general  $\text{C}_n\text{A}_m$  siendo C el catión y A el anión.

13.21. -Para el  $\text{BaSO}_4$  su equilibrio en solución acuosa es el siguiente:

***G11- 2 -***



Escriba la  $K_{eq}$  para la reacción y relacione al mismo con el  $K_{ps}$ .

13.22. -Cuando Ud. busca  $K_{ps}$  en la bibliografía, siempre encontrará la temperatura a la cual se midió el mismo. ¿Por qué? y ¿cuál es la temperatura usual para la medida de los  $K_{ps}$ ?

13.23. -Calcule el  $K_{ps}$  del TIBr a 25°C. Dato: solubilidad 0,0523 g% de solución.

13.24. -Calcule la solubilidad del AgCl en solución acuosa siendo su  $K_{ps}=1.10^{-10}$ .

13.25. -El  $K_{ps}$  del  $\text{CaF}_2$  es  $4,0.10^{-11}$  a 25°C. Calcule la solubilidad del  $\text{CaF}_2$  en moles/litro y en g/litro a la misma temperatura.

13.26. -Siendo la solubilidad del  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  en agua a 20°C  $1,15.10^{-7}$  M calcule el  $K_{ps}$  respectivo.

### **Efecto del ion común y $K_{ps}$**

13.27. -Determine la solubilidad del AgCl en una solución de NaCl  $1.0.10^{-2}$  M. Dato  $K_{ps\text{AgCl}} = 1.10^{-10}$ .

13.28. -El  $K_{ps}$  del  $\text{PbBr}_2$  es  $9.0.10^{-6}$ .

- a) determine la solubilidad molar del  $\text{PbBr}_2$  en agua
- b) determine la solubilidad molar del  $\text{PbBr}_2$  en una solución 0,30N de  $\text{BaBr}_2$
- c) lo mismo pero con una solución 0,30 M de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$

**Problemas adicionales**

13.29. -Se mezclan 1 litro de NaCl  $1 \cdot 10^{-4}$  M y 1 litro de AgNO<sub>3</sub>  $6 \cdot 10^{-7}$  M. Suponiendo que se obtienen DOS LITROS de solución (como Ud. sabe eso no siempre ocurre), ¿habrá precipitación de AgCl?

K<sub>ps</sub> AgCl =  $1 \cdot 10^{-10}$  (25°C)

13.30. -Se mezcla 0,5 litros de una solución de TINO<sub>3</sub>  $3,0 \cdot 10^{-4}$  M con 0,5 litros de KI  $3,0 \cdot 10^{-4}$  M ¿Habrà precipitación de TII?.

K<sub>ps</sub>TII =  $4,0 \cdot 10^{-8}$  (25°C)

13.31. -Al mezclar 500 mL de CaCl<sub>2</sub> 0,05 M con 500 mL de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M ¿se produce precipitado?. Calcule el Q<sub>ps</sub> y compárelo con el K<sub>ps</sub> y justifique.

K<sub>ps</sub>CaSO<sub>4</sub> =  $9,1 \cdot 10^{-6}$  (25°C)

13.32. -A una disolución que contiene Ag<sup>+</sup> 0,05 M y Pb<sup>2+</sup> 0,025 M se añade NaCl. ¿Cuál es el primer compuesto que precipita?.

K<sub>ps</sub>PbCl<sub>2</sub> =  $2,4 \cdot 10^{-4}$  (25°C)

13.33. -Resuelto el problema anterior, calcule cuál es la concentración del catión que precipitó primero cuando comience a hacerlo el segundo.

13.34. -A 250 mL de una disolución 0,125 M de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> se le añaden 250 mL de otra solución 0,250 M de BaCl<sub>2</sub>. Calcule la concentración final de los iones Na<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> y Ba<sup>2+</sup> y prediga si precipita BaSO<sub>4</sub> en la solución formada.

K<sub>ps</sub> BaSO<sub>4</sub> =  $1,1 \cdot 10^{-10}$