

## TEMA 5: EQUILIBRIO QUÍMICO.

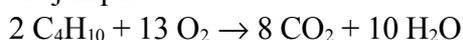
### ÍNDICE:

TEMA 5: EQUILIBRIO QUÍMICO.....	1
1.- EQUILIBRIO QUÍMICO.....	1
2.- LA LEY DE ACCIÓN DE MASAS. CONSTANTE DE EQUILIBRIO, $K_c$ .....	2
3.- CARACTERÍSTICAS DEL EQUILIBRIO QUÍMICO.....	3
4.- EXPRESIÓN DE $K_p$ A PARTIR DE LA ECUACIÓN QUÍMICA DE LA REACCIÓN.....	4
5.- RELACIÓN ENTRE $K_c$ Y $K_p$ .....	4
6.- TIPOS DE EQUILIBRIO Y SUS RESPECTIVAS CONSTANTES.....	5
7.- INTERPRETACIÓN DEL VALOR DE LA CONSTANTE DE EQUILIBRIO.....	6
8.- LA ENERGÍA LIBRE NORMAL DE UNA REACCIÓN Y LA CONSTANTE DE EQUILIBRIO.....	11
9.- PRINCIPIO DE LE CHATELIER.....	13
a) Variación de la concentración.....	13
b) Variación de la presión.....	14
c) Variación de la temperatura.....	14
10.- SOLUBILIDAD DE UNA SUSTANCIA.....	15
11.- FACTORES QUE DETERMINAN LA SOLUBILIDAD.....	15
12.- PRODUCTO DE SOLUBILIDAD: $K_s$ .....	17
13.- RELACIÓN ENTRE LA SOLUBILIDAD Y EL $K_s$ .....	18
13.1. Efecto de ion común.....	20
14.- CONDICIONES PARA LA PRECIPITACIÓN DE SALES.....	21
15.- DISOLUCIÓN DE PRECIPITADOS.....	25

### 1.- EQUILIBRIO QUÍMICO.

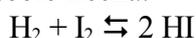
En el tema 4 estudiamos el balance de energía de una reacción química, si era exotérmica o endotérmica, y también estudiamos como predecir en qué sentido evolucionará espontáneamente una reacción química, y en este tema nos dedicaremos a estudiar hasta que punto progresa una reacción química en unas condiciones concretas dadas.

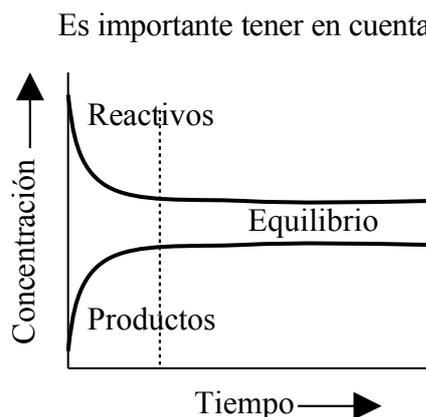
Hay reacciones que transcurren hasta completarse, es decir, hasta consumirse totalmente uno de los reactivos. Tales reacciones se dice que son **irreversibles**. En ellas separamos los reactivos de los productos por una flecha, como por ejemplo:



la reacción entre el butano y el oxígeno progresa hasta que alguno de estos reactivos se consume totalmente. Es decir, las cantidades de  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$  no dejan de aumentar mientras no se agote el  $\text{C}_4\text{H}_{10}$  o el  $\text{O}_2$ .

Por el contrario, otras reacciones transcurren solo de manera limitada, sin que ninguno de los reactivos se consuma totalmente. Así, el hidrógeno y el yodo cerrados en un matraz reaccionan formando yoduro de hidrógeno, pero sin llegar a consumirse de todo. En estos casos se consigue un equilibrio entre reactivos y productos. Dicho equilibrio se alcanza tanto a partir de los reactivos como a partir de los productos. Por esta razón a este tipo de reacciones se les denomina **reversibles**, y en ellas separamos reactivos de productos con una doble flecha:



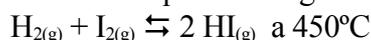


En realidad, todos los sistemas químicos cerrados alcanzan finalmente un estado de equilibrio dinámico. Sin embargo, en algunos casos es muy difícil, incluso imposible, detectar dicho equilibrio, debido a que las cantidades de reactivos, o de productos, presentes en el equilibrio son totalmente insignificantes.

## 2.- LA LEY DE ACCIÓN DE MASAS. CONSTANTE DE EQUILIBRIO, $K_c$ .

Veamos ahora como en todo sistema químico en equilibrio las concentraciones de los reactivos y de los productos, expresadas en moles/litro, están relacionadas por una ecuación sencilla.

Analicemos los resultados de distintos experimentos, en los que se parte de diferentes cantidades de reactivos y productos. La reacción que tiene lugar se representa por



$[\text{H}_2]_o$	$[\text{I}_2]_o$	$[\text{HI}]_o$	$[\text{H}_2]_{eq}$	$[\text{I}_2]_{eq}$	$[\text{HI}]_{eq}$	$\frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]}$
$1,00 \cdot 10^{-2}$	$1,00 \cdot 10^{-2}$	0,00	$0,21 \cdot 10^{-2}$	$0,21 \cdot 10^{-2}$	$1,58 \cdot 10^{-2}$	56,6
0,00	0,00	$2,00 \cdot 10^{-2}$	$0,21 \cdot 10^{-2}$	$0,21 \cdot 10^{-2}$	$1,58 \cdot 10^{-2}$	56,6
$1,00 \cdot 10^{-2}$	0,00	$1,00 \cdot 10^{-2}$	$1,016 \cdot 10^{-2}$	$0,016 \cdot 10^{-2}$	$0,97 \cdot 10^{-2}$	57,9
0,00	$1,00 \cdot 10^{-2}$	$1,00 \cdot 10^{-2}$	$0,016 \cdot 10^{-2}$	$1,016 \cdot 10^{-2}$	$0,97 \cdot 10^{-2}$	57,9
$1,00 \cdot 10^{-2}$	$1,00 \cdot 10^{-2}$	$1,00 \cdot 10^{-2}$	$0,315 \cdot 10^{-2}$	$0,315 \cdot 10^{-2}$	$2,37 \cdot 10^{-2}$	56,6

El estado de equilibrio de esta reacción homogénea se caracteriza porque las concentraciones de cada uno de los componentes se mantienen constantes; sin embargo, las concentraciones de equilibrio dependen de las proporciones relativas iniciales de las sustancias, como se puede observar en la tabla.

En todos los casos se cumple que en el equilibrio:

$$\frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]} = 57$$

Se observa que las concentraciones de  $\text{H}_2$ ,  $\text{I}_2$  y  $\text{HI}$  en el equilibrio son diferentes en cada experimento. Sin embargo, la relación

$$Q = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]}$$

llamada **cociente de reacción** o **expresión de acción de masas**, tiene, sorprendentemente, el mismo valor en todos los experimentos. Podemos escribir que

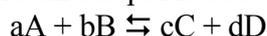
$$\left( \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]} \right)_{\text{eq}} = 57 \quad (\text{a } 450^\circ \text{C})$$

$$K_c = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]} = 57 \quad (\text{a } 450^\circ \text{C})$$

Esta es la **ley del equilibrio químico**, también llamada **ley de acción de masas**, para nuestro sistema. Esta ley fue propuesta por los químicos noruegos Cato Maximilian Guldberg y Peter Waage en 1864, sobre la base de las ideas de Berthollet sobre las reacciones químicas reversibles. La constante 57 que caracteriza el equilibrio se denomina **constante de equilibrio**, se representa por  $K_c$  y su valor no depende de las concentraciones iniciales.

La constante de equilibrio depende de la temperatura, para otro valor de la misma la constante sería diferente, por ello hace falta especificar siempre la temperatura cuando se dé un valor de  $K_c$ .

Para una reacción cualquiera, representada por la ecuación química



si el sistema se encuentra en equilibrio químico, la constante de equilibrio viene dada por

$$K_c = \frac{[\text{C}]^c [\text{D}]^d}{[\text{A}]^a [\text{B}]^b}$$

Esta constante de equilibrio solo depende de la temperatura a la que se realiza el proceso, y no de las concentraciones de las sustancias que intervienen en el mismo.

**La ley de acción de masas** se puede enunciar de la siguiente manera:

**En una reacción química el producto de las concentraciones de los productos, en el equilibrio, elevadas a sus respectivos coeficientes estequiométricos, dividido por el producto de las concentraciones de los reactivos, en el equilibrio, elevadas a sus respectivos coeficientes estequiométricos, es una constante a cada temperatura llamada constante de equilibrio.**

### 3.- CARACTERÍSTICAS DEL EQUILIBRIO QUÍMICO.

De todo el anterior podemos deducir unas características de todo equilibrio químico:

1.- El estado de equilibrio se caracteriza porque **sus propiedades macroscópicas** (concentración de soluto, presión de vapor, masa de sólido sin disolver, etc.) **no varían con el tiempo**.

2.- El estado de equilibrio **no intercambia materia con el entorno**. Si, por ejemplo, la descomposición del carbonato de calcio



no la hiciéramos en un recipiente cerrado nunca se alcanzaría el equilibrio, pues el  $\text{CO}_2$  se escaparía.

3.- El estado de equilibrio **es un estado dinámico** en el que se producen continuos cambios en ambos sentidos a la misma velocidad, y por eso no varían sus propiedades macroscópicas. Así, si en el ejemplo de la descomposición del  $\text{CaCO}_3$  sustituimos una pequeña parte de  $\text{CO}_2$  por otra marcada con  $^{14}\text{C}$ , al cabo de cierto tiempo observaremos la existencia de  $\text{Ca}^{14}\text{CO}_3$  marcado con carbono 14.

4.- **La temperatura es la variable fundamental** que controla el equilibrio. Así pues, a 450°C a constante de equilibrio para la formación de HI es 57, sea cuál sea la concentración de las sustancias reaccionantes.

5.- **La constante de equilibrio corresponde al equilibrio expresado por una ecuación química determinada**, de forma que si cambiamos la forma de expresar el equilibrio cambia el valor de la constante de equilibrio, aunque el valor resultante está relacionado con la misma.

#### 4.- EXPRESIÓN DE $K_p$ A PARTIR DE LA ECUACIÓN QUÍMICA DE LA REACCIÓN.

En una mezcla de gases, la concentración molar de uno cualquiera de ellos está relacionada con la presión parcial. Si los gases presentan comportamiento ideal

$$PV = nRT$$

donde  $n$  es el número de moles de gas,  $P$  la presión parcial ejercida por el mismo, y  $V$  el volumen total de la mezcla.

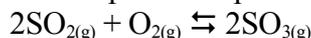
$$P = \frac{n}{V} RT = MRT$$

donde  $M$  es la concentración molar, que será igual a

$$M = \frac{P}{RT}$$

Es decir, la presión parcial de un reactivo o producto gaseoso, a una temperatura dada, es directamente proporcional a la concentración molar.

Si todos los reactivos y productos de una reacción química dada son gases, la expresión de acción de masas puede escribirse a partir de las presiones parciales.



la constante de equilibrio será:

$$K_c = \frac{[\text{SO}_3]^2}{[\text{SO}_2]^2[\text{O}_2]}$$

expresando las concentraciones molares en función de las presiones parciales:

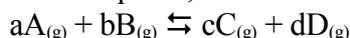
$$K_c = \frac{\left(\frac{P_{\text{SO}_3}}{RT}\right)^2}{\left(\frac{P_{\text{SO}_2}}{RT}\right)^2 \cdot \left(\frac{P_{\text{O}_2}}{RT}\right)} = \frac{P_{\text{SO}_3}^2}{P_{\text{SO}_2}^2 \cdot P_{\text{O}_2}} \cdot \frac{(RT)^{-2}}{(RT)^{-3}} = K_p \cdot RT$$

Donde se define la constante de equilibrio en función de las presiones parciales como

$$K_p = \frac{P_{\text{SO}_3}^2}{P_{\text{SO}_2}^2 \cdot P_{\text{O}_2}}$$

#### 5.- RELACIÓN ENTRE $K_c$ Y $K_p$ .

Para una reacción química cualquiera, caracterizada por la ecuación



el valor de  $K_p$  corresponde a la cantidad

$$K_p = \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b}$$

Y la relación general entre las constantes  $K_p$  y  $K_c$  resulta:

$$K_p = \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b} = \frac{([C] \cdot RT)^c \cdot ([D] \cdot RT)^d}{([A] \cdot RT)^a \cdot ([B] \cdot RT)^b} = K_c \cdot \frac{(RT)^{c+d}}{(RT)^{a+b}}$$

o bien,

$$K_p = K_c \cdot (RT)^{\Delta n}$$

donde  $\Delta n$  es la variación del número de moles al producirse la reacción.

$$\Delta n = c + d - (a + b)$$

De esta relación se deduce que, para una reacción química determinada, el valor de  $K_p$  es, fijada la temperatura, una cantidad constante e independiente de las cantidades iniciales de reactivos y productos, lo mismo que ocurre con  $K_c$ . Por lo tanto, para una reacción química dada, el valor de las constantes  $K_p$  y  $K_c$  solo dependen de la temperatura.

En realidad, los valores de  $K_p$  y  $K_c$  son función exclusiva de la temperatura solo en caso de que todos los gases de la mezcla reaccionante se comporten como gases ideales.

Aunque las constantes de equilibrio no son, en general, adimensionales, frecuentemente se escriben sin unidades. En estos casos no debe olvidarse que el valor de  $K_c$  corresponde al cociente de las concentraciones en el equilibrio, expresadas en moles/l, y que el valor de  $K_p$  es el cociente de las presiones parciales en el equilibrio, expresadas en atmósferas. Así la información

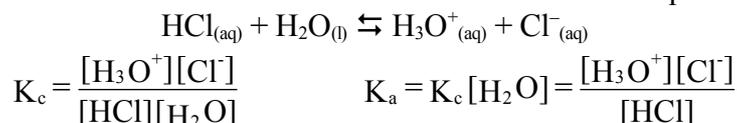


significa

$$K_p = \frac{P_{NO_2}^2}{P_{N_2O_4}} = 2,49 \text{ atm} \quad K_c = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]} = 1,33 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$$

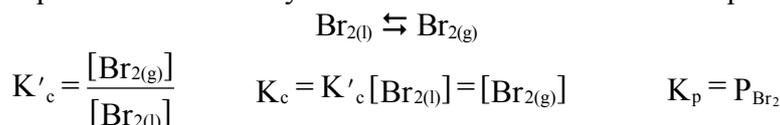
## 6.- TIPOS DE EQUILIBRIO Y SUS RESPECTIVAS CONSTANTES.

En las reacciones iónicas en disolución acuosa la concentración del agua es prácticamente constante, por lo que es costumbre incluirla en el valor de la constante de equilibrio.



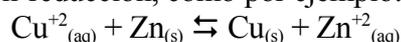
$K_a$  se denomina constante de acidez.

En las reacciones heterogéneas las concentraciones de todas las fases sólidas y líquidas puras son constantes, por lo que también se incluyen en el valor de la constante de equilibrio.



Las reacciones entre metales y ácidos o sales en disolución y los procesos de disolución de sales prácticamente insolubles son ejemplos de equilibrios iónicos heterogéneos.

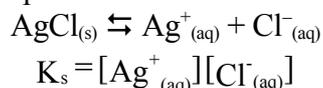
Para reacciones de oxidación-reducción, como por ejemplo:



$$K_c = \frac{[\text{Zn}^{+2}_{(\text{aq})}]}{[\text{Cu}^{+2}_{(\text{aq})}]}$$

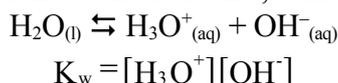
las concentraciones  $[\text{Zn}_{(\text{s})}]$  y  $[\text{Cu}_{(\text{s})}]$  se incluyen en la constante.

La constante de equilibrio de un proceso de disolución como:



Esta constante se denomina producto de solubilidad. La concentración  $[\text{AgCl}_{(\text{s})}]$  por ser constante se engloba en  $K_s$ .

Para equilibrios de autoionización de un disolvente, como el agua:



Se denomina a esta constante producto iónico del agua, en la que se engloba a  $[\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}]$  por ser constante.

## 7.- INTERPRETACIÓN DEL VALOR DE LA CONSTANTE DE EQUILIBRIO.

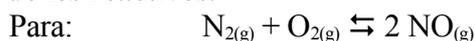
El valor de la constante de equilibrio nos dice en qué grado los reactivos se transforman en productos una vez alcanzado el equilibrio.



$$K_c = \frac{[\text{CO}_2]^2}{[\text{CO}]^2[\text{O}_2]} = 2,5 \cdot 10^{91} \quad (\text{a } 25^\circ \text{C})$$

El numerador es mucho mayor que el denominador, por lo tanto el equilibrio se encuentra muy desplazado hacia la formación de  $\text{CO}_2$ .

**Un valor muy grande de K indica que la reacción directa progresa hasta que prácticamente se agota alguno de los reactivos.**



$$K_c = \frac{[\text{NO}]^2}{[\text{N}_2][\text{O}_2]} = 4,8 \cdot 10^{-31} \quad (\text{a } 25^\circ \text{C})$$

El numerador será muy pequeño con respecto al denominador, por lo tanto el equilibrio apenas se desplaza hacia la formación de  $\text{NO}$ . La cantidad del mismo en el equilibrio será insignificante comparada con las cantidades de  $\text{N}_2$  y  $\text{O}_2$ .

**Un valor muy pequeño de K indica que la cantidad de productos formados, una vez alcanzado el equilibrio, es pequeñísima.**



$$K_c = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]} = 0,36 \quad (\text{a } 100^\circ \text{C})$$

Ahora el cociente de concentraciones es próximo a la unidad, por lo que el numerador y el denominador deben ser de un mismo orden de magnitud, en el equilibrio las concentraciones de  $\text{N}_2\text{O}_4$  y  $\text{NO}_2$  deben ser similares.

**Un valor de K próximo a la unidad indica que, en el equilibrio, las concentraciones de los reactivos son del mismo orden que las de los productos.**

**EJEMPLO 1:** Para la reacción en fase gas  $\text{H}_{2(\text{g})} + \text{I}_{2(\text{g})} \rightleftharpoons 2 \text{HI}_{(\text{g})}$ , las concentraciones encontradas a  $490^\circ\text{C}$  una vez alcanzado el equilibrio son, en mol/l,

$$[\text{H}_2]=8,62 \cdot 10^{-4} \quad [\text{I}_2]=2,63 \cdot 10^{-3} \quad [\text{HI}]=1,02 \cdot 10^{-2}$$

a) Calcula  $K_c$  para el equilibrio tal como está escrito.

b) ¿Cuál será el valor de  $K_c$  para la reacción  $2\text{HI} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{I}_2$ ?

(a) Para  $\text{H}_{2(\text{g})} + \text{I}_{2(\text{g})} \rightleftharpoons 2 \text{HI}_{(\text{g})}$ ,

$$K_c = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]} = \frac{(1,02 \cdot 10^{-2})^2}{(8,62 \cdot 10^{-4})(2,63 \cdot 10^{-3})} = \frac{45,9 (\text{mol l}^{-1})^2}{(\text{mol l}^{-1})^2} = 45,9$$

(b) Para  $2\text{HI}_{(\text{g})} \rightleftharpoons \text{H}_{2(\text{g})} + \text{I}_{2(\text{g})}$ ,

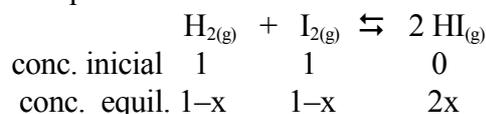
$$K'_c = \frac{[\text{H}_2][\text{I}_2]}{[\text{HI}]^2} = \frac{1}{K_c} = \frac{1}{45,9} = 2,18 \cdot 10^{-2}$$

**EJEMPLO 2:** Un mol de  $\text{H}_2$  y un mol de  $\text{I}_2$  se calientan a  $490^\circ\text{C}$  en un volumen de 1,00 l. ¿Cuáles serán las concentraciones de  $\text{H}_2$ ,  $\text{I}_2$  y  $\text{HI}$  en el equilibrio? (A esa temperatura  $K_c = 45,9$  para  $\text{H}_{2(\text{g})} + \text{I}_{2(\text{g})} \rightleftharpoons 2 \text{HI}_{(\text{g})}$ )

Las cantidades de reactivos y productos nos las pueden dar en masa, en moles, o en molaridades, procuraremos trabajar siempre en molaridades pues las necesitamos para sustituir en la ecuación de  $K_c$ .

Debajo de la ecuación química escribimos las concentraciones iniciales y en el equilibrio.

Supongamos que reaccionan  $x$  mol/l de cada reactivo para dar  $\text{HI}$ . Para los reactivos la concentración en el equilibrio es la inicial menos la cantidad que reacciona.



$$K_c = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]} = \frac{(2x)^2}{(1-x)(1-x)} = 45,9$$

$$\frac{2x}{(1-x)} = \sqrt{45,9} = 6,77 \quad 2x = 6,77 - 6,77x \quad 8,77x = 6,77 \quad x = 0,772$$

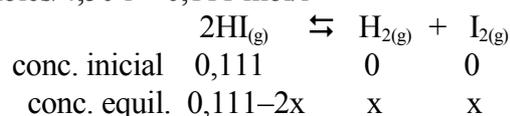
$$[\text{H}_2] = [\text{I}_2] = (1-x) = (1-0,772) = 0,228 \text{ mol/l}$$

$$[\text{HI}] = 2x = 2 \cdot 0,772 = 1,544 \text{ mol/l}$$

**EJEMPLO 3:** Se calientan 0,500 moles de  $\text{HI}$  a  $490^\circ\text{C}$  en un recipiente de volumen 4,5 l ¿Cuál será el grado de disociación en el equilibrio?

(A esta temperatura  $K_c$  para la reacción  $2\text{HI}_{(\text{g})} \rightleftharpoons \text{H}_{2(\text{g})} + \text{I}_{2(\text{g})}$  é  $2,18 \cdot 10^{-2}$ )

$$[\text{HI}] = 0,500 \text{ moles}/4,50 \text{ l} = 0,111 \text{ mol/l}$$



$$K_c = \frac{[\text{H}_2][\text{I}_2]}{[\text{HI}]^2} = \frac{x^2}{(0,111-2x)^2} = 2,18 \cdot 10^{-2}$$

$$\frac{x}{0,111 - 2x} = \sqrt{2,18 \cdot 10^{-2}} = 0,148$$

$$x = 0,148(0,111 - 2x) = 0,0164 - 0,296x$$

$$1,296x = 0,0164$$

$$x = 0,0127$$

La cantidad disociada fue  $2x = 0,0254$  mol/l. Por lo tanto el grado de disociación será

$$\alpha = \text{Grado de disociación} = \frac{\text{Cantidad disociada}}{\text{Cantidad inicial}} \cdot 100 = \frac{0,0254}{0,111} \cdot 100 = 22,9\%$$

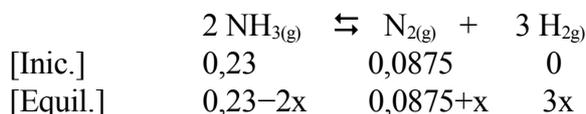
**EJEMPLO 4:** Se introducen en un recipiente de 4,00L 15,64g de amoníaco gas y 9,80g de nitrógeno gas. El equilibrio se alcanza a cierta temperatura cuando el recipiente contiene 0,70 moles de amoníaco. Calcula el valor de  $K_c$  a la temperatura de la experiencia.

Nos fijamos bien en si los datos son de la situación inicial o son datos del equilibrio.

$$[\text{NH}_3]_o = \frac{n_s}{V_D} = \frac{m_s}{M_m \cdot V_D} = \frac{15,64\text{g}}{17\text{g/mol} \cdot 4\text{L}} = 0,23\text{M}$$

$$[\text{N}_2]_o = \frac{n_s}{V_D} = \frac{m_s}{M_m \cdot V_D} = \frac{9,8\text{g}}{28\text{g/mol} \cdot 4\text{L}} = 0,0875\text{M}$$

El equilibrio se alcanza desplazándose el equilibrio hacia la derecha ya que no tenemos nada de  $\text{H}_2$  inicialmente.



Para calcular la  $K_c$  debemos conocer las concentraciones en el equilibrio. Nos tienen que dar datos para conocerlas. En este caso nos dicen que en el equilibrio hay 0,70 moles de amoníaco.

$$[\text{NH}_3]_{\text{eq}} = \frac{n_s}{V_D} = \frac{0,70\text{mol}}{4\text{L}} = 0,175\text{M}$$

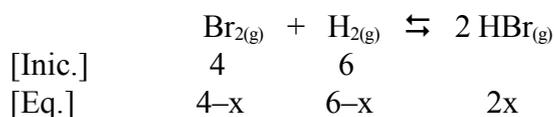
$$0,23 - 2x = 0,175 \quad 2x = 0,23 - 0,175 = 0,055 \quad x = 0,0275\text{M}$$

$$[\text{N}_2]_{\text{eq}} = 0,0875 + x = 0,0875 + 0,0275 = 0,115\text{M}$$

$$[\text{H}_2]_{\text{eq}} = 3x = 3 \cdot 0,0275 = 0,0825\text{M}$$

$$K_c = \frac{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3}{[\text{NH}_3]^2} = \frac{0,115 \cdot 0,0825^3}{0,175^2} = \underline{\underline{2,11 \cdot 10^{-3}}}$$

**EJEMPLO 5:** En un recipiente de 0,50L se introducen 2 moles de bromo,  $\text{Br}_2$ , y 3 moles de hidrógeno,  $\text{H}_2$ . Cuando se alcanza el equilibrio a cierta temperatura el valor de  $K_c$  es 0,50. Calcula las concentraciones de las tres sustancias presentes en el equilibrio:  $\text{Br}_{2(g)} + \text{H}_{2(g)} \rightleftharpoons 2 \text{HBr}_{(g)}$



$$[\text{Br}_2]_0 = \frac{n_s}{V_D} = \frac{2\text{mol}}{0,5\text{L}} = 4\text{M} \quad [\text{H}_2]_0 = \frac{n_s}{V_D} = \frac{3\text{mol}}{0,5\text{L}} = 6\text{M}$$

En el equilibrio una cantidad  $x$  de  $\text{Br}_2$  e  $\text{H}_2$  se transforman en  $2x$  de  $\text{HBr}$ . Estas concentraciones están relacionadas según la expresión de la constante de equilibrio:

$$K_c = \frac{[\text{HBr}]^2}{[\text{Br}_2][\text{H}_2]} = \frac{(2x)^2}{(4-x)(6-x)} = 0,50$$

$$4x^2 = 0,50(24 - 10x + x^2) = 12 - 5x + 0,5x^2$$

$$3,5x^2 + 5x - 12 = 0$$

$$x = \frac{-5 \pm \sqrt{5^2 + 4 \cdot 3,5 \cdot 12}}{2 \cdot 3,5} = \frac{-5 \pm 13,89}{7}$$

$$x_1 = -2,70 \quad x_2 = \underline{+1,27}$$

La primera raíz no es válida ya que haría negativa alguna concentración, cosa que no es posible.

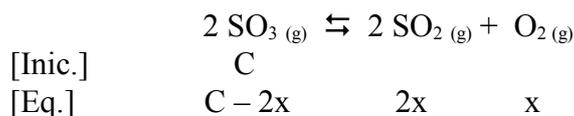
$$[\text{Br}_2]_{\text{eq}} = 4 - x = 4 - 1,27 = \underline{2,73 \text{ M}}$$

$$[\text{H}_2]_{\text{eq}} = 6 - x = 6 - 1,27 = \underline{4,73 \text{ M}}$$

$$[\text{HBr}]_{\text{eq}} = 2x = 2 \cdot 1,27 = \underline{2,54 \text{ M}}$$

**EJEMPLO 6:** Se coloca cierta cantidad de  $\text{SO}_3$  en un matraz de 0,80L. A cierta temperatura se establece el equilibrio de disociación:  $2 \text{SO}_{3(g)} \rightleftharpoons 2 \text{SO}_{2(g)} + \text{O}_{2(g)}$ . Se comprueba que en el equilibrio hay 2 moles de  $\text{O}_2$ . Si  $K_c$  es 0,22 a la temperatura de la experiencia, calcula las concentraciones de las sustancias presentes en el equilibrio y el grado de disociación del  $\text{SO}_3$ .

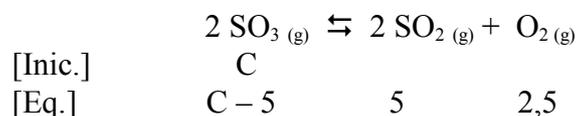
a)



No conocemos la cantidad inicial de  $\text{SO}_3$  por lo tanto es una incógnita.

Si en el equilibrio hay 2 moles de O<sub>2</sub>, podemos calcular la incógnita x.

$$[\text{O}_2]_{\text{eq}} = \frac{n_s}{V_D} = \frac{2\text{mol}}{0,8\text{L}} = 2,5\text{M} = x$$



$$K_c = \frac{[\text{SO}_2]^2 \cdot [\text{O}_2]}{[\text{SO}_3]^2} = \frac{5^2 \cdot 2,5}{(C-5)^2} = 0,22$$

$$62,5 = 0,22(C^2 - 10C + 25) = 0,22C^2 - 2,2C + 5,5$$

$$0,22C^2 - 2,2C - 57 = 0$$

$$C = \frac{+ 2,2 \pm \sqrt{2,2^2 + 4 \cdot 0,22 \cdot 57}}{2 \cdot 0,22} = \frac{+ 2,2 \pm 7,41}{0,44}$$

$$x_1 = +21,84 \quad x_2 = -11,84$$

La segunda raíz no es válida ya que haría negativa alguna concentración, cosa que no es posible.

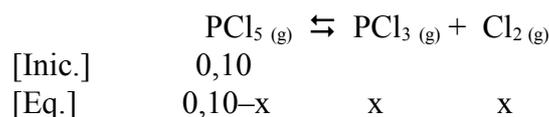
$$[\text{SO}_3]_{\text{eq}} = C - 5 = 21,84 - 5 = \underline{16,84 \text{ M}} \quad [\text{SO}_2]_{\text{eq}} = \underline{5 \text{ M}} \quad [\text{O}_2]_{\text{eq}} = \underline{2,5 \text{ M}}$$

b)

$$\alpha = \frac{\text{Cantidad disociada}}{\text{Cantidad inicial}} \cdot 100 = \frac{5}{21,84} \cdot 100 = \underline{\underline{22,89\%}}$$

El grado de disociación nos da la extensión de la reacción en porcentaje. Nos dice cuantas moléculas de reactivo se disocian de cada 100 iniciales.

**EJEMPLO 7:** En un recipiente de 0,50L se colocan 0,05 moles de PCl<sub>5(g)</sub> y se establece el equilibrio: PCl<sub>5(g)</sub> ⇌ PCl<sub>3(g)</sub> + Cl<sub>2(g)</sub> a cierta temperatura. Calcula la constantes de equilibrio sabiendo que el PCl<sub>5(g)</sub> está disociado un 62,5%.



$$\alpha = \frac{\text{Cantidad disociada}}{\text{Cantidad inicial}} \cdot 100 = \frac{x}{0,10} \cdot 100 = 62,5\% \quad x = \frac{62,5 \cdot 0,10}{100} = 0,0625$$

$$K_c = \frac{[\text{PCl}_3][\text{Cl}_2]}{[\text{PCl}_5]} = \frac{x^2}{0,10 - x} = \frac{0,0625^2}{0,10 - 0,0625} = \underline{\underline{0,104}}$$

## 8.- LA ENERGÍA LIBRE NORMAL DE UNA REACCIÓN Y LA CONSTANTE DE EQUILIBRIO.

La energía libre normal de una reacción  $\Delta G^\circ$  corresponde a la situación en la que la concentración de todos los reactivos y productos es de 1 mol/l (o 1 atm de presión parcial si se trata de gases), es decir, que el cociente de reacción  $Q$  vale 1. Pero en el equilibrio la concentración de reactivos y productos es tal que  $Q=K$  y  $\Delta G=0$ .

$$\begin{array}{ll} \text{Si } \Delta G = \Delta G^\circ & Q=1 \\ \text{Si } \Delta G = 0 & Q=K \quad (\text{situación de} \end{array}$$

equilibrio)

Si  $\Delta G^\circ$  está muy próxima a cero quiere decir que la situación en la que todos los reactivos y productos tienen una concentración igual a 1 mol/l está muy próxima al equilibrio, y la constante de equilibrio tendrá un valor muy próximo a 1.

Si  $\Delta G^\circ$  es grande en valor absoluto significa que dicha situación está muy lejos del equilibrio. Se presentan dos casos: Una  $\Delta G^\circ < 0$  significa que para llegar al equilibrio una parte de los reactivos tendrá que convertirse en productos ( $K > 1$ ). Una  $\Delta G^\circ > 0$  significa que para llegar al equilibrio una parte de los productos tendrá que convertirse en reactivos ( $K < 1$ ).

$$\begin{array}{ll} \text{Si } \Delta G^\circ < 0 & K > 1 \\ \text{Si } \Delta G^\circ = 0 & K = 1 \\ \text{Si } \Delta G^\circ > 0 & K < 1 \end{array}$$

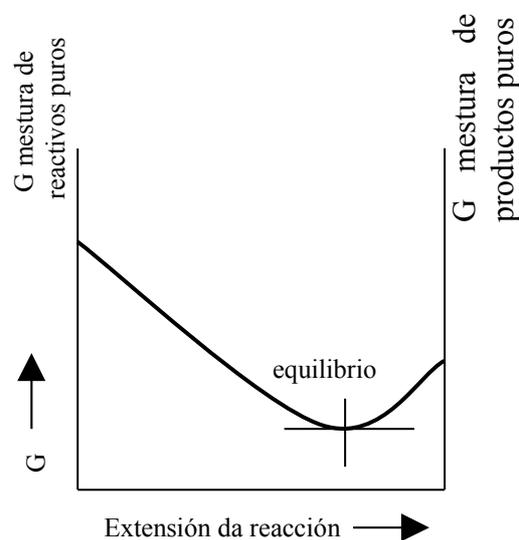
Por lo tanto  $\Delta G^\circ$  mide lo lejos que está el sistema reaccionante, en condiciones normales, de la situación de equilibrio. Esto nos permite suponer que existe una relación cuantitativa entre la variación de energía libre normal de una reacción  $\Delta G^\circ$  y su constante de equilibrio  $K$ . La deducción de esta relación está fuera del propósito de este curso, aunque es conveniente conocerla:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K$$

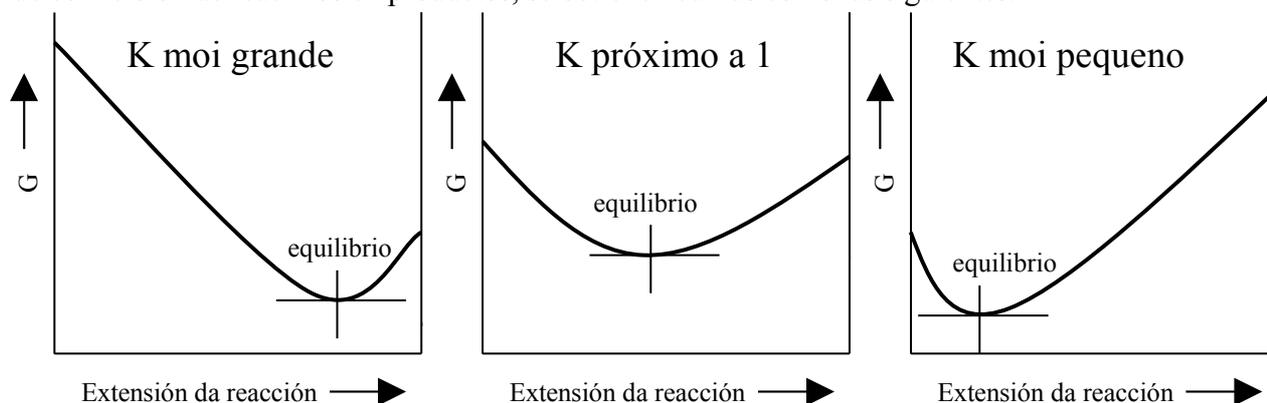
Donde  $\Delta G^\circ$  es la variación de energía libre normal para la reacción,  $R$  la constante de los gases  $R=8,314 \text{ J/K.mol}$ ,  $T$  la temperatura absoluta y  $K$  la constante de equilibrio normal o termodinámica, que es adimensional, y para reacciones entre gases coincide con  $K_p$  si las presiones parciales se expresan en atmósferas, y para reacciones en disolución coincide con  $K_c$  si las concentraciones se expresan en mol/l.

Esta ecuación nos permite calcular  $\Delta G^\circ$  a partir de la medida experimental de  $K$ , o calcular  $K$  a partir de la determinación de  $\Delta G^\circ$ . También la podemos escribir cómo:

$$K = e^{-\frac{\Delta G^\circ}{RT}} = 10^{-\frac{\Delta G^\circ}{2,303RT}}$$



Cuando se representa la energía libre de Gibbs de una mezcla reaccionante en función del grado de conversión de reactivos en productos, se obtienen curvas como las siguientes:



La ecuación anterior establece que cuanto más negativo sea el valor de  $\Delta G$  para una reacción química dada, mayor será su constante de equilibrio.

Cuando la energía libre de Gibbs de los reactivos es mucho mayor que de los productos, el valor mínimo de G se sitúa muy cerca de la conversión completa; por lo tanto la reacción se encuentra muy desplazada hacia los productos, y la constante de equilibrio será muy grande.

Por el contrario, cuando la energía libre de Gibbs de los reactivos es mucho menor que la de los productos, el valor mínimo de G corresponde a una conversión de aquellos en estos muy pequeña. La reacción se encuentra muy desplazada hacia los reactivos, y la constante de equilibrio será muy pequeña.

Cuando las energías libres de Gibbs de los reactivos y productos son comparables, el valor mínimo de G corresponde a valores intermedios del grado de conversión. Las cantidades de los reactivos y de los productos, en el equilibrio serán muy similares, de suerte que el valor de la constante de equilibrio es del orden de la unidad.

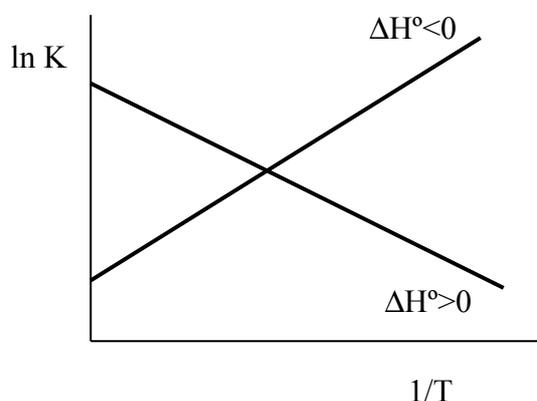
Puede interesarnos conocer K a una temperatura distinta de la normal de 298K. Como

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

tenemos que suponer que  $\Delta H^\circ$  y  $\Delta S^\circ$  no varían apreciablemente con la temperatura.

$$\ln K = -\frac{\Delta G^\circ}{RT} = -\left(\frac{\Delta H^\circ}{RT} - \frac{T\Delta S^\circ}{RT}\right) = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{R} \frac{1}{T}$$

Representando  $\ln K$  frente a  $1/T$  observamos que:



si la reacción es exotérmica ( $\Delta H^\circ < 0$ ) la pendiente es positiva,  $\ln K$  aumenta con  $1/T$ , es decir, que K disminuye con la temperatura. Por el contrario, si la reacción es endotérmica ( $\Delta H^\circ > 0$ ) la pendiente es negativa,  $\ln K$  disminuye con  $1/T$ , es decir, que K aumenta con la temperatura.

También podemos calcular la constante a una temperatura dada conociendo K a una temperatura determinada. Como antes si  $\Delta H^\circ$  y  $\Delta S^\circ$  no varían apreciablemente con la temperatura, y que  $K_1$  sea la constante a la temperatura  $T_1$  y que  $K_2$  sea la constante a la temperatura  $T_2$  podemos escribir:

$$\ln K_1 = \frac{1}{R} \left( \Delta S^\circ - \frac{\Delta H^\circ}{T_1} \right) \quad \ln K_2 = \frac{1}{R} \left( \Delta S^\circ - \frac{\Delta H^\circ}{T_2} \right)$$

Restando ambas ecuaciones

$$\ln \frac{K_1}{K_2} = \frac{\Delta H^\circ}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

ecuación que se conoce como ecuación de Van't Hoff.

## 9.- PRINCIPIO DE LE CHATELIER.

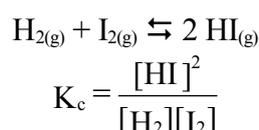
El conocimiento de cómo afectan los cambios de las variables concentración, presión y temperatura a una reacción en el equilibrio es de una gran importancia si deseamos aumentar el rendimiento con el que se obtiene un determinado producto.

Para predecir cualitativamente el efecto del cambio de tales condiciones en el equilibrio haremos uso del **Principio de Le Châtelier**, enunciado por **Henry Le Châtelier** en 1884, también de forma independiente por el alemán **Ferdinand Braun**:

**Toda modificación de un factor como la temperatura, presión o concentración, en un equilibrio químico provoca un desplazamiento del equilibrio en un sentido que tiende a oponerse a la variación del factor considerado, contrarrestando dicha modificación.**

Vamos a estudiar entonces la respuesta de un sistema en el equilibrio a las variaciones de la concentración, de la presión y de la temperatura, y dar enunciados, menos generales pero más prácticos, del principio de Le Chatelier para cada uno de estos casos.

### a) Variación de la concentración.



Si añadimos  $\text{H}_2$  en el equilibrio  $Q < K_c$ , el sistema evoluciona produciendo más HI a partir de  $\text{H}_2$  y  $\text{I}_2$  para restablecer otra vez el equilibrio.

Si añadimos HI en el equilibrio  $Q > K_c$ , el sistema evoluciona produciendo  $\text{H}_2$  y  $\text{I}_2$  a partir de HI.

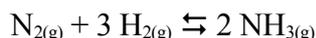
El principio de Le Chatelier puede enunciarse para el caso de variaciones en la concentración de la siguiente manera:

**Si a un sistema en equilibrio se le añade un reactivo o producto, la reacción que se produce es la que tiende a consumir la sustancia añadida. Si, por el contrario, se elimina un reactivo o producto la reacción que se produce es la que tiende a reponerlo.**

Así, como por ejemplo, la producción industrial de  $\text{CaO}$  se basa en la rápida eliminación del  $\text{CO}_2$  del sistema, inyectando aire en el horno mediante un ventilador, de suerte que el  $\text{CO}_2$  no pueda alcanzar nunca la presión de equilibrio.



El rendimiento de la reacción

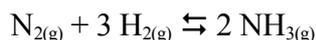


puede aumentarse si se separa el amoníaco de la mezcla, disolviéndolo en agua, en la que es mucho más soluble que el nitrógeno y el hidrógeno.

### ***b) Variación de la presión.***

En las reacciones en las que intervengan gases el efecto de la variación de la presión supone un efecto contrario en la variación del volumen, y la variación del volumen depende de la variación en el número de moles de las sustancias gaseosas que intervienen.

Para la reacción de formación del amoníaco:



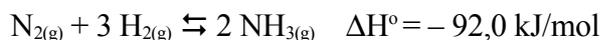
Si reducimos el volumen del sistema, como por ejemplo a la mitad, la presión del sistema aumenta, pero no al doble, como aumentaría si no hubiera existido un equilibrio químico, debido a que el equilibrio se desplaza hacia la formación de amoníaco. El rendimiento en  $\text{NH}_3$  aumenta por lo tanto al aumentar la presión a la que se lleva a cabo a reacción. De ahí que ésta se realice en la práctica a presiones comprendidas entre 100 y 1000 atmósferas.

El principio de Le Chatelier puede enunciarse, para el caso de variaciones de presión en sistemas químicos en que intervienen gases, de la siguiente manera:

**Si se tiene un sistema en equilibrio y se aumenta la presión, el sistema reacciona en el sentido en que disminuya el número de moles de sustancias en estado gaseoso. Si se reduce la presión ocurre lo contrario.**

### ***c) Variación de la temperatura.***

La reacción:



es exotérmica. Si aumentamos la temperatura, el equilibrio se desplaza hacia la izquierda, descomponiendo amoníaco, porque éste es el proceso que supone absorción de calor.

El sentido del desplazamiento de un equilibrio por variación de la temperatura depende pues del signo de la variación de entalpía  $\Delta H$  de la reacción.

El principio de Le Chatelier puede enunciarse para el caso de variación de la temperatura de la siguiente manera:

**Si aumentamos la temperatura de un sistema que está en equilibrio, el sistema se desplaza en el sentido que suponga una absorción de calor. Si se disminuye la temperatura, la reacción que se produce es la que libera energía.**

El rendimiento en amoníaco aumenta, por lo tanto, al disminuir la temperatura. Sin embargo, si se disminuye la temperatura la velocidad se hace muy lenta. Es por ello que hace falta la utilización de un catalizador, que incremente la velocidad y permita realizar la reacción a una temperatura de compromiso. En la práctica la reacción se lleva a cabo a unos  $500^\circ\text{C}$ , empleando como catalizador hierro u óxido de hierro. A esta temperatura y 700 atm de presión se obtiene un rendimiento del 50%.

La presencia de un catalizador no aumenta el rendimiento del producto deseado, sino que tan sólo reduce el tiempo necesario para que se establezca el equilibrio; es decir, consigue el mismo rendimiento pero en un tiempo más corto.

## 10.- SOLUBILIDAD DE UNA SUSTANCIA.

Una gran parte de los análisis químicos, tanto cualitativos como cuantitativos se realizan por precipitación de sales poco solubles en un determinado disolvente, generalmente agua. El proceso de solubilidad es de los de mayor importancia en química, ya que es la base de innumerables procesos industriales y de laboratorio para preparar, separar y purificar productos químicos, y es el factor que controla la diversidad de fenómenos geológicos y demás fenómenos naturales.

La clave para una buena separación es el control de las condiciones, de suerte que en el equilibrio aparezca la mayor cantidad posible de uno de los dos compuestos que se quiere separar, bien en la fase sólida o bien en la fase líquida.

**La solubilidad mide la cantidad máxima de soluto capaz de disolverse en una cantidad definida de disolvente, a una temperatura determinada, y formar un sistema estable que llamaremos disolución saturada.**

Por lo tanto se dice que una disolución está saturada cuando no es capaz de disolver más soluto a una determinada temperatura.

La solubilidad, como concentración que es la expresaremos en g/l o en moles/l.

Como por ejemplo, la solubilidad del NaCl en agua a 0°C es 35,7g por 100cm<sup>3</sup> de agua; esto es, la máxima cantidad de NaCl que podemos disolver en 100cm<sup>3</sup> de agua, formando una disolución estable es 35,7g.

Cuando la cantidad de soluto disuelto es inferior a su solubilidad, la disolución se llama **insaturada**. En algunos casos es posible preparar disoluciones que contengan una cantidad de soluto superior a su solubilidad. Tales disoluciones, llamadas **sobresaturadas**, son inestables, pues con el tiempo el soluto va precipitando hasta transformar la disolución en una saturada.

La solubilidad en agua varía mucho de un soluto a otro. Así, mientras que sustancias como el yodo o el sulfuro de mercurio(II) son casi insolubles, otras como el cloruro de calcio tienen una solubilidad muy alta, pues se pueden disolver hasta 74,5g de CaCl<sub>2</sub> en 100cm<sup>3</sup> de agua a 20°C.

Por muy insoluble que sea una sustancia, su solubilidad nunca es exactamente cero.

El proceso de disolución es consecuencia de la interacción entre las moléculas del disolvente y las moléculas del soluto. En general, las sustancias polares se disuelven en disolventes polares, mientras que las sustancias apolares lo hacen en disolventes apolares.

Así, el hecho de que los sólidos iónicos sean solubles en una sustancia típicamente polar como el agua, se justifica por la atracción entre los polos positivos de la molécula de agua y los iones negativos de la red cristalina iónica, y por la atracción entre los polos negativos del agua y los iones positivos del sólido. Ambas atracciones resultan ser suficientemente fuertes como para desmoronar el cristal iónico.

## 11.- FACTORES QUE DETERMINAN LA SOLUBILIDAD.

Según se dijo en el tema 4, un proceso transcurre espontáneamente a una temperatura y presión fijas si lleva consigo una disminución de la energía libre de Gibbs del sistema.

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

El proceso de disolución de un sólido iónico supone el desmoronamiento de la ordenada red cristalina y, en consecuencia, entraña un aumento del desorden. Por lo tanto, la disolución de un sólido va acompañada de un aumento de entropía:  $\Delta S > 0$ . Por ello el sumando  $-T\Delta S$  es negativo y contribuye a que el proceso de disolución sea espontáneo.

Por otra parte, la energía que se debe aportar para vencer las fuerzas que mantienen la cohesión de una red iónica supera, en general, a la energía que se desprende como consecuencia de la interacción

entre los iones del sólido y las moléculas del disolvente. Como resultado, la disolución de un sólido iónico es, generalmente, un proceso endotérmico. El término  $\Delta H$  es, pues, positivo y se opone a la espontaneidad del proceso de disolución.

Del balance neto entre los términos entrópico y entálpico dependerá que el proceso de disolución de un sólido sea favorable o no.

La fuerza que mantiene unidos dos iones de carga contraria en la red iónica, de acuerdo con la ley de Coulomb, es directamente proporcional a la carga de aquellos, e inversamente proporcional al cuadrado de la distancia que los separa. Así, cuanto mayor es la carga de los iones y menor es su tamaño, mayor es la cohesión del cristal iónico y, consecuentemente, más energía hay que aportar para romperlo. Por ello, el valor de  $\Delta H$  es tanto más positivo cuanto mayor es la densidad de carga de los iones. En conclusión, los compuestos con iones pequeños y carga grande, como el  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , son muy insolubles.

Puesto que la disolución de un sólido iónico es un proceso generalmente endotérmico, de acuerdo con el principio de Le Chatelier, se verá favorecido por una elevación de la temperatura

Resumiendo, la solubilidad de un sólido iónico aumenta:

- al aumentar el valor de  $\Delta S$  correspondiente al proceso de disolución.
- al aumentar la temperatura, en la mayoría de los casos.

#### Solubilidad de sales comunes en agua a temperatura ambiente.

ANIONES	CATIONES	SOLUBILIDAD
Todos	$\text{Li}^+$ , $\text{Na}^+$ , $\text{K}^+$ , $\text{Rb}^+$ , $\text{Cs}^+$	Solubles
Todos	$\text{NH}_4^+$	Soluble
$\text{NO}_3^-$	Todos	Solubles
$\text{CH}_3\text{COO}^-$	Todos	Solubles
$\text{Cl}^-$ , $\text{Br}^-$ , $\text{I}^-$	$\text{Ag}^+$ , $\text{Pb}^{2+}$ , $\text{Hg}_2^{2+}$ , $\text{Cu}^+$	<b>INSOLUBLES</b>
	Todos los demás	Solubles
$\text{OH}^-$	alcalinos, $\text{NH}_4^+$ , $\text{Sr}^{2+}$ , $\text{Ba}^{2+}$ , $\text{Ra}^{2+}$ , $\text{Tl}^{2+}$	Solubles
	<b>Todos los demás</b>	<b>INSOLUBLES</b>
$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{Ca}^{+2}$ , $\text{Sr}^{+2}$ , $\text{Ba}^{+2}$ , $\text{Ra}^{+2}$ , $\text{Pb}^{+2}$	<b>INSOLUBLES</b>
	Todos los demás	Solubles
$\text{S}^{2-}$	alcalinos, $\text{NH}_4^+$ , alcalinotérreos	Solubles
	<b>Todos los demás</b>	<b>INSOLUBLES</b>
$\text{CO}_3^{2-}$	alcalinos, $\text{NH}_4^+$	Solubles
	<b>Todos os demás</b>	<b>INSOLUBLES</b>
$\text{PO}_4^{3-}$	alcalinos, $\text{NH}_4^+$	Solubles
	<b>Todos os demás</b>	<b>INSOLUBLES</b>

El límite entre sustancia soluble e insoluble es arbitrario, aunque generalmente se cataloga como insoluble un compuesto cuando su solubilidad es inferior a 0,1 mol/l. Este criterio fue el que se empleó para confeccionar la tabla anterior. Por lo tanto, las sales que aparecen en ella como solubles tienen una solubilidad superior a 0,1 mol/l.

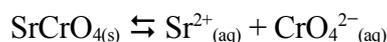
Se observa que todas las sales de cationes monovalentes, esto es, las de los metales alcalinos y el amonio, son solubles, mientras que las sales de cationes pequeños y con carga múltiple, y por lo tanto de alta densidad de carga, son insolubles. También se puede observar que, con pocas excepciones, las sales de los aniones polivalentes  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  son insolubles, mientras que la mayoría de las sales de aniones monovalentes  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$  y  $\text{NO}_3^-$  son solubles.

## 12.- PRODUCTO DE SOLUBILIDAD: $K_s$

Por muy insoluble que sea una sal iónica, al añadirla al agua siempre hay una cantidad que acaba disolviéndose. Generalmente, los sólidos iónicos se comportan como electrólitos fuertes de forma que la fracción disuelta se encuentra totalmente disociada.

Supongamos, por ejemplo, que ponemos una cucharilla de cromato de estroncio en un poco de agua. A medida que transcurre el tiempo, el agua, que inicialmente era transparente, va tomando color amarillo, haciéndose cada vez menos transparente, hasta alcanzar un color estable. La explicación es fácil: según pasa el tiempo, el  $\text{SrCrO}_4$  se va disolviendo. La parte disuelta se disocia dando iones  $\text{Sr}^{2+}_{(\text{aq})}$  y  $\text{CrO}_4^{2-}_{(\text{aq})}$ . Estos últimos absorben luz visible de  $\lambda=370\text{nm}$ , y dan a la disolución un color amarillo. Cuando la disolución se satura, no se disuelve más  $\text{SrCrO}_4$ , de forma que la concentración de  $\text{CrO}_4^{2-}_{(\text{aq})}$  deja de crecer y el color amarillo alcanza un tono constante.

La ecuación química del equilibrio resultante es



La ley del equilibrio químico establece que

$$K = \frac{[\text{Sr}^{2+}_{(\text{aq})}][\text{CrO}_4^{2-}_{(\text{aq})}]}{[\text{SrCrO}_{4(\text{s})}]}$$

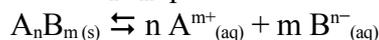
Es un equilibrio heterogéneo, pues en el fondo del recipiente hay  $\text{SrCrO}_4$  puro, un sólido que constituye una fase distinta de la disolución. Como ya se ha dicho, la concentración de un sólido puro permanece constante y podemos incluirla en el valor de  $K$ , obteniendo así una nueva constante:

$$K \cdot [\text{SrCrO}_{4(\text{s})}] = [\text{Sr}^{2+}_{(\text{aq})}][\text{CrO}_4^{2-}_{(\text{aq})}]$$

Esta nueva constante se denomina **producto de solubilidad**, y se representa por  $K_{ps}$  o  $K_s$ .

$$K_s = [\text{Sr}^{2+}_{(\text{aq})}][\text{CrO}_4^{2-}_{(\text{aq})}]$$

En general para una sal de fórmula  $\text{A}_n\text{B}_m$  que se disuelva según el equilibrio



Su producto de solubilidad corresponde a la expresión

$$K_s = [\text{A}^{m+}]^n [\text{B}^{n-}]^m$$

Aunque no se especifique se entiende que las concentraciones en la expresión anterior son concentraciones en el equilibrio.

**El producto de solubilidad de una sal es igual al producto de las concentraciones de los iones que origina, determinadas en el equilibrio, y elevada cada una de ellas a una potencia igual a su coeficiente en la ecuación de disolución.**

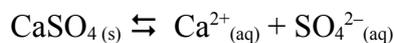
Como todas las constantes de equilibrio,  $K_s$ , depende de la temperatura. Su valor se tabula, en general, para una temperatura de  $25^\circ\text{C}$ .

Para que exista equilibrio entre una sustancia sólida y sus iones en disolución, esta debe estar saturada y en contacto con el sólido sin disolver.



$$s = \sqrt[n+m]{\frac{K_s}{n^n \cdot m^m}}$$

**EJEMPLO 9:** La solubilidad del  $\text{CaSO}_4$  es 2,09 g/l, a 30°C. Calcula las concentraciones iónicas y el valor de  $K_s$ .



[inic]

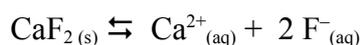
[equi]

s s

$$s = \frac{2,09\text{g} \cdot \frac{1\text{mol}}{136\text{g}}}{1\text{L}} = \underline{\underline{0,0154\text{M}}} = [\text{Ca}^{2+}]_{\text{eq}} = [\text{SO}_4^{2-}]_{\text{eq}}$$

$$K_s = [\text{Ca}^{2+}_{(aq)}][\text{SO}_4^{2-}_{(aq)}] = 0,0154^2 = \underline{\underline{2,37 \cdot 10^{-4}}}$$

**EJEMPLO 10:** Al disolver en un litro de agua  $2,0 \cdot 10^{-4}$  moles de  $\text{CaF}_2$  se produce una disolución saturada ¿Cuál es el  $K_s$  para este compuesto?



[inic]

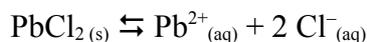
[equi]

s 2s

$$s = \frac{2,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol}}{1\text{L}} = 2,0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

$$K_s = [\text{Ca}^{2+}_{(aq)}][\text{F}^{-}_{(aq)}]^2 = s \cdot (2s)^2 = 4s^3 = 4(2,0 \cdot 10^{-4})^3 = \underline{\underline{3,2 \cdot 10^{-11}}}$$

**EJEMPLO 11:** El  $K_s$  del  $\text{PbCl}_2$  es  $1,7 \cdot 10^{-5}$ . ¿cuál es su solubilidad en g/l?



[inic]

[equi]

s 2s

$$K_s = [\text{Pb}^{2+}_{(aq)}][\text{Cl}^{-}_{(aq)}]^2 = s \cdot (2s)^2 = 4s^3 = 1,7 \cdot 10^{-5}$$

$$s = \sqrt[3]{\frac{1,7 \cdot 10^{-5}}{4}} = 0,0162\text{M} = \frac{0,0162\text{mol}}{1\text{L}} \cdot \frac{278,1\text{g}}{1\text{mol}} = \underline{\underline{4,51\text{g/L}}}$$



$$K_s = [\text{Pb}^{2+}_{(\text{aq})}] \cdot [\text{I}^-_{(\text{aq})}]^2 = s \cdot (0,1 + 2s)^2 \approx s \cdot (0,1)^2 = 3,9 \cdot 10^{-8}$$

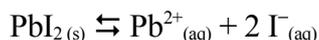
$$s = \frac{3,9 \cdot 10^{-8}}{0,01} = \underline{\underline{3,9 \cdot 10^{-6} \text{ M}}}$$

Se comprueba que la solubilidad disminuye muchos con la presencia de un ion común.

## 14.- CONDICIONES PARA LA PRECIPITACIÓN DE SALES.

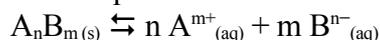
El valor del producto de solubilidad de una sustancia puede utilizarse para predecir si se formará o no un precipitado de dicha sustancia al mezclar dos disoluciones.

Por ejemplo, al poner  $\text{PbI}_2$  en agua pura, la sal se disuelve hasta que el producto  $[\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{I}^-]^2$  tenga un valor exactamente igual al de  $K_s$ . Entonces la disolución está saturada, y por ello las concentraciones de los iones  $\text{I}^-$  y  $\text{Pb}^{2+}$  permanecen constantes y en equilibrio con el  $\text{PbI}_2$  sólido. El proceso ocurre según la ecuación



Si la cantidad de  $\text{PbI}_2$  es suficientemente pequeña la sal se disuelve por completo, sin que el producto  $[\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{I}^-]^2$  llegue a alcanzar el valor de  $K_s$ . La disolución resultante es insaturada y admite más sal en su seno. El equilibrio anterior no llega a establecerse, ya que no queda más  $\text{PbI}_2$  en forma sólida. El producto  $[\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{I}^-]^2$  se denomina producto iónico del  $\text{PbI}_2$ .

Para una sal genérica  $\text{A}_n\text{B}_m$ , con un equilibrio de solubilidad como



su **producto iónico** corresponde a la expresión:

$$Q = [\text{A}^{m+}]^n \cdot [\text{B}^{n-}]^m$$

Para establecer una relación entre el producto iónico y la formación de un precipitado se puede proceder, por ejemplo, mezclando dos disoluciones: una de  $\text{NaI}$  y otra de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ . Ambas sales son muy solubles y, por lo tanto, se disocian totalmente dando iones,  $\text{I}^-$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  y  $\text{NO}_3^-$ .

La mezcla resultante contiene los cuatro tipos de iones y, según su concentración, se pueden dar los siguientes casos:

- Las concentraciones de  $\text{I}^-$  y  $\text{Pb}^{2+}$  en la mezcla resultante son lo suficientemente pequeñas como para que el producto iónico del  $\text{PbI}_2$  sea inferior al valor de  $K_s$

$$Q = [\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{I}^-]^2 < K_s$$

No se formará ningún precipitado, ya que la disolución es insaturada.

- El producto iónico es exactamente igual al valor de  $K_s$

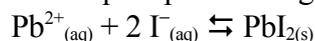
$$Q = [\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{I}^-]^2 = K_s$$

La disolución resultante está saturada, a punto de precipitar, y no admite más  $\text{PbI}_2$  disuelto.

- El producto iónico es mayor que  $K_s$

$$Q = [\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{I}^-]^2 > K_s$$

el sistema no está en equilibrio y se produce la precipitación según la ecuación



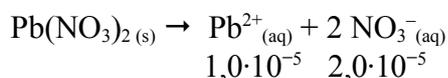
de forma que las concentraciones de  $\text{I}^-$  y  $\text{Pb}^{2+}$  disminuyen hasta que el producto iónico se ajusta al valor de  $K_s$ .

Resumiendo:

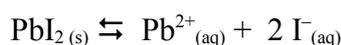
- Si  $Q < K_s$  (disolución insaturada) no se forma precipitado.
- Si  $Q = K_s$  (disolución saturada) no se forma precipitado.
- Si  $Q > K_s$  (disolución sobresaturada) se forma precipitado.

Se debe recordar que el producto iónico no siempre es igual al valor del producto de solubilidad, pues el producto iónico de cualquier disolución es el producto de las concentraciones de los iones, elevadas a la potencia correspondiente, mientras que en la expresión de  $K_s$  sólo deben aparecer concentraciones correspondientes a disoluciones saturadas, esto es, disoluciones en las que existe equilibrio entre los iones disueltos y la sal sin disolver.

**EJEMPLO 13:** Una disolución es  $1,0 \cdot 10^{-5} M$  en  $Pb(NO_3)_2$ . Se añade KI hasta que  $[I^-] = 1,0 \cdot 10^{-2} M$ . ¿Precipitará el  $PbI_2$ ? (el  $K_s$  para el  $PbI_2$  es  $1,4 \cdot 10^{-8}$ )



$KI (s) \rightarrow K^{+}_{(aq)} + I^{-}_{(aq)}$  Añadimos KI suponemos sin aumento de volumen de la disolución, hasta que  $[I^-] = 1,0 \cdot 10^{-2} M$



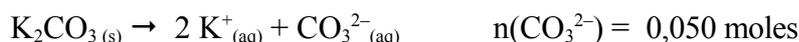
[inic]  $1,0 \cdot 10^{-5} \quad 1,0 \cdot 10^{-2}$   
[equi]

$$Q = [Pb^{2+}_{(aq)}][I^{-}_{(aq)}]^2 = 1,0 \cdot 10^{-5} \cdot (1,0 \cdot 10^{-2})^2 = 1,0 \cdot 10^{-9}$$

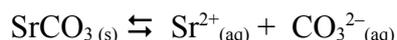
Como  $K_s(PbI_2) = 1,4 \cdot 10^{-8}$ ;  $Q < K_s$  Como el producto iónico es menor que el producto de solubilidad no se forma precipitado.

**EJEMPLO 14:** Se disuelven en un litro de agua  $1,0 \cdot 10^{-3}$  moles de  $SrCl_2$  y 0,050 moles de  $K_2CO_3$ . ¿Se formará algún precipitado?

La sal que puede precipitar es el carbonato de estroncio, ya que las sales de los alcalinos son solubles. La disolución de cloruro de estroncio proporciona los iones estroncio y la disolución de carbonato de potasio los iones carbonato.



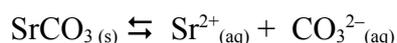
$$\left[ Sr^{2+}_{(aq)} \right] = \frac{n}{V} = \frac{1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}}{1L} = 1,0 \cdot 10^{-3} M \quad \left[ CO_3^{2-}_{(aq)} \right] = \frac{n}{V} = \frac{0,050 \text{ mol}}{1L} = 0,050 M$$



$$\begin{array}{l} [\text{inic}] \\ [\text{equi}] \end{array} \quad \begin{array}{cc} 1,0 \cdot 10^{-3} & 0,050 \end{array}$$

$$Q = [\text{Sr}^{2+}(\text{aq})] \cdot [\text{CO}_3^{2-}(\text{aq})] = (1,0 \cdot 10^{-3})(0,050) = 5,0 \cdot 10^{-5}$$

Buscamos en las tablas el  $K_s(\text{SrCO}_3) = 7 \cdot 10^{-10}$  Como  $Q > K_s$  la sal precipitará, ya que tenemos más iones que en la disolución saturada. ¿Pero cuánto precipitado se forma?



$$\begin{array}{l} [\text{inic}] \\ [\text{equi}] \end{array} \quad \begin{array}{cc} 1 \cdot 10^{-3} & 0,050 \\ 1 \cdot 10^{-3} - x & 0,050 - x \end{array}$$

En el equilibrio quedará la cantidad inicial de cada ion menos la cantidad x que precipite.

$$K_s = [\text{Sr}^{2+}(\text{aq})] \cdot [\text{CO}_3^{2-}(\text{aq})] = (1 \cdot 10^{-3} - x) \cdot (0,05 - x) = 7 \cdot 10^{-10}$$

$$5 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-3}x - 0,05x + x^2 = 7 \cdot 10^{-10}$$

$$x^2 - 0,051x + 5 \cdot 10^{-5} = 7 \cdot 10^{-10}$$

$$x^2 - 0,051x + 4,99993 \cdot 10^{-5} = 0$$

$$x = \frac{0,051 \pm \sqrt{0,051^2 - 4 \cdot 4,99993 \cdot 10^{-5}}}{2} = \frac{0,051 \pm 0,049000029}{2}$$

$$\underline{x_1 = 9,9999 \cdot 10^{-4}} \quad x_2 = 0,05$$

La primera raíz nos vale pero no la segunda que nos daría una concentración negativa. La primera raíz es prácticamente  $1 \cdot 10^{-3}$  pero la escribo así porque la concentración no puede ser cero, puede ser muy pequeña como en este caso pero no cero.

La concentración de sal que precipita será:  $[\text{SrCO}_3(\text{s})] = 9,9999 \cdot 10^{-4} \text{ M}$

La masa de precipitado será:  $m = M \cdot M_m \cdot V = 9,9999 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L} \cdot 147,6 \text{ g/mol} \cdot 1 \text{ L} = \underline{\underline{0,148 \text{ g SrCO}_3}}$

**EJEMPLO 15:** Una disolución contiene iones  $\text{Cl}^-$  y iones  $\text{CrO}_4^{2-}$ , ambos en una concentración de 0,050M. Se añade lentamente una disolución de  $\text{AgNO}_3$ .

a) ¿Qué precipita primero,  $\text{AgCl}$  o  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ ?

b) ¿Cuáles serán las concentraciones de  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cl}^-$  y  $\text{CrO}_4^{2-}$  en el momento en que  $\text{AgCl}$  y  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  comiencen a precipitar conjuntamente?

$$\text{Dato: } K_s(\text{AgCl}) = 1,6 \cdot 10^{-10} \quad K_s(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 2,5 \cdot 10^{-12}$$

a)



[inic]

[equi]

x

0,05

[inic]

[equi]

x

0,05

$$K_s = [\text{Ag}^+_{(aq)}][\text{Cl}^-_{(aq)}] = x \cdot 0,05 = 1,6 \cdot 10^{-10} \quad K_s = [\text{Ag}^+_{(aq)}]^2 \cdot [\text{CrO}_4^{2-}_{(aq)}] = x^2 \cdot 0,05 = 2,5 \cdot 10^{-12}$$

$$[\text{Ag}^+_{(aq)}] = x = \frac{1,6 \cdot 10^{-10}}{0,05} = 3,2 \cdot 10^{-9} \text{ M}$$

$$[\text{Ag}^+_{(aq)}] = x = \sqrt{\frac{2,5 \cdot 10^{-12}}{0,05}} = 7,07 \cdot 10^{-6} \text{ M}$$

Precipitará primero el  $\text{AgCl}$ , ya que necesita menor concentración de ion plata para precipitar. ¡Ojo! Aunque el  $K_s$  del  $\text{AgCl}$  es más grande que el del  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  el  $\text{AgCl}$  precipita primero, ya que la estequiometría de las sales no es la misma.

b) Primero empieza a precipitar el  $\text{AgCl}$ , cuando la  $[\text{Ag}^+] = 3,2 \cdot 10^{-9} \text{ M}$ , se formará precipitado de  $\text{AgCl}$  hasta que la concentración de cloruro sea muy baja, luego aumentará la concentración de ion plata hasta una concentración  $[\text{Ag}^+] = 7,07 \cdot 10^{-6} \text{ M}$  con la que comienza a precipitar el cromato de plata. En este momento, cuando comienzan a precipitar las dos sales conjuntamente las concentraciones son:

$$[\text{CrO}_4^{2-}_{(aq)}] = \underline{\underline{0,05 \text{ M}}} \quad [\text{Ag}^+_{(aq)}] = \underline{\underline{7,07 \cdot 10^{-6} \text{ M}}}$$

Cuando empieza a precipitar el cromato de plata ¿cuál es la concentración de ion cloruro? En ese momento la concentración de ion plata es  $7,07 \cdot 10^{-6} \text{ M}$  como se ha calculado, por tanto:



[inic]

[equi]

$7,07 \cdot 10^{-6}$

x

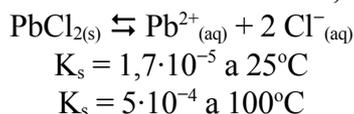
$$K_s = [\text{Ag}^+_{(aq)}][\text{Cl}^-_{(aq)}] = 7,07 \cdot 10^{-6} \cdot x = 1,6 \cdot 10^{-10}$$

$$[\text{Cl}^-_{(aq)}] = x = \frac{1,6 \cdot 10^{-10}}{7,07 \cdot 10^{-6}} = \underline{\underline{2,26 \cdot 10^{-5} \text{ M}}}$$

## 15.- DISOLUCIÓN DE PRECIPITADOS.

Hay muchas ocasiones en las que un químico está interesado en disolver un precipitado.

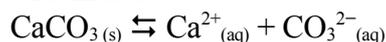
Ya vimos que, en general, la solubilidad de un sólido iónico aumenta con la temperatura. Por lo mismo, a veces, cuando un compuesto no es muy soluble se puede disolver un precipitado simplemente elevando la temperatura. Por ejemplo, si se añaden 10g de  $\text{PbCl}_2$  a un litro de agua a  $25^\circ\text{C}$ , sólo se disuelven 4,5g. Los 5,5 restantes se depositan en el fondo. Pero si calentamos hasta  $100^\circ\text{C}$  todo el  $\text{PbCl}_2$  se disuelve, ya que a esta temperatura la solubilidad es 13,9 g/l.



Sin embargo la mayoría de las veces no es suficiente elevar la temperatura para lograr disolver un precipitado. Además, las disoluciones acuosas no pueden calentarse más allá de  $100^\circ\text{C}$ , a presión normal, ya que a esta temperatura comienza a hervir.

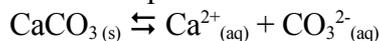
Afortunadamente existen otros métodos más eficaces para conseguir la disolución de un precipitado. Tales métodos consisten en retirar, por medio de una reacción química, alguno de los iones de la sal presentes en el equilibrio de solubilidad.

Considérese el equilibrio de solubilidad



Si de alguna manera se consigue disminuir la cantidad de iones  $\text{Ca}^{2+}$  o  $\text{CO}_3^{2-}$ , el equilibrio anterior se desplaza hacia derecha, de acuerdo con el principio de Le Chatelier, y por lo tanto se disuelve más  $\text{CaCO}_3$ .

Al retirar iones  $\text{Ca}^{2+}$  o  $\text{CO}_3^{2-}$  disminuye el producto iónico del  $\text{CaCO}_3$ , haciéndose inferior a su  $K_s$ . Para recuperar el equilibrio el sistema se desplaza hacia la derecha

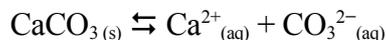


hasta que, finalmente, el producto iónico sea de nuevo igual al producto de solubilidad,  $K_s$ .

Para disminuir las concentraciones de algunos de los iones de una sal insoluble se pueden emplear varios métodos: reacciones ácido-base, reacciones redox y reacciones de formación de complejos.

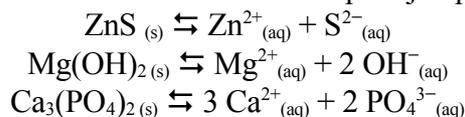
### a) Reacciones ácido-base.

Hay sales poco solubles en las que el anión es básico, como por ejemplo, las sales de ácidos débiles. Éstas se pueden disolver añadiendo un ácido fuerte. Un ejemplo típico lo constituye el carbonato de calcio,



Al añadir un ácido fuerte, parte de los iones  $\text{CO}_3^{2-}$  se transforman en  $\text{HCO}_3^-$ . Como consecuencia el sistema se desplaza hacia la derecha dando más iones carbonato y por lo tanto disolviendo más  $\text{CaCO}_3$ .

Virtualmente todos los carbonatos, hidróxidos, fosfatos y muchos sulfuros que son poco solubles en agua pueden disolverse en ácidos fuertes. Como por ejemplo, los equilibrios



pueden desplazarse hacia la derecha por formación de  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{HPO}_4^{2-}$ .

Hay algunas excepciones a esta regla. Como por ejemplo, los sulfuros de cobre, CuS, y mercurio, HgS, no se disuelven en ácidos, ya que su producto de solubilidad es extraordinariamente pequeño.

#### b) Reacciones redox.

El efecto de los sistemas redox en la solubilidad de los precipitados se debe a que algunos de los iones que forman parte de estos precipitados pueden experimentar oxidaciones o reducciones, con lo que su concentración en la disolución disminuirá, desplazándose el equilibrio de precipitación para mantener la constante  $K_s$ .

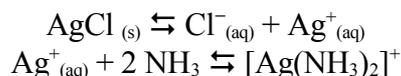
El CuS se disuelve en HNO<sub>3</sub> diluido pero no en HCl, porque tiene lugar un proceso redox:



Al precipitar el S desplaza el equilibrio hasta su total disolución.

#### c) Reacciones de formación de complejos.

Muchos cationes metálicos son capaces de unirse, mediante enlaces covalentes dativos, a distintos grupos atómicos, formando iones solubles, denominados iones complejos. Los grupos enlazados con el catión se denominan ligandos, y pueden ser moléculas neutras o aniones. Si una sal poco soluble contiene algún ion que pueda formar un ion complejo, se disolverá en una disolución que contenga el agente formador del complejo, el ligando. Así, el AgCl puede disolverse en una disolución de amoníaco, NH<sub>3</sub>. La razón radica en que el NH<sub>3</sub> forma un ion complejo con el ión Ag<sup>+</sup> y el equilibrio de solubilidad de AgCl se desplaza hacia la derecha disolviéndose el precipitado. La secuencia de reacciones que tienen lugar es:



Las reacciones de formación de complejos no son totales, sino que alcanzan un equilibrio. Dicho equilibrio viene caracterizado por la constante de estabilidad del ion complejo, que en este caso es:

$$K = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2} = 1 \cdot 10^8$$

Que el precipitado se disuelva o no por formación de un ion complejo depende tanto del producto de solubilidad de la sal como de la constante de estabilidad del ion complejo. En este caso la constante de estabilidad es muy grande, la reacción estará muy desplazada hacia la derecha.