

# Tema 6

## EQUILIBRIO QUÍMICO

En la naturaleza existen gran cantidad de procesos que ocurren en equilibrio (estado en el que no hay cambios apreciables a nivel macroscópico en el transcurso del tiempo), tanto físicos como químicos.

Por ejemplo, si consideramos la evaporación del agua en un recipiente, si el recipiente está abierto no existirá equilibrio, pues el agua continuamente pasará de líquido a vapor hasta que el recipiente queda vacío. Pero si el recipiente está cerrado, las moléculas de agua estarán continuamente pasando de líquido a gas y de gas a líquido, llegándose a un estado de equilibrio dinámico donde la velocidad de evaporación y la de condensación serán iguales. Este ejemplo de equilibrio es de tipo físico pues no existe transformación de sustancias, pero en este tema vamos a estudiar casos de procesos donde unas sustancias se transforman en otras, es decir procesos químicos, que están también en equilibrio dinámico.

### 1.- REACCIONES QUÍMICAS REVERSIBLES

Hasta ahora, al hablar de una reacción química hemos supuesto explícitamente, que la conversión de reactivos en productos es completa, es decir que la reacción transcurre desde reactivos a productos hasta agotarse totalmente uno o todos los reactivos. Dichas reacciones se denominan **irreversibles**.

Por ejemplo, la reacción:  $\text{AgNO}_3(\text{aq}) + \text{NaCl}(\text{aq}) \longrightarrow \text{AgCl}(\text{s}) + \text{NaNO}_3(\text{aq})$

Sin embargo, no siempre es así. Es decir, veremos que las sustancias reaccionantes no siempre se combinan entre sí hasta agotarse. Los productos resultantes pueden en parte combinarse entre sí, a medida que se van formando, y originar las sustancias de partida, hasta que se alcanza un estado de equilibrio. Dichas reacciones se denominan **reversibles**.

Por ejemplo:  $3 \text{Fe}(\text{s}) + 4 \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s}) + 4 \text{H}_2(\text{g})$   
 $\text{CO}(\text{g}) + 3 \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CH}_4(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$

A nivel macroscópico las propiedades generales del sistema (presión, temperatura o composición) no varían a medida que pasa el tiempo una vez alcanzado el equilibrio.

A nivel microscópico dicho estado de equilibrio es **dinámico**, es decir las moléculas siguen reaccionando incluso una vez alcanzado el equilibrio, de manera que coexisten todos los reactivos y productos a la vez en unas proporciones fijas; lo que ocurre es que la velocidad de reacción directa (hacia la derecha) se iguala a la velocidad de la reacción inversa (hacia la izquierda) y las concentraciones de reactivos y productos se mantienen constantes.

Para que esta situación de equilibrio ocurra, la reacción debe transcurrir en un recipiente del que no escape ninguna sustancia (sistema cerrado) pues así se permite el contacto de unas sustancias con otras. Si del recipiente escapa algún producto (sistema abierto) no se producirá la reacción inversa y por tanto la reacción será irreversible.

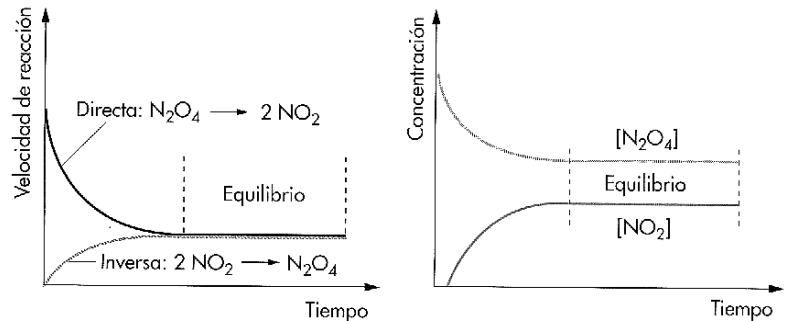
El que las velocidades directa e inversa de la reacción sean iguales no significa que exista la misma cantidad ni concentración de reactivos que de productos.

## 2.- ESTUDIO DEL EQUILIBRIO QUÍMICO

Vamos a tomar como ejemplo la reacción:  $\text{N}_2\text{O}_4$  (incoloro)  $\rightleftharpoons$   $2 \text{NO}_2$  (pardo rojizo)

Las gráficas de la variación de la velocidad y la concentración con el tiempo serían las de la derecha.

Observamos cómo en el equilibrio se igualan los valores de las velocidades directa e inversa. Además, en la otra gráfica vemos que cuando se alcanza el equilibrio las concentraciones de reactivo y producto permanecen constantes a lo largo del tiempo.



### 2.1.- La constante de equilibrio $K_c$

Vamos a ver ahora la relación que existe entre las concentraciones de reactivos y productos en el estado de equilibrio.

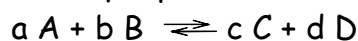
Para ello estudiaremos como ejemplo la reacción elemental:  $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{HI}(\text{g})$

$$v_d = k_d \cdot [\text{H}_2] \cdot [\text{I}_2] \quad v_i = k_i \cdot [\text{HI}]^2$$

A medida que transcurre la reacción  $v_d$  va disminuyendo (pues van disminuyendo las concentraciones de los reactivos) y  $v_i$  va aumentando (pues va aumentando  $[\text{HI}]$ ), hasta que ambas velocidades se igualan en el estado de equilibrio:

$$v_d = v_i \quad k_d \cdot [\text{H}_2]_e \cdot [\text{I}_2]_e = k_i \cdot [\text{HI}]_e^2 \quad \frac{k_d}{k_i} = \frac{[\text{HI}]_e^2}{[\text{H}_2]_e \cdot [\text{I}_2]_e} \quad K = \frac{[\text{HI}]_e^2}{[\text{H}_2]_e \cdot [\text{I}_2]_e}$$

La expresión encontrada para este ejemplo es válida para cualquier reacción reversible homogénea (sea o no elemental), de forma que para una reacción cualquiera:



se cumple siempre que:

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

Las concentraciones que aparecen en esta expresión se refieren a concentraciones molares (de ahí el subíndice "c") una vez alcanzado el equilibrio (de ahí los subíndices "e").

Esta expresión se conoce como **ley del equilibrio o ley de acción de masas**: "Para una reacción reversible y en equilibrio, el cociente entre el producto de las concentraciones molares de los productos elevadas a sus correspondientes coeficientes estequiométricos y el producto de las concentraciones de los reactivos elevados a los suyos, es una constante cuyo valor solo depende de la temperatura".

Propiedades de la constante de equilibrio  $K_c$ :

- \* Es característica de cada reacción, es decir cada reacción tiene su propia  $K_c$ .
- \* No depende de las concentraciones iniciales de reactivos o productos.
- \* Su valor solo depende de la temperatura puesto que la temperatura afecta de forma

distinta a  $k_d$  que a  $k_i$  (por ser distintos los valores de la energía de activación para la reacción directa y para la inversa).

- \* Un valor elevado de  $K$  indicará que la reacción estará muy desplazada hacia los productos, es decir que los reactivos prácticamente se agotarán. Por el contrario, un valor pequeño indicará que la cantidad de productos formados una vez alcanzado el equilibrio será pequeña.
- \* La constante  $K$ , aunque tal como se ha definido parece tener unidades, realmente no las tiene, es adimensional, pues en realidad es una constante termodinámica.

Hay que tener cuidado pues el valor de  $K_c$  depende de cómo se escriba la ecuación química correspondiente, tanto del sentido como del valor de los coeficientes estequiométricos. Por ello hemos de tener en cuenta que:

- Si se cambia de sentido la reacción, el valor de  $K_c$  será el inverso:  $K_{c(\text{inversa})} = 1/K_{c(\text{directa})}$
- Si, por ejemplo, se duplican los coeficientes, el valor de  $K_c$  será el cuadrado del anterior:  $K_c' = K_c^2$

(Ver ejercicios resueltos 1 y 3 de pág. 165)

### 3.- FORMAS DE EXPRESIÓN DE LA CONSTANTE DE EQUILIBRIO.

#### 3.1.- Equilibrios homogéneos.

Una reacción se dice que es homogénea cuando todos los reactivos y productos forman una única fase. Así, las reacciones en las que todas las sustancias son gases o bien todas las sustancias están disueltas darán lugar a equilibrios homogéneos.

Hasta ahora hemos visto ejemplos de equilibrios homogéneos entre gases y hemos utilizando las concentraciones molares de las sustancias en el equilibrio (de ahí  $K_c$ ), pero también se puede utilizar la expresión que hemos visto de la constante de equilibrio para el caso de equilibrios homogéneos entre sustancias disueltas.

No obstante, en las reacciones entre gases la constante la podremos expresar también en función de las presiones parciales ( $K_p$ ) o de las fracciones molares ( $K_x$ ) de los mismos:

$$K_p = \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b} \quad K_x = \frac{x_C^c \cdot x_D^d}{x_A^a \cdot x_B^b}$$

#### Relación entre $K_p$ y $K_c$

Sabemos que para cualquier gas "i" que forme parte de una mezcla, su presión parcial será:

$$P_i \cdot V = n_i \cdot R \cdot T \quad \text{entonces} \quad P_i = (n_i/V) \cdot R \cdot T \quad P_i = [i] \cdot R \cdot T \quad \text{donde } [i] \text{ es la concentración de "i"}$$

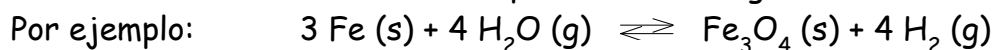
$$\text{y sustituyendo: } K_p = \frac{([C]RT)^c \cdot ([D]RT)^d}{([A]RT)^a \cdot ([B]RT)^b} = \left( \frac{\{C\}^c \cdot \{D\}^d}{\{A\}^a \cdot \{B\}^b} \right) \cdot (RT)^{c+d-a-b} = K_c \cdot (RT)^{\Delta n}$$

$$\text{Por tanto: } K_p = K_c \cdot (RT)^{\Delta n} \quad \text{siendo } \Delta n = n_{\text{productos}} - n_{\text{reactivos}} = (c+d)-(a+b)$$

Hemos de notar que en reacciones donde la suma de coeficientes estequiométricos de reactivos y de productos sean iguales, se cumplirá que  $\Delta n = 0$  y por tanto  $K_p = K_c$ .

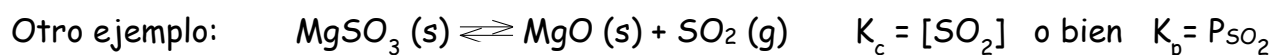
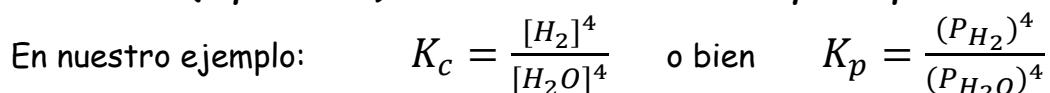
### 3.2.- Equilibrios heterogéneos.

Existen reacciones en las que en la mezcla de la reacción se pueden distinguir varias fases claramente separadas, como es el caso en el que coexisten sólidos puros en presencia de gases o de una disolución, y también en el caso que coexisten líquidos puros en presencia de gases. En estos casos se habla de equilibrios heterogéneos.



La expresión de la constante de equilibrio sería:  $K_c' = \frac{[\text{Fe}_3\text{O}_4] \cdot [\text{H}_2]^4}{[\text{Fe}]^3 \cdot [\text{H}_2\text{O}]^4}$

Pero, puesto que las concentraciones de los sólidos puros o los líquidos puros permanecen constantes pues su concentración es proporcional a su densidad, podemos incluir dichas concentraciones en el valor de la constante de equilibrio. Por eso, *en los equilibrios heterogéneos, en la expresión de la constante de equilibrio no se incluyen las concentraciones (o presiones) de los sólidos ni de los líquidos puros.*



(Ver ejercicio resuelto 2 de pág. 167)

## 4. - COCIENTE DE REACCIÓN Y SENTIDO DE LA REACCIÓN

### 4.1.- Establecimiento del equilibrio

Cuando tenemos una reacción reversible en la que las concentraciones de las sustancias que intervienen en ella no son las de equilibrio, la reacción evolucionará hacia reactivos o hacia productos, según el caso, hasta alcanzar la situación de equilibrio.

Para saber el sentido de la evolución de la reacción utilizamos el concepto de **cociente de reacción o cociente de concentraciones ( $Q_c$ )**, que tiene la misma expresión que la de la constante de equilibrio, pero donde las concentraciones no son las de equilibrio:

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

Es evidente que al principio de la reacción, si partimos solo de reactivos,  $Q_c = 0$  y su valor va aumentando hasta alcanzar el equilibrio, donde  $Q_c$  se convierte en  $K_c$ . Por otro lado, si partimos solo de productos, al principio  $Q_c = \infty$  y su valor irá disminuyendo hasta llegar a igualar a  $K_c$ .

Por tanto hemos de tener en cuenta que:

- \* Si  $Q_c < K_c$  implica que la reacción evoluciona hacia productos hasta llegar al equilibrio.
- \* Si  $Q_c > K_c$  implica que la reacción evoluciona hacia reactivos hasta llegar al equilibrio.
- \* Si  $Q_c = K_c$  implica que la reacción está en equilibrio

(Ver ejercicio resuelto 1 de pág. 169)

**5.- EQUILIBRIO EN VARIAS ETAPAS**

(No entra)

**6.- GRADO DE DISOCIACIÓN****6.1.- Relacion de  $K_c$  y  $K_p$  con  $\alpha$** 

Una de las grandes aplicaciones de la ley del equilibrio es, precisamente, el cálculo del rendimiento de una reacción química, es decir, el grado de desplazamiento del equilibrio hacia los productos una vez conocida la constante de equilibrio.

Para ello es importante definir el concepto de **grado de disociación** (en tanto por uno) de un proceso químico: Es el cociente entre el número de moles disociados dividido por el número total de moles iniciales, o dicho de otra forma la fracción de mol en que se disocia un compuesto.

Se representa por  $\alpha$ . 
$$\alpha = \frac{\text{moles disociados}}{\text{moles totales iniciales}} = \frac{x}{n_0}$$

Multiplicándolo por cien obtendremos  $\alpha$  expresado en %, lo que nos da una idea de la evolución del equilibrio. Cuanto mayor sea  $\alpha$ , más desplazado estará el equilibrio a la derecha.

Veamos un ejemplo aplicándolo a la siguiente reacción genérica:

	A	$\rightleftharpoons$	B	+	2 C	
Moles (iniciales):	$n_0$		0		0	
Moles (equilibr.)	$n_0 - x$		x		2x	puesto que $x = n_0 \cdot \alpha$
Moles (equilibr.)	$n_0 - n_0\alpha$		$n_0\alpha$		$2n_0\alpha$	
[ ] en equilibrio	$n_0(1-\alpha)/V$		$n_0\alpha/V$		$2n_0\alpha/V$	puesto que: $n_0/V = c_0$ (concentración)
[ ] en equilibrio	$c_0(1-\alpha)$		$c_0\alpha$		$2c_0\alpha$	

La constante de equilibrio para este ejemplo será:

$$K_c = \frac{[B] \cdot [C]^2}{[A]} = \frac{c_0\alpha \cdot (2c_0\alpha)^2}{c_0 \cdot (1-\alpha)} = \frac{4c_0^2\alpha^3}{1-\alpha}$$

Cuando  $\alpha$  es pequeño (menor de 0,01) se puede despreciar frente a 1, con lo cual podemos considerar la aproximación:  $1-\alpha \approx 1$

Si la reacción es entre gases también podemos relacionar  $\alpha$  con  $K_p$  de una manera similar

Dependiendo del tipo de reacción, la relación entre  $K$  y  $\alpha$  será distinta. (Ver otros ejemplos en la pag. 171 del libro).

(Hacer actividad 2 y 1 de pág. 171)

**7.- FACTORES QUE AFECTAN AL EQUILIBRIO: PRINCIPIO DE LE CHÂTELIER.**

Existen diversos factores capaces de modificar el estado de equilibrio en un proceso químico: **la temperatura, la presión (o el volumen) y la concentración** de las sustancias que intervienen en la reacción.

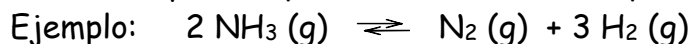
Si tenemos una reacción en equilibrio y modificamos uno de estos factores, se rompe el equilibrio. La reacción se desplaza en un sentido u otro hasta alcanzar un nuevo estado de equilibrio. Esto significa que las sustancias que intervienen en la reacción cambian sus concentraciones a otras nuevas, que corresponden a este nuevo estado de equilibrio.

Para predecir de forma cualitativa la influencia de estos factores en el desplazamiento del equilibrio se utiliza el **principio de Le Châtelier**, que dice: "Si en un sistema en equilibrio se modifica alguno de los factores que influyen en el mismo, el equilibrio se desplazará en el sentido (hacia reactivos o hacia productos) que tienda a contrarrestar dicha variación".

Vamos a ver con detalle cada uno de estos factores:

### 7.1.- Variaciones en la concentración

Añadiendo o retirando parte de los reactivos o productos, las concentraciones cambiarán y la reacción evolucionará hasta que las nuevas concentraciones cumplan la ley de acción de masas, puesto que la  $K$  no varía (salvo que cambie la temperatura).

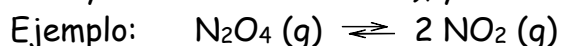


- Si añadimos  $\text{N}_2$  el sistema querrá disminuir su cantidad por lo cual responde consumiendo  $\text{N}_2$  y  $\text{H}_2$  y formándose más  $\text{NH}_3$ , decimos que se desplaza el equilibrio a la izquierda.
- Si retiramos hidrógeno el sistema pretenderá reponerlo, por lo cual se provocará una disminución de amoniaco y un aumento de nitrógeno, es decir, la reacción se desplaza a la derecha.
- Si retiramos amoniaco, se produce una disminución de nitrógeno y de hidrógeno y la reacción se desplaza a la izquierda, para formar amoniaco y así compensar el cambio que hicimos.

### 7.2.- Variaciones de presión y volumen

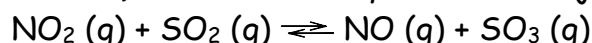
Este factor solo afecta a las reacciones donde hay al menos un gas, pues si hubiese solo sólidos y/o líquidos este factor no influye por ser éstos prácticamente incompresibles.

Puesto que a temperatura constante la presión que ejerce un gas es inversamente proporcional al volumen que ocupa ( $p \propto 1/V$ ), al aumentar la presión, la reacción se desplaza en el sentido de originar aquellas sustancias que ocupan menor volumen (en el sentido en el que disminuye el número de moles), y viceversa.



- Si aumentamos la presión (por disminución del volumen) el equilibrio se desplaza hacia donde hay menos moles de gases, es decir hacia la izquierda, formándose más  $\text{N}_2\text{O}_4$  y disminuyendo la cantidad de  $\text{NO}_2$ . Al haber menos moles de gases la presión disminuye, contrarrestándose así el cambio que habíamos introducido.
- Si disminuimos la presión (por aumento del volumen), el desplazamiento será el contrario.

En reacciones donde no hay variación en el número de moles gaseosos los cambios de presión (por variación del volumen) no afectan al equilibrio. Por ejemplo en:



### 7.3.- Adición de un gas inerte

Un caso interesante es añadir un gas inerte (por ejemplo, un gas noble) al sistema en equilibrio:

Para la reacción  $2 \text{NO} (\text{g}) + \text{O}_2 (\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NO}_2 (\text{g})$  la constante será

$$K_c = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{NO}]^2 \cdot [\text{O}_2]} = \left[ \frac{n_{(\text{NO}_2)}^2}{n_{(\text{NO})}^2 \cdot n_{(\text{O}_2)}} \right] \cdot V$$

- Si se hace a volumen constante, aumentará la presión pero el equilibrio no se desplaza, puesto que tanto  $V$  como  $K_c$  son constantes y no se altera la proporción entre moles.
- Si se hace a presión constante, al añadir el gas inerte aumentará el volumen. Como en nuestro ejemplo  $\Delta n < 0$  al aumentar el volumen la relación molar debe disminuir para que  $K_c = \text{cte.}$ . Por tanto el equilibrio se desplazará a la izquierda.  
En reacciones donde  $\Delta n > 0$  el volumen estará en el denominador y la reacción irá a la derecha.  
En reacciones donde  $\Delta n = 0$  el volumen no aparecerá en la  $K_c$  y el equilibrio no se desplazará.

#### 7.4.- Cambios en la temperatura:

Al disminuir la temperatura, la reacción se desplaza en el sentido de oponerse a dicho aumento, es decir se desplazará en el sentido en que desprende calor (proceso exotérmico). Teniendo esto en cuenta, si la reacción es endotérmica se desplazará hacia los reactivos y si es exotérmica se desplazará hacia los productos.

Al aumentar la temperatura ocurre lo contrario: si es endotérmica se desplaza hacia productos y si es exotérmica hacia reactivos.

Por ejemplo:  $2 \text{CO}_2 (\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{CO} (\text{g}) + \text{O}_2 (\text{g}) \quad \Delta H > 0$  (Endotérmica)

Si bajamos la temperatura parte del  $\text{CO}$  reaccionará con  $\text{O}_2$  para liberar calor (oponerse al enfriamiento) y se formará más reactivo, es decir la reacción se desplazará hacia la izquierda (sentido exotérmico)..

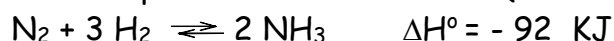
No debemos de olvidar que la temperatura es la única variable que además de influir en el equilibrio (tal como acabamos de ver), modifica el valor de su constante. Así, si el proceso es endotérmico al aumentar la temperatura el valor de la constante de equilibrio aumentará y si es exotérmico disminuirá (ver ejemplo numérico en tabla 5 de pág. 174).

#### 7.5.- Efecto de un catalizador

Un catalizador acelera por igual las reacciones directa e inversa, por lo cual no altera el equilibrio, no lo desplaza, ni cambia el valor de la constante de equilibrio.

El único efecto que producen es hacer que el equilibrio se alcance más rápidamente.

Veamos un **ejemplo práctico** donde se tienen en cuenta todos estos factores, como es la producción industrial de amoníaco por el método de Haber (Ver detalle en pag. 186):



Se trata de obtener la mayor cantidad y lo más rápido posible de amoníaco, para lo cual:

- \* Se va eliminando el amoníaco producido a medida que se va formando, con lo que se consigue desplazar el equilibrio a la derecha.
- \* Se hace a altas presiones (a 250 atm.) para desplazar la reacción a la derecha, pues a la izquierda hay 4 volúmenes y a la izquierda hay solo dos.
- \* Se hace a temperaturas relativamente bajas para conseguir un desplazamiento a la derecha pues la reacción es exotérmica. Concretamente se hace a 400 °C que, aunque no es muy baja, a esta temperatura se consigue que la reacción sea rápida. Si fuese a menos temperatura se obtendría más cantidad (pues se desplazaría más a la derecha) pero en un tiempo mucho mayor.

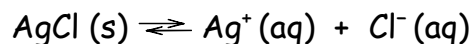
## 8.- EQUILIBRIOS HETEROGÉNEOS: FORMACIÓN DE PRECIPITADOS

### 8.1.- Reacciones de precipitación y de solubilización

Muchos compuestos iónicos son bastante solubles en agua, por lo cual se disociarán totalmente en sus iones y no existirá equilibrio. Por ejemplo el NaCl:

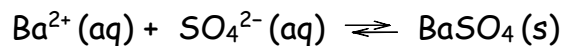


Sin embargo, otras sustancias iónicas se disuelven muy poco, en cuyo caso existirá un equilibrio entre la fase sólida y los iones disueltos. Por ejemplo el AgCl:



Este tipo de reacciones se denominan de solubilización.

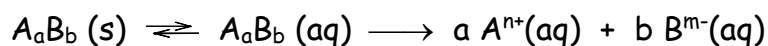
Los procesos inversos al anterior, donde unos iones disueltos reaccionan para dar un sólido que precipita, se denominan reacciones de precipitación. Por ejemplo:



### 8.2.- Solubilidad y saturación. producto de solubilidad

Cuando añadimos un exceso de soluto a una disolución y precipita, decimos que la disolución está **saturada**. A la concentración de esa disolución saturada es a lo que llamamos **solubilidad** de ese soluto.

Para un compuesto de fórmula general  $A_aB_b$  el equilibrio de solubilidad será:



La constante de este equilibrio será: 
$$K_c = \frac{[A^{n+}]^a \cdot [B^{m-}]^b}{[A_aB_b]}$$

Pasando la concentración del sólido a la izquierda: 
$$K_c \cdot [A_aB_b] = [A^{n+}]^a \cdot [B^{m-}]^b$$

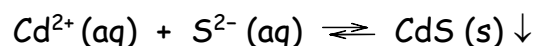
Pero como la concentración del sólido es constante podemos incluirla en el valor de la constante de equilibrio, lo que dará lugar a una nueva constante que se denomina constante del producto de solubilidad,  $K_s$ , o simplemente **producto de solubilidad**, cuya expresión será:

$$K_s = [A^{n+}]^a \cdot [B^{m-}]^b$$

Por ejemplo, para la disolución del sulfato de bario, la expresión del producto de solubilidad será: 
$$\text{BaSO}_4 (\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+} (\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-} (\text{aq}) \quad K_s = [\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}]$$

### 8.3.- Condiciones para la formación de un precipitado

Si se mezclan dos disoluciones que cada una contenga un ion que al unirse con el otro origine una sal poco soluble, se produce el fenómeno de la precipitación de dicha sal. Por ejemplo, al mezclar  $\text{CdCl}_2$  con  $\text{K}_2\text{S}$  se produce el siguiente equilibrio:



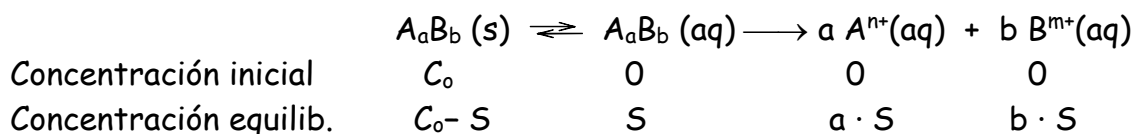
La condición para que se produzca un precipitado viene dada por el valor del cociente de reacción:



- \* Si  $Q < K_s \Rightarrow$  no se formará precipitado
- \* Si  $Q > K_s \Rightarrow$  sí se formará precipitado
- \* Si  $Q = K_s \Rightarrow$  el sistema estará en equilibrio.

#### 8.4.- Relación entre la solubilidad y el producto de solubilidad

Si llamamos "S" a la solubilidad (en molaridad) del compuesto, el equilibrio lo podremos expresar:



con lo que la expresión del producto de solubilidad será:  $K_s = (a \cdot S)^a \cdot (b \cdot S)^b$

y despejando la solubilidad nos quedaría: 
$$S = \sqrt[a+b]{\frac{K_s}{a^a \cdot b^b}}$$

La solubilidad de un compuesto iónico depende, sobre todo, de su energía reticular, tal como se explicó en el tema 4.

El **criterio** que se sigue para decir si un compuesto es soluble o insoluble es:

Si la solubilidad es superior a 0,1 M será soluble y si es inferior a 0,001 M será insoluble. En los demás casos será poco soluble.

Algunas reglas generales para saber si un compuesto es soluble o no son:

- \* Todas las sales e hidróxidos de amonio y de metales alcalinos son solubles.
- \* Casi todos los sulfuros, sulfitos, fosfatos, carbonatos e hidróxidos son insolubles.

(Ver ejercicios resueltos 1 y 3 de pág. 178)

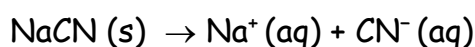
## 9.- FACTORES QUE AFECTAN A LA SOLUBILIDAD DE LOS PRECIPITADOS.

### 9.1.- Efecto del ion común

Si a un equilibrio de disolución de una sal poco soluble añadimos uno de los iones (ion común) que forman dicha sal, se producirá un desplazamiento del equilibrio hacia la sal sólida, con lo que disminuirá la solubilidad.

Por ejemplo, para el equilibrio:  $AgCN (s) \rightleftharpoons Ag^+ (aq) + CN^- (aq)$

al añadir una disolución de NaCN (que es una sal soluble) ésta se disociará en:



con lo cual aumentará la concentración de  $CN^-$  del equilibrio y éste se desplazará a la izquierda (de acuerdo al principio de Le Châtelier), llevando consigo la disminución de la solubilidad. Es decir la solubilidad disminuye debido al efecto de la adición del ion común  $CN^-$ .

Otro ejemplo puede ser:  $AgCl (s) \rightleftharpoons Ag^+ (aq) + Cl^- (aq)$

Al añadir una disolución de NaCl el equilibrio se desplazará hacia la izquierda y disminuirá la

solubilidad, debido al efecto del ion común  $\text{Cl}^-$ .

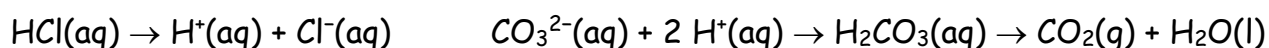
Conviene aclarar que aunque cambia la solubilidad, el producto de solubilidad no varía mientras no cambie la temperatura, puesto que éste es una constante de equilibrio.

### 9.2.- Efecto de la acidez (pH): disolución de precipitados.

El efecto anterior lo podemos usar en sentido contrario, cuando queremos disolver un precipitado. Se trata de desplazar el equilibrio hacia la derecha, hacia los iones en disolución. Para ello se disminuye la concentración de los mismos haciéndolos reaccionar con alguna sustancia (normalmente un ácido fuerte).

Por ejemplo, para el equilibrio:  $\text{CaCO}_3 (\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} (\text{aq}) + \text{CO}_3^{2-} (\text{aq})$

al añadir un ácido fuerte, como por ejemplo  $\text{HCl}$ , los iones  $\text{H}^+$  reaccionarán con los  $\text{CO}_3^{2-}$  y se formará ácido carbónico que, a su vez, se transformará en  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ . El equilibrio se desplazará hacia la derecha para compensar la pérdida de iones carbonato, con lo cual la solubilidad aumentará y el sólido precipitado se disolverá. Las reacciones serían:



Otro ejemplo:  $\text{Mg}(\text{OH})_2 (\text{s}) \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+} (\text{aq}) + 2 \text{OH}^- (\text{aq})$

al añadir un ácido fuerte, como por ejemplo  $\text{HNO}_3$ , los iones  $\text{H}^+$  reaccionarán con los  $\text{OH}^-$  y se formará agua, con lo que el equilibrio se desplaza a la derecha y el compuesto iónico se disuelve. Las reacciones son:



(Ver ejercicio resuelto 1 de pág. 180)

## ACTIVIDADES DEL TEMA 6: EQUILIBRIO QUÍMICO

**Del libro:**

Página	165	169	175	178	190	191
Número	1, 2 y 3	1, 2 y 3	1, 3 y 4	2, 3 y 4	2, 3, 10 y 12	15, 20 y 24

- 1.- Al reaccionar etanol ( $C_2H_5OH$ ), con ácido acético ( $CH_3COOH$ ), se forma acetato de etilo ( $CH_3COOC_2H_5$ ) y agua, según la reacción de equilibrio:
 
$$C_2H_5OH(l) + CH_3COOH(l) \rightleftharpoons CH_3COOC_2H_5(l) + H_2O(l)$$
 Sabiendo que  $K_c$  para esta reacción es 4, calcular los moles de todas las especies presentes en el equilibrio, si inicialmente se pusieron 3 moles de ácido, 4 moles de alcohol y 2 moles de éster.
  
- 2.- Se mezclan 46,0 g de  $I_2$  y 1,0 g de  $H_2$  en un recipiente de 2,0 litros. Se calienta esta mezcla hasta alcanzar el equilibrio a  $450^\circ C$ , y entonces se observa que hay 1,9 g de  $I_2$ .
  - a) Calcular la constante  $K_c$  para el equilibrio:  $I_2(g) + H_2(g) \rightleftharpoons 2 HI(g)$  a dicha temperatura.
  - b) Calcular la presión total en el equilibrio.
  
- 3.- En un matraz de 1,00 L se introducen 0,10 moles de HI y se calienta a  $350^\circ C$ , con lo que se disocia parcialmente en  $H_2$  y  $I_2$ , según la reacción:  $HI(g) \rightleftharpoons \frac{1}{2} H_2(g) + \frac{1}{2} I_2(g)$ 
 Sabiendo que, a dicha temperatura,  $K_c = 0,019$ , calcular:
  - a) El grado de disociación del HI.
  - b) La composición de la mezcla de gases en el equilibrio de disociación.
  
- 4.- En un recipiente de 10,0 L se introducen 0,61 moles de  $CO_2$  y 0,39 moles de  $H_2$ . Se cierra y se calienta a  $1250^\circ C$ , con lo que tiene lugar la llamada reacción del gas de agua:
 
$$CO_2(g) + H_2(g) \rightleftharpoons CO(g) + H_2O(g)$$
 Una vez alcanzado el equilibrio, en la mezcla hay 0,35 moles de  $CO_2$ . Calcular:
  - a) La composición (en moles) de la mezcla en el equilibrio.
  - b) La composición del nuevo equilibrio cuando al anterior se le añaden 0,22 moles de  $H_2$ .
  
- 5.- Para los compuestos poco solubles  $CuBr$ ,  $Ba(IO_3)_2$  y  $Fe(OH)_3$  escriba:
  - a) La ecuación de equilibrio de solubilidad en agua.
  - b) La expresión del producto de solubilidad.
  - c) La expresión de la solubilidad en función del producto de solubilidad.
  
- 6.- La solubilidad del  $CaF_2$  es de 86 mg/L a  $25^\circ C$ . Calcule:
  - a) La concentración de  $Ca^{2+}$  y  $F^-$  en una disolución saturada de dicha sal.
  - b) El producto de solubilidad de la sal a esa temperatura.
 Datos. Masas atómicas:  $F = 19$ ;  $Ca = 40$ .
  
- 7.- Cómo se modificará la solubilidad del carbonato de calcio (sólido blanco insoluble,  $CaCO_3$ ) si a una disolución saturada de esta sal:
  - a) se le adiciona carbonato de sodio ( $Na_2CO_3$ ).
  - b) se le añade HCl, el cual reacciona con el ion carbonato para dar ion hidrogenocarbonato.
  - c) se le añade  $CaCO_3$ .

**SOLUCIONES**

- Pág. 165: 1) 156,4 g de alcohol  
 2)  $[H_2] = [CO_2] = 0,07 \text{ M}$  ;  $[CO] = [H_2O] = 0,13 \text{ M}$   
 3)  $K_c = 60,2$  ; 0,54 moles de HI
- Pág. 169: 1) A la derecha  
 2)  $[HBr] = 0,27 \text{ M}$  ;  $[H_2] = [Br_2] = 1,8 \cdot 10^{-4} \text{ M}$   
 3) Disminuye la de  $PCl_5$  y aumentan las de  $PCl_3$  y  $Cl_2$
- Pág. 175: 1) Hacia reactivos - Hacia productos - Hacia reactivos  
 3) Añadir  $SO_2$  - Añadir  $O_2$  - Bajar la temperatura.  
 4) Más producción - Más producción - Menos producción – Igual – Más produc. - Igual.
- Pág. 178: 2) Si  
 3)  $s = 7,8 \cdot 10^{-5} \text{ M}$   
 4)  $K_{ps} = 2 \cdot 10^{-15}$
- Pág. 190: 2)  $p = 0,56 \text{ atm}$   
 3)  $K_p = 30,3$   
 10) Desplazamiento hacia productos – No se altera – No se altera – Productos – Reactivos  
 12) Se desplaza hacia productos – Hacia productos – Hacia reactivos
- Pág. 191: 15)  $K_p = 0,16$  ;  $\alpha = 78 \%$   
 20)  $P_T = 14,67 \text{ atm}$   
 24) No

- 1) moles: etanol=2 ácido=1 éster=4 agua=2
- 2)  $K_c = 50,2$  ;  $p = 20,1 \text{ atm}$
- 3)  $\alpha = 0,037$  ;  $[HI] = 0,096$  ;  $[H_2] = [I_2] = 0,0019 \text{ M}$
- 4)  $n(CO_2) = 0,35$  ;  $n(H_2) = 0,13$  ;  $n(CO) = n(H_2O) = 0,26$   
 $n(CO_2) = n(H_2) = 0,28$  ;  $n(CO) = n(H_2O) = 0,34$
- 5)  $K_s = s^2$  ;  $K_s = 4s^3$  ;  $K_s = 27s^4$  ;  $s = K_s^{1/2}$  ;  $s = (K_s/4)^{1/3}$  ;  $s = (K_s/27)^{1/4}$
- 6)  $[Ca^{2+}] = 1,1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$  ;  $[F^-] = 2,2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$  ;  $K_s = 5,32 \cdot 10^{-9}$
- 7) Disminuye ; Aumenta ; No se modifica