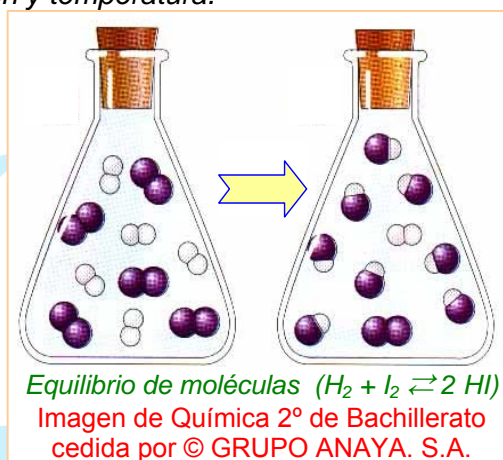


EQUILIBRIO QUÍMICO

CONTENIDOS

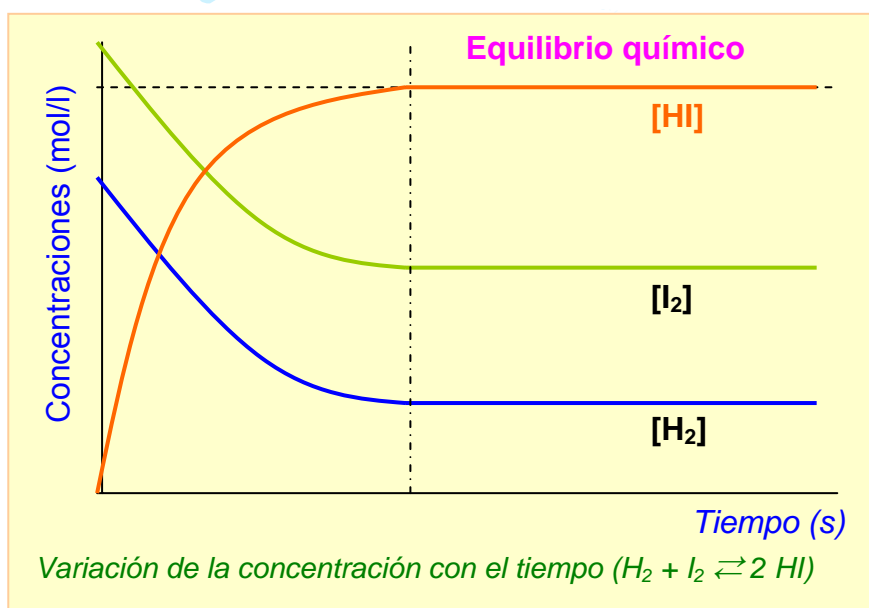
- 1.- Concepto de equilibrio químico.
 - 1.1. Características. Aspecto dinámico de las reacciones químicas.
- 2.- Ley de acción de masas. La constante de equilibrio K_C .
- 3.- Grado de disociación " α ".
 - 3.1. Relación K_C con el grado de disociación.
- 4.- K_P . Relación con K_C .
 - 4.1. Magnitud de las constantes de equilibrio.
- 5.- Cociente de reacción.
- 6.- Modificaciones del equilibrio.
 - 6.1. Concentración en reactivos y productos.
 - 6.2. Efecto de los cambios de presión, volumen y temperatura.
 - 6.3. Principio de Le Chatelier.
 - 6.4. Importancia en procesos industriales.
- 7.- Equilibrios heterogéneos. Producto de solubilidad.



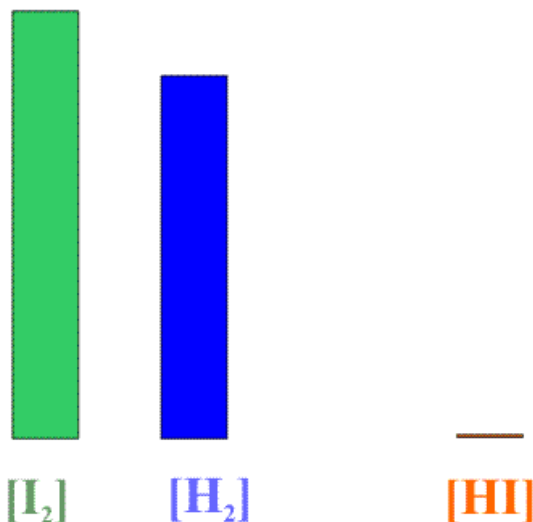
¿QUÉ ES UN EQUILIBRIO QUÍMICO?

Es una reacción que nunca llega a completarse, pues se produce simultáneamente en ambos sentidos (los reactivos forman productos, y a su vez, éstos forman de nuevo reactivos). Es decir, se trata de un **equilibrio dinámico**.

Cuando las concentraciones de cada una de las sustancias que intervienen (reactivos o productos) se estabiliza, es decir, se gastan a la misma velocidad que se forman, se llega al **EQUILIBRIO QUÍMICO**.



Variación de las concentraciones con el tiempo



LEY DE ACCIÓN DE MASAS. CONSTANTE DE EQUILIBRIO (K_c)

Para una reacción cualquiera ($a\text{A} + b\text{B} + \dots \rightleftharpoons c\text{C} + d\text{D} + \dots$) se define la constante de equilibrio (K_c) de la siguiente manera:

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

siendo las concentraciones medidas en el equilibrio (no confundir con las concentraciones iniciales de reactivos y productos).

Se denomina constante de equilibrio, porque se observa que dicho valor es constante (dentro un mismo equilibrio) si se parte de cualquier concentración inicial de reactivo o producto.

En la reacción anterior: $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{HI}(\text{g})$

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

El valor de K_c , dada su expresión, depende de cómo se ajuste la reacción. Es decir, si la reacción anterior la hubiéramos ajustado como: $\frac{1}{2}\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{I}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{HI}(\text{g})$, la constante valdría la raíz cuadrada de la anterior.

La constante K_c cambia con la temperatura.

¡ATENCIÓN!: Sólo se incluyen las especies gaseosas y/o en disolución. Las especies en estado sólido o líquido tienen concentración constante, y por tanto, se integran en la constante de equilibrio.

Ejemplo:

Tengamos el equilibrio: $2 \text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{SO}_3(\text{g})$. Se hacen cinco experimentos en los que se introducen diferentes concentraciones iniciales de ambos reactivos (SO_2 y O_2). Se produce la reacción y una vez alcanzado el equilibrio se miden las concentraciones tanto de reactivos como de productos observándose los siguientes datos:

	Concentr. iniciales (mol/l)			Concentr. equilibrio (mol/l)			K_c
	$[\text{SO}_2]$	$[\text{O}_2]$	$[\text{SO}_3]$	$[\text{SO}_2]$	$[\text{O}_2]$	$[\text{SO}_3]$	
Exp 1	0,200	0,200	—	0,030	0,115	0,170	279,2
Exp 2	0,150	0,400	—	0,014	0,332	0,135	280,1
Exp 3	—	—	0,200	0,053	0,026	0,143	280,0
Exp 4	—	—	0,700	0,132	0,066	0,568	280,5
Exp 5	0,150	0,400	0,250	0,037	0,343	0,363	280,6

K_c se obtiene aplicando la expresión:

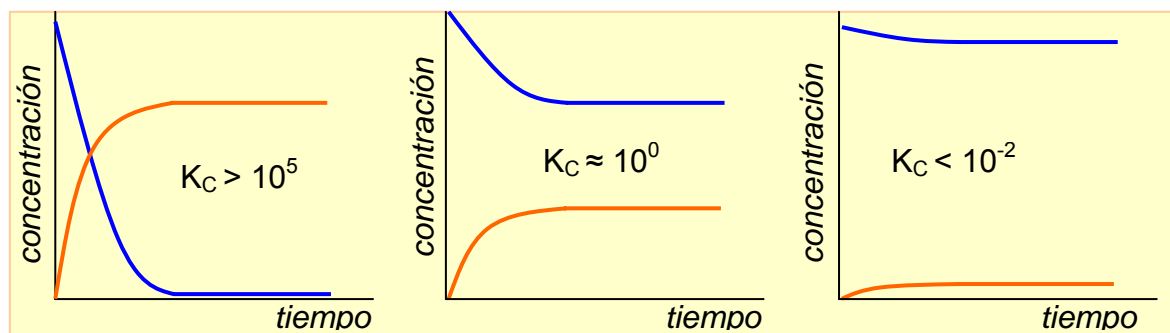
$$K_c = \frac{[\text{SO}_3]^2}{[\text{SO}_2]^2 \times [\text{O}_2]}$$

y como se ve es prácticamente constante.

Ejercicio A:

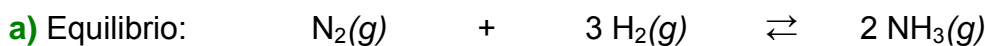
Escribir las expresiones de K_c para los siguientes equilibrios químicos: **a)** $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NO}_2(\text{g})$; **b)** $2 \text{NO}(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NOCl}(\text{g})$; **c)** $\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$; **d)** $2 \text{NaHCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{CO}_3(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g})$. ☒

Significado del valor de K_c



Ejemplo:


En un recipiente de 10 litros se introduce una mezcla de 4 moles de $\text{N}_2(\text{g})$ y 12 moles de $\text{H}_2(\text{g})$; **a)** escribir la reacción de equilibrio; **b)** si establecido éste se observa que hay 0,92 moles de $\text{NH}_3(\text{g})$, determinar las concentraciones de N_2 e H_2 en el equilibrio y la constante K_c .



b) Moles inic.:	4	12	0
Moles equil.	$4 - 0,46 = 3,54$	$12 - 1,38 = 10,62$	0,92
conc. eq(mol/l)	0,354	1,062	0,092

$$K_c = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{H}_2]^3 \times [\text{N}_2]} = \frac{0,092^2 \text{ M}^2}{1,062^3 \times 0,354 \text{ M}^4} = 1,996 \times 10^{-2} \text{ M}^{-2}$$

Ejercicio B:

En un recipiente de 250 ml se introducen 3 g de PCl_5 , estableciéndose el equilibrio: $\text{PCl}_5(\text{g}) \rightleftharpoons \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$. Sabiendo que la K_c a la temperatura del experimento es 0,48, determinar la composición molar del equilibrio. 

CONSTANTE DE EQUILIBRIO (K_p). RELACIÓN CON K_c .



En las reacciones en que intervengan **gases** es más sencillo medir presiones parciales que concentraciones. Así en una reacción tipo: $a \text{A} + b \text{B} \rightleftharpoons c \text{C} + d \text{D}$, se observa la constancia de K_p viene definida por:

$$K_p = \frac{p_C^c \times p_D^d}{p_A^a \times p_B^b}$$

En la reacción: $2 \text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{SO}_3(\text{g})$

$$K_p = \frac{p(\text{SO}_3)^2}{p(\text{SO}_2)^2 \times p(\text{O}_2)}$$

De la ecuación general de los gases: $p \times V = n \times R \times T$ se obtiene:

$$p = \frac{n}{V} \times R \times T = \text{Molaridad} \times R \times T$$

$$K_p = \frac{[\text{SO}_3]^2 \times (RT)^2}{[\text{SO}_2]^2 \times (RT)^2 \times [\text{O}_2] \times (RT)} = K_c \times (RT)^{-1}$$

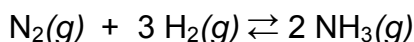
Vemos, pues, que K_p puede depender de la temperatura siempre que haya un cambio en el nº de moles de gases

$$K_p = \frac{p_C^c \times p_D^d}{p_A^a \times p_B^b} = \frac{[\text{C}]^c \times (RT)^c \times [\text{D}]^d \times (RT)^d}{[\text{A}]^a \times (RT)^a \times [\text{B}]^b \times (RT)^b} = K_c \times (RT)^{\Delta n}$$

donde $\Delta n =$ incremento en nº de moles de gases ($n_{\text{productos}} - n_{\text{reactivos}}$)

Ejemplo:

Calcular la constante K_p a 1000 K en la reacción de formación del amoníaco vista anteriormente. ($K_C = 1,996 \cdot 10^{-2} M^{-2}$)



$$\Delta n = n_{\text{productos}} - n_{\text{reactivos}} = 2 - (1 + 3) = -2$$

$$K_p = K_C \times (RT)^{\Delta n} = 1,996 \times 10^{-2} \text{ mol}^{-2} \cdot \text{l}^2 (0,082 \text{ atm} \cdot \text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 1000 \text{ K})^{-2}$$

$$K_p = 2,97 \times 10^{-6} \text{ atm}^{-2}$$

Ejercicio C (Selectividad. Madrid Junio 1997):

La constante de equilibrio de la reacción: $N_2O_4 \rightleftharpoons 2 NO_2$ vale 0,671 a 45°C. Calcule la presión total en el equilibrio en un recipiente que se ha llenado con N_2O_4 a 10 atmósferas y a dicha temperatura. **Datos:** $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. ☒

MAGNITUD DE K_C Y K_p .

El valor de ambas constantes puede variar entre límites bastante grandes:

Ejemplos:

- $H_2(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons 2 HCl(g)$; $K_C (298 \text{ K}) = 2,5 \times 10^{33}$
La reacción está muy desplazada a la derecha (en realidad se puede sustituir el símbolo \rightleftharpoons por \rightarrow).
- $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2 HI(g)$; $K_C (698 \text{ K}) = 55,0$
Se trata de un verdadero equilibrio (hay concentraciones apreciables de reactivos y productos).
- $N_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2 NO(g)$; $K_C (298 \text{ K}) = 5,3 \times 10^{-31}$
La reacción está muy desplazada a la izquierda, es decir, apenas se forman productos.

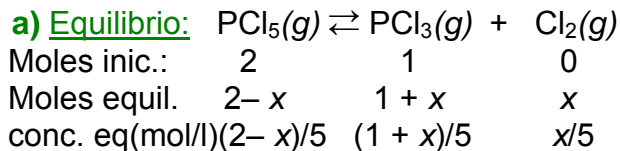
GRADO DE DISOCIACIÓN (α).

Se utiliza en aquellas reacciones en las que existe un único reactivo que se disocia en dos o más moléculas más pequeñas.

Es la fracción de un mol que se disocia (tanto por 1). En consecuencia, el % de sustancia disociada es igual a $100 \cdot \alpha$.

Ejemplo:

En un matraz de 5 litros se introducen 2 moles de $PCl_5(g)$ y 1 mol de $PCl_3(g)$ y se establece el siguiente equilibrio: $PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$. Sabiendo que $K_C (250 \text{ }^\circ\text{C}) = 0,042$; **a)** ¿cuáles son las concentraciones de cada sustancia en el equilibrio?; **b)** ¿cuál es el grado de disociación?



$$K_c = \frac{[\text{PCl}_3] \times [\text{Cl}_2]}{[\text{PCl}_5]} = \frac{\frac{1+x}{5} \cdot \frac{x}{5}}{\frac{2-x}{5}} = 0,042$$

Resolviendo la ecuación de segundo grado, se deduce que $x = 0,28$ moles

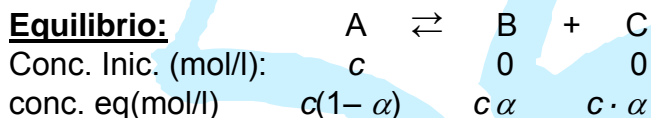
$$[\text{PCl}_5] = \frac{2-0,28}{5} = \mathbf{0,342\ M} ; [\text{PCl}_3] = \frac{1+0,28}{5} = \mathbf{0,256\ M} ; [\text{Cl}_2] = \frac{0,28}{5} = \mathbf{0,056\ M}$$

b) Si de 2 moles de PCl_5 se disocian 0,28 moles en PCl_3 y Cl_2 , de cada mol de PCl_5 se disociarán 0,14. Por tanto, $\alpha = 0,14$, lo que viene a decir que el PCl_5 se ha disociado en un 14 %.

RELACIÓN ENTRE K_c Y α .

Sea una reacción $\text{A} \rightleftharpoons \text{B} + \text{C}$.

Si llamamos " c " = $[\text{A}]_{\text{inicial}}$ y suponemos que en principio sólo existe sustancia "A", tendremos que:

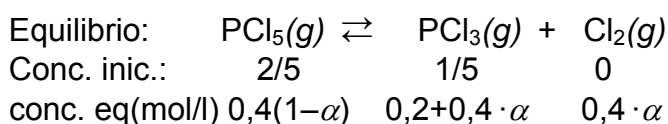


$$K_c = \frac{[\text{PCl}_3] \cdot [\text{Cl}_2]}{[\text{PCl}_5]} = \frac{c\alpha \times c\alpha}{c(1-\alpha)} = \frac{c\alpha^2}{1-\alpha}$$

En el caso de que la sustancia esté poco disociada (K_c muy pequeña): $\alpha \ll 1$ y $K_c = c\alpha^2$, con lo que se tiene α de manera inmediata. En caso de duda, puedes despreciar, y si ves que $\alpha < 0,02$, puedes dejar el resultado, mientras que si $\alpha > 0,02$ conviene que no desprecies y resuelvas la ecuación de segundo grado.

Ejemplo:


Utilizar la expresión de la constante en función de " α " en el ejemplo anterior: "En un matraz de 5 litros se introducen 2 moles de $\text{PCl}_5(\text{g})$ y 1 mol de $\text{PCl}_3(\text{g})$ y se establece el siguiente equilibrio: $\text{PCl}_5(\text{g}) \rightleftharpoons \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$. Sabiendo que $K_c(250\text{ }^\circ\text{C}) = 0,042$, ¿cuál es el grado de disociación?"





$$K_c = \frac{[PCl_3] \cdot [Cl_2]}{[PCl_5]} = \frac{(0,2 + 0,4\alpha) \times 0,4\alpha}{0,4(1-\alpha)} = 0,042$$

En este caso y dado el valor de la constante no debe despreciarse a frente a 1, por lo que deberíamos resolver la ecuación de segundo grado: $\alpha = 0,14$

Ejercicio D:

En el equilibrio anterior ($K_c = 0,042$): $PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$ ¿cuál sería el grado de disociación y el número de moles en el equilibrio de las tres sustancias si pusiéramos únicamente 2 moles de $PCl_5(g)$ en los 5 litros del matraz? 

Ejercicio E:

A 450 °C y 10 atm de presión el $NH_3(g)$ está disociado en un 95,7 % según la reacción: $2 NH_3(g) \rightleftharpoons N_2(g) + 3 H_2(g)$. Calcular K_c y K_p a dicha temperatura.  

COCIENTE DE REACCIÓN (Q)

En una reacción cualquiera: $a A + b B \rightleftharpoons c C + d D$ se llama cociente de reacción a:

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

Tiene la misma fórmula que la K_c pero a diferencia de ésta, las concentraciones no tienen porqué ser las del equilibrio.

- Si $Q = K_c$ entonces el sistema está en equilibrio.
- Si $Q < K_c$ el sistema evolucionará hacia la derecha, es decir, aumentarán las concentraciones de los productos y disminuirán las de los reactivos hasta que Q se iguale con K_c .
- Si $Q > K_c$ el sistema evolucionará hacia la izquierda, es decir, aumentarán las concentraciones de los reactivos y disminuirán las de los productos hasta que Q se iguale con K_c .

Una simulación de cómo varían las concentraciones de la diferentes sustancias a lo largo de un equilibrio químico y como Q tiende a K_c puede verse descargando el programa Lechat 2.1 de http://nautilus.fis.uc.pt/wwwqui/equilibrio/port/eqq_lechat2.html.

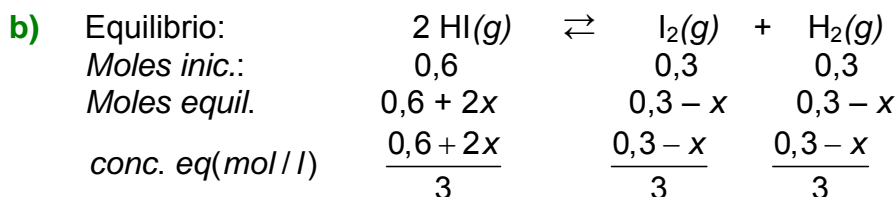
Ejemplo:

En un recipiente de 3 litros se introducen 0,6 moles de HI , 0,3 moles de H_2 y 0,3 moles de I_2 a 490°C. Si $K_c = 0,022$ a 490°C para $2 HI(g) \rightleftharpoons H_2(g) + I_2(g)$ **a)** ¿se encuentra en equilibrio?; **b)** Caso de no encontrarse, ¿cuántos moles de HI , H_2 e I_2 habrá en el equilibrio?

a)

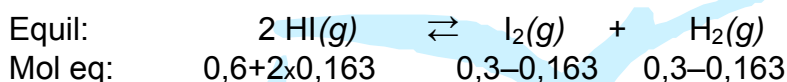
$$Q = \frac{[H_2] \times [I_2]}{[HI]^2} = \frac{\frac{0,3 \text{ mol}}{3 \text{ l}} \times \frac{0,3 \text{ mol}}{3 \text{ l}}}{\left(\frac{0,6 \text{ mol}}{3 \text{ l}}\right)^2} = 0,25$$

Como $Q > K_c$ **el sistema no se encuentra en equilibrio** y la reacción se desplazará hacia la izquierda.



$$K_c = \frac{\frac{0,3 - x}{3} \times \frac{0,3 - x}{3}}{\left[\frac{0,6 + 2x}{3}\right]^2} = 0,022$$

Resolviendo la ecuación se obtiene que: $x = 0,163$ moles



$n(\text{HI}) = 0,93 \text{ mol}$; $n(\text{I}_2) = 0,14 \text{ mol}$; $n(\text{H}_2) = 0,14 \text{ mol}$

MODIFICACIONES DEL EQUILIBRIO.

Si un sistema se encuentra en equilibrio ($Q = K_c$) y se produce una perturbación:

- Cambio en la concentración de alguno de los reactivos o productos.
- Cambio en la presión (o volumen).
- Cambio en la temperatura.

el sistema deja de estar en equilibrio y trata de volver a él.

Cambio en la concentración de alguno de los reactivos o productos.

Si una vez establecido un equilibrio se varía la concentración algún reactivo o producto el equilibrio desaparece y se tiende hacia un nuevo equilibrio.

Las concentraciones iniciales de este nuevo equilibrio son las del equilibrio anterior con las variaciones que se hayan introducido.

Lógicamente la constante del nuevo equilibrio es la misma, por lo que si aumenta la concentración de algún reactivo, crecería el denominador en Q , y la manera de volver a igualarse a K_c sería que disminuyera la concentración de reactivos (en cantidades estequiométricas) y, en consecuencia, que aumentasen las concentraciones de productos, con lo que el equilibrio se desplazaría hacia la derecha, es decir, se obtiene más producto que en condiciones iniciales.

De la manera, en caso de que disminuyera la concentración de algún reactivo: disminuiría el denominador en Q , y la manera de volver a igualarse a K_C sería que aumentase la concentración de reactivos (en cantidades estequiométricas) y, en consecuencia, que disminuyesen las concentraciones de productos, con lo que el equilibrio se desplazaría hacia la izquierda, es decir, se obtiene menos producto que en condiciones iniciales.

Análogamente, podría argumentarse que, si aumentase la concentración de algún producto, el equilibrio se desplazaría a la izquierda, mientras que si disminuyese, se desplazaría hacia la derecha.

Ejemplo:

En el equilibrio anterior: $PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$ ya sabemos que, partiendo de 2 moles de $PCl_5(g)$ en un volumen de 5 litros, el equilibrio se conseguía con 1,45 moles de PCl_5 , 0,55 moles de PCl_3 y 0,55 moles de Cl_2 . ¿cuántos moles habrá en el nuevo equilibrio si una vez alcanzado el primero añadimos 1 mol de Cl_2 al matraz? ($K_C = 0,042$)

Equilibrio:	$PCl_5(g)$	\rightleftharpoons	$PCl_3(g)$	+	$Cl_2(g)$
Moles inic.:	1,45		0,55		0,55 + 1
Moles equil.	$1,45 + x$		$0,55 - x$		$1,55 - x$
conc. eq(mol/l)	$\frac{1,45 + x}{5}$		$\frac{0,55 - x}{5}$		$\frac{1,55 - x}{5}$

$$K_C = \frac{\frac{0,55 - x}{5} \times \frac{1,55 - x}{5}}{\frac{1,45 + x}{5}} = 0,042$$

Resolviendo la ecuación se obtiene que: $x = 0,268$

Equilibrio:	$PCl_5(g)$	\rightleftharpoons	$PCl_3(g)$	+	$Cl_2(g)$
n_{eq} (mol)	$1,45 + 0,268$		$0,55 - 0,268$		$1,55 - 0,268$
	1,718		0,282		1,282
conc (mol/l)	0,3436		0,0564		0,2564

El equilibrio se ha desplazado a la izquierda. Se puede comprobar como:

$$\frac{0,0564 \text{ M} \times 0,2564 \text{ M}}{0,3436 \text{ M}} = 0,042$$

Cambio en la presión (o volumen)

En cualquier equilibrio en el que haya un cambio en el número de moles en sustancias gaseosas entre reactivos y productos, como por ejemplo en reacciones de disociación del tipo: $A \rightleftharpoons B + C$, ya se vio que $K_C \cong c \times \alpha^2$

Al aumentar "p" (o disminuir el volumen) aumenta la concentración y eso lleva consigo una menor " α ", es decir, el equilibrio se desplaza hacia la izquierda que es donde menos moles hay.

Este desplazamiento del equilibrio al aumentar la presión, hacia donde menos moles de sustancias gaseosas, es válido y generalizable para cualquier **equilibrio en el que intervengan gases**. Lógicamente, si la presión disminuye, el efecto es el contrario.

Si el número de moles gaseosos total de reactivos es igual al de productos se pueden eliminar todos los volúmenes en la expresión de K_C , con lo que éste no afecta al equilibrio (y por tanto, tampoco la presión).

¡CUIDADO!: El cambio de presión apenas afecta a sustancias líquidas (incluyendo disoluciones) o sólidas, por lo que si en una reacción no interviene ningún gas, estos cambios no afectarán al equilibrio.

Ejemplo Selectividad. Madrid Junio 1998 :

Una mezcla gaseosa constituida inicialmente por 3,5 moles de hidrógeno y 2,5 de yodo, se calienta a 400°C con lo que al alcanzar el equilibrio se obtienen 4,5 moles de HI, siendo el volumen del recipiente de reacción de 10 litros. Calcule: **a)** El valor de las constantes de equilibrio K_C y K_P ; **b)** La concentración de los compuestos si el volumen se reduce a la mitad manteniendo constante la temperatura a 400°C .

a) Equilibrio:	$\text{H}_2 (\text{g}) +$	$\text{I}_2 (\text{g}) \rightleftharpoons$	$2 \text{HI} (\text{g})$
Moles inic.:	3,5	2,5	0
Moles equil:	1,25	0,25	4,5
conc. eq(mol/l)	0,125	0,025	0,45

$$K_C = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2] \times [\text{I}_2]} = \frac{0,45^2 \text{ M}^2}{0,125 \text{ M} \times 0,025 \text{ M}} = \mathbf{64,8} ; K_P = K_C \times (RT)^0 = \mathbf{64,8}$$

b) En este caso, el volumen no influye en el equilibrio, pues al haber el mismo nº de moles de reactivos y productos, se eliminan todas las "V" en la expresión de K_C .

Por tanto, las concentraciones de reactivos y productos, simplemente se duplican:

$$[\text{H}_2] = \frac{1,25 \text{ mol}}{5 \text{ L}} = \mathbf{0,250 \text{ M}} ; [\text{I}_2] = \frac{0,25 \text{ mol}}{5 \text{ L}} = \mathbf{0,050 \text{ M}} ; [\text{HI}] = \frac{4,5 \text{ mol}}{5 \text{ L}} = \mathbf{0,90 \text{ M}}$$

Se puede comprobar como:

$$K_C = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2] \times [\text{I}_2]} = \frac{(0,90 \text{ M})^2}{0,250 \text{ M} \times 0,050 \text{ M}} = 64,8$$

Cambio en la temperatura.

Se observa que, al aumentar T , el sistema se desplaza hacia donde se consume calor, es decir, hacia la izquierda en las reacciones exotérmicas y hacia la derecha en las endotérmicas.

Si disminuye T el sistema se desplaza hacia donde se desprende calor (derecha en las exotérmicas e izquierda en las endotérmicas).


Ejemplo:

¿Hacia dónde se desplazará el equilibrio al: **a)** disminuir la presión? **b)** aumentar la temperatura? $H_2O(g) + C(s) \rightleftharpoons CO(g) + H_2(g)$ ($\Delta H > 0$)

Hay que tener en cuenta que las concentraciones de los sólidos ya están incluidas en la K_C por ser constantes.

$$K_C = \frac{[CO] \times [H_2]}{[H_2O]}$$

a) Al bajar "p" el equilibrio se desplaza hacia la derecha (donde más moles de gases hay: 1 de CO + 1 de H₂ frente a 1 sólo de H₂O)

b) Al subir "T" el equilibrio también se desplaza hacia la derecha (donde se consume calor por ser la reacción endotérmica). 

Principio de Le Chatelier. Variaciones en el equilibrio.

“Un cambio o perturbación en cualquiera de las variables que determinan el estado de equilibrio químico produce un desplazamiento del equilibrio en el sentido de contrarrestar o minimizar el efecto causado por la perturbación”.

- | | |
|----------------------------------|-------------------------------------|
| • $\Delta[\text{reactivos}] > 0$ | → |
| • $\Delta[\text{reactivos}] < 0$ | ← |
| • $\Delta[\text{productos}] > 0$ | ← |
| • $\Delta[\text{productos}] < 0$ | → |
| • $\Delta T > 0$ (exotérmicas) | ← |
| • $\Delta T > 0$ (endotérmicas) | → |
| • $\Delta T < 0$ (exotérmicas) | → |
| • $\Delta T < 0$ (endotérmicas) | ← |
| • $\Delta p > 0$ | Hacia donde menos nº moles de gases |
| • $\Delta p < 0$ | Hacia donde más nº moles de gases. |

Una visualización de cómo varían las cantidades en el equilibrio al variar las condiciones puede verse en: <http://www.chm.davidson.edu/java/LeChatelier/LeChatelier.html> 

Importancia en procesos industriales.

El saber qué condiciones favorecen el desplazamiento de un equilibrio hacia la formación de un producto es de suma importancia en la industria, pues se conseguirá un mayor rendimiento, en dicho proceso.

Un ejemplo típico es la síntesis de Haber en la formación de amoníaco a partir de la reacción $N_2(g) + 3 H_2(g) \rightleftharpoons 2 NH_3(g)$, exotérmica. La formación de amoníaco está favorecida por altas presiones (menos moles gaseosos de productos que de reactivos) y por una baja temperatura. Por ello esta reacción se lleva a cabo a altísima presión y a una temperatura relativamente baja, aunque no puede ser muy baja para que la reacción no sea muy lenta. Hay que mantener un equilibrio entre rendimiento y tiempo de reacción.

EQUILIBRIOS HETEROGÉNEOS.

Se habla de reacción homogénea cuando tanto reactivos como productos se encuentran en el mismo estado físico. En cambio, si entre las sustancias que intervienen en la reacción se distinguen varias fases o estados físicos, hablaremos de reacciones heterogéneas.

Por ejemplo, la reacción: $\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$ se trata de un equilibrio heterogéneo.

Aplicando la ley de acción de masas se cumplirá que:

$$\frac{[\text{CaO}] \times [\text{CO}_2]}{[\text{CaCO}_3]} = K(\text{constante})$$

Sin embargo, las concentraciones (n/V) de ambas sustancias sólidas (CaCO_3 y CaO) son constantes, al igual que las densidades de sustancias puras (m/V) son también constantes.

Por ello, agrupando las constantes en una sola a la que llamaremos K_C se tiene:

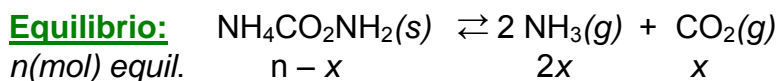
$$K_C = \frac{K \times [\text{CaCO}_3]}{[\text{CaO}]} = [\text{CO}_2] \Rightarrow K_C = [\text{CO}_2]$$

Análogamente: $K_P = p(\text{CO}_2)$

¡ATENCIÓN! En la expresión de K_C de la ley de acción de masas sólo aparecen las concentraciones de gases y sustancias en disolución, mientras que en la expresión de K_P únicamente aparecen las presiones parciales de las sustancias gaseosas.

Ejemplo:

En un recipiente se introduce cierta cantidad de carbamato amónico, $\text{NH}_4\text{CO}_2\text{NH}_2$ sólido que se disocia en amoníaco y dióxido de carbono cuando se evapora a 25°C . Sabiendo que la constante K_P para el equilibrio $\text{NH}_4\text{CO}_2\text{NH}_2(\text{s}) \rightleftharpoons 2 \text{NH}_3(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g})$ y a esa temperatura vale $2,3 \cdot 10^{-4}$. Calcular K_C y las presiones parciales en el equilibrio.



Luego $p(\text{NH}_3) = 2 p(\text{CO}_2)$ ya que la presión parcial es directamente proporcional al nº de moles.

$$K_p = 2,3 \times 10^{-4} = p(\text{NH}_3)^2 \times p(\text{CO}_2) = 4p(\text{CO}_2)^3$$

Despejando se obtiene que: $p(\text{CO}_2) = 0,039 \text{ atm}$ con lo que: $p(\text{NH}_3) = 0,078 \text{ atm}$.

$$K_C = \frac{K_P}{(RT)^n} = \frac{2,3 \times 10^{-4}}{(0,082 \times 298)^3} = 1,57 \times 10^{-8}$$

REACCIONES DE PRECIPITACIÓN. ☺

Son reacciones de equilibrio heterogéneo sólido-líquido.

La fase sólida contiene una sustancia poco soluble (normalmente una sal). La fase líquida contiene los iones producidos en la disociación de la sustancia sólida.

Normalmente el disolvente suele tratarse de agua.

Solubilidad (s).

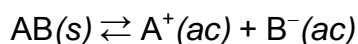
Es la máxima concentración molar de soluto en un determinado disolvente, es decir, la molaridad de la disolución saturada de dicho soluto.

Depende de:

- **La temperatura.** Normalmente es mayor a mayor temperatura debido a la mayor energía del cristal para romper uniones entre iones.
- **Energía reticular.** Si la energía de solvatación es mayor que la reticular U se favorece la disolución. A mayor carácter covalente mayor U y por tanto menor solubilidad.
- **La entropía.** Al diluirse una sal se produce un sistema más desordenado por lo que aunque energéticamente no esté favorecida la disolución ésta puede llegar a producirse.

Producto de solubilidad (K_S o P_S) en electrolitos de tipo AB.

En un electrolito de tipo AB el equilibrio de solubilidad viene determinado por:



Conc. inic. (mol/l):	c	0	0
Conc. eq. (mol/l):	c	s	s

La concentración del sólido permanece constante.

Y la constante de equilibrio tiene la expresión:

$$K_S = s \times s = s^2 \quad \Rightarrow \quad s = \sqrt{K_S}$$

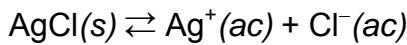
Ejemplo: $AgCl(s) \rightleftharpoons Ag^+(ac) + Cl^-(ac)$

$$K_S = [Ag^+] \times [Cl^-] = s^2$$

“s” es la solubilidad de la sal.

Ejemplo:

Deduce si se formará precipitado de cloruro de plata cuyo $K_S = 1,7 \times 10^{-10}$ a 25°C al añadir a 250 cm^3 de cloruro de sodio $0,02 \text{ M}$ 50 cm^3 de nitrato de plata $0,5 \text{ M}$.



$$K_S = [\text{Ag}^+] \times [\text{Cl}^-] = s^2$$

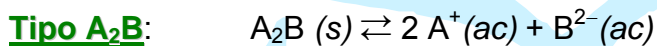
$$n(\text{Cl}^-) = 0,25 \text{ L} \times 0,02 \text{ mol/L} = 0,005 \text{ mol} \Rightarrow [\text{Cl}^-] = \frac{0,005 \text{ mol}}{0,25 \text{ L} + 0,05 \text{ L}} = 0,0167 \text{ M}$$

Igualmente:

$$n(\text{Ag}^+) = 0,05 \text{ L} \times 0,5 \text{ mol/L} = 0,025 \text{ mol} \Rightarrow [\text{Ag}^+] = \frac{0,025 \text{ mol}}{0,25 \text{ L} + 0,05 \text{ L}} = 0,0833 \text{ M}$$

$$[\text{Ag}^+] \times [\text{Cl}^-] = 0,0167 \text{ M} \times 0,0833 \text{ M} = 1,39 \times 10^{-3} \text{ M}^2$$

Como $[\text{Ag}^+] \times [\text{Cl}^-] > K_S$ entonces **precipitará**.

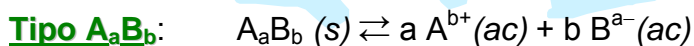
Producto de solubilidad en otro tipo de electrolito.

Conc. inic. (mol/l):	c	0	0
Conc. eq. (mol/l):	c	2s	s

Y la constante de equilibrio tiene la expresión:

$$K_S = (2s)^2 \times s = 4s^3 \Rightarrow s = \sqrt[3]{\frac{K_S}{4}}$$

Las misma expresión será para electrolitos tipo AB_2 .



Conc. inic. (mol/l):	c	0	0
Conc. eq. (mol/l):	c	as	bs

$$K_S = (as)^a \times (bs)^b = a^a b^b s^{a+b} \Rightarrow s = \sqrt[a+b]{\frac{K_S}{a^a b^b}}$$

FACTORES QUE AFECTAN A LA SOLUBILIDAD. ②

Además de la temperatura, existen otros factores que influyen en la solubilidad por afectar a la concentración de uno de los iones de un electrolito poco soluble. Estos son:

- Efecto ion común.
 - Formación de un ácido débil.
 - Formación de una base débil.
- pH.
- Formación de complejos estables.
- Reacciones redox.

Efecto ion común.

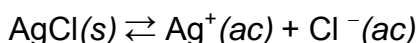
Si a una disolución saturada de un electrolito poco soluble añadimos otra sustancia que aporta uno de los iones, la concentración de éste aumentará.

Lógicamente, la concentración del otro ion deberá disminuir para que el producto de las concentraciones de ambos permanezca constante.

Como el equilibrio se desplaza a la izquierda la solubilidad, que mide la máxima concentración de soluto disuelto, disminuirá en consecuencia.

Ejemplo:

¿Cuál será la solubilidad del cloruro de plata si añadimos nitrato de plata hasta una concentración final 0,002 M?



$$K_S = 1,7 \times 10^{-10} = [\text{Ag}^+] \times [\text{Cl}^-] = s^2$$

$$s = [\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = \sqrt{K_S} = \sqrt{1,7 \times 10^{-10}} = 1,3 \times 10^{-5} \text{ M}$$

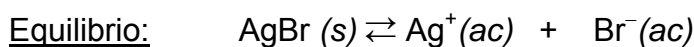
Al añadir el AgNO_3 , la $[\text{Ag}^+]$ sube hasta $2 \times 10^{-3} \text{ M}$, pues se puede despreciar la concentración que había antes.

En consecuencia, el equilibrio se desplaza a la izquierda y la $[\text{Cl}^-]$, es decir, la nueva solubilidad, debe disminuir.

$$s = [\text{Cl}^-] = \frac{K_S}{[\text{Ag}^+]} = \frac{1,7 \times 10^{-10}}{2 \times 10^{-3}} = 8,5 \times 10^{-8} \text{ M}$$

Ejercicio:

En equilibrio de disolución de bromuro de plata cuya $K_S = 5,2 \times 10^{-13}$ ¿cuál será la nueva solubilidad si a $\frac{1}{2}$ litro de disolución saturada se le añaden 0,2 ml de una disolución 0,001 M de bromuro de potasio?



Conc. eq. (mol/l): c s s

$$K_S = 5,2 \times 10^{-13} = [\text{Ag}^+] \times [\text{Br}^-] = s^2 \Rightarrow s = [\text{Ag}^+] = [\text{Br}^-] = \sqrt{K_S} = \sqrt{5,2 \times 10^{-13}} = 7,2 \times 10^{-7} \text{ M}$$

$$n(\text{Br}^-)_0 = 0,5 \text{ L} \times 7,2 \times 10^{-7} \text{ mol/L} = 3,6 \times 10^{-7} \text{ mol}$$

$$n(\text{Br}^-)_{\text{añad}} = 0,0002 \text{ L} \times 0,001 \text{ mol/L} = 2 \times 10^{-7} \text{ mol}$$

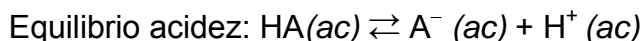
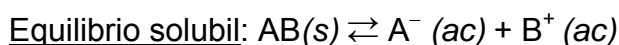
$$\text{Conc. inic. (mol/l): } c \quad 7,2 \times 10^{-7} \quad 1,12 \times 10^{-6}$$

$$\text{Conc. eq. (mol/l): } c \quad 7,2 \times 10^{-7} - x \quad 1,12 \times 10^{-6} - x$$

$$K_S = 5,2 \times 10^{-13} = (7,2 \times 10^{-7} - x) \cdot (1,12 \times 10^{-6} - x) \Rightarrow x = 3,2 \times 10^{-7}$$

$$s' = (7,2 \times 10^{-7} - 3,2 \times 10^{-7}) M = 4,0 \times 10^{-7} M$$

Influencia del pH por formación de un ácido débil.



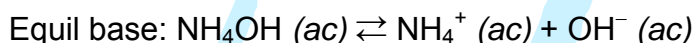
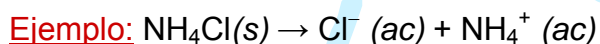
Si el anión A^{-} en que se disocia un electrolito poco soluble forma un ácido débil HA, al aumentar la acidez o $[H^{+}]$ el equilibrio de disociación del ácido se desplazará hacia la izquierda.

En consecuencia, disminuirá $[A^{-}]$, con lo que se solubilizará más electrolito AB.

Ejemplo: al añadir un ácido fuerte sobre el $ZnCO_3$, se formará H_2CO_3 , ácido débil, y al disminuir $[CO_3^{2-}]$, se disolverá más $ZnCO_3$, pudiéndose llegar a disolver por completo.

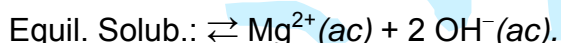
Cambio en la solubilidad por formación de una base débil.

Suele producirse a partir de sales solubles que contienen el catión NH_4^{+} .



Los NH_4^{+} reaccionan con los OH^{-} formándose NH_4OH al desplazar el equilibrio de la base hacia la izquierda.

Es el método usual de disolver hidróxidos poco solubles tales como el $Mg(OH)_2$.



En consecuencia, disminuirá $[OH^{-}]$, con lo que se solubilizará más $Mg(OH)_2$.

Formación de un complejo estable.

Un ion complejo es un ion formado por más de un átomo o grupo de átomos.



De esta manera, se pueden disolver precipitados añadiendo, por ejemplo, cianuro de sodio a electrolitos insolubles de cinc como el $Zn(OH)_2$, ya que al formarse el catión $[Zn(CN)_4]^{2-}$, que es muy estable.

Así, disminuirá drásticamente la concentración de Zn^{2+} , con lo que se disolverá más $Zn(OH)_2$.

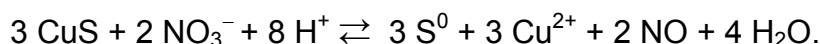
Igualmente, pueden disolverse precipitados de $AgCl$ añadiendo amoníaco.

Oxidación o reducción de iones.

Si alguno de los iones que intervienen en un equilibrio de solubilidad se oxida o se reduce como consecuencia de añadir un oxidante o reductor, la concentración de este ion disminuirá.

En consecuencia, el equilibrio del electrolito insoluble se desplazará hacia al derecha, disolviéndose en mayor cantidad.

Ejemplo: El CuS se disuelve fácilmente en ácido nítrico, ya que éste es oxidante y oxida el S^{2-} a S^0 .



En realidad el CuS se transforma en $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ mucho más soluble, al desaparecer los iones S^{2-} de la disolución.



Algunos enlaces interesantes:

- <http://www.manizales.unal.edu.co/quimica/teoria.htm>
- <http://www.cmark-gip.es/jano/quimica/equiquigases/equiquigases1.htm> (ejercicios resueltos)
- <http://www1.ceit.es/Asignaturas/quimica/Qptema7n.htm> (ejercicios)
- http://www.netcom.es/pilar_mu/equilibrio.htm
- <http://www.chm.davidson.edu/java/LeChatelier/LeChatelier.html>