

05

Equilibrio químico



Todos los procesos químicos evolucionan desde los reactivos hasta la formación de productos a una determinada velocidad hasta que la reacción se completa. Llegado ese instante, lo que ocurre en el proceso es que la velocidad de formación de los productos es igual a la velocidad de descomposición de éstos para formar nuevamente los reactivos de los que proceden. Es decir, se llega a la formación de un estado dinámico en el que las concentraciones de todas las especies reaccionantes (reactivos y productos) permanecen constantes. Ese estado se conoce con el nombre de «equilibrio químico» y lo vamos a estudiar con detenimiento en la presente Unidad.



5. Equilibrio químico

5.1 Introducción

5.1 Introducción

El **equilibrio químico** es un estado de un sistema reaccionante en el que no se observan cambios a medida que transcurre el tiempo, a pesar de que la reacción sigue.

En la mayoría de las reacciones químicas los reactivos no se consumen totalmente para obtener los productos deseados, sino que, por el contrario, llega un momento en el que parece que la reacción ha concluido. Podemos comprobar, analizando los productos formados y los reactivos consumidos, que la concentración de ambos permanece constante.

¿Significa esto que realmente la reacción se ha parado? Evidentemente no, una reacción en equilibrio es un proceso dinámico en el que continuamente los reactivos se están convirtiendo en productos y los productos se convierten en reactivos; cuando lo hacen a la misma velocidad nos da la sensación de que la reacción se ha paralizado.

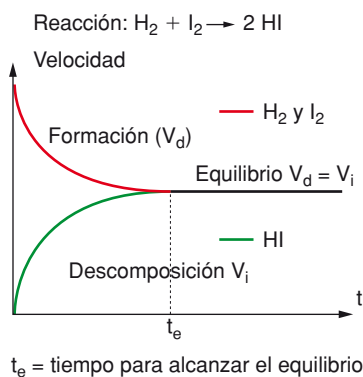
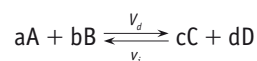


Fig. 5.1. Velocidades de formación y descomposición del HI.



Es decir, el **equilibrio químico** se establece cuando existen dos reacciones opuestas que tienen lugar simultáneamente a la misma velocidad.

Esto, en términos de velocidad, se puede expresar según consta en la Figura 5.1. Así pues, si tenemos una reacción:



v_d = velocidad de formación de los productos
 v_i = velocidad de descomposición de los productos

Cuando ambas velocidades se igualan, se considera que el sistema está en equilibrio.

Se puede deducir que el sistema evolucionará cinéticamente, en uno u otro sentido, con el fin de adaptarse a las condiciones energéticas más favorables. Cuando éstas se consiguen, diremos que se ha alcanzado el equilibrio, esto es, $\Delta G = 0$ (ver *Aprendo más* en pág. 152).

En un sistema en equilibrio se dice que el mismo se encuentra desplazado hacia la derecha si hay más cantidad de productos (C y D) presentes en el mismo que de reactivos (A y B), y se encontrará desplazado hacia la izquierda cuando ocurra lo contrario.

Se podrían tener, por tanto, las dos situaciones representadas en la Figura 5.2.

Consideremos la reacción de obtención del trióxido de azufre a partir de azufre y oxígeno a 1000 °C según:

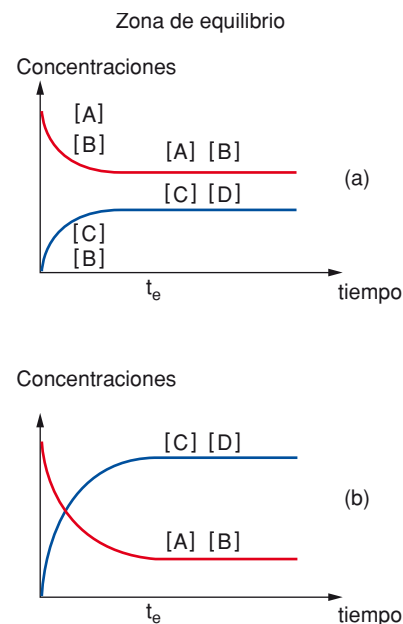
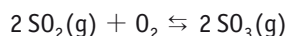


Fig. 5.2. (a) y (b). Representación de un sistema en equilibrio cuando predominan los reactivos (a) o los productos (b).

Es importante diferenciar entre el **equilibrio** en términos de velocidad, en el que ambas velocidades son iguales, del equilibrio en términos de concentraciones, donde éstas pueden ser, y normalmente son, distintas.



Inicialmente partimos de 0,4 moles de SO_2 y 0,2 moles de O_2 en un recipiente de 1 litro de capacidad. Al cabo del tiempo se establece el equilibrio y se comprueba que se han formado 0,06 moles de SO_3 y quedan sin reaccionar 0,34 moles de SO_2 y 0,17 moles de O_2 [ver Figura 5.3 (a) en el margen].

Si no se cambian las condiciones de reacción, estas concentraciones permanecen inalteradas, pues se ha conseguido alcanzar el estado de equilibrio, lo cual no quiere decir que la reacción se haya parado, ya que el estado de equilibrio es un estado dinámico permanente.

A continuación variamos las concentraciones de partida y realizamos otra experiencia. Partimos ahora de 0,4 moles de SO_3 en el mismo recipiente anterior, sin añadir ni SO_2 ni O_2 .

Al alcanzarse el equilibrio, en las mismas condiciones anteriores, 1000 °C, comprobamos que las concentraciones de las especies que intervienen en la reacción son las mismas que las obtenidas anteriormente [ver Figura 5.3 (b) en el margen].

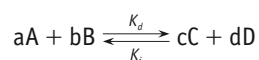
El hecho de que las concentraciones de reactivos y productos coincidan en ambos casos es casual y se debe a que se han tomado cantidades estequiométricas en los dos casos estudiados. Si las cantidades hubieran sido otras cualesquiera, lo único que permanecería constante sería la K_{eq} que estudiaremos a continuación, siempre y cuando no se modifique la temperatura. Otra cuestión distinta es el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio, que puede ser mayor o menor que el del primer experimento.

►► A. Constante de equilibrio

En el ejemplo estudiado anteriormente se comprueba que las concentraciones de las sustancias que intervienen en el proceso, cuando éste llega al equilibrio, son las mismas, independientemente de la concentración inicial.

Esto hace pensar que debe existir una relación entre ellas que permanezca constante, siempre y cuando la temperatura no varíe. Fue así como Guldberg y Waage, en 1864, encontraron, de una forma absolutamente experimental, la ley que relacionaba las concentraciones de los reactivos y productos en el equilibrio con una magnitud, que se denominó **constante de equilibrio**.

Así pues, si tenemos un equilibrio de la forma:



La velocidad de la reacción directa o hacia la derecha, si es un proceso elemental, será:

$$v_d = K_d [A]^a [B]^b$$

Mientras que, para la reacción inversa, vale:

$$v_i = K_i [C]^c [D]^d$$

En las expresiones anteriores, K_d y K_i son las constantes de velocidad específicas para ambas reacciones, derecha e izquierda respectivamente. Como, por definición, ambas velocidades son iguales en el equilibrio $v_d = v_i$, se cumple que:

$$K_d [A]^a [B]^b = K_i [C]^c [D]^d$$

Pasando ambas constantes al mismo lado, y las concentraciones al otro:

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

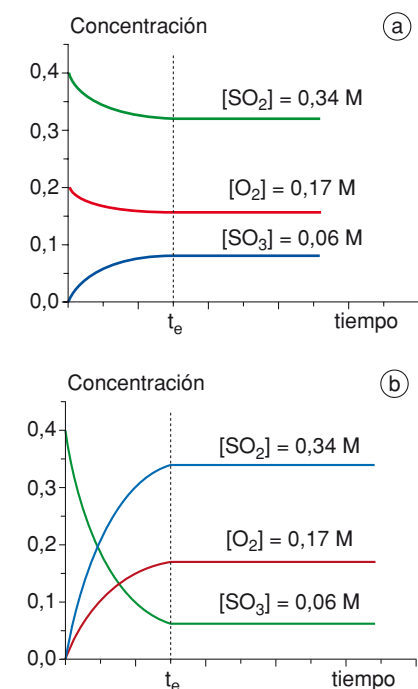


Fig. 5.3. Representación del equilibrio para la formación del SO_3 (a) y para la descomposición del SO_3 (b).

La primera formulación de esta ley se basó en evidencias puramente experimentales en el sistema $\text{NO}_2/\text{N}_2\text{O}_4$. La **constante de equilibrio** es una cantidad cuyo origen es termodinámico y no cinético. En el apéndice de esta Unidad se estudia termodinámicamente.

Las especies que intervienen en el cálculo de K_c son aquellas que pueden variar su concentración. Por lo tanto, son sustancias gaseosas o que están en disolución, tanto para equilibrios homogéneos como para heterogéneos. Las demás están incluidas en la constante.



5. Equilibrio químico

5.1 Introducción



Reacciones elementales son aquellas que se producen en una sola etapa y en ellas sí coincide el coeficiente estequiométrico de cada reactivo con su orden de reacción.



Aunque los valores que se emplean para K_c están numéricamente relacionados con las concentraciones molares, K_c se considera adimensional, es decir, no tiene unidades.

Como a la temperatura a la que se ha realizado el proceso K_d y K_i es constante, se puede escribir que:

$$\frac{K_d}{K_i} = K_c \text{ y por tanto: } K_c = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$$

Esta constante, K_c , es la que se denomina «**constante de equilibrio**».



Ley de Acción de Masas, LAM: «En un proceso elemental, el producto de las concentraciones en el equilibrio de los productos 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 para cada temperatura, llamada constante de equilibrio».

La magnitud K_c mide el grado en que se produce una reacción, así:

- Cuando $K_c > 1$, en el equilibrio la mayoría de los reactivos se convierten en productos.
- Cuando $K_c \approx \infty$, en el equilibrio prácticamente sólo existen los productos.
- Cuando $K_c < 1$, indica que, cuando se establece el equilibrio, la mayoría de los reactivos quedan sin reaccionar, formándose sólo pequeñas cantidades de productos.



Ejemplo 1

Si consideramos el equilibrio estudiado anteriormente: $2 \text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2 \text{SO}_3(\text{g})$

Moles/L en el equilibrio: $0,34 \text{ M} \quad 0,17 \text{ M} \quad 0,06 \text{ M}$

Al sustituir los valores numéricos (sin unidades) en la expresión del equilibrio nos queda:

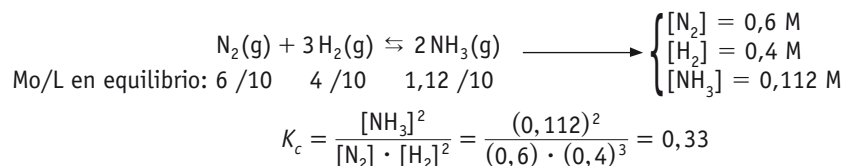
$$K_c = \frac{[\text{SO}_3]^2}{[\text{SO}_2]^2 [\text{O}_2]} = \frac{0,06^2}{0,34^2 \cdot 0,17} = 0,18; \text{ para la reacción estudiada, a } 1000 \text{ }^\circ\text{C}, K_c = 0,18.$$



Ejemplo 2

En el proceso de formación del amoníaco, realizado a $500 \text{ }^\circ\text{C}$ en un recipiente de 10 litros, se ha encontrado en el equilibrio la presencia de 6 moles de N_2 , 4 moles de H_2 y 1,12 moles de NH_3 . ¿Cómo será el rendimiento de esa reacción a $500 \text{ }^\circ\text{C}$?

Solución

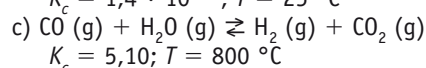
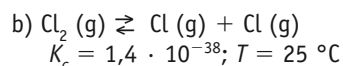
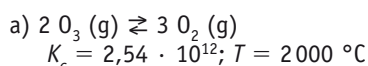


Este valor indica que la reacción a $500 \text{ }^\circ\text{C}$ está desplazada hacia la izquierda; por tanto, el rendimiento será bajo.



Actividades

1> Evalúa el rendimiento de los siguientes equilibrios escribiendo las constantes:



B. Cociente de reacción

La expresión de la Ley de Acción de Masas para una reacción general que no haya conseguido alcanzar el equilibrio se escribe como: $a \text{A} + b \text{B} \rightleftharpoons c \text{C} + d \text{D}$

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

donde Q es el llamado **cociente de reacción** y las concentraciones expresadas en él no son las concentraciones en el equilibrio. Vemos que la expresión de Q tiene la misma forma que la de K_c cuando el sistema alcanza el equilibrio.

Este concepto de cociente de reacción es de gran utilidad pues puede compararse la magnitud Q con la K_c para una reacción en las condiciones de presión y temperatura a que tenga lugar, con el fin de prever si la reacción se producirá hacia la derecha o hacia la izquierda. Así, por ejemplo, si en un momento determinado $Q < K_c$, como el sistema tiende por naturaleza al equilibrio, la reacción hacia la derecha se producirá en mayor grado que la que va hacia la izquierda. Al contrario, cuando $Q > K_c$, la reacción predominante será la inversa, es decir, de derecha a izquierda, hasta alcanzar el equilibrio.



Conocido el valor de K_c , podemos conocer el estado de la reacción calculando, si es posible, el valor de Q . De esta forma se puede determinar si hemos alcanzado o no el equilibrio.



- $Q < K_c$: predomina la reacción hacia la derecha, hasta llegar al equilibrio.
- $Q = K_c$: el sistema está en equilibrio.
- $Q > K_c$: predomina la reacción hacia la izquierda, hasta llegar al equilibrio.

Ejemplo 3

A una temperatura determinada, la K_c para la descomposición del fluoruro de hidrógeno $2 \text{HF} (\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2 (\text{g}) + \text{F}_2 (\text{g})$ vale: $K_c = 1,0 \cdot 10^{-13}$. Al cabo de cierto tiempo se encuentran las siguientes concentraciones: $[\text{HF}] = 0,5 \text{ M}$; $[\text{H}_2] = 1 \cdot 10^{-3}$; $[\text{F}_2] = 4 \cdot 10^{-3}$. Indica si el sistema se encuentra en equilibrio. En caso contrario, ¿qué debe ocurrir para que se alcance dicho equilibrio?

Solución

$$Q = \frac{[\text{H}_2] \cdot [\text{F}_2]}{[\text{HF}]^2} = \frac{(1 \cdot 10^{-3})(4 \cdot 10^{-3})}{(0,5)^2} = 1,6 \cdot 10^{-5}$$

Como la $K_c = 1 \cdot 10^{-13}$, $Q > K_c$. El sistema no está en equilibrio y para que se alcance el mismo es necesario que Q disminuya, lo que ocurrirá cuando el denominador aumente y el numerador disminuya. La reacción transcurrirá de derecha a izquierda.



5. Equilibrio químico

5.1 Introducción



Ejemplo 4

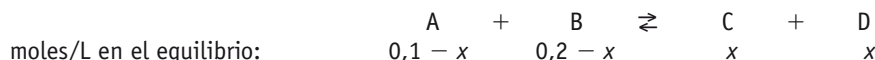
Para la reacción: $A + B \rightleftharpoons C + D$, el valor de la constante de equilibrio a una determinada temperatura es $K_c = 56,0$. Si inicialmente se ponen 1,00 mol de A y 2,00 moles de B en un recipiente de 10 litros, ¿cuál será la concentración de todas las especies cuando se alcance el equilibrio?

Solución

Las concentraciones al inicio serán: $[A] = 0,100 \text{ M}$; $[B] = 0,200 \text{ M}$; $[C] = 0$; $[D] = 0$. Si aplicamos la Ley de Acción de Masas al cociente de reacción tendremos:

$$Q = \frac{[C][D]}{[A][B]} = \frac{0 \cdot 0}{(0,1) \cdot (0,2)} = 0$$

Por tanto, como $Q < K_c$, la reacción transcurrirá hacia la derecha:



Esto último significa que si reaccionan x moles de A con x moles de B, en el equilibrio quedan $(0,1 - x)$ moles de A y $(0,2 - x)$ moles de B. Ya que el equilibrio se produce por reacción de un mol de A con un mol de B para obtener un mol de C y un mol de D, se producirán x moles de C y x moles de D. En caso de que alguna sustancia estuviese multiplicada por un coeficiente estequiométrico, la correspondiente cantidad x vendría multiplicada por él también.

$$K_c = \frac{[C] \cdot [D]}{[A] \cdot [B]} = \frac{x \cdot x}{(0,1 - x)(0,2 - x)} = 56; \quad 55x^2 - 16,8x + 1,12 = 0$$

Cuyas soluciones son: $x_1 = 0,098 \text{ mol/L}$ y $x_2 = 0,207 \text{ mol/L}$. Despreciamos la x_2 pues, si partimos de una concentración 0,100 M de A, no puede reaccionar una concentración mayor.

Así pues: $[A] = (0,100 - 0,098) = 0,002 \text{ M}$; $[B] = (0,200 - 0,098) = 0,102 \text{ M}$;
 $[C] = 0,098 \text{ M}$; $[D] = 0,098 \text{ M}$.

►► C. Características del equilibrio

De lo anteriormente visto se puede deducir:

1. El estado de equilibrio se caracteriza porque sus propiedades macroscópicas (concentración de reactivos y productos, presión de vapor, etc.) no varían con el tiempo.
2. El estado de equilibrio no intercambia materia con el entorno. Si la descomposición del carbonato cálcico [trioxocarbonato (IV) de calcio], $\text{CaCO}_3(s) \rightleftharpoons \text{CaO}(s) + \text{CO}_2(g)$, la hiciéramos en un recipiente abierto, como vemos en la Figura 5.4, nunca se alcanzaría el equilibrio, pues el $\text{CO}_2(g)$ se escaparía.
3. El equilibrio es un estado dinámico en el que se producen continuas transformaciones, en ambos sentidos, a la misma velocidad, y por eso no varían sus propiedades macroscópicas. Así, si en el ejemplo de la descomposición del CaCO_3 , sustituimos una pequeña parte del CO_2 , por otra igual pero marcada con ^{14}C , al cabo de cierto tiempo observaremos la existencia de $\text{Ca}^{14}\text{CO}_3$.
4. La temperatura es la variable fundamental que controla el equilibrio. Así, por ejemplo, a $450 \text{ }^\circ\text{C}$ la constante de equilibrio para la formación del HI es 57, sea cual fuere la concentración de las especies reaccionantes, y a $425 \text{ }^\circ\text{C}$ vale 54,5.
5. La K_c corresponde al equilibrio expresado de una forma determinada, de manera que si se varía el sentido del mismo, o su ajuste estequiométrico, cambia también el valor de la nueva constante, aunque su valor esté relacionado con la anterior.

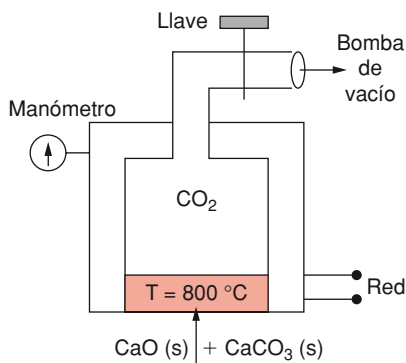


Fig. 5.4. Horno para estudiar el equilibrio: $\text{CaCO}_3(s) \rightleftharpoons \text{CaO}(s) + \text{CO}_2(g)$.



Ejemplo 5

Conocido el valor de K_c para el equilibrio: $3 \text{ H}_2 (\text{g}) + \text{N}_2 (\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{ NH}_3$, calcula a la misma temperatura:

a) K'_c para $1/2 \text{ N}_2 + 3/2 \text{ H}_2 \rightleftharpoons \text{NH}_3$

b) K''_c para $2 \text{ NH}_3 \rightleftharpoons \text{N}_2 + 3 \text{ H}_2$

Solución

La K_c para el equilibrio vale: $K_c = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{H}_2]^3 [\text{N}_2]}$

Para hallar la relación con esta constante K_c del primer equilibrio pedido ponemos su valor: $K'_c = \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{H}_2]^{3/2} [\text{N}_2]^{1/2}}$

Si nos fijamos en la K_c y en la K'_c , llegamos a la conclusión de que: $\sqrt{K_c} = K'_c$

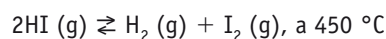
por tanto, para el primer equilibrio pedido hacemos la raíz cuadrada del equilibrio conocido y tendremos su constante K'_c . Procediendo de la misma forma que anteriormente:

$$K''_c = \frac{[\text{N}_2] \cdot [\text{H}_2]^3}{[\text{NH}_3]^2}$$

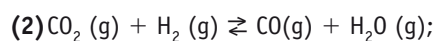
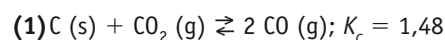
Que coincide con $1/K_c$, por tanto: $K''_c = 1/K_c$

Actividades

2> ¿Cuál será la constante de equilibrio para la siguiente reacción?

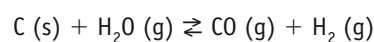


3> Conocidas las constantes de equilibrio a una determinada temperatura, de las reacciones:



$$K_c = 1,59$$

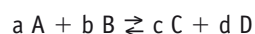
calcula a la misma temperatura la K_c para la reacción:



D. La constante de equilibrio en función de la presión

Existen otras formas para expresar la constante de equilibrio. Hasta ahora, hemos utilizado la expresión de K_c para relacionar las concentraciones de las sustancias que participan en el equilibrio.

También se puede expresar, en aquellas reacciones cuyos componentes son gaseosos, en función de la presión parcial de las sustancias gaseosas que intervienen en el equilibrio. A esta nueva constante la llamaremos K_p . Si en la reacción:



las especies intervinientes son gases, obtenemos:

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

Aunque la constante de equilibrio dependa de la temperatura, no existe relación de proporcionalidad directa entre la temperatura y la constante de equilibrio.



5. Equilibrio químico

5.2 Relación entre las formas de expresar la constante de equilibrio

Si se trata de equilibrios en los que además hay especies en otros estados físicos —sistemas heterogéneos—, en la K_p sólo intervienen las especies en estado gaseoso.

Ejemplo 6

Escribe la K_p para el equilibrio siguiente: $2 \text{SO}_2 (\text{g}) + \text{O}_2 (\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{SO}_3 (\text{g})$

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

Donde p_{SO_3} , p_{SO_2} y p_{O_2} son las presiones parciales del trióxido de azufre, dióxido de azufre y oxígeno, respectivamente, en el equilibrio.

Ejemplo 7

Escribe la K_p para el equilibrio siguiente: $\text{C} (\text{s}) + \text{O}_2 (\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2 (\text{g})$

$$K_p = \frac{p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{O}_2}}$$

Como puedes observar, el carbono no se halla en estado gaseoso y, por tanto, no interviene en los cálculos del equilibrio.



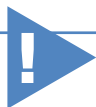
$$p_{\text{parcial}} = \text{fracción molar} \cdot p_{\text{total}}$$

$$p_{\text{parcial}} = \chi \cdot p_T$$



$$\chi_{\text{SO}_3} = \frac{n_{\text{SO}_3}}{n_{\text{SO}_3} + n_{\text{SO}_2} + n_{\text{O}_2}}$$

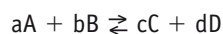
n_a = n.º de moles de la especie «a»
 n_T = n.º de moles totales



K_p está en función de la temperatura porque depende de la presión parcial y ésta se relaciona directamente con la temperatura.

5.2 Relación entre las formas de expresar la constante de equilibrio

Sea la ecuación general:



donde todas las especies son gaseosas. Para ese equilibrio K_c valdrá:

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

Según la ecuación general de los gases perfectos, la presión parcial de un gas en la mezcla vale:

$$p_i = \frac{n_i R T}{V} = c_i R T$$

Por tanto, $c_i = p_i / R T$ sustituyendo este valor en la K_c tenemos:

$$K_c = \frac{\left(\frac{p_C}{RT}\right)^c \cdot \left(\frac{p_D}{RT}\right)^d}{\left(\frac{p_A}{RT}\right)^a \cdot \left(\frac{p_B}{RT}\right)^b} = \frac{p_C^c \cdot p_D^d}{p_A^a \cdot p_B^b} \cdot \left(\frac{1}{RT}\right)^{\Delta n}$$

5. Equilibrio químico

5.2 Relación entre las formas de expresar la constante de equilibrio



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

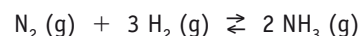
Sustituyendo K_p por su valor, nos queda: $K_c = K_p \left(\frac{1}{RT} \right)^{\Delta n}$

Ecuación que relaciona la K_c y la K_p , y donde observamos que tanto K_c como K_p dependen de la temperatura.

Ejemplo 8

Calcula los valores de K_c y K_p a 250 °C en la reacción de formación del amoníaco, sabiendo que si partimos de dos moles de N_2 y cinco moles de H_2 , obtenemos tres moles de amoníaco. El volumen del recipiente de reacción es de 10 L.

Solución



Moles/L de equilibrio 0,2 - x 0,5 - 3x 2x

Los ejercicios de equilibrio se pueden resolver también organizando los datos según la tabla descrita a continuación:

Compuesto	Concentración inicial (mol/L)	moles/L ganados	mol/L perdidos	mol/L equilibrio
N_2	2/10 = 0,2	0	x	0,2 - x
H_2	2/10 = 0,5	0	3x	0,5 - 3x
NH_3	0	2x	0	2x

Teniendo en cuenta que la concentración de amoníaco en el equilibrio es 3/10 = 0,3, el valor de x lo calculamos fácilmente:

$$2x = 0,3; \quad x = 0,3/2 = 0,15 \text{ mol/L}$$

$$K_c = \frac{[NH_3]^2}{[N_2][H_2]^3} = \frac{(2x)^2}{(0,2 - x)(0,5 - 3x)^2} = \frac{(2 \cdot 0,15)^2}{(0,2 - 0,15)(0,5 - 3 \cdot 0,15)^2} = \frac{0,09}{0,05 \cdot 0,05^2} = 14\,400$$

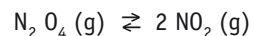
Como: $\Delta n = -2$, ya que $2 - (3 + 1) = -2$
 $K_p = K_c (RT)^{\Delta n}$
 $K_p = 14\,400 \cdot (0,082 \cdot 523)^{-2} = 7,83$

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

En cualquier situación, Δn se refiere a la variación de moles estequiométricos de las sustancias gaseosas de la reacción general, nunca a la de los propios moles del problema que se está resolviendo.

Actividades

4> Calcula el valor de K_p suponiendo que a 250 °C el valor de K_c para la reacción de descomposición del tetraóxido de dinitrógeno vale 6.



5> Sabiendo que la constante de equilibrio para la formación del amoníaco a una determinada temperatura vale $K_c = 0,024$, calcula la concentración de amoníaco en el equilibrio a esa misma temperatura, sabiendo que las de N_2 y H_2 son 0,2 y 0,3 moles/L, respectivamente.



5. Equilibrio químico

5.3 Relación entre las constantes de equilibrio y el grado de disociación

5.3 Relación entre las constantes de equilibrio y el grado de disociación

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

Se puede asegurar que un alto valor de K_c implica un elevado desplazamiento del equilibrio hacia los productos y, por contra, un bajo valor de K_c implicaría que la evolución del equilibrio químico ha sido desfavorable para los productos. Por ello, es importante definir el grado de disociación, en tanto por uno o en tanto por ciento de la siguiente forma:



- Si K_c tiene un valor alto, el equilibrio se desplazará hacia los productos.
- Si K_c tiene un valor bajo, el equilibrio se desplazará hacia los reactivos.



El **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.

$$\alpha = \frac{x}{c} = \frac{\text{n.º de moles disociados}}{\text{n.º total de moles iniciales}}$$

Multiplicando el cociente anterior por cien, obtendríamos el grado de disociación, α , expresado en tanto por ciento, lo cual daría una idea de la evolución del equilibrio.

Veamos ahora en la Tabla 5.1 algunos ejemplos teóricos, según el tipo de reacción que tengamos, fijándonos exclusivamente en el n.º de moles de las especies en el equilibrio expresados como «c» y como «x», que en definitiva es lo que nos interesa para poder aplicar correctamente a los problemas de equilibrio las constantes K_c y K_p .

Tipos de reacción											
	$A \rightleftharpoons 2B$		$A \rightleftharpoons B + C$			$2A \rightleftharpoons B + C$			$2A + B \rightleftharpoons 2C$		
N.º moles/L iniciales	c	0	c	0	0	c	0	0	c	c	0
N.º moles/L equilibrio	$c(1 - \alpha)$ $c - x$	$2c\alpha$ $2x$	$c(1 - \alpha)$ $c - x$	$c\alpha$ x	$c\alpha$ x	$c(1 - \alpha)$ $c - x$	$c\alpha/2$ $x/2$	$c\alpha/2$ $x/2$	$c(1 - 2\alpha)$ $c - 2x$	$c(1 - \alpha)$ $c - x$	$2c\alpha$ $2x$
Ejemplo	$N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2(g)$		$PCl_5 \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$			$2HI(g) \rightleftharpoons H_2(g) + I_2(g)$			$2SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2SO_3(g)$		

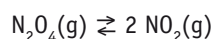
Tabla 5.1. Tipos de reacción.



Ejemplo 9

Calcula el grado de disociación, a 30 °C y 5 atm de presión, que presenta el tetraóxido de dinitrógeno, si se sabe que en esas condiciones el valor de K_p es de 0,15.

Solución



Moles/L en equilibrio:

$$c(1 - \alpha) \quad 2c\alpha$$

El valor de K_p es:

$$K_p = \frac{p_{NO_2}^2}{p_{N_2O_4}} = \frac{(X_{NO_2} p_T)^2}{(X_{N_2O_4} p_T)}$$

5. Equilibrio químico

5.3 Relación entre las constantes de equilibrio y el grado de disociación



n.º de moles en el equilibrio de $\text{NO}_2 = 2 c \alpha$

n.º de moles en el equilibrio de $\text{N}_2\text{O}_4 = c (1 - \alpha)$

n.º de moles totales en el equilibrio $= 2 c \alpha + c(1 - \alpha) = c(1 + \alpha)$

Aplicando estos valores a las diferentes fracciones molares:

$$\chi_{\text{NO}_2} = \frac{2c\alpha}{c(1+\alpha)} = \frac{2\alpha}{1+\alpha} \text{ y } \chi_{\text{N}_2\text{O}_4} = \frac{c(1-\alpha)}{c(1+\alpha)} = \frac{1-\alpha}{1+\alpha}$$
$$K_p = \frac{\left(\frac{2\alpha}{1+\alpha} \cdot 5\right)^2}{\frac{1-\alpha}{1+\alpha} \cdot 5} = \frac{4\alpha^2 \cdot 5}{1-\alpha^2} = 0,15 \text{ de donde: } \alpha = 0,086$$

Actividades

- 6> La K_p para la reacción de descomposición del N_2O_4 (g) en NO_2 (g) vale 0,32 a 308 K. Calcula la presión a la cual el N_2O_4 (g) se halla disociado en un 25%.

Ejemplo 10

A 800 K, la K_c para la reacción: $2 \text{HI} (\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2 (\text{g}) + \text{I}_2 (\text{g})$ vale 0,016. En una mezcla en equilibrio a esa temperatura, calcula:

- a) La concentración de todas las especies, sabiendo que las de H_2 e I_2 son iguales y la presión a la que se encuentra el sistema es de 1 atm.
b) Las concentraciones de los componentes si se duplica la presión del sistema.

Dato: $R = 0,082 \text{ atm L/mol K}$

Solución



Si aplicamos $pV = nRT$, y despejamos: $p = \frac{n}{V}RT$; $p = cRT$, por tanto:

$$c = \frac{p}{RT} = \frac{1 \text{ atm}}{0,082 \frac{\text{atm L}}{\text{mol K}} 800 \text{ K}}$$

$$c = 0,015 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

Sustituimos este valor $0,016 = \frac{xx}{(0,015 - 2x)^2}$ y despejando $x = 1,5 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$

Ahora se obtiene el valor de las concentraciones: $[\text{HI}] = (c - 2x) = 0,015 - 0,003 = 1,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$
 $[\text{H}_2] = [\text{I}_2] = x = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$



5. Equilibrio químico

5.4 Factores que modifican el equilibrio. Ley de Le Chatelier

- b) Al duplicar la presión al doble, el volumen se reduce a la mitad y, por tanto, las concentraciones halladas se duplican; es decir:

$$[\text{HI}] = 2,4 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}, [\text{H}_2] = [\text{I}_2] = 3 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

El equilibrio no se modificaría, ya que el número de moles estequiométricos en reactivos y en productos es el mismo; el incremento de la presión no tiene en este caso ningún efecto sobre el equilibrio. En el próximo apartado estudiarás situaciones que sí pueden modificar el equilibrio químico.

▶ Actividades

- 7> Calcula la K_p para el equilibrio de disociación del tetraóxido de dinitrógeno, sabiendo que se disocia en un 15 %, aproximadamente, a la presión de 0,9 atmósferas y temperatura de 27 °C.

▶ 5.4 Factores que modifican el equilibrio. Ley de Le Chatelier

Existen diversos factores capaces de modificar el estado de equilibrio en un proceso químico, como son: la temperatura, la presión, el volumen y las concentraciones. Esto significa que si en una reacción química en equilibrio se modifican la presión, la temperatura o la concentración de alguna de las especies reaccionantes, la reacción evolucionará en uno u otro sentido hasta alcanzar un nuevo estado de equilibrio. Esto se utiliza habitualmente para aumentar el rendimiento de un proceso químico deseado o, por el contrario, disminuirlo si es una reacción indeseable (que interfiere o lentifica la reacción que nos interesa). La influencia de los tres factores señalados anteriormente se puede predecir de una manera cualitativa por el **Principio de Le Chatelier**, que dice lo siguiente:



Si en un sistema en equilibrio se modifica alguno de los factores que influyen en el mismo (temperatura, presión o concentración), el sistema evoluciona de forma que se desplaza en el sentido que tienda a contrarrestar dicha variación.



<http://www.terra.es/personal6/jgallego2/index.html>

Página creada por Juan Luis Arroyo con problemas PAU de Física y Química. Con test generales, formulación y una gran cantidad de material.

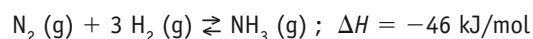
▶▶ A. Efecto de la temperatura

Es la única variable que, además de influir en el equilibrio, modifica el valor de su constante. Si una vez alcanzado el equilibrio se aumenta la temperatura, el sistema, siguiendo el Principio de Le Chatelier, se opone a ese aumento de energía calorífica desplazándose en el sentido que absorba calor, es decir, hacia el sentido que marca la reacción endotérmica.

▶ Ejemplo 11

En la reacción de formación del amoníaco, ¿cómo influirá un aumento de temperatura en el rendimiento de la misma?

Solución



Cuando aumenta la temperatura el sistema evoluciona hacia la izquierda en el sentido en que la reacción se hace endotérmica, es decir, se produce menos NH_3 .

5. Equilibrio químico

5.4 Factores que modifican el equilibrio. Ley de Le Chatelier



►► B. Efecto de la presión y del volumen

La variación de presión en un equilibrio químico influye solamente cuando en el mismo intervienen especies en estado gaseoso o disueltas y hay variación en el número de moles, ya que si $\Delta n = 0$, no influye la variación de presión o de volumen.

Si aumenta p , el sistema se desplazará hacia donde exista menor número de moles para así contrarrestar el efecto de disminución de V , y viceversa.

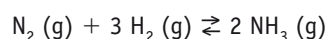
Si se trata de un sistema heterogéneo, para saber el efecto de estas magnitudes sobre el desplazamiento del equilibrio sólo deben tenerse en cuenta el Δn gaseosos o disueltos que se produzca.

Ejemplo 12



En la reacción de formación del amoníaco, ¿cómo influirá un aumento de presión en el rendimiento de la misma?

Solución



Según el Principio de Le Chatelier, al aumentar la presión total disminuye el volumen, y el equilibrio se desplazará hacia donde el número de moles sea menor. En nuestro caso hacia la derecha, pues en el término de la derecha hay dos moles, frente a los cuatro de la izquierda.

$$K_c = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3} = \frac{\left(\frac{n_{\text{NH}_3}}{V}\right)^2}{\frac{n_{\text{N}_2}}{V} \cdot \left(\frac{n_{\text{H}_2}}{V}\right)^3} = \frac{n_{\text{NH}_3}^2}{n_{\text{N}_2} \cdot n_{\text{H}_2}^3} \cdot V^2$$

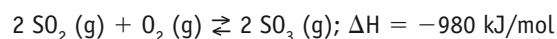
Donde: n_{NH_3} , n_{N_2} y n_{H_2} son los moles en el equilibrio de amoníaco, nitrógeno e hidrógeno, respectivamente, y V el volumen total del sistema.

Como K_c sólo depende de la temperatura, es evidente que al aumentar la presión disminuye el volumen y, por tanto, para que K permanezca constante debe aumentar en la misma proporción el término $\frac{n_{\text{NH}_3}^2}{n_{\text{H}_2} \cdot n_{\text{H}_2}^3}$, lo que se consigue incrementando el número de moles de NH_3 , así disminuye el número de moles de N_2 y de H_2 . Queda así perfectamente claro que un aumento de presión favorecerá la obtención del amoníaco y, por tanto, su rendimiento.

Actividades



8> En un recipiente con volumen constante, se establece el equilibrio siguiente:



Explica razonadamente tres formas de aumentar la cantidad de SO_3 .

9> Si tenemos el equilibrio $2 \text{NO} (\text{g}) + \text{O}_2 (\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4 (\text{g})$; $\Delta H = -41 \text{ kcal}$, razona cuál será el efecto si:

- añadimos oxígeno;
- aumentamos la temperatura;
- aumentamos la presión.

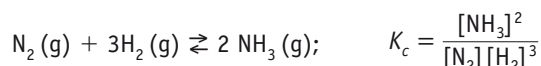


5. Equilibrio químico

5.4 Factores que modifican el equilibrio. Ley de Le Chatelier

►► C. Efecto de las concentraciones

La variación de la concentración de cualquiera de las especies que intervienen en el equilibrio no afecta en absoluto al valor de la constante de equilibrio; no obstante, el valor de las concentraciones de las restantes especies en el equilibrio sí se modifica. Así, volviendo al equilibrio anterior:



Una disminución del NH_3 , retirándolo a medida que se va obteniendo, hará que el equilibrio se desplace hacia la derecha y se produzca más NH_3 , con el fin de que K_c siga permaneciendo constante.



Ejemplo 13

La constante de equilibrio para la reacción: $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})$, vale $5,8 \cdot 10^{-3}$ a 25°C . Calcula el grado de disociación cuando: a) la concentración inicial es $0,01 \text{ mol/L}$; b) añadimos $0,01 \text{ mol/L}$ de N_2O_4 al equilibrio formado en el apartado a).

Solución



donde α es el número de moles disociados por cada mol inicial de N_2O_4 .

a)

$$K_c = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]} = \frac{c^2(2\alpha)^2}{c(1-\alpha)} = \frac{4c\alpha^2}{1-\alpha}$$

$$5,8 \cdot 10^{-3} = \frac{4 \cdot 0,01\alpha^2}{1-\alpha} \text{ de donde } 0,04\alpha^2 + 0,0058\alpha - 0,0058 = 0$$

se obtiene: $\alpha = 0,32$ o expresado en porcentaje $\alpha = 32\%$

$$[\text{N}_2\text{O}_4] = 6,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}; \quad [\text{NO}_2] = 6,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

b) Las concentraciones que tendremos ahora en el equilibrio serán:

$$[\text{N}_2\text{O}_4] = [6,8 \cdot 10^{-3} + 0,01] - x; \quad [\text{NO}_2] = 6,4 \cdot 10^{-3} + 2x$$

de donde, sustituyendo en la K_c y despejando nos queda que: $x = 1,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$

con lo que: $[\text{N}_2\text{O}_4] = 1,53 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$; $[\text{NO}_2] = 9,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$

Al añadir más concentración de N_2O_4 al equilibrio, éste se desplaza hacia la derecha dándonos más NO_2 que en el primer caso.



Ejemplo 14

En el sistema en equilibrio $\text{CO}(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{COCl}_2(\text{g})$ las concentraciones son $[\text{CO}] = 2 \text{ mol/L}$, $[\text{Cl}_2] = 2 \text{ mol/L}$, $[\text{COCl}_2] = 20 \text{ mol/L}$. Calcula la concentración de todos los componentes cuando:

a) Se añade 1 mol/L de cloro; b) se duplica el volumen respecto del caso inicial; c) se duplica la presión respecto del caso inicial.

5. Equilibrio químico

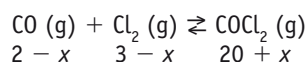
5.4 Factores que modifican el equilibrio. Ley de Le Chatelier



Solución

a) Aplicamos la LAM al equilibrio: $K_c = \frac{[\text{COCl}_2]}{[\text{Cl}_2][\text{CO}]} = \frac{20}{2 \cdot 2} = 5$

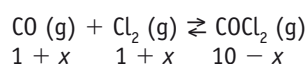
Si añadimos 1 mol/L de Cl_2 al equilibrio, el sistema se desplaza según Le Chatelier de la siguiente forma:



Aplicamos de nuevo la LAM para calcular x : $K_c = \frac{[\text{COCl}_2]}{[\text{Cl}_2][\text{CO}]} = \frac{(20 + x)}{(2 - x)(3 - x)} = 5$

Despejando resulta $x = 0,42$, por lo que: $[\text{CO}] = 2 - 0,42 = 1,58 \text{ mol/L}$,
 $[\text{Cl}_2] = 3 - 0,42 = 2,58 \text{ mol/L}$
 $[\text{COCl}_2] = 20 + 0,42 = 20,42 \text{ mol/L}$

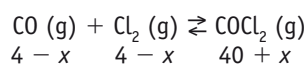
- b) Al duplicar el volumen del sistema, las concentraciones se hacen la mitad $[\text{CO}] = 1 \text{ mol/L}$, $[\text{Cl}_2] = 1 \text{ mol/L}$, $[\text{COCl}_2] = 10 \text{ mol/L}$ y el equilibrio se desplaza hacia donde hay mayor número de moles, en nuestro caso hacia la izquierda según la reacción estequiométrica:



Aplicamos de nuevo la LAM para calcular x : $K_c = \frac{[\text{COCl}_2]}{[\text{Cl}_2][\text{CO}]} = \frac{(10 - x)}{(1 + x) \cdot (1 + x)} = 5$

Despejando resulta $x = 0,39$, por lo que: $[\text{CO}] = 1 + 0,39 = 1,39 \text{ mol/L}$
 $[\text{Cl}_2] = 1 + 0,39 = 1,39 \text{ mol/L}$
 $[\text{COCl}_2] = 10 - 0,39 = 9,61 \text{ mol/L}$

- c) Duplicar la presión es lo mismo que reducir el volumen a la mitad, por lo que las concentraciones se hacen el doble $[\text{CO}] = 4 \text{ mol/L}$, $[\text{Cl}_2] = 4 \text{ mol/L}$, $[\text{COCl}_2] = 40 \text{ mol/L}$ y el equilibrio se desplaza hacia donde hay menor número de moles, en nuestro caso hacia la derecha según la reacción estequiométrica:

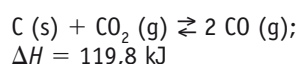


Aplicamos de nuevo la LAM para calcular x : $K_c = \frac{[\text{COCl}_2]}{[\text{Cl}_2][\text{CO}]} = \frac{(40 + x)}{(4 - x)(4 - x)} = 5$

Despejando, resulta $x = 1,13$, por lo que: $[\text{CO}] = 4 - 1,13 = 2,87 \text{ mol/L}$
 $[\text{Cl}_2] = 4 - 1,13 = 2,87 \text{ mol/L}$
 $[\text{COCl}_2] = 40 + 1,13 = 41,13 \text{ mol/L}$

Actividades

10> Dada la siguiente reacción de equilibrio:



Señala si es correcto afirmar que:

- La adición de CO desplaza el equilibrio hacia la izquierda.
- La adición de C desplaza el equilibrio hacia la derecha.
- La elevación de temperatura no influye en el equilibrio.



5. Equilibrio químico

5.5 Equilibrios heterogéneos sólido-líquido

▶ 5.5 Equilibrios heterogéneos sólido-líquido

A continuación vamos a aplicar las leyes del equilibrio químico a un equilibrio heterogéneo, que es aquel que consta de dos fases: una sólida y otra en disolución acuosa que contiene iones que están presentes en la fase sólida. Una gran parte de los análisis químicos, tanto cualitativos como cuantitativos, se realizan por precipitación de sales poco solubles en un determinado disolvente, normalmente agua.



Disolución saturada es la que no admite más cantidad de soluto en un volumen determinado de disolución.

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



Las **reacciones de precipitación** se definen como aquellas que tienen lugar entre iones en disolución para formar sustancias insolubles.

Aunque se pueden estudiar procesos de disolución de compuestos en diversos disolventes, en nuestro caso trataremos de compuestos iónicos disueltos en agua. En esta parte de la Unidad se estudiarán los principios básicos que siguen los procesos de separación por precipitación. Se contestarán preguntas clave para un químico, como son: ¿cuándo deja de formarse el precipitado?, ¿cuánto se forma?, etcétera.

▶▶ A. Solubilidad

Solubilidad de un soluto en un disolvente es la concentración, en mol/L, que tiene el soluto dentro del disolvente cuando la disolución está saturada, medida a una temperatura determinada. Es, por tanto, la concentración máxima que se puede disolver a esa temperatura.

Existen dos tipos de sales:

- **Solubles:** son aquellas que están totalmente dissociadas en sus iones correspondientes.
- **Poco solubles:** aquellas que alcanzan un equilibrio, expresado mediante la K_s que estudiaremos a continuación.

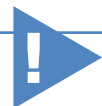
Como todas las sustancias son más o menos solubles y ninguna es soluble hasta el infinito, consideramos poco solubles aquellas sustancias que, en disolución acuosa saturada, tienen disueltas menos de 0,01 moles/L. Llamaremos sustancias solubles a las que pueden mantener, en disolución acuosa saturada, una cantidad mayor de 0,01 moles disueltos por litro.

▶▶ B. Factores de los que depende la solubilidad de los compuestos iónicos

Como acabamos de decir, existen unas sales que se disuelven más que otras. La solubilidad de un compuesto iónico depende de tres factores:

- **Temperatura**

El aumento de temperatura proporciona una energía al cristal que favorece los procesos de vibraciones de sus iones, de manera que las fuerzas interiónicas que mantienen a los átomos unidos están debilitadas, por lo que resulta más sencillo para el disolvente vencerlas.



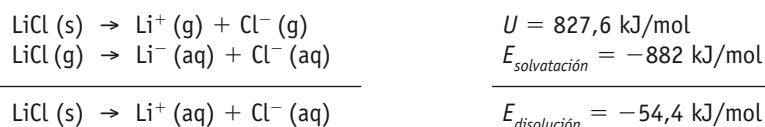
El término *insoluble* en química no existe. De manera que cuando se dice que una sal es insoluble se quiere expresar que es muy poco soluble.



• **Factor energético**

En todo proceso de disolución hay que vencer las fuerzas electrostáticas que mantienen unidos los iones en la red, de manera que para separarlos mediante el proceso de disolución hay que proporcionar al sistema una energía mayor que la reticular.

Por ejemplo, para la disolución del LiCl:



Como puedes observar, la disolución se realiza cuando energéticamente se favorece la disminución de energía del sistema. Esto ocurre en los procesos de disolución exotérmicos.

A medida que se acentúa el carácter covalente de un compuesto iónico se dificulta la solvatación y, por tanto, su solubilidad.

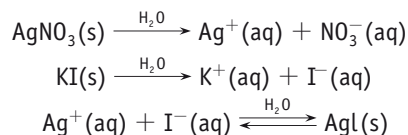
• **Factor entrópico**

Sabemos que existen también procesos de disolución endotérmicos, como el del NH_4Cl , en los que el factor energético juega en contra de la disolución observada en el cristal. En estos casos hay que indicar que la disolución de una sustancia representa el paso de un sistema ordenado (cristal) a uno desordenado, por lo que el aumento de entropía (estado de desorden) favorece el proceso de disolución. El conjunto de ambos factores, energético y entrópico, determinará la solubilidad mayor o menor de una sal.

▶▶ C. Producto de solubilidad

Cuando mezclamos dos disoluciones en las que existen iones susceptibles de formar una sal insoluble y en concentración suficiente, se observa que la precipitación se produce instantáneamente.

Por ejemplo, si mezclamos dos disoluciones compuestas por nitrato de plata [trioxonitrato (V) de plata] y yoduro potásico, observamos un precipitado blanco lechoso de yoduro de plata que se produce al instante, como observamos en la Figura 5.5.



Este precipitado de yoduro de plata está en equilibrio con sus iones Ag^+ y I^- , de modo que la concentración de éstos en la disolución acuosa dependerá de su solubilidad. Se puede demostrar que la relación entre la solubilidad del sólido y sus iones en la disolución es un equilibrio químico.

Así, si introdujéramos en la disolución una pequeña cantidad de yodo radioactivo (I^*), observaríamos cómo al cabo de un cierto tiempo, el I^* no solamente está en la disolución sino que aparece también en el precipitado, como observamos en la Figura 5.6.

De esta manera, aplicando a este equilibrio la ley del equilibrio químico estudiada anteriormente tenemos:

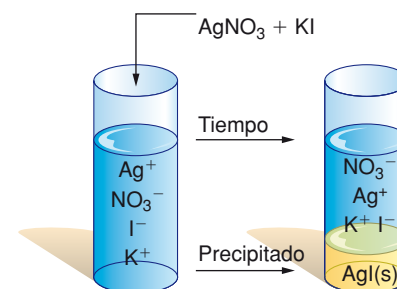
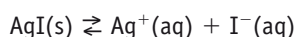


Fig. 5.5. Precipitación de AgI.

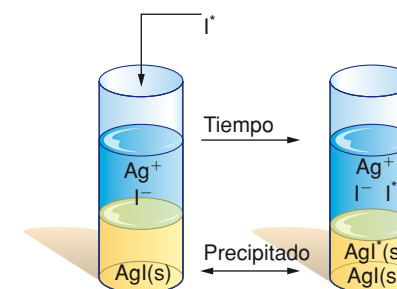


Fig. 5.6. Demostración con I^* de que la solubilidad es un equilibrio dinámico.



5. Equilibrio químico

5.5 Equilibrios heterogéneos sólido-líquido

$$K_c = \frac{[\text{Ag}^+(\text{ac})][\text{I}^-(\text{ac})]}{[\text{AgI}(\text{s})]}$$

Como la concentración de la sal sin disolver es constante, decimos que: $K_c [\text{AgI}] = K_s$

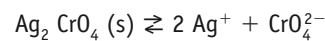
Y, por tanto, la expresión anterior toma la siguiente forma: $K_s = [\text{Ag}^+(\text{aq})][\text{I}^-(\text{aq})]$

A la constante K_s se la denomina **producto de solubilidad** de la sal.

Ahora, pueden ocurrir dos circunstancias: $[\text{Ag}^+(\text{aq})][\text{I}^-(\text{aq})] < K_s$; en ese caso no se producirá precipitado y, por tanto, no existirá equilibrio. O que: $[\text{Ag}^+(\text{aq})][\text{I}^-(\text{aq})] > K_s$.

En este caso se producirá precipitado de AgI hasta que se igualen ambos términos; entonces se mantendrá el equilibrio entre los iones en disolución acuosa y el precipitado, cumpliéndose la ecuación: $K_s = [\text{Ag}^+][\text{I}^-]$.

Si el sólido que precipita tuviera estequiometría superior, el producto de solubilidad K_s se expresaría, siguiendo la LAM del equilibrio, como:



$$K_s = [\text{Ag}^+]^2 [\text{CrO}_4^{2-}]$$

Recuerda que las constantes, incluidos los productos de solubilidad, tienen normalmente unidades pero que, al ser distintas de unas reacciones a otras, habitualmente prescindimos de ellas. De todas maneras, en cálculos como el de la solubilidad que verás a continuación, debes saber poner las unidades de la solubilidad, aunque no te den las de los productos de solubilidad. Éstas siempre son moles/L, elevado a un número entero.

Compuesto	K_s	Compuesto	K_s
AgI	$8,3 \cdot 10^{-17}$	BaSO ₄	$1,1 \cdot 10^{-10}$
AgCl	$1,7 \cdot 10^{-10}$	BaCO ₃	$1,6 \cdot 10^{-9}$
AgBr	$5,2 \cdot 10^{-13}$	BaF ₂	$1,7 \cdot 10^{-6}$
Ag ₂ S	$5,5 \cdot 10^{-51}$	Al(OH) ₃	$2,0 \cdot 10^{-33}$
CaF ₂	$3,4 \cdot 10^{-11}$	Cu(OH) ₂	$1,0 \cdot 10^{-19}$
Ca(OH) ₂	$8,0 \cdot 10^{-6}$	CuS	$4,0 \cdot 10^{-38}$
CaSO ₄	$2,5 \cdot 10^{-5}$	Fe(OH) ₃	$1,1 \cdot 10^{-36}$
Ca ₃ (PO ₄) ₂	$1,3 \cdot 10^{-32}$	FeS	$1,0 \cdot 10^{-19}$
Mg(OH) ₂	$1,2 \cdot 10^{-11}$	Hg ₂ Cl ₂	$2,0 \cdot 10^{-18}$
MgCO ₃	$2,6 \cdot 10^{-5}$	HgS	$2,0 \cdot 10^{-52}$
Zn(OH) ₃	$1,8 \cdot 10^{-14}$	PbSO ₄	$2,0 \cdot 10^{-8}$
ZnS	$4,0 \cdot 10^{-24}$	PbS	$1,0 \cdot 10^{-29}$
ZnCO ₃	$2,0 \cdot 10^{-10}$	PbCl ₂	$1,6 \cdot 10^{-5}$
Ag ₂ CrO ₄	$1,0 \cdot 10^{-12}$	PbBr ₂	$5,0 \cdot 10^{-6}$
BaCrO ₄	$1,9 \cdot 10^{-12}$	Ni(OH) ₂	$1,0 \cdot 10^{-16}$
PbI ₄	$1,0 \cdot 10^8$	-	-

Tabla 5.2. Productos de solubilidad de algunas sustancias.



El producto de solubilidad es función de la temperatura y se suele tabular a 25 °C, como aparece en la Tabla 5.2.



[http://enciclopedia.us.es/index.php/Equilibrio de solubilidad](http://enciclopedia.us.es/index.php/Equilibrio_de_solubilidad)

Artículo de la enciclopedia libre universal en español, sobre el equilibrio de solubilidad.



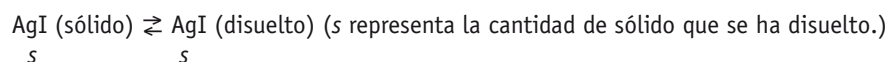
Actividades

11> Escribe la expresión del producto de solubilidad, K_s , de las siguientes sales: PbI₂; Ca₃(PO₄)₂; Al(OH)₃; Ag₂S.

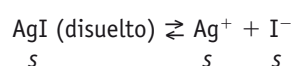


►► D. Relación entre solubilidad y producto de solubilidad

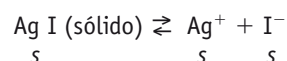
Una sal poco soluble en agua y que está en equilibrio con sus iones en disolución tiene una relación con los mismos que llamaremos solubilidad, siendo la solubilidad la cantidad de la sal precipitada que pasa a la disolución.



Esa cantidad que pasa a la disolución, lógicamente ha de estar en forma iónica.



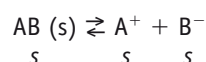
Con lo que:



Siendo s la solubilidad, que se expresa normalmente en g/L o en moles/L.

De esta manera podemos estudiar los diferentes casos con que nos vamos a encontrar:

- **Sal del tipo AB, como Ag y Cl**



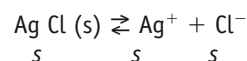
La solubilidad, s , de la sal nos va a dar la misma concentración de iones A^+ y de iones B^- .
Con lo que: $s = [\text{A}^+] = [\text{B}^-]$ y por tanto: $K_s = [\text{A}^+] [\text{B}^-] = s \cdot s = s^2$

$$s = \sqrt{K_s}$$

Ejemplo 15

El producto de solubilidad del cloruro de plata (AgCl) vale $1,7 \cdot 10^{-10}$ a 25°C . Calcula si se formará precipitado cuando añadamos, a 1,00 L de disolución 0,01 M de AgNO_3 , 100 mL de una disolución 1,00 M de NaCl.

Solución



$$K_s = [\text{Ag}^+] [\text{Cl}^-]$$

Se trata de calcular el valor de las concentraciones de los iones Ag^+ y Cl^- en disolución. La concentración del ion Ag^+ proviene del nitrato de plata y como éste se disocia totalmente tendremos 0,01 moles de Ag^+ , por tanto:

$$[\text{Ag}^+] = \frac{0,01}{1,1} = 9,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

Operando de la misma forma con el ion Cl^- , tendremos que si la concentración del cloruro sódico es de 1 mol/L, en 100 mL que añadimos habrá 0,1 moles, por tanto:

$$[\text{Cl}^-] = 0,1/1,1 = 9,1 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$$

$$[\text{Ag}^+] [\text{Cl}^-] = 9,1 \cdot 10^{-3} \cdot 9,1 \cdot 10^{-2} = 8,3 \cdot 10^{-4}$$

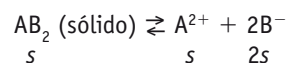
Como $8,3 \cdot 10^{-4} > 1,7 \cdot 10^{-10}$ se producirá precipitado.



5. Equilibrio químico

5.5 Equilibrios heterogéneos sólido-líquido

- Sal del tipo AB_2 , como $ZnCl_2$:



Con lo que: $[A^{2+}] = s$; $[B^{-}] = 2s$.

Si aplicamos la ley del equilibrio, como $K_s = [A^{2+}] [B^{-}]^2$ sustituyendo quedará:

$$K_s = s (2s)^2 = 4s^3$$

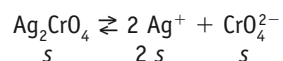
$$s = \sqrt[3]{\frac{K_s}{4}}$$



Ejemplo 16

Calcula la solubilidad del cromato de plata Ag_2CrO_4 [tetraoxocromato (VI) de plata], sabiendo que su producto de solubilidad a 25 °C es $K_s = 1 \cdot 10^{-12}$.

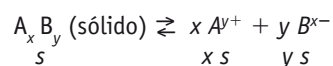
Solución



$$K_s = [Ag^{+}]^2 [CrO_4^{2-}] = (2s)^2 s = 4s^3$$

$$\text{De donde: } s = \sqrt[3]{\frac{K_s}{4}} = \sqrt[3]{\frac{1 \cdot 10^{-12}}{4}} = 6,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$$

- Caso General: A_xB_y



Con lo que: $[x A^{y+}] = x s$; $[y B^{x-}] = y s$

Sustituyendo en la ecuación del producto de solubilidad: $K_s = [A^{y+}]^x \cdot [B^{x-}]^y$

Nos queda: $K_s = (x s)^x (y s)^y$; de donde:

$$s = \sqrt[x+y]{\frac{K_s}{x^x y^y}}$$

Ecuación que relaciona la solubilidad con el K_s y viceversa, de modo que, sabiendo uno de los dos datos, podemos calcular el otro.



Actividades

- 12> ¿Cuál será la relación de s con K_s en una sal del tipo A_3B_2 , por ejemplo el fosfato de calcio $Ca_3(PO_4)_2$ [tetraoxofosfato (V) de calcio]?



▶ 5.6 Factores que afectan a la solubilidad de precipitados

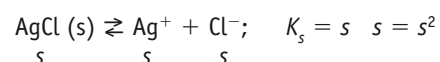
▶▶ A. Efecto del ion común

De la definición de producto de solubilidad se deduce que, al aumentar la concentración de uno de los iones que forman el precipitado, la concentración del otro debe disminuir con el objetivo de que el K_s permanezca constante a una determinada temperatura. Este fenómeno es conocido como «efecto del ion común».

Este efecto es de gran utilidad en análisis químico y se usa para reducir la solubilidad de muchos precipitados, o para precipitar totalmente un ion usando un exceso de agente precipitante.

Ejemplo 17

La solubilidad de una disolución acuosa saturada de AgCl será:



$$s = \sqrt{K_s} = \sqrt{1,7 \cdot 10^{-10}} = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L} \rightarrow [\text{Ag}^+] = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$$

Si añadimos ahora KCl de modo que su concentración final sea 10^{-3} M, tendremos:

$$s = [\text{Ag}^+] = \frac{K_s}{[\text{Cl}^-]} = \frac{1,7 \cdot 10^{-10}}{10^{-3}} = 1,7 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}$$

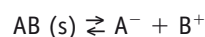
Como vemos, la nueva $[\text{Ag}^+]$ es aproximadamente 100 veces menor que en disolución acuosa; por tanto, si queremos precipitar totalmente los iones de plata o queremos que existan en disolución en cantidades despreciables (menos de 10^{-6} moles/L), deberemos añadir un exceso de un ion común, el Cl^- , para que manteniéndose constante K_s , la $[\text{Ag}^+]$ disminuya lo máximo

▶▶ B. Efecto de la acidez (pH)

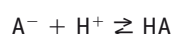
Si se disminuye la concentración de algunos o de todos los iones que forman el precipitado, hasta el punto de que el producto de sus concentraciones no supere el producto de solubilidad, el precipitado se disolverá. Esta concentración puede disminuir por:

- **Formación de un ácido débil**

Si consideramos una sal poco soluble AB de un ácido débil AH, tenemos:



Al aumentar la acidez se producirá el equilibrio:



Si la constante de disociación del ácido es lo suficientemente pequeña, el anión A^- desaparecerá de la disolución como HA no disociado, lo que originará un desplazamiento del equilibrio de precipitación hacia la derecha hasta alcanzar un nuevo equilibrio:

$$[\text{A}^-] [\text{B}^+] = K'_s$$



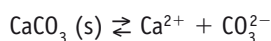
5. Equilibrio químico

5.6 Factores que afectan a la solubilidad de precipitados



Ejemplo 18

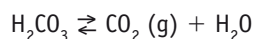
Si queremos disolver un precipitado de carbonato cálcico, añadiremos un ácido fuerte (HCl, H₂SO₄, etc.) para formar el ácido carbónico de $K_a = 4,3 \cdot 10^{-7}$.



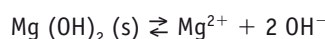
$$K_s = [\text{Ca}^{2+}] [\text{CO}_3^{2-}]$$

Al añadir un ácido fuerte: $\text{CO}_3^{2-} + 2 \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3$, que está poco disociado como indica su K_a , con lo que la $[\text{CO}_3^{2-}]$ ha disminuido, y el equilibrio se desplaza hacia la derecha disolviéndose el precipitado de CaCO₃.

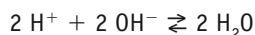
Además el H₂CO₃ se volatiliza según la reacción:



De esta manera también se pueden disolver precipitados básicos como el hidróxido magnésico:



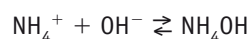
al añadir el ácido fuerte se forma:



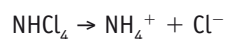
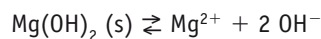
de constante de disociación muy baja y por tanto retira los iones OH⁻, con lo que el equilibrio de precipitación siguiendo la ley de Le Chatelier se desplazará hacia la derecha, disolviéndose el precipitado.

- **Formación de una base débil**

El mecanismo es igual que el del proceso anterior, el caso más típico es el de disolución de algunos hidróxidos en sales amónicas. El ion OH⁻ se elimina por formación del hidróxido amónico de $K_a = 5,5 \cdot 10^{-10}$.



Por tanto, el hidróxido de magnesio se podría haber disuelto también añadiendo cloruro amónico, con lo que:



Desaparecen los iones OH⁻ del equilibrio de precipitación, hasta el punto de que no se alcanza el K_s del hidróxido, por lo que éste se disuelve o no precipita.

►► C. Formación de un ion complejo estable

Otro método bastante utilizado para disolver precipitados es mediante la formación de iones complejos estables.

De esta forma se pueden disolver precipitados de AgCl, AgI, etcétera.

5. Equilibrio químico

5.6 Factores que afectan a la solubilidad de precipitados

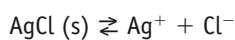


Complejo	Nombre	K_f
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$	Ion diamín plata	$1 \cdot 10^8$
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	Ion tetramín cobre (II)	$1 \cdot 10^{12}$
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	Ion tetramín níquel (II)	$6 \cdot 10^8$
$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	Ion tetramín cinc	$5 \cdot 10^8$
$[\text{AlF}_6]^{3-}$	Ion hexaflúor aluminato	$7 \cdot 10^{19}$
$[\text{SnF}_6]^{2-}$	Ion hexaflúor estaño (IV)	$1 \cdot 10^{25}$
$[\text{HgCl}_4]^{2-}$	Ion tetraclouro mercurio (II)	$2 \cdot 10^{16}$
$[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$	Ion tetraóxido aluminato	$2 \cdot 10^{28}$
$[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$	Ion tetraóxido cinc	$5 \cdot 10^4$
$[\text{Pb}(\text{OH})_3]^-$	Ion trihidróxido plomo (II)	$8 \cdot 10^{21}$
$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$	Ion bicianato de plata	$1 \cdot 10^{21}$
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	Ion hexacianato ferrato (III)	$1 \cdot 10^{31}$
$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$	Ion tetraciano níquel (II)	$1 \cdot 10^{30}$
$[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$	Ion tetraciano cinc	$5 \cdot 10^{16}$

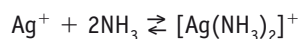
Tabla 5.3. Constante de formación a 25 °C de algunos complejos estables.

Ejemplo 19

Para disolver el precipitado de AgCl, basta con añadir un poco de amoníaco a la disolución:



el NH_3 y la plata Ag, forman un complejo de coordinación $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ según la reacción:



Aplicando la constante de equilibrio: $K_f = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2}$, donde K_f es la constante de formación del complejo, y que en nuestro caso vale $1 \cdot 10^8$ según la Tabla 5.3. Este valor elevado indica que el equilibrio está muy desplazado hasta la derecha, con lo que la $[\text{Ag}^+] < 1 \cdot 10^{-5}$ mol/L, valor a partir del cual empieza a precipitar el AgCl , y por tanto:

$$[\text{Cl}^-][\text{Ag}^+] < 1,7 \cdot 10^{-10}$$

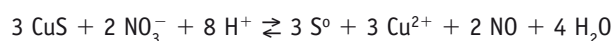
el precipitado se disolverá.

►► D. Proceso 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 éstos pueden experimentar oxidaciones o reducciones; con lo que su concentración en la disolución disminuirá, desplazándose el equilibrio de precipitación para mantener la constante de equilibrio K_s .

Ejemplo 20

El CuS [sulfuro de cobre (II)] se disuelve en HNO_3 diluido y no en HCl, porque ocurre un efecto de oxidación:



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



5. Equilibrio químico

Aprendo más



Aprendo más

Relación entre la constante de equilibrio y la energía libre

Las ecuaciones del cambio de energía libre y del cambio de energía libre estándar son:

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

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

Si tenemos una reacción del tipo:



La variación de la energía libre estándar, al ser ésta una variable de estado, vendrá dada por la ecuación:

$$\Delta G^\circ = G^\circ (\text{productos}) - G^\circ (\text{reactivos})$$

Donde ΔG° representa la variación de la energía libre de los reactivos cuando se encuentran en estado estándar y se convierten en productos, también en estado estándar.

Ahora bien, cuando la reacción comienza, las condiciones estándar desaparecen pues la concentración de los reactivos [concentración 1 M, $T = 25^\circ\text{C}$ y $p = 1\text{ atm}$] variarán al evolucionar dicha reacción, por lo que debemos relacionar la nueva variación de ΔG con ΔG° , ya que en condiciones distintas a las estándar se utiliza ΔG .

La relación existente entre ambas magnitudes es:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$$

Donde:

R = constante de los gases (8,314 kJ/mol K)

T = temperatura absoluta de la reacción

Q = cociente de reacción expresado en función de presiones

Se observa que la variación de energía libre de la reacción depende de dos valores, ΔG° y $RT \ln Q$. Para una reacción dada a una determinada temperatura T , el valor de G° es fijo, pero el valor de $RT \ln Q$ no lo es, porque varía la composición de la mezcla reaccionante en cada instante.

En el equilibrio se define $\Delta G = 0$ y $Q = K_p$, con lo que:

$$0 = \Delta G^\circ + RT \ln Q$$

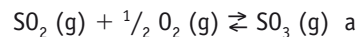
$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p \quad \text{Ec [5.1]}$$

La ecuación anterior es una de las más importantes de la termoquímica, pues relaciona la constante de equilibrio de una reacción con el cambio de energía libre estándar; de esta manera, se puede calcular K_p si se conoce ΔG° , y viceversa.

De la ecuación [5.1] se deduce que, cuanto mayor sea la disminución de energía libre, mayor será la constante de equilibrio, y viceversa.

Ejemplo

Calcular la constante de equilibrio K_p correspondiente a la reacción:



$$(p = 1 \text{ atm y } T = 25^\circ\text{C})$$

Datos: $\Delta G^\circ \text{SO}_2 = -300 \text{ kJ/mol}$; $\Delta G^\circ \text{SO}_3 = -370 \text{ kJ/mol}$

Solución

$$\Delta G^\circ = \Delta G^\circ \text{SO}_3 - \Delta G^\circ \text{SO}_2 - \frac{1}{2} \Delta G^\circ \text{O}_2$$

$$\Delta G^\circ = (-370) - (-300) = -370 + 300 = -70 \text{ kJ}$$

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

$$\ln K_p = \frac{-\Delta G^\circ}{RT} = \frac{70\,000 \text{ J}}{8,31 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 298 \text{ K}} = 28,27$$

$$\ln K_p = 28,27 \quad K_p = 1,89 \cdot 10^{12}$$

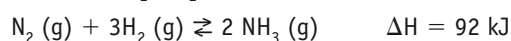
De este ejemplo se deduce que, siempre que se conozcan las energías libres de formación de las especies en un proceso químico, se podrá calcular, sin mayor problema, su constante de equilibrio a dicha temperatura.



Química, tecnología y sociedad

Importancia de la Ley de Le Chatelier en procesos industriales

El proceso Haber para la producción industrial de amoníaco permite comprender los factores cinéticos y termodinámicos que influyen en las velocidades de reacción y en la evolución de los equilibrios. El amoníaco se obtiene por una combinación de H_2 y N_2 según la reacción:



Su K_c a 25 °C vale $3,6 \cdot 10^8$; este alto valor de la K_c indica que en el equilibrio prácticamente todo el N_2 y el H_2 se convertirán en NH_3 . Sin embargo, la reacción es tan lenta a 25 °C que no se producen cantidades detectables de NH_3 en tiempos razonables. Por ello, se suele operar a presiones entre 200 y 700 atmósferas y alrededor de 500 °C, según se muestra en la Figura 5.7. Este valor tan grande de K_c nos indica que, termodinámicamente, la reacción está desplazada hacia la derecha en su totalidad, pero no indica nada sobre la velocidad a la que se desarrollará el proceso (factor cinético).

Un aumento de la presión favorecerá el desplazamiento de la misma hacia la derecha porque a la izquierda hay 4 moles y a la derecha solamente hay 2 moles; por tanto, al aumentar la presión, se favorece la formación del NH_3 . Esa es la causa por la que en el proceso Haber se emplean presiones tan altas.

Por otra parte, la reacción es exotérmica, por lo que al aumentar la temperatura se favorecerá la descomposición del NH_3 (reacción opuesta) pero, dado que las velocidades de reacción aumentan con la temperatura tanto hacia la derecha como hacia la izquierda, nos interesa aumentar la temperatura porque el factor cinético se favorece con las altas temperaturas.

% de moles de NH_3 en la mezcla de equilibrio				
°C	K_c	10 atm	100 atm	1 000 atm
209	65	51	82	98
467	0,5	4	25	80
758	$1,4 \cdot 10^{-2}$	0,5	5	13

Finalmente, la adición del catalizador de hierro finamente dividido disminuye la E_a y, por tanto, acelera las reacciones directa e inversa; como el amoníaco obtenido va a ir siendo eliminado a la vez que se va formando, la reacción siempre evolucionará hacia la derecha. Este hecho permite obtener NH_3 a mayor velocidad y a temperaturas más bajas. En la tabla superior se muestra el efecto de la temperatura y la presión sobre el rendimiento del NH_3 en el equilibrio. También en ella se observa que al aumentar la temperatura a 750 °C, la K_c disminuye del orden de 10^{10} veces; esto nos indicaría que la reacción se desplaza hacia la izquierda a temperaturas muy altas.

Si bajásemos mucho la temperatura, nos encontraríamos con que termodinámicamente es más favorable el proceso, pero sería tan lento que no podría ser rentable industrialmente, aun en presencia de catalizador.

Por todo lo anterior se deduce que el proceso debe efectuarse alrededor de los 450 °C y a la mayor presión posible.

El amoníaco es tan importante por ser una fuente industrial considerable de tintes, plásticos, explosivos, fertilizantes y fibras sintéticas.

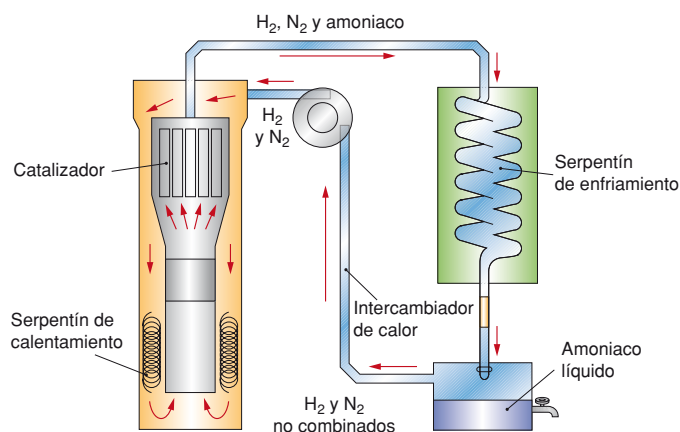


Fig. 5.7. Esquema simplificado del proceso Haber para la síntesis del NH_3 .



5. Equilibrio químico

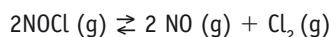
Cuestiones y ejercicios



Cuestiones y ejercicios

Para repasar

- 1> Se ha estudiado la reacción del equilibrio siguiente:



a 735 K y en un volumen de 1 litro. Inicialmente en el recipiente se introdujeron 2 moles de NOCl. Una vez establecido el equilibrio, se comprobó que se había disociado un 33% del compuesto. Calcula a partir de esos datos el valor de K_c .

S: $K_c = 0,08$

- 2> A partir de 150 g de ácido acético queremos obtener 166 g de acetato de etilo. Calcula los gramos de alcohol etílico que tendremos que utilizar, sabiendo que la constante de equilibrio de la reacción de esterificación es igual a 4,00.

S: 154 g

- 3> El pentacloruro de fósforo se disocia según la ecuación: $\text{PCl}_5\text{(g)} \rightleftharpoons \text{PCl}_3\text{(g)} + \text{Cl}_2\text{(g)}$ a 250 °C y 1 atm de presión. La densidad del PCl_5 sin disociar es igual a 2,695 g/L. Calcula: a) el grado de disociación del PCl_5 ; b) la K_p a dicha temperatura.

S: a) $\alpha = 0,80$, b) $K_p = 1,76$

- 4> A 27 °C y 1,00 atm de presión, el N_2O_4 está disociado en un 20 %, convirtiéndose en NO_2 . Calcula:

- a) El valor de K_p .
b) El tanto por ciento de N_2O_4 disociado, cuando las condiciones son de 27 °C y una presión total de 0,100 atm.

S: a) $K_p = 0,167$; b) 54 %

- 5> Si un mol de alcohol etílico puro se mezcla con un mol de ácido acético (etanoico) a la temperatura de 25 °C, la mezcla del equilibrio contiene 2/3 de mol de éster (acetato de etilo) y 2/3 de mol de agua, ¿cuál será la K_c a 25 °C?

S: 4

- 6> Para la reacción: $\text{Sb}_2\text{O}_5\text{(g)} \rightleftharpoons \text{Sb}_2\text{O}_3\text{(g)} + \text{O}_2\text{(g)}$, se cumple que $\Delta H > 0$. Explica qué le sucede al equilibrio si:

- a) Disminuye la presión a T constante.
b) Se añade $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{(g)}$ a volumen y temperatura constantes.
c) Aumenta la temperatura.

S: Estudia el Principio de Le Chatelier

- 7> A 400 °C, una mezcla gaseosa de hidrógeno, yodo y yoduro de hidrógeno en equilibrio contiene 0,0030 moles de hidrógeno, 0,0030 moles de yodo y 0,0240 moles de yoduro de hidrógeno por litro. Calcula:

- a) El valor de las constantes K_c y K_p para dicho equilibrio.
b) Las presiones parciales de cada componente del equilibrio y la presión total de la mezcla.

Datos: $R = 0,082\text{ atm L mol}^{-1}\text{ K}^{-1}$.

S: a) $K_c = 64$ $K_p = 64$; b) $p(\text{H}_2) = p(\text{I}_2) = 0,17\text{ atm}$,
 $p(\text{HI}) = 1,32\text{ atm}$

- 8> El tetraóxido de dinitrógeno es un gas incoloro que se descompone en dióxido de nitrógeno, de color rojo. Sabiendo que a 25 °C la constante de equilibrio (para un mol de SO_3) vale $K_c = 0,125$, calcula el porcentaje de N_2O_4 disociado si inicialmente se encierran 0,0300 moles de tetróxido de dinitrógeno en un recipiente de un litro a 25 °C.

S: 62,5 %

- 9> Cuando se introducen 1,360 moles de hidrógeno molecular y 0,780 moles de monóxido de carbono en un recipiente de un litro a 160 °C, se establece el equilibrio de formación de metanol, en fase gaseosa. La concentración de hidrógeno molecular en el equilibrio es de 0,120 de moles/L. Calcula los valores de K_c y K_p .

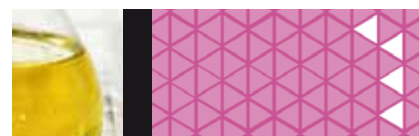
S: $K_c = 269$; $K_p = 0,213$

- 10> La constante de equilibrio, K_c , para descomposición del fosgeno, COCl_2 , según la ecuación:



vale $4,63 \cdot 10^{-3}$ a 527 °C. Si en el momento inicial de la reacción, cuando solamente hay fosgeno puro, la presión es de 0,760 atmósferas, ¿cuánto valdrá la presión parcial de cada uno de los componentes en el equilibrio?

S: $p(\text{COCl}_2) = 0,408$; $p(\text{CO}) = p(\text{Cl}_2) = 0,352\text{ atm}$



- 11>** La constante de equilibrio K_c , para la reacción $\text{H}_2(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$, vale 4,2 a 1650 °C. Para iniciar el equilibrio se inyectan 0,80 moles de H_2 y 0,80 moles de CO_2 en un recipiente de 5 litros de capacidad. Calcula:
- a) Concentración de cada sustancia en el equilibrio.
b) Si será distinto el valor de K_c y de K_p .
- S: a) $[\text{H}_2\text{O}] = [\text{CO}] = 0,11 \text{ M}$; $[\text{H}_2] = [\text{CO}_2] = 0,05 \text{ M}$;
b) $K_p = K_c$
- 12>** Se tiene una mezcla gaseosa de hidrógeno, yodo y yoduro de hidrógeno en un recipiente de 5 litros. En el equilibrio, a 200 °C, la mezcla está constituida por 0,015 moles de H_2 , 0,015 moles de I_2 y 0,12 moles de HI. Calcula:
- a) Los valores de las constantes de equilibrio K_c y K_p .
b) Las presiones parciales de cada componente y la presión total de la mezcla.
- S: a) $K_c = K_p = 64$; b) $p(\text{HI}) = 0,93 \text{ atm}$, $p(\text{H}_2) = p(\text{I}_2) = 0,12 \text{ atm}$
- 13>** En un recipiente de un litro de capacidad, se introducen 2 moles de N_2 y 6 moles de H_2 a 400 °C, estableciéndose el equilibrio: $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g})$. Si la presión en el equilibrio es de 288,2 atm, calcula el valor de K_c y K_p a esa temperatura. Datos: $R = 0,082 \text{ atm L/mol K}$.
- S: $K_c = 2,07$; b) $K_p = 6,80 \cdot 10^{-4}$
- 14>** A 150 °C la reacción en estado gaseoso entre el yodo y el bromo moleculares para dar IBr tiene un valor de $K_c = 120$. Calcula la concentración de cada sustancia en el equilibrio si se introducen al inicio 0,0010 moles de yodo y 0,0010 moles de bromo en un recipiente de 5 litros.
- S: $[\text{I}_2] = [\text{Br}_2] = 3,1 \cdot 10^{-5} \text{ M}$; $[\text{IBr}] = 3,4 \cdot 10^{-4} \text{ M}$
- 15>** En un recipiente de un litro se introducen 0,0200 moles de SO_2 y 0,0100 moles de O_2 . Cuando se alcanza el equilibrio, a 900 K, se forman 0,0148 moles de SO_3 . Datos: $R = 0,082 \text{ atm L/mol K}$. Calcula:
- a) La constante de equilibrio K_p (para un mol de SO_3).
b) Los moles de dióxido y de trióxido de azufre en el equilibrio.
- S: a) $K_p = 6,50$; b) 0,0052 moles de SO_2 ; 0,0026 moles de O_2 ; 0,0148 moles de SO_3
- 16>** Calcula el grado de disociación a 30 °C y 5 atm de presión para la disociación del tetraóxido de dinitrógeno, si sabemos que en esas condiciones el valor de K_p es 0,15.
- S: $\alpha = 0,087$
- 17>** A una temperatura próxima a los 400 °C, se mezclan 0,062 moles de H_2 y 0,042 moles de I_2 . Si al establecerse el equilibrio se forman 0,076 moles de HI, calcula:
- a) Las constantes de equilibrio K_c y K_p .
b) El n.º de moles de HI que se formarían al mezclar a la misma temperatura 0,08 moles de H_2 y 0,06 moles de I_2 .
- S: a) $K_c = K_p = 60$; b) 0,106 moles HI
- 18>** A la temperatura de 100 °C y 1 atmósfera de presión, el compuesto ZY está disociado un 10 %, según la reacción: $\text{ZY}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{Z}(\text{g}) + \text{Y}(\text{g})$. Calcula el grado de disociación si se mantiene constante la temperatura aumentando la presión hasta 5 atm.
- S: $\alpha' = 0,048$ o $\alpha' = 4,8 \%$
- 19>** A 200 °C y presión de 1 atm, el PCl_5 se disocia en un 48,5 %. Calcula el grado de disociación a la misma temperatura, pero a una presión de 10 atm.
- S: $\alpha = 0,17$
- 20>** La reacción $\text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g})$ tiene una constante de 8,25 a 900 °C. En un recipiente de 25 litros, se mezclan 10 moles de CO y 5 moles de H_2O a 900 °C. Calcula en el equilibrio:
- a) Las concentraciones de todos los compuestos.
b) La presión total de la mezcla.
- S: a) $[\text{CO}] = 0,218 \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}] = 0,018 \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{H}_2] = [\text{CO}_2] = 0,182 \text{ mol L}^{-1}$; b) $p_T = 58 \text{ atm}$.
- 21>** A 25 °C, 1 L de agua disuelve $1,31 \cdot 10^{-5}$ moles de cloruro de plata, calcula:
- a) El producto de solubilidad del cloruro de plata a esa temperatura.
b) La solubilidad del cloruro de plata en (g L^{-1}) en una disolución 10^{-2} M de cloruro de sodio.
- Datos: masas atómicas Ag = 108, Cl = 35,5.
- S: a) $1,72 \cdot 10^{-10}$; b) $2,46 \cdot 10^{-6} \text{ g/L}$.



5. Equilibrio químico

Cuestiones y ejercicios

22> ¿Qué volumen de disolución saturada de cloruro de plomo (II) se puede preparar con 1 gramo de dicha sal? Datos: $K_s(\text{PbCl}_2) = 1,70 \cdot 10^{-5}$. Masas atómicas $\text{Cl} = 35,5$; $\text{Pb} = 208$.

S: 221 mL

23> Se tiene una disolución saturada de fosfato de plata [tetraoxofosfato (V) de plata]. Calcula:

- La solubilidad de dicha sal expresada en g L^{-1} .
- El volumen de disolución que sería preciso evaporar para obtener un residuo de 11,8 mg de dicha sal.

Datos: $K_s[\text{Ag}_3\text{PO}_4] = 1,0 \cdot 10^{-18}$. Masas atómicas: $\text{Ag} = 108$, $\text{P} = 31$, $\text{O} = 16$.

S: a) $s = 5,8 \cdot 10^{-3} \text{ g L}^{-1}$; b) $V = 2,0 \text{ L}$

Para profundizar

24> Una sustancia gaseosa A se introduce en un recipiente cerrado; a una determinada temperatura se produce la reacción: $\text{A (g)} \rightleftharpoons 2 \text{ B (g)}$. Calcula:

- El grado de disociación de A en función de K_p y de la p_T del sistema.
- Valor de α cuando p_T tiende a cero y cuando p_T tiende a infinito.

$$\text{S: a) } \alpha = \frac{-2 \cdot k_p + \sqrt{4 \cdot k_p^2 + 16 \cdot p_T \cdot K_p}}{8 \cdot p_T + 2 \cdot K_p - \sqrt{4 \cdot k_p^2 + 16 \cdot p_T \cdot K_p}}$$

$$\text{b) } \alpha = 1; \alpha = 0$$

25> A 200 °C de temperatura, la constante de equilibrio para la disociación: $\text{PCl}_5(\text{g}) \rightleftharpoons \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$ es $K_c = 0,00793$. Calcula el grado de disociación del PCl_5 a dicha temperatura si:

- Se colocan inicialmente 3,125 g de PCl_5 en un matraz de 1L.
- El matraz se encontraba previamente lleno de Cl_2 a una presión de 1 atm.

S: $\alpha = 0,509$; $\alpha' = 0,213$

26> En un recipiente de 10 litros de volumen, se introducen dos moles del compuesto A y un mol del compuesto B. Se calienta a 300 °C y se establece el equilibrio: $\text{A (g)} + 3 \text{ B (g)} \rightleftharpoons 2 \text{ C (g)}$.

Cuando se alcanza el equilibrio, el n.º de moles de B es igual al de C. Calcula:

- Los moles de cada componente en el equilibrio.
- K_c y K_p .
- La presión parcial del componente B.

S: a) 1,8 moles de A; 0,4 moles de B; 0,4 moles de C; b) $K_c = 139$, $K_p = 0,063$; c) $p_B = 1,88 \text{ atm}$

27> En un recipiente de 10 L se mezclan un mol de N_2 y un mol de O_2 , formándose monóxido de nitrógeno, según la relación estequiométrica: $\text{nitrógeno (g)} + \text{oxígeno (g)} \rightleftharpoons 2 \text{ monóxido de nitrógeno (g)}$, de la que sabemos el valor de $K_c = 0,0123$ a la temperatura del experimento. Calcula:

- La composición de la mezcla cuando se alcanza el equilibrio.
- La composición en el equilibrio cuando el volumen de la mezcla se reduce a 5 litros, sin variar la temperatura.

S: a) $[\text{O}_2] = [\text{N}_2] = 0,0900 \text{ M}$, $[\text{NO}] = 0,0100 \text{ M}$;
b) Al disminuir el volumen a la mitad las concentraciones aumentarán al doble

28> Se calienta cloruro de nitrosilo (NOCl) puro, en un recipiente de un litro a 240 °C, descomponiéndose parcialmente en monóxido de nitrógeno y cloro. La presión ejercida por el cloruro de nitrosilo, a esa temperatura, antes de producirse su descomposición, era de 0,88 atmósferas y la presión total una vez alcanzado el equilibrio es de 1,00 atmósferas. Calcula:

- Las presiones parciales del monóxido de nitrógeno y del cloro en el equilibrio.
- Las constantes K_p y K_c para descomposición del cloruro de nitrosilo a 240 °C.

Datos: $R = 0,082 \text{ atm L/mol K}$.

S: a) $p(\text{NOCl}) = 0,64 \text{ atm}$, $p(\text{NO}) = 0,24 \text{ atm}$,
 $p(\text{Cl}_2) = 0,12 \text{ atm}$; b) $K_p = 0,13$, $K_c = 0,020$

29> A 817 °C el valor de la constante K_p para la reacción de obtención de monóxido de carbono a partir de CO_2 puro y grafito caliente en exceso, es de 10. Calcula:

- K_c .
- Cuál es el análisis (el porcentaje de cada uno) de los gases en el equilibrio a una presión total de 4 atm y a esa temperatura.

5. Equilibrio químico

Cuestiones y ejercicios



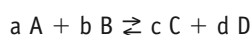
- c) Cuál es la presión parcial del CO_2 en equilibrio.
d) Para qué presión total el análisis de los gases dará un 6 % de CO_2 en volumen.
- S:** a) $K_c = 0,11$; b) $\text{CO}_2 = 24\%$ en volumen, $\text{CO} = 76\%$ en volumen; c) $p(\text{CO}_2) = 0,94 \text{ atm}$; d) $p_T = 0,68 \text{ atm}$
- 30>** Una mezcla de dióxido de azufre y oxígeno, en relación molar estequiométrica, alcanza el siguiente equilibrio en presencia de un catalizador:
 $2 \text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{SO}_3(\text{g})$.
- a) Calcula K_p si a una presión total de 7 atm se ha transformado en SO_3 el 44% del SO_2 inicial.
b) Justifica qué le pasaría al equilibrio si en las mismas condiciones de p y T se parte de una mezcla de 1 mol de SO_2 y otro de O_2 .
- S:** a) $K_p = 0,40$; b) que α disminuirá
- 31>** A 800 K, el monóxido de carbono reacciona con agua para dar dióxido de carbono e hidrógeno, alcanzando un equilibrio cuya constante K_c vale 5,1. Si a dicha temperatura y en un recipiente de 50 L se hace reaccionar 1 mol de monóxido de carbono con 1 mol de agua, calcula:
- a) Cuántos moles de monóxido de carbono quedan sin reaccionar y cuál es la presión de cada componente en el equilibrio. ¿Cuál será la presión total?
b) Si una vez alcanzado el equilibrio se introducen 2 moles más de agua, ¿cuántos moles de monóxido de carbono quedarán ahora sin reaccionar?
- S:** a) Moles de $\text{CO} = 0,3$; $p \text{ CO} = p \text{ H}_2\text{O} = 0,39 \text{ atm}$; $p \text{ CO}_2 = p \text{ H}_2 = 0,92 \text{ atm}$; $p_T = 2,62 \text{ atm}$; b) moles de $\text{CO} = 0,08$
- 32>** Se añade nitrato de plata a una disolución de cloruro sódico 10^{-2} M y cromato potásico $5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$. Determina:
- a) El ion que precipita en primer lugar.
b) La concentración de dicho ion cuando empieza a precipitar la segunda combinación.
- Datos: $K_s(\text{AgCl}) = 1,72 \cdot 10^{-10}$, $K_s(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 1,20 \cdot 10^{-12}$.
- S:** a) Precipitará antes el Cl^- ; b) $[\text{Cl}^-] = 1,11 \cdot 10^{-5} \text{ M}$
- 33>** Una mezcla de yoduros de litio y de potasio tiene una masa de 2,500 gramos. Después de precipitarlos con nitrato de plata se obtuvieron 3,800 gramos de yoduro de plata.
- a) Determina la composición porcentual de la mezcla inicial.
b) Calcula los gramos de yoduro de plata presentes en 10 mL de la disolución saturada.
- Datos: $K_s(\text{AgI}) = 8,5 \cdot 10^{-17}$. Masas atómicas: $\text{Li} = 7,0$; $\text{K} = 39,0$; $\text{I} = 126,9$; $\text{Ag} = 107,9$.
- S:** a) % $\text{Li I} = 30,9$; % $\text{K I} = 69,1$; b) $2,16 \cdot 10^{-8}$
- 34>** El bromuro de plata tiene una solubilidad de $1,0 \cdot 10^{-6} \text{ M}$. Calcula cuál será la cantidad de sal precipitada o disuelta, cuando:
- a) Se añaden 0,188 mg de dicha sal a 1 L de agua.
b) Se añaden 0,376 mg de dicha sal a 1 L de agua.
- Datos: Masas atómicas: $\text{Ag} = 108$; $\text{Br} = 80$.
- S:** a) Los 0,188 mg estarán disueltos; b) quedarán 0,188 mg disueltos y precipitarán 0,188 mg
- 35>** Una disolución contiene iones Ag^+ , Pb^{2+} y Bi^{3+} en concentración 10^{-2} M de cada ion. Si se añaden iones yoduro (sin que varíe el volumen), calcula:
- a) Qué concentración de ion yoduro será necesaria para que comience la precipitación de cada sal.
b)Cuál será el orden de precipitación.
c)Cuál será la concentración del catión que precipitará en primer lugar cuando se inicie la precipitación del segundo.
d) Cuáles serán las concentraciones de los cationes que precipitan en primer y segundo lugar cuando comience a precipitar el tercero.
- Datos: $K_s(\text{AgI}) = 1 \cdot 10^{-16}$, $K_s(\text{PbI}_2) = 1 \cdot 10^{-8}$, $K_s(\text{BiI}_3) = 1 \cdot 10^{-18}$.
- S:** a) $\text{Ag}: [\text{I}^-] = 10^{-14} \text{ M}$; $\text{Pb}: [\text{I}^-] = 10^{-3} \text{ M}$; $\text{Bi}: [\text{I}^-] = 4,6 \cdot 10^{-6} \text{ M}$;
b) 1.º: AgI , 2.º: BiI_3 , 3.º: PbI_2 ;
c) $[\text{Ag}^+] = 2,2 \cdot 10^{-11} \text{ M}$; d) $[\text{Ag}^+] = 1 \cdot 10^{-13} \text{ M}$, $[\text{Bi}^{3+}] = 1 \cdot 10^{-9} \text{ M}$



Conceptos básicos

- **Equilibrio químico** es la situación en que en una reacción reversible las concentraciones de todas las sustancias que intervienen permanecen constantes, de forma macroscópica, a lo largo del tiempo.

En el equilibrio:



el equilibrio se establecerá cuando las velocidades directa e inversa sean iguales.

En el caso de reacciones simples, $v_d = v_i = K_d [A]^a [B]^b = K_i [C]^c [D]^d$, es decir:

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

Expresión que se conoce como **Ley de Acción de Masas** (LAM).

- Para una reacción en un momento determinado, denominamos **cociente de reacción** a la expresión:

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

Si Q es mayor que K_c , nos informa de que la reacción se desplazará a la izquierda; si es menor, la reacción irá hacia la derecha; mientras que si es igual, nos encontramos en el equilibrio.

- A la expresión:

$$K_p = \frac{p_c^c p_d^d}{p_a^a p_b^b}$$

la conocemos como **constante de presiones** y nos sirve para calcular las presiones parciales de los gases presentes en un equilibrio.

- K_c y K_p se encuentran relacionadas por la ecuación:

$$K_c = K_p (R T)^{-\Delta n}$$

- Se llama **grado de disociación**, α , al cociente entre la cantidad o concentración de una sustancia que se ha disociado y la cantidad o concentración de esa sustancia presente inicialmente.

$$\alpha = \frac{x}{c}$$

Se puede expresar en %, si se multiplica por 100.

- **Principio de Le Chatelier.** Si en un sistema en equilibrio se modifican los factores externos, el sistema evoluciona en el sentido de oponerse a dicha modificación. El aumento de temperatura favorece la reacción endotérmica, y su disminución, la exotérmica. El aumento de la presión lo desplaza hacia el lado que tenga menos moles gaseosas. El aumento de la concentración de un reactivo o producto desplaza el equilibrio hacia la desaparición de dicha sustancia.
- **Reacciones de precipitación** son aquellas que tienen lugar entre iones en disolución para formar sustancias insolubles.
- **Disolución saturada** es la que se encuentra en equilibrio con un exceso de soluto —no admite más soluto en esa cantidad de disolución—.
- **Solubilidad.** Es la concentración (mol L^{-1}) que tiene un soluto en un disolvente, a una temperatura determinada, cuando la disolución está saturada.
- **Factores determinantes de la solubilidad:**
 - Temperatura.** La mayoría de las sustancias aumentan su solubilidad con la temperatura.
 - Energía.** El que se desprenda más energía al disolverse un soluto favorece un mayor valor de la solubilidad de esta sustancia.
 - Entropía.** Cuanto mayor es el aumento de entropía o desorden de una sustancia al disolverse, mayor es su solubilidad.

La reacción $AB_{(s)} \rightleftharpoons A^+_{(aq)} + B^-_{(aq)}$ tiene una constante de equilibrio igual a:

$$K_s = [A^+_{(aq)}] [B^-_{(aq)}]$$

llamada **producto de solubilidad**.

Para $A_m B_n \rightleftharpoons m A^{n+} + n B^{m-}$ el producto de solubilidad vale:

$$K_s = [A^{n+}_{(aq)}]^m [B^{m-}_{(aq)}]^n$$

La solubilidad y el producto de solubilidad están relacionados por la expresión:

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