

UNIDAD 7

- 1 El estado de equilibrio
- 2 La constante de equilibrio
- 3 Estudio cuantitativo del equilibrio
- 4 Alteraciones del estado de equilibrio. Principio de Le Châtelier
- 5 Equilibrio de solubilidad
- 6 Reacciones de precipitación

ESTRATEGIAS DE RESOLUCIÓN DE PROBLEMAS

ACTIVIDADES DE CONSOLIDACIÓN Y SÍNTESIS

QUÍMICA, TECNOLOGÍA Y SOSTENIBILIDAD **SA**
Agua apta para el consumo

TÉCNICAS DE TRABAJO Y EXPERIMENTACIÓN

Estudio de un equilibrio de precipitación

CONOCIMIENTOS BÁSICOS. EVALUACIÓN

El equilibrio químico



Enfoques

Nos adentramos en esta unidad en el estudio de procesos químicos concretos. Estudiaremos reacciones de gran importancia industrial o vital, en la medida en que pueden vigilar o controlar la calidad del agua que utilizamos.

Una vez que sabemos que una reacción puede producirse y tener lugar a velocidad adecuada, debemos saber que en casi ninguna se logra la transformación total de los reactivos en productos. Dependiendo de si queremos que una sustancia se produzca o no, controlaremos las condiciones del proceso para desplazar el equilibrio químico de la reacción en el sentido adecuado; nuestro objetivo se puede centrar en una sola de las sustancias de la reacción.

Esta posibilidad tendrá gran importancia para hacer que los procesos industriales sean más rentables. Pero también para determinar la presencia de elementos nocivos en el agua y retirarlos de ella. Estos procesos tienen lugar a diario en las plantas de potabilización y depuración del agua que utilizamos. Cuando, por accidente o mala planificación, llegan al agua sustancias que aportan metales pesados, se producen graves daños para el medioambiente y, lo que es peor, enfermedades importantes para las personas que la consumen, llegando incluso a provocar su muerte.

En esta unidad verás cómo la química contribuye a todas estas acciones facilitando procesos adecuados y evitando, una vez más, graves problemas que en otro tiempo sufrían las personas por utilizar agua con tasas elevadas de metales pesados.

Este apartado cubre los siguientes ODS: 3. Meta 3.9; 6. Metas 6.1 y 6.3 (apartado 6.b); 9. Metas 9.2, 9.3 y 9.5, y 11. Metas 11.1, 11.3 y 11.6.



- 1** Formad grupos de trabajo y relacionad el contenido del texto anterior con cada uno de los Objetivos para el Desarrollo Sostenible que se señalan.
- 2** ¿Hay alguna industria química en vuestra Comunidad? Reunid información acerca del proceso que realiza, desde de dónde proceden los reactivos hasta cómo gestiona los residuos. Estableced un debate en clase acerca de las ventajas y desventajas que representa esa instalación para la población y para el medioambiente.

1 El estado de equilibrio

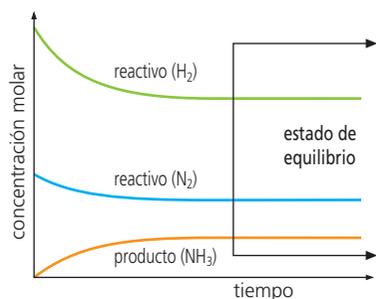


Figura 7.1. A medida que progresa la reacción, disminuye la concentración de los reactivos y aumenta la de los productos hasta que se alcanza el estado de equilibrio.

Si en un recipiente hay sustancias en condiciones de reaccionar, tras un tiempo, aparecerán los productos. La conversión de reactivos en productos casi nunca es total; llega un momento en que la reacción no avanza y la cantidad de cada sustancia permanece constante. Se ha alcanzado un *equilibrio químico*. Observa la figura 7.1:

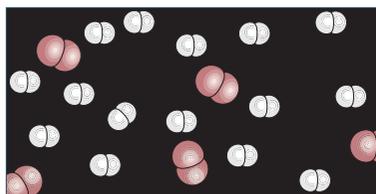


Figura 7.1.a. En un reactor se introducen N_2 y H_2 en condiciones de reaccionar ($400\text{ }^\circ\text{C}$, 200 atm y catalizador adecuado).

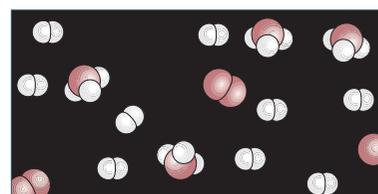
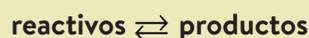


Figura 7.1.b. Al cabo de un tiempo, habrá disminuido la cantidad de N_2 y H_2 y se habrá formado NH_3 : $N_2(g) + 3 H_2(g) \rightarrow 2 NH_3(g)$

Un **sistema** está en **equilibrio químico** cuando su composición no varía con el tiempo. Si las sustancias que forman el sistema son el resultado de una reacción, en el equilibrio hay una cierta cantidad de cada uno de los reactivos y de los productos.

Características del equilibrio químico

El equilibrio químico es reversible. Se puede alcanzar un mismo estado de equilibrio partiendo de los reactivos o de los productos.



Observa la reacción del amoníaco (figura 7.2):

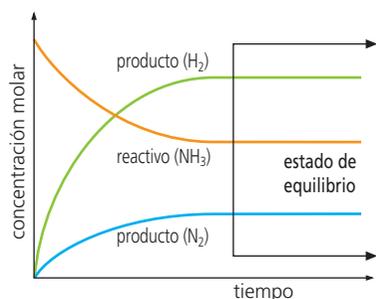


Figura 7.2. Eligiendo las cantidades y las condiciones adecuadas, se puede alcanzar el mismo equilibrio partiendo de N_2 y H_2 o de NH_3 . Por tanto, el equilibrio químico es reversible.

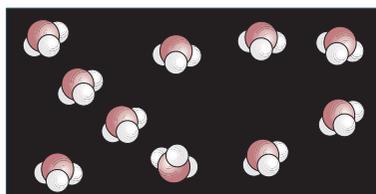


Figura 7.2.a. Introducimos NH_3 en un recipiente, en las condiciones adecuadas de presión y temperatura.

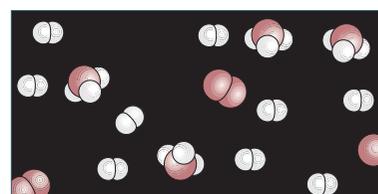


Figura 7.2.b. Al cabo de un tiempo, habrá disminuido su concentración y se habrán formado N_2 y H_2 : $2 NH_3(g) \rightarrow N_2(g) + 3 H_2(g)$

El equilibrio químico es dinámico. Cuando se alcanza el equilibrio químico, la reacción no se para; lo que sucede es que la conversión de reactivos en productos se produce a la misma velocidad que la de productos en reactivos.

Imagina el sistema en equilibrio que se muestra en las figuras 7.3. En el equilibrio se están produciendo reacciones similares a:

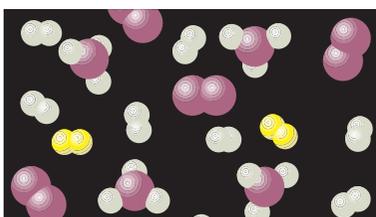
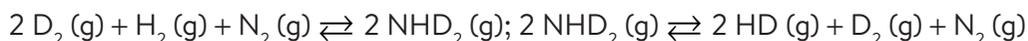


Figura 7.3.a. Si alcanzado el equilibrio se sustituyen algunas moléculas de H_2 por D_2 (D, átomo de deuterio)...

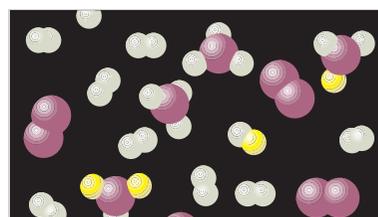


Figura 7.3.b. ...al cabo de un tiempo existirán moléculas de amoníaco y de hidrógeno que incorporan átomos de D.

1.1. Aproximación termodinámica al estado de equilibrio

En la UNIDAD 5 estudiamos que el valor de la ΔG para un sistema permite predecir si va a evolucionar o no en un determinado sentido. Así, para el sistema formado por los gases A, B, C y D, que evoluciona según la reacción:



el valor de ΔG viene determinado por la expresión:

$$\Delta G_{\text{reacción}} = \Delta G_{\text{reacción}}^{\circ} + RT \ln \frac{p_C^c p_D^d}{p_A^a p_B^b}$$

El sistema estará en equilibrio cuando $\Delta G_{\text{reacción}}^{\circ} = 0$. Por tanto:

$$0 = \Delta G_{\text{reacción}}^{\circ} + RT \ln \left(\frac{p_C^c p_D^d}{p_A^a p_B^b} \right)_{\text{equilibrio}}$$

Se denomina **constante de equilibrio** en función de las presiones a la relación:

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

donde p_C , p_D , p_A y p_B representan la presión de cada una de las sustancias en el equilibrio. Su valor es constante para un proceso a una temperatura dada y para un conjunto de coeficientes estequiométricos determinado (recuerda la deducción que aparece en la página 192).

Sustituyendo y despejando K_p , tenemos:

$$0 = \Delta G_{\text{reacción}}^{\circ} + RT \ln K_p$$

$$\Delta G_{\text{reacción}}^{\circ} = -RT \ln K_p$$

$$K_p = e^{-\frac{\Delta G_{\text{reacción}}^{\circ}}{RT}}$$

7.1

Observa en la ecuación 7.1 que K_p se relaciona con $\Delta G_{\text{reacción}}^{\circ}$ o y con la temperatura de trabajo. Del valor de $\Delta G_{\text{reacción}}^{\circ}$ o se puede predecir el que tendrá K_p y la relación que se establecerá, en el equilibrio, entre las presiones parciales de los reactivos y de los productos (tabla 7.1).

Ejercicio resuelto

1. Calcula K_p a 25 °C y a 300 °C del proceso:



Teniendo en cuenta que $\Delta G_{298 \text{ K}}^{\circ} = -32,6 \text{ kJ}$ y $\Delta G_{573 \text{ K}}^{\circ} = +22,4 \text{ kJ}$, ¿qué conclusión se obtiene con respecto a la composición del sistema en equilibrio a cada una de estas temperaturas?

1. Aplicamos la ecuación 7.1:

$$\bullet \text{ A } 25 \text{ }^{\circ}\text{C} : K_p = e^{-\frac{-32,6 \cdot 10^3 \text{ J}}{8,3 \cdot 298 \text{ K}}} = 5,2 \cdot 10^5$$

$$\bullet \text{ A } 300 \text{ }^{\circ}\text{C} : K_p = e^{-\frac{22,4 \cdot 10^3 \text{ J}}{8,3 \cdot 573 \text{ K}}} = 9,0 \cdot 10^{-3}$$

2. La interpretación del resultado es:

- Cuando el sistema está en equilibrio a 25 °C: $p_{\text{NH}_3}^2 > p_{\text{N}_2} p_{\text{H}_2}^3$
- Cuando el sistema está en equilibrio a 300 °C: $p_{\text{NH}_3}^2 < p_{\text{N}_2} p_{\text{H}_2}^3$

Recuerda

- $\Delta G < 0$: proceso espontáneo en el sentido en que está descrito.
A y B se transforman en C y D.
- $\Delta G > 0$: proceso no espontáneo en el sentido en que está descrito. Es espontáneo en sentido inverso.
C y D se transforman en A y B.
- $G = 0$: sistema en equilibrio. No hay transformación neta.

$\Delta G_{\text{reacción}}^{\circ}$	K_p	En equilibrio...
< 0	> 1	$(p_C^c p_D^d) > (p_A^a p_B^b)$
> 0	< 1	$(p_C^c p_D^d) < (p_A^a p_B^b)$
= 0	= 1	$(p_C^c p_D^d) = (p_A^a p_B^b)$

Tabla 7.1. Relación entre ΔG° (estándar), K_p y las presiones parciales de reactivos y productos en equilibrio.

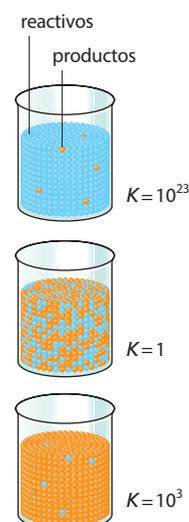


Figura 7.4. La abundancia relativa de reactivos y productos en equilibrio depende del valor de K . Si $K > 1$, son más abundantes los productos; si $K < 1$, hay más los reactivos, y si $K = 1$, ambos están en la misma proporción.

Constante de equilibrio y temperatura

- En un **proceso exotérmico**, la constante de equilibrio disminuye al aumentar la temperatura.
- En un **proceso endotérmico**, la constante de equilibrio aumenta al aumentar la temperatura.

Relación entre la constante de equilibrio y la temperatura

En la UNIDAD 5 estudiamos que la ΔG° depende de la temperatura, es decir, presenta diferentes valores para distintas temperaturas, lo que determina que la constante K_p también dependa de la temperatura.

$$\Delta G_{\text{reacción}}^\circ = \Delta H - T\Delta S^\circ = -RT \ln K_p$$

Reordenando la expresión, resulta:

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

$$\text{Temperatura } T_1: \ln K_{p_1} = \frac{1}{R} \left(\Delta S^\circ - \frac{\Delta H^\circ}{T_1} \right) \quad \text{Temperatura } T_2: \ln K_{p_2} = \frac{1}{R} \left(\Delta S^\circ - \frac{\Delta H^\circ}{T_2} \right)$$

Restando ambas expresiones, resulta:

$$\ln K_{p_1} - \ln K_{p_2} = \frac{1}{R} \left(\Delta S^\circ - \frac{\Delta H^\circ}{T_1} - \Delta S^\circ + \frac{\Delta H^\circ}{T_2} \right)$$

Recuerda que la ΔH° y la ΔS° de una reacción apenas varían con la temperatura.

$$\ln \frac{K_{p_1}}{K_{p_2}} = \frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

7.2

Esta es la **ecuación de Van't Hoff** que permite conocer la K_p de una reacción a determinada temperatura a partir de la K_p a otra temperatura y de la ΔH° de la reacción.

Ejercicio resuelto

- II Calcula K_p a 300 °C del proceso: $\text{N}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NH}_3(\text{g})$
Sabemos que K_p (a 25 °C) = $5,2 \cdot 10^5$ y que $H_{\text{reacción}}^\circ = -92,2 \text{ kJ}$.

$$\ln \frac{K_{p_1}}{K_{p_2}} = \frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$$\ln \frac{5,2 \cdot 10^5}{K_{p_2}} = \frac{-92,2 \cdot 10^3 \text{ J}}{8,3 \text{ J/K}} \left(\frac{1}{573} - \frac{1}{298} \right) = 17,88 \Rightarrow \frac{5,2 \cdot 10^5}{K_{p_2}} = e^{17,88}$$

$$\frac{5,2 \cdot 10^5}{K_{p_2}} = 5,8 \cdot 10^7 \Rightarrow K_{p_2} = \frac{5,2 \cdot 10^5}{5,8 \cdot 10^7} = 8,97 \cdot 10^{-3}$$

Compruébalo con la reacción de obtención del NH_3 del ejercicio resuelto I.

Recuerda

La constante de equilibrio se establece en función de las concentraciones de las sustancias. Más adelante veremos que, si las sustancias son gases, se pueden relacionar las constantes de equilibrio expresadas de ambas formas.

1.2. Aproximación cinética al estado de equilibrio

Algunos autores establecen una relación entre la constante de equilibrio de un proceso y las constantes de velocidad de las reacciones directa e inversa que conducen a dicho proceso. Por ejemplo, para el proceso: $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2 \text{NO}_2$

$$v_{\text{directa}} = K_{\text{directa}} [\text{N}_2\text{O}_4]; \quad v_{\text{inversa}} = K_{\text{inversa}} [\text{NO}_2]^2$$

Cuando se alcanza el equilibrio: $v_{\text{directa}} = v_{\text{inversa}}$

$$K_{\text{directa}} [\text{N}_2\text{O}_4] = K_{\text{inversa}} [\text{NO}_2]^2 \Rightarrow \frac{K_{\text{directa}}}{K_{\text{inversa}}} = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]} = K_{\text{equilibrio}}$$

Esta relación entre la ecuación de velocidad y la estequiometría de la reacción solo se cumple el caso de reacciones elementales, que transcurren en un solo paso. Por tanto, con carácter general, no se verifica la relación:

$$\frac{K_{\text{directa}}}{K_{\text{inversa}}} = K_{\text{equilibrio}}$$

2 La constante de equilibrio

Tras múltiples estudios experimentales, los químicos noruegos **Cato M. Guldberg** (1836-1902) y **Peter Waage** (1833-1900) establecieron que, cuando un sistema alcanzaba el estado de equilibrio químico, el cociente entre las concentraciones de los productos de la reacción y las de los reactivos, elevada cada una a su coeficiente estequiométrico, tenía un valor constante para una temperatura dada. En 1864 enunciaron la **ley del equilibrio químico** o **ley de acción de masas**:

Para un proceso genérico, $a A + b B \rightleftharpoons c C + d D$, la **constante de equilibrio**, K_e , es:

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

donde $[A]$, $[B]$, $[C]$ y $[D]$ representan la concentración de cada sustancia en el estado de equilibrio, y a , b , c y d , su coeficiente estequiométrico en esta reacción.

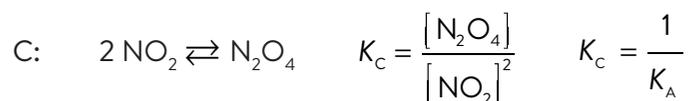
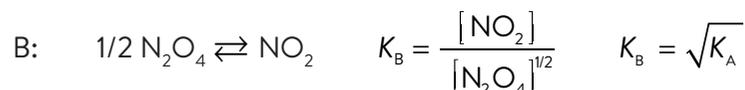
En la tabla siguiente se muestra el resultado de varios experimentos para el proceso $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2 NO_2(g)$.

Experimento	$[N_2O_4]_i$	$[NO_2]_i$	$[N_2O_4]_e$	$[NO_2]_e$	$([NO_2]^2/[N_2O_4])_{\text{equilibrio}}$
1	1	0	0,96	0,09	$8,4 \cdot 10^{-3}$
2	5	0	4,80	0,20	$8,3 \cdot 10^{-3}$
3	10	0	9,72	0,28	$8,1 \cdot 10^{-3}$
4	0	1	0,47	0,06	$7,6 \cdot 10^{-3}$
5	0	5	2,43	0,14	$8,1 \cdot 10^{-3}$
6	2	2	2,92	0,16	$8,8 \cdot 10^{-3}$

Podemos comprobar que esta ley se cumple con independencia de la concentración de cada sustancia al comienzo del proceso, e, incluso, de que se llegue al equilibrio partiendo de los reactivos, de los productos o de ciertas cantidades de ambos. Por tanto, **K_e solo depende de la temperatura.**

Relación entre la constante de equilibrio y la definición del proceso

Ten en cuenta que el valor de la constante de equilibrio depende del modo en que se defina el proceso. Para el ejemplo que venimos comentando, la definición puede ser:

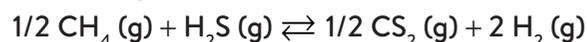


Actividades

1 Escribe la expresión de la constante de equilibrio de los siguientes procesos:

- $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2 NO_2(g)$
- $2 HI(g) \rightleftharpoons H_2(g) + I_2(g)$
- $N_2(g) + 3 H_2(g) \rightleftharpoons 2 NH_3(g)$

2 Considera el proceso:



Si K_c vale 0,19 a 960 °C, calcula su valor cuando el proceso está ajustado de manera que se obtenga 1 mol de H_2 y cuando el proceso es el inverso al propuesto.

Unidades de la constante de equilibrio

La constante de equilibrio se define para cada proceso y, por tanto, sus unidades dependerán de los coeficientes estequiométricos con los que se escribe. Para un proceso genérico:

$$a A + b B \rightleftharpoons c C + d D$$

$$K_c = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \quad \text{y} \quad K_p = \frac{p_C^c p_D^d}{p_A^a p_B^b}$$

Como la concentración de las sustancias viene dada en mol/L, la unidad de K_c es $(\text{mol/L})^{(c+d)-(a+b)}$.

Por ejemplo, para el proceso: $\text{N}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NH}_3(\text{g})$

$$K_c = \frac{[\text{NH}_3]^2 (\text{mol/L})^2}{[\text{N}_2] (\text{mol/L}) [\text{H}_2]^3 (\text{mol/L})^3} = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3} (\text{mol/L})^{-2}$$

mientras que para el proceso: $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NO}_2(\text{g})$

$$K_c = \frac{[\text{NO}_2]^2 (\text{mol/L})^2}{[\text{N}_2\text{O}_4] (\text{mol/L})} = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]} (\text{mol/L})$$

y para el proceso: $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{HI}(\text{g})$

$$K_c = \frac{[\text{HI}]^2 (\text{mol/L})^2}{[\text{H}_2] (\text{mol/L}) [\text{I}_2] (\text{mol/L})} = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]}$$

Como puede comprobarse, en este último caso, K_c no tiene unidades.

2.1. Relación entre K_c y K_p

Inicialmente, la ley de acción de masas relaciona las concentraciones de las sustancias que participan de un equilibrio químico con la constante de equilibrio. Pero si las sustancias son gases, puede resultar útil relacionar la presión parcial de las sustancias que se encuentran en el estado de equilibrio; la constante, en este caso, se llamará K_p porque está expresada en función de presiones. Ambas constantes (K_c y K_p) se pueden relacionar matemáticamente. Imagina el siguiente proceso genérico:



Si el sistema está en equilibrio, a una temperatura dada se cumple que:

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

Si las sustancias que forman el sistema son gases y se miden las presiones parciales de cada una en el equilibrio, para una temperatura dada se cumple:

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

Las leyes de los gases ideales permiten relacionar la presión parcial que ejerce un gas con su concentración y temperatura:

$$pV = nRT \Rightarrow p = \frac{n}{V} RT$$

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

$$K_p = K_c (RT)^{(c+d)-(a+b)} = K_c (RT)^{\Delta n}$$

7.3

Observa que si la suma de los coeficientes estequiométricos de los reactivos y de los productos coincide, el valor de K_c coincide con el de K_p .

K adimensional

Con mucha frecuencia, la constante de equilibrio se expresa como un número adimensional.

En los cálculos con constantes de equilibrio, las distintas magnitudes vienen expresadas normalmente en las siguientes unidades:

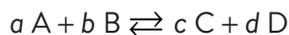
- $[c]$, en mol/L
- p , en atm
- T , en K

Además, el valor de la constante de los gases es:

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

2.2. Evolución hacia el equilibrio

Supongamos que tenemos un sistema formado por varias sustancias relacionadas mediante una reacción química cualquiera:



El **cociente de reacción, Q**, es la relación existente entre las concentraciones de los productos y las concentraciones de los reactivos, elevadas ambas a sus respectivos coeficientes estequiométricos:

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

Si comparamos Q con la K_c del sistema, podemos predecir su evolución:

Si $Q < K_c$	reactivos \rightarrow productos	$[C]^c [D]^d < ([C]^c [D]^d)_{\text{equilibrio}}$
Si $Q > K_c$	productos \rightarrow reactivos	$[A]^a [B]^b < ([A]^a [B]^b)_{\text{equilibrio}}$
Si $Q = K_c$	sistema en equilibrio	no evoluciona

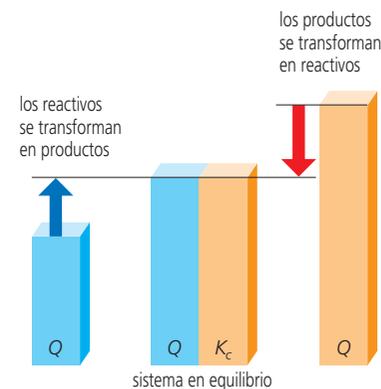


Figura 7.5. La comparación de Q con K_c nos permite predecir cómo va a evolucionar un sistema.

Ejercicio resuelto

III A 100 °C, el bromuro de nitrosilo se descompone según la siguiente reacción, cuya K_p es 60: $2 \text{NOBr (g)} \rightleftharpoons 2 \text{NO (g)} + \text{Br}_2 \text{(g)}$

En un recipiente de 10 L se introduce 1 mol de cada una de estas sustancias y se calienta el conjunto hasta los 100 °C. Determina si el sistema estará en equilibrio y, en caso contrario, en qué sentido va a evolucionar.

Para saber si el sistema está o no en equilibrio, hay que conocer el valor de Q y compararlo con K_c . Como los datos de las cantidades de las sustancias permiten calcular fácilmente su concentración, se obtiene el valor de K_c .

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n} \Rightarrow 60 = K_c (0,082 \cdot 373)^{(2+1-2)} \Rightarrow K_c = \frac{60}{0,082 \cdot 373} = 1,96$$

$$Q = \frac{[\text{NO}]^2 \cdot [\text{Br}_2]}{[\text{NOBr}]^2} = \frac{\left(\frac{1}{10}\right)^2 \cdot \frac{1}{10}}{\left(\frac{1}{10}\right)^2} = 0,1$$

Como $Q < K_c$, el sistema no está en equilibrio y evolucionará de modo que aumente la concentración de productos.

Recuerda

La relación entre K_p y K_c está determinada por esta expresión:

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

Actividades

3 Para el proceso $\text{N}_2 \text{(g)} + 3 \text{H}_2 \text{(g)} \rightleftharpoons 2 \text{NH}_3 \text{(g)}$, la K_c , a 380 °C, vale 1,17. Calcula K_p a esa temperatura.

S: $K_p = 4,08 \cdot 10^{-4}$

4 Para el proceso $\text{CO (g)} + \text{Cl}_2 \text{(g)} \rightleftharpoons \text{COCl}_2 \text{(g)}$, la K_p , a 700 °C, vale $4 \cdot 10^{-2}$. Determina K_c a esa temperatura si la presión total del sistema es 1,5 atm.

S: $K_c = 3,19$

5 En un recipiente de 0,5 L se introduce 1 mol de H_2O , 1 mol de CO, 2 mol de H_2 y 2 mol de CO_2 . Se calientan hasta 600 °C, temperatura a la cual se pueden transformar según el proceso siguiente:

$\text{CO (g)} + \text{H}_2\text{O (g)} \rightleftharpoons \text{CO}_2 \text{(g)} + \text{H}_2 \text{(g)}$, cuya K_c , a esa temperatura, es 1,5. Determina en qué sentido evolucionará el sistema.

6 Considera el proceso: $2 \text{HI (g)} \rightleftharpoons \text{H}_2 \text{(g)} + \text{I}_2 \text{(g)}$, en el cual $K_c = 155$ a 500 K. Calcula K_p a esa temperatura.

S: $K_p = 155$

7 La constante de equilibrio del siguiente sistema vale 54,27 a 42 °C: $\text{H}_2 \text{(g)} + \text{I}_2 \text{(g)} \rightleftharpoons 2 \text{HI (g)}$

a) ¿Qué valor tiene la constante del proceso de formación de un mol de yoduro de hidrógeno?

b) ¿Cuánto vale la constante de equilibrio del proceso de descomposición de un mol de HI?

c) Si en un matraz se introduce, en las condiciones de trabajo iniciales, 0,3 mol de hidrógeno, 0,27 mol de yodo y 1 mol de yoduro de hidrógeno, ¿hacia dónde se desplazará el equilibrio?

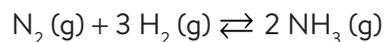
S: a) 7,37; b) 0,136

2.3. Equilibrios homogéneos y heterogéneos

Las sustancias que participan en las reacciones químicas se pueden encontrar en cualquier tipo de estado: sólido, líquido o gaseoso.

Los **equilibrios homogéneos** son aquellos en los que todas las sustancias que forman el sistema se encuentran en el mismo estado físico. Todas las sustancias que participan en un equilibrio homogéneo deben estar presentes en la expresión de su constante de equilibrio.

Un ejemplo de equilibrio homogéneo es la obtención de amoníaco:



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

Los **equilibrios heterogéneos** son aquellos en los que no todas las sustancias que forman el sistema se encuentran en el mismo estado físico. Por ejemplo, sustancias sólidas o líquidas en equilibrio con sustancias gaseosas o sustancias sólidas en equilibrio con sustancias en disolución.

A diferencia de lo que sucede en los equilibrios homogéneos, las sustancias que están en fase heterogénea no se incluyen en la expresión de su constante de equilibrio. Esto se debe a que en esa constante solo aparecen las sustancias cuya concentración o presión varía en el proceso que lleva al equilibrio.

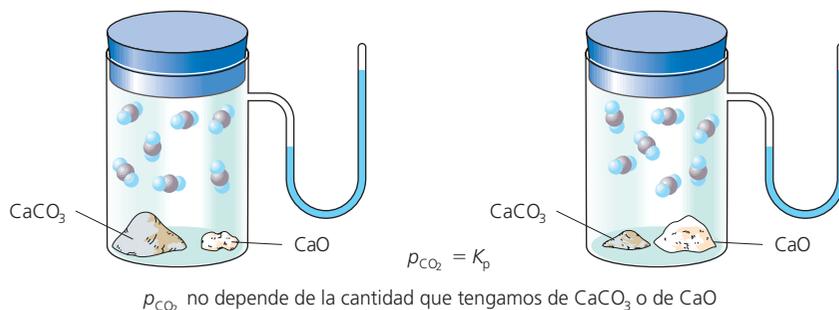


Figura 7.6. Ejemplo de equilibrio heterogéneo. Las especies que están en fase sólida no influyen en el equilibrio gaseoso.

En la figura 7.6 se muestra la descomposición del $\text{CaCO}_3 (\text{s})$ que tiene lugar cuando calentamos esta sustancia por encima de 800°C . El proceso y sus constantes de equilibrio se representan a continuación:



$$K_p = p_{\text{CO}_2} \quad \text{y} \quad K_c = [\text{CO}_2]$$

No intervienen las concentraciones ni las presiones del CaCO_3 o del CaO , porque no cambian en todo el proceso que conduce al equilibrio.

El único factor que puede hacer que cambie la concentración o la presión de dióxido de carbono en el equilibrio es la temperatura a la que se lleva a cabo el proceso. Un cambio en la temperatura provoca un cambio en la constante de equilibrio.

Más adelante, en esta unidad, veremos el equilibrio de solubilidad. En él, una sustancia sólida está en equilibrio con sus iones disueltos. Es un ejemplo de equilibrio heterogéneo:

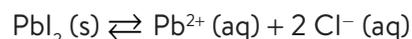
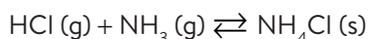
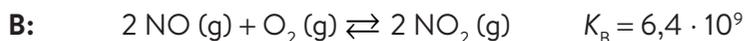


Figura 7.7. Ejemplo de equilibrio heterogéneo. Al abrir una botella de HCl comercial cerca de otra botella de NH_4OH también comercial, los vapores de HCl y de NH_3 que salen de ambas forman NH_4Cl ; es el humo blanco que se aprecia en la imagen. Esta reacción constituye un ejemplo de equilibrio heterogéneo:



2.4. Equilibrios en varias etapas

En ocasiones hay procesos que tienen lugar de forma encadenada en circunstancias idóneas (por ejemplo, si existe la suficiente cantidad de reactivo). Podremos estudiar el equilibrio al que conduce cada uno de esos procesos de forma aislada, o en el conjunto. Un ejemplo de esta situación son las reacciones que se producen en los cilindros del motor de un automóvil, mientras tiene lugar la combustión de gasolina. El nitrógeno del aire puede reaccionar con el oxígeno para dar monóxido de nitrógeno, que, en presencia de un exceso de oxígeno, puede transformarse en dióxido de nitrógeno, un gran contaminante atmosférico que contribuye a la formación de **smog fotoquímico**.



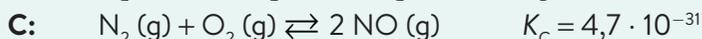
$$K_A = \frac{[\text{NO}]^2}{[\text{N}_2][\text{O}_2]} \quad K_B = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{NO}]^2[\text{O}_2]}$$

$$K_{A+B} = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2][\text{O}_2]^2} = \frac{[\text{NO}]^2}{[\text{N}_2][\text{O}_2]} \cdot \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{NO}]^2[\text{O}_2]} = K_A K_B$$

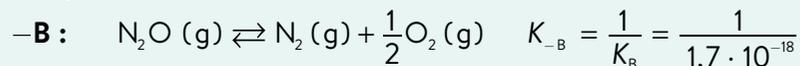
Si una reacción se puede expresar como la suma de dos o más reacciones, la constante de equilibrio de la reacción global está determinada por el producto de las constantes de equilibrio de las reacciones individuales.

Ejercicio resuelto

IV Calcula la constante K_e del proceso: $\text{N}_2\text{O}(\text{g}) + 1/2 \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NO}(\text{g})$ Para ello, parte de las constantes de los procesos B y C:



El proceso cuya constante buscamos se puede obtener sumando al proceso C el proceso B invertido.



$$K_e = \frac{[\text{NO}]^2}{[\text{N}_2\text{O}][\text{O}_2]^{1/2}} = \frac{[\text{N}_2][\text{O}_2]^{1/2}}{[\text{N}_2\text{O}]} \cdot \frac{[\text{NO}]^2}{[\text{N}_2][\text{O}_2]} \Rightarrow K_e = K_{-B} K_C = 2,8 \cdot 10^{-13}$$

Smog fotoquímico SA

Realiza una investigación sobre el smog fotoquímico y prepara una presentación en la que analices cómo se produce, qué problemas causa a la población y dónde es más fácil que se produzca. Señala algunos métodos para reducir su efecto y valora si te parecen o no adecuados.



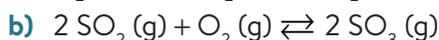
Figura 7.8.

Recuerda

La constante de equilibrio del proceso invertido es la inversa de la constante del proceso con respecto al que está definido.

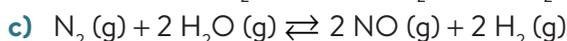
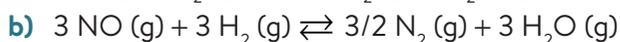
Actividades

8 ■ Escribe la K_c de los siguientes procesos:

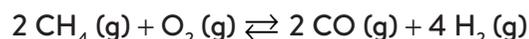


9 ■ A determinada temperatura, la K_p para el proceso: $2 \text{NO}(\text{g}) + 2 \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ vale $6,5 \cdot 10^2$.

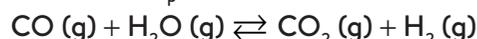
Halla, a esa temperatura, el valor de la K_p para:



10 ■ El hidrógeno es un combustible más eficaz que el metano, por ello interesa la transformación de uno en otro. El proceso sucede en estas dos etapas:



$$K_p = 9,34 \cdot 10^{28}$$



$$K_p = 1,37$$

Escribe la reacción global de transformación del CH_4 en H_2 y determina su K_p a esta temperatura. Ajusta la ecuación para transformar 1 mol de metano.

S: $4,19 \cdot 10^{14}$

3 Estudio cuantitativo del equilibrio

Supongamos un sistema químico que evoluciona hacia un estado de equilibrio cuyo proceso podemos representar mediante una ecuación química. Para conocer la composición del sistema en el estado de equilibrio, es necesario saber su composición en uno de los estados (inicial o en el que se encuentre) y el valor de la constante de equilibrio a la temperatura de trabajo. El valor de la constante se corresponderá con un conjunto concreto de coeficientes estequiométricos de la ecuación química. En el balance se tendrá en cuenta:

- La **cantidad inicial** de las sustancias relacionadas por el proceso. Según el caso, se expresarán en función de concentraciones (c_i) o presiones (p_i).
- La **cantidad de sustancia que reacciona**. En el avance hacia el equilibrio, unas sustancias desaparecen (normalmente los reactivos) y otras se forman (normalmente los productos). Llamando x a la cantidad (concentración o presión) de una de las sustancias, la estequiometría del proceso permite evaluar las cantidades de las demás sustancias.
- La **cantidad de cada sustancia en el equilibrio**. Si la sustancia desaparece a medida que el sistema evoluciona, en el equilibrio tendremos la cantidad inicial menos la que ha reaccionado y al contrario sucede cuando la sustancia se forma a medida que avanza el proceso.

Observa el proceso general en el que la sustancia AB se descompone en A_2 y B_2 .

Balance en función de concentraciones				Balance en función de presiones			
	$2 AB \rightleftharpoons A_2 + B_2$				$2 AB \rightleftharpoons A_2 + B_2$		
Inicial	c_i	0	0	Inicial	p_i	0	0
Reacciona	$-2x$	x	x	Reacciona	$-2x$	x	x
Equilibrio	$c_i - 2x$	x	x	Equilibrio	$p_i - 2x$	x	x

Para evitar trabajar con fracciones, hemos llamado x a la cantidad (concentración o presión) de la sustancia con menor coeficiente estequiométrico, en este caso A_2 . La estequiometría del proceso determina que se forma la misma cantidad de la otra sustancia, B_2 y desaparece el doble de la sustancia AB.

Cuando en una reacción se descompone una sustancia, se denomina **grado de disociación** o **coeficiente de disociación** (α) a la fracción de moléculas que se descomponen al alcanzar el equilibrio:

$$\alpha = \frac{\text{cantidad de sustancia que reacciona}}{\text{cantidad de sustancia inicial}}$$

Se puede expresar tanto en función de concentraciones como de presiones. Para el ejemplo que se indica, el grado de disociación de la sustancia AB es:

$$\alpha = \frac{2x}{c_i}, \text{ donde } x \text{ indica concentración y } \alpha = \frac{2x}{p_i}, \text{ donde } x \text{ indica presión}$$

El grado de disociación no tiene unidades; al multiplicarlo por 100, se obtiene el porcentaje de disociación:

$$\alpha \cdot 100 = \text{porcentaje de disociación}$$

Además, hay otros dos planteamientos típicos en los problemas de equilibrio:

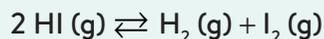
1. El cálculo de la constante de equilibrio, conociendo la proporción de sustancia que reacciona (ejercicio resuelto VI).
2. Teniendo presentes las cantidades de todas las sustancias que intervienen en un proceso, determinar el modo en que va a evolucionar el sistema y la composición del estado de equilibrio. En este caso es necesario conocer la constante de equilibrio a la temperatura de trabajo (ejercicio resuelto VII).

Recuerda

Si el equilibrio es homogéneo, en K participan todas las sustancias, mientras que si es heterogéneo, solo estarán las sustancias cuya concentración o presión varía en el proceso que lleva al equilibrio.

Ejercicios resueltos

- V** En un recipiente de 2 L se introducen 0,5 mol de HI y se calientan hasta 450 °C. A esa temperatura, el HI se encuentra en estado gaseoso y se descompone en I₂ y H₂, también en estado gaseoso. Determina la composición del sistema en el equilibrio y el grado de disociación del HI, sabiendo que, a esa temperatura, la K_c para el siguiente proceso es 0,02:



	2 HI (g)	⇌	H ₂ (g)	+	I ₂ (g)
Inicial	0,5 mol		0		0
Reacciona	-2x		x		x
Equilibrio	0,5 - 2x		x		x

La estequiometría de la reacción determina que, cada vez que se forma 1 mol de H₂ y de I₂, han debido desaparecer 2 mol de HI. Como desconocemos estas cantidades, suponemos que se forma una cantidad x de cada producto. La K_c relaciona las concentraciones de las distintas sustancias en el estado de equilibrio. Como el sistema está en un recipiente de 2 L:

$$K_c = \frac{[\text{H}_2][\text{I}_2]}{[\text{HI}]^2} \Rightarrow 0,02 = \frac{\frac{x}{2} \cdot \frac{x}{2}}{\left(\frac{0,5 - 2x}{2}\right)^2} = \frac{x^2}{(0,5 - 2x)^2}$$

Hacemos las correspondientes operaciones, reordenamos la ecuación y resolvemos:

$$0,02 [0,5^2 - 2 \cdot 0,5 \cdot 2x + (2x)^2] = x^2$$

$$0,92 x^2 + 0,04 x - 0,005 = 0; x = 5,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

La composición del sistema en equilibrio es:

$$n(\text{HI}) = 0,5 - 2 \cdot 5,5 \cdot 10^{-2} = 0,4 \text{ mol}$$

$$n(\text{H}_2) = n(\text{I}_2) = 5,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

El grado de disociación será:

$$\alpha = \frac{\text{cantidad de sustancia que reacciona}}{\text{cantidad de sustancia inicial}} = \frac{2x}{0,5} = \frac{2 \cdot 5,5 \cdot 10^{-2}}{0,5} = 0,22$$

- VI** En un recipiente de 0,5 L se introduce 1 mol de cloruro de nitrosilo (NOCl). Se calienta hasta 460 °C y observamos que se descompone en los gases Cl₂ y NO. Cuando se alcanza el equilibrio, se ha descompuesto el 33 % de la sustancia inicial. Determina la constante de equilibrio del proceso a esa temperatura.

1. Escribimos la ecuación del proceso y planteamos el esquema de la evolución del sistema hasta alcanzar el equilibrio:

	2 NOCl (g)	⇌	Cl ₂ (g)	+	2 NO (g)
Inicial	1 mol		0		0
Reacciona	-0,33 · 1		1/2 · 0,33 · 1		0,33 · 1
Equilibrio	1 - 0,33		0,16		0,33

2. Relacionamos las concentraciones en equilibrio con el valor de la constante. La reacción se lleva a cabo en un recipiente de 0,5 L.

$$K_c = \frac{[\text{Cl}_2][\text{NO}]^2}{[\text{NOCl}]^2} = \frac{\frac{0,16}{0,5} \cdot \left(\frac{0,33}{0,5}\right)^2}{\left(\frac{0,67}{0,5}\right)^2} = 7,8 \cdot 10^{-2}$$

PARA ESTUDIAR UN PROCESO DE EQUILIBRIO

1. Se escribe el proceso ajustado para la estequiometría apropiada a la constante.

2. Se establece la cantidad inicial (moles o concentración) de cada una de las sustancias presentes.

Se evalúa Q.

3. Se analiza el sentido en que evoluciona el sistema.

Con la estequiometría de la reacción.

4. Se determinan las cantidades que reaccionan (aparecen o desaparecen) de cada sustancia.

Con la constante de equilibrio.

5. Se hallan las cantidades de cada sustancia en el estado de equilibrio.

Ejercicios resueltos

VII En un recipiente de 0,5 L se introducen 1 mol de H_2O , 1 mol de CO , 2 mol de H_2 y 2 mol de CO_2 . Se calientan hasta los 600°C , temperatura a la cual se pueden transformar según el proceso: $\text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$. Su K_c a esa temperatura es de 1,5. Determina en qué sentido evolucionará el sistema y cuál será su composición en el equilibrio.

- Se determina si el sistema se encuentra en equilibrio. Para ello, se calcula el cociente de reacción y se compara con la constante de equilibrio:

$$Q = \frac{[\text{CO}_2][\text{H}_2]}{[\text{CO}][\text{H}_2\text{O}]} = \frac{\frac{2}{0,5} \cdot \frac{2}{0,5}}{\frac{1}{0,5} \cdot \frac{1}{0,5}} = 4$$

Como $Q > K_c$, el sistema evoluciona hacia la izquierda.

- Se plantea la evolución del sistema hasta alcanzar el equilibrio.

	$\text{CO}(\text{g})$	+	$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	\rightleftharpoons	$\text{CO}_2(\text{g})$	+	$\text{H}_2(\text{g})$
Inicial	1 mol		1 mol		2 mol		2 mol
Reacciona	x		x	←	-x		-x
Equilibrio	1+x		1+x		2-x		2-x

- Relacionamos las concentraciones en el equilibrio con el valor de K_c :

$$K_c = \frac{[\text{CO}_2][\text{H}_2]}{[\text{CO}][\text{H}_2\text{O}]} = \frac{\frac{2-x}{0,5} \cdot \frac{2-x}{0,5}}{\frac{1+x}{0,5} \cdot \frac{1+x}{0,5}} = 1,5$$

Resolviendo la ecuación de segundo grado resultante, obtenemos:

$$0,5x^2 + 7x - 2,5 = 0; x = 0,35 \text{ mol}$$

- La composición del sistema en el estado de equilibrio es:

$$n(\text{CO}_2) = n(\text{H}_2) = 2 - 0,35 = 1,65 \text{ mol, o bien } [\text{CO}_2] = [\text{H}_2] = 3,3 \text{ M}$$

$$n(\text{CO}) = n(\text{H}_2\text{O}) = 1 + 0,35 = 1,35 \text{ mol, o bien } [\text{CO}] = [\text{H}_2\text{O}] = 2,7 \text{ M}$$

VIII A 400°C , el NaHCO_3 se descompone parcialmente:



Se introduce $\text{NaHCO}_3(\text{s})$ en un recipiente cerrado de 2 L al vacío y se calienta a 400°C . Cuando se alcanza el equilibrio la presión en el interior del recipiente es de 0,962 atm. Calcula:

- El valor de K_p y K_c .
- La cantidad (en gramos) de $\text{NaHCO}_3(\text{s})$ que se habrá descompuesto.
- Si había 1,0 g de $\text{NaHCO}_3(\text{s})$, ¿cuánto queda tras el equilibrio?

- Se escribe la ecuación ajustada y se plantea la evolución del sistema.

	$2 \text{NaHCO}_3(\text{s})$	\rightleftharpoons	$\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{s})$	+	$\text{CO}_2(\text{g})$	+	$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$
Inicial	y mol		0		0		0
Reacciona	-2x mol		x mol		x mol		x mol
Equilibrio	y - 2x mol		x mol		x mol		x mol

- Se estudia el equilibrio. La presión de 0,962 atm debe ser ejercida por las únicas sustancias gaseosas: CO_2 y H_2O . Determinamos los moles de cada una de ellas (x) utilizando la ecuación de los gases:

$$n_T = \frac{pV}{RT} = \frac{0,962 \cdot 2}{0,082 \cdot (273 + 400)} = 0,035 \text{ mol}$$

$$n_T = 2x \Rightarrow n_{\text{CO}_2} = n_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{0,035}{2} = 1,75 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

Recuerda

En un equilibrio heterogéneo, las sustancias que están en fase heterogénea no se incluyen en la expresión de su constante de equilibrio, solo las sustancias cuya concentración o presión varía en el proceso que lleva al equilibrio, es decir, las gaseosas.

- a) Como es un equilibrio heterogéneo, en la K_e solo intervendrán las sustancias en estado gaseoso:

$$p_{\text{CO}_2} = p_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{0,962}{2} = 0,481 \text{ atm}$$

$$K_p = p_{\text{CO}_2} \cdot p_{\text{H}_2\text{O}} = 0,481 \cdot 0,481 = 0,231$$

$$K_c = [\text{CO}_2][\text{H}_2\text{O}] = \frac{1,75 \cdot 10^{-2}}{2} \cdot \frac{1,75 \cdot 10^{-2}}{2} = 7,66 \cdot 10^{-5}$$

También la podríamos calcular haciendo uso de la relación:

$$K_p = K_c(RT)^{\Delta n}; K_c = K_p(RT)^{-\Delta n} = 0,231 \cdot (0,082 \cdot 673)^{-2} = 7,58 \cdot 10^{-5}$$

- b) La estequiometría permite determinar que se han descompuesto 2x mol de NaHCO_3 . Calculamos la cantidad equivalente en gramos:

$$M(\text{NaHCO}_3) = 23 + 1 + 12 + 16 \cdot 3 = 84 \text{ g/mol}$$

$$2 \cdot 1,75 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot 84 \text{ g/mol} = 2,94 \text{ g}$$

- c) La cantidad de NaHCO_3 que se habrá descompuesto cuando se alcance el equilibrio no depende de la cantidad inicial, siempre que esta sea suficiente para que se descompongan 2,94 g. Si inicialmente solo hay 1,0 g, se descompondrá totalmente.

Actividades

- 11 En un recipiente de 2 L se introducen 2,1 mol de CO_2 y 1,6 mol de H_2 y se calientan a 1800 °C. Una vez alcanzado el equilibrio de la reacción: $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$, se analiza la mezcla y se encuentra que hay 0,9 mol de CO_2 . Calcula:

- a) La concentración de cada especie en el equilibrio.
b) La constante de equilibrio a esa temperatura. Indica si se trata de K_c o K_p .

S: a) $[\text{CO}_2] = 0,45 \text{ M}$; $[\text{H}_2] = 0,20 \text{ M}$;
 $[\text{CO}] = 0,60 \text{ M}$; $[\text{H}_2\text{O}] = 0,60 \text{ M}$; b) $K_c = K_p = 4$

- 12 En estado gaseoso, el I_2 y el Cl_2 reaccionan según la ecuación: $\text{I}_2(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{ICl}(\text{g})$

En un recipiente de 5 L se introducen 0,5 mol de ICl y se establecen las condiciones de reacción. Calcula la concentración de cada especie en el equilibrio si K_c es 9.

S: $[\text{I}_2] = [\text{Cl}_2] = 0,02 \text{ M}$; $[\text{ICl}] = 0,06 \text{ M}$

- 13 Al calentarse, el SO_3 se descompone según el proceso: $2 \text{SO}_3(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$. Si se calientan 1,6 g de SO_3 en un recipiente de 2 L, a 800 °C, se alcanza el equilibrio a 1,25 atm. Calcula el grado de disociación del SO_3 y el valor de K_p y K_c en esas condiciones.

S: $\alpha = 0,84$; $K_p = 10,3$; $K_c = 0,12$

- 14 Para el proceso: $\text{PCl}_5(\text{g}) \rightleftharpoons \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$, ¿es posible que el grado de disociación del PCl_5 sea 1,3?

- 15 A 2000 °C, el NO se descompone según el proceso:
 $2 \text{NO}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$

Si en un recipiente de 2 L se introducen 0,2 mol de NO a esa temperatura:

- a) ¿Cuál será la composición del sistema cuando se alcance el equilibrio, si $K_c = 1,1 \cdot 10^3$?

- b) ¿Cuál es el grado de disociación del NO ?

S: a) $[\text{N}_2] = [\text{O}_2] = 0,049 \text{ M}$; $[\text{NO}] = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$; b) $\alpha = 0,985$

- 16 A 200 °C, el SbCl_5 se descompone según el proceso: $\text{SbCl}_5(\text{g}) \rightleftharpoons \text{SbCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$, cuya K_e es $2,2 \cdot 10^{-2}$. En un recipiente de 1 L se introducen, a esa temperatura, 0,1 mol de SbCl_3 , 0,1 mol de Cl_2 y 1 mol de SbCl_5 .

- a) Determina si el sistema está en equilibrio y, si no lo está, el sentido en que va a evolucionar.

- b) Indica la composición del sistema en equilibrio.

S: b) $[\text{SbCl}_3] = [\text{Cl}_2] = 0,145 \text{ M}$; $[\text{SbCl}_5] = 0,955 \text{ M}$

- 17 La K_p del siguiente sistema, a 1024 °C, vale 0,49 atm: $4 \text{CuO}(\text{s}) \rightleftharpoons 2 \text{Cu}_2\text{O}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g})$

En un recipiente de 2 L en el que se ha hecho el vacío, se añaden 2 mol de $\text{CuO}(\text{s})$. Calcula la concentración del gas oxígeno cuando se alcance el equilibrio y los gramos de CuO que quedan en el estado de equilibrio.

S: $[\text{O}_2] = 4,6 \cdot 10^{-3} \text{ M}$; 156,06 g CuO

- 18 En un recipiente se introduce cierta cantidad de NaHCO_3 y a 120 °C se establece el siguiente equilibrio:



Si la presión en el equilibrio es 1720 mmHg, calcula:

- a) Las presiones parciales de CO_2 y H_2O en el equilibrio.

- b) El valor de las constantes K_c y K_p a esa temperatura.

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

S: a) 860 mmHg; b) $K_c = 1,23 \cdot 10^{-3}$; $K_p = 1,28$

4 Alteraciones del estado de equilibrio. Principio de Le Châtelier

Cuando se produce una alteración en un sistema que se encuentra en equilibrio (varía su temperatura, su presión o el volumen del recipiente, se añade o retira algún producto o reactivo del medio, etc.), el sistema dejará de estar en ese estado y evolucionará en un sentido u otro hasta alcanzar un nuevo estado de equilibrio.

En general, en el nuevo estado, su composición será diferente. La transformación que experimenta el sistema y, en consecuencia, las características del nuevo estado de equilibrio dependen de la alteración que haya tenido lugar. Analizaremos estos hechos con relación al siguiente proceso:



4.1. Cambio en la concentración de alguna de las sustancias

Supongamos que tenemos el sistema en equilibrio que se representa en la figura 7.9:

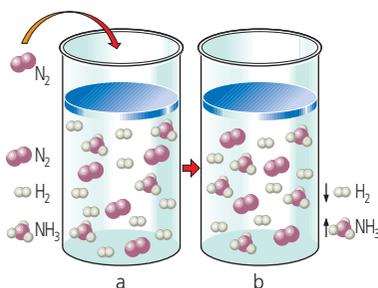


Figura 7.9. Al aumentar la concentración de una sustancia que esté en los reactivos, el sistema evoluciona en el sentido:

reactivos \rightarrow productos

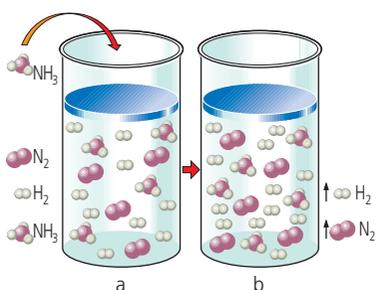


Figura 7.10. Al aumentar la concentración de una sustancia que esté en los productos, el sistema evoluciona en el sentido:

reactivos \leftarrow productos

- Al añadir N_2 al sistema, aumentan las posibilidades de que este reaccione con H_2 , por lo que el sistema alcanzará un nuevo equilibrio evolucionando hacia la derecha, en el sentido **reactivos \rightarrow productos**.

En consecuencia, aumenta la concentración del producto, NH_3 , y disminuye la del otro reactivo, H_2 .

- Si al sistema en equilibrio se le añade una sustancia que forma parte de los productos, NH_3 , la evolución será hacia la izquierda, en el sentido **productos \rightarrow reactivos**.

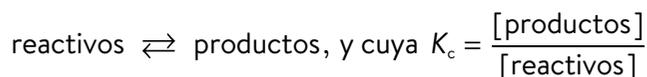
El nuevo equilibrio implica un aumento en la concentración de reactivos, N_2 y H_2 (véase la figura 7.10).

Podemos encontrar una justificación de esta evolución analizando la constante de equilibrio del sistema. Si no varía la temperatura, la K_c de la reacción mantiene su valor. En consecuencia:

Si se incrementa la cantidad de sustancia que está en el numerador, necesariamente habrá de aumentar la que está en el denominador, y viceversa.

$$K_c = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3}$$

En general, para un proceso que se ajuste al siguiente esquema:



puede concluirse que:

El cambio...	Supone una evolución...	Lo que implica...
\uparrow [reactivo]	reactivos \rightarrow productos	\uparrow [productos] y \downarrow [otros reactivos]
\downarrow [reactivo]	reactivos \leftarrow productos	\downarrow [productos] y \uparrow [otros reactivos]
\uparrow [producto]	reactivos \leftarrow productos	\downarrow [otros productos] y \uparrow [reactivos]
\downarrow [producto]	reactivos \rightarrow productos	\uparrow [otros productos] y \downarrow [reactivos]

Cuando un sistema en equilibrio experimenta un cambio en la concentración de alguna de las sustancias que lo integran, **evoluciona oponiéndose** a la causa que provocó esa alteración.

4.2. Cambio en la presión o en el volumen

Los cambios en la presión o en el volumen afectan a aquellos sistemas que tienen componentes gaseosos.

- La presión que ejercen los gases es debida al choque de sus partículas contra las paredes del recipiente; en iguales condiciones de temperatura, cuanto mayor sea el número de partículas, mayor será la presión del sistema.

En nuestro ejemplo, si aumenta la presión del sistema en equilibrio, el N_2 reaccionará con el H_2 para producir más NH_3 , ya que, de este modo, disminuirá el número de partículas gaseosas que forman el sistema.

Si se aumenta la **presión** en un sistema que está en equilibrio, este evolucionará en el sentido en que disminuya el número de partículas gaseosas; así, se adaptará al cambio, oponiéndose a la causa que lo produjo. Por la misma razón, si disminuye la presión, el sistema evolucionará en el sentido en que aumente el número de partículas gaseosas.

- Una disminución del volumen del sistema tiene el mismo efecto que un aumento de la presión, y viceversa.

Si disminuye el **volumen** del sistema, este evolucionará en el sentido en que disminuya el número de partículas en estado gaseoso, y viceversa.

4.3. Cambio en la temperatura

Hemos visto que la constante de equilibrio depende de la temperatura. Si un sistema está en equilibrio y hacemos que varíe su temperatura, aquel evolucionará de forma que las concentraciones de los productos, divididas por las concentraciones de los reactivos, elevadas ambas a sus respectivos coeficientes estequiométricos, coincidan con el valor de la nueva constante de equilibrio.

- En los **procesos exotérmicos** la K_e disminuye al aumentar la temperatura. En consecuencia, al calentar el sistema, disminuirá la cantidad de productos y aumentará la de reactivos.
- En los **procesos endotérmicos**, ocurre lo contrario, la K_e aumenta al aumentar la temperatura. Aumentará la cantidad de productos y disminuirá la de reactivos.
- En los **procesos exotérmicos**, el paso de reactivos a productos implica un desprendimiento de calor. Al comunicar calor al sistema, dificultamos esta liberación y hacemos que el sistema evolucione de productos a reactivos, es decir, en el sentido en que consuma el exceso de calor aplicado. En el ejemplo:



una elevación de la temperatura hará que disminuya la concentración de NH_3 y que aumenten las de N_2 y H_2 . Por otra parte, una disminución de la temperatura provocará el efecto contrario.

- Si el **proceso es endotérmico**, el paso de reactivos a productos implica una absorción de calor. Al comunicar calor al sistema, se favorece la transformación de reactivos en productos y, nuevamente, el sistema evolucionará en el sentido en que consume el exceso de calor aplicado.

Un sistema en equilibrio se puede analizar como dos procesos que se producen de forma reversible, endotérmico en un sentido y exotérmico en el contrario.

Comunicar calor a un sistema en equilibrio provocará que este se desplace en el sentido del proceso endotérmico; enfriar el sistema, sin embargo, hará que se desplace en el sentido del proceso exotérmico.

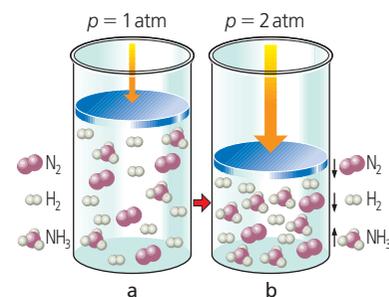


Figura 7.11. Un aumento en la presión hace que se incremente la cantidad de NH_3 , ya que, cada vez que aparecen dos moléculas de producto, desaparecen cuatro moléculas de reactivos:

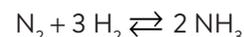


Figura 7.12. Al calentar la ampolla, el equilibrio se desplaza hacia el NO_2 , de color marrón, y, al enfriarlo, se desplaza hacia el N_2O_4 , incoloro.



4.4. Enunciado del principio de Le Châtelier

Cuando un sistema en equilibrio experimenta una transformación, dicho sistema evoluciona para alcanzar un nuevo equilibrio en el sentido en que se oponga a la transformación sufrida.

Si aumenta la concentración de una sustancia	evoluciona	en el sentido en que se consume esa sustancia.
Si disminuye la concentración de una sustancia		en el sentido en que aumenta esa sustancia.
Si aumenta la presión del sistema o disminuye su volumen		en el sentido en que disminuye el número de partículas gaseosas.
Si disminuye la presión del sistema o aumenta su volumen		en el sentido en que aumenta el número de partículas gaseosas.
Si aumenta la temperatura		en el sentido en que tiene lugar el proceso endotérmico.
Si disminuye la temperatura		en el sentido en que tiene lugar el proceso exotérmico.

¡Cuidado con el CO!

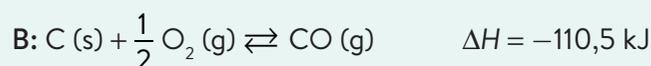
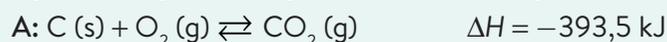
Investiga cuáles son los síntomas del envenenamiento por monóxido de carbono. Escribe una nota con recomendaciones para el manejo, en condiciones de seguridad, de braseros, estufas o chimeneas en recintos cerrados.



Figura 7.13.

Ejercicio resuelto

IX La combustión del carbón normalmente produce dióxido de carbono; pero, cuando la cantidad de oxígeno es insuficiente, genera monóxido de carbono. El CO es un gas muy tóxico cuya inhalación concluye en asfixia. Ambos procesos se pueden representar por las ecuaciones químicas:



Razona, para cada proceso, hacia qué sentido se desplaza el equilibrio y cómo se verán afectadas las concentraciones de las especies presentes si:

- Aumenta la temperatura.
- Aumenta la presión.
- Aumenta la cantidad de carbón presente.

Teniendo en cuenta el principio de Le Châtelier, cada cambio hará que el sistema evolucione en el sentido en que se oponga al mismo. Por tanto:

- Al aumentar la temperatura se favorece el proceso en el sentido endotérmico. En ambos casos se dificulta la combustión del carbono y en consecuencia disminuirá la cantidad de CO_2 y de CO.
- Si aumenta la presión, el sistema evoluciona en el sentido en que disminuya el número de partículas en fase gas, ya que así disminuye la presión existente.

En el proceso A, cuando el sistema evoluciona de reactivos a productos, por cada molécula gaseosa de reactivo que desaparece, aparece una molécula gaseosa en los productos. Es decir, la transformación de reactivos en productos no varía el número de partículas gaseosas del sistema. En consecuencia, el proceso A no se ve alterado por un cambio en la presión del sistema.

En el proceso B, cuando el sistema evoluciona de reactivos a productos, por cada molécula gaseosa de reactivo que desaparece, aparecen dos moléculas gaseosas en los productos. Es decir, la transformación de reactivos en productos hace que aumente el número de partículas gaseosas del sistema. Al aumentar la presión, evoluciona hacia los reactivos y, por tanto, disminuye el número de moléculas de CO del sistema.

- El carbón está en fase sólida. Por tanto, su concentración no varía en la evolución del sistema hacia un estado de equilibrio. Un aumento o disminución en la cantidad de carbón presente no altera la composición del sistema.

4.5. Factores cinéticos y termodinámicos en el control de las reacciones químicas

En la industria química se utilizan una serie de reacciones para obtener sustancias de gran valor económico. En cada caso, se estudian las condiciones en que se llevan a cabo con el fin de obtener la mayor cantidad de sustancia en el menor tiempo posible y de la forma más económica.

Vamos a analizar cómo se puede mejorar la rentabilidad de un proceso controlando los factores termodinámicos y los factores cinéticos determinantes. Como ejemplo se utilizará la **obtención industrial de amoníaco**.

El amoníaco se obtiene industrialmente en las siguientes condiciones:

- Se hace reaccionar gas nitrógeno (N_2) con gas hidrógeno (H_2).
- La proporción de gases en volumen es 1:3.
- Se realiza a una temperatura de 400 °C.
- Se aumenta la presión y se mantiene entre 200 atm y 400 atm.
- Como catalizador se utiliza una mezcla de MgO , Al_2O_3 y SiO_2 .

Fabricación del amoníaco

Investiga el proceso de fabricación del amoníaco. Prepara una presentación que incluya un esquema del reactor y señala en un mapa de España dónde se fabrica amoníaco y para qué se utiliza.



Figura 7.14.

Control termodinámico	Control cinético
<p>La termodinámica indica que un proceso es espontáneo si al realizarse disminuye la energía libre del sistema ($\Delta G < 0$). Se evalúa esta disminución por medio de su variación de entalpía (ΔH) y su variación de entropía (ΔS):</p> $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$ $N_2(g) + 3 H_2(g) \rightleftharpoons 2 NH_3(g) \quad \Delta H = -92,2 \text{ kJ}$ <p>Para este proceso, $\Delta S < 0$, ya que, al pasar de reactivos a productos, disminuye el número de partículas en fase gas. Como $\Delta H < 0$ y $\Delta S < 0$, el proceso solo será espontáneo a temperaturas bajas: $T < \Delta H/\Delta S$</p> <p>Desde el punto de vista termodinámico, la constante de equilibrio será mayor cuanto menor sea la temperatura. Por tanto, una disminución de la temperatura haría prever una mayor proporción de NH_3 en el estado de equilibrio.</p>	<p>El control cinético se logra manipulando aquellas condiciones que influyen en la velocidad del proceso. Para que se produzca la reacción, las moléculas de N_2 y H_2 deben sufrir un choque eficaz, que es más probable cuanto mayor sea la temperatura. Una temperatura muy baja haría el proceso muy lento y, por tanto, poco rentable.</p> <ul style="list-style-type: none"> • La temperatura de 400 °C optimiza el control cinético y el termodinámico. • El catalizador reduce la energía de activación del proceso y, por tanto, aumenta su velocidad. <p>La composición del sistema en el equilibrio es la misma con y sin catalizador, pero su utilización hace que se llegue antes al estado de equilibrio, lo cual aumenta la rentabilidad económica del proceso.</p>
<p>El principio de Le Châtelier explica la elección de las otras condiciones:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Cuando los reactivos se transforman en productos, disminuye el número de partículas gaseosas del sistema. Un aumento de la presión hace que el sistema se desplace hacia la formación de NH_3, aumentando la rentabilidad del proceso. • Si se aumenta la proporción de uno de los reactivos, el equilibrio se desplazará hacia los productos. Por eso se suele utilizar un exceso del reactivo más barato. El N_2 y H_2 tienen un valor económico similar, razón por la cual se trabaja en una proporción en partículas igual a la estequiométrica (1:3). 	

Actividades

- 19 En cada uno de los procesos siguientes se trata de evitar la formación o la descomposición de una determinada sustancia. Con los datos que se dan, señala si, para lograrlo, se debe aumentar la presión del sistema, el volumen del recipiente o la temperatura.

Para evitar	Proceso	ΔH (kJ)	$\uparrow p$	$\uparrow V$	$\uparrow T$
Oxidación del Fe	$4 Fe(s) + 3 O_2(g) \rightleftharpoons 2 Fe_2O_3(s)$	-1651
Disociación del HCl	$H_2(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons 2 HCl(g)$	-184,6
Disociación del HI	$H_2(g) + I_2(s) \rightleftharpoons 2 HI(g)$	+51,8
Descomposición del $CaCO_3$	$CaCO_3(s) \rightleftharpoons CaO(s) + CO_2(g)$	+178,3

5 Equilibrio de solubilidad

Cuando se trata de disolver una sustancia sólida (por ejemplo, sal) en un disolvente (por ejemplo, agua), comprobamos que, al principio, las partículas del sólido pasan al líquido y, en consecuencia, la cantidad del sólido disminuye.

Si la cantidad de sólido es lo bastante grande, llega un momento en que ya no se disuelve más; se dice entonces que la disolución está saturada. En ese momento se ha alcanzado un equilibrio entre la sustancia disuelta y la que permanece en estado sólido; se trata de un equilibrio dinámico, en el que pasan a la disolución partículas de sólido en la misma extensión en la que vuelven al sólido partículas disueltas (figura 7.15).

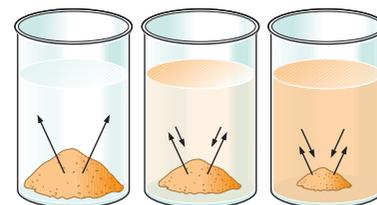


Figura 7.15. El sólido se disuelve en el líquido hasta que se alcanza el equilibrio de solubilidad.

- El **equilibrio de solubilidad** es el equilibrio que se establece entre una sustancia sólida y esa sustancia disuelta en una disolución saturada. Si el sólido es un compuesto iónico, al disolverse se disociará en sus iones.
- La **solubilidad (s)** es la concentración que alcanza un sólido en una disolución saturada. Se suele expresar en g/L o en g/100 mL. La solubilidad de una sustancia depende del disolvente y de la temperatura.

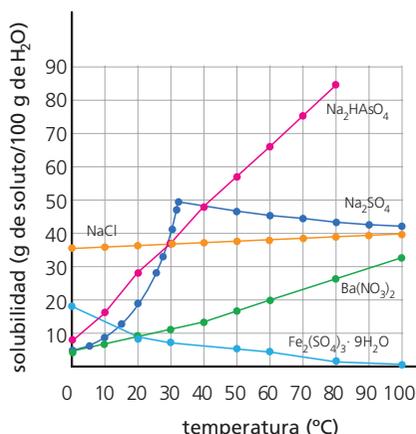


Figura 7.16. La solubilidad de las sustancias depende de la temperatura. Ahora bien, para algunas apenas varía.

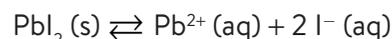
Generalmente, la solubilidad de las sustancias se incrementa al aumentar la temperatura, con algunas excepciones, como Na_2SO_4 (figura 7.16).

El equilibrio de solubilidad tiene gran importancia en la industria, en la naturaleza y en los análisis químicos.

5.1. Producto de solubilidad

El equilibrio de solubilidad es un ejemplo de equilibrio heterogéneo. Estudiaremos a continuación el caso en el que la sustancia poco soluble es un compuesto iónico; en esta situación, el equilibrio se establece entre el sólido y los iones que resultan cuando se disuelve.

Consideremos el equilibrio del PbI_2 :



Respecto a los **equilibrios heterogéneos**, solo contribuyen a la constante de equilibrio las especies que están en disolución. Esta constante se llama **constante de producto de solubilidad**, K_{ps} , o **producto de solubilidad**, y, en el caso del PbI_2 , adopta la forma:

$$K_{ps} = [\text{Pb}^{2+}][\text{I}^{-}]^2 = 1,4 \cdot 10^{-8}$$

Para conocer si se formará o no precipitado, evaluamos Q_{ps} , el producto de las concentraciones de los iones relacionados con el equilibrio de solubilidad, elevadas a su coeficiente estequiométrico:

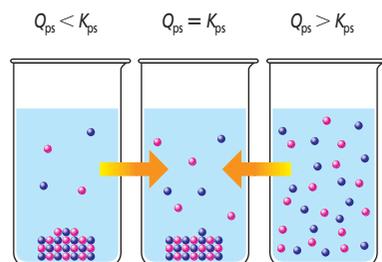


Figura 7.17. El producto de las concentraciones de los iones relacionados con un equilibrio de solubilidad, —elevadas a su coeficiente estequiométrico—, determina si se forma o no precipitado.

$Q_{ps} < K_{ps}$	No hay precipitado.	La disolución está insaturada. Podrá seguir disolviéndose más sustancia.
$Q_{ps} = K_{ps}$	Hay equilibrio de solubilidad.	La disolución está saturada. Se disuelve el sólido en la misma extensión en que los iones disueltos pasan al precipitado.
$Q_{ps} > K_{ps}$	Se formará precipitado.	La disolución está sobresaturada. Precipita sustancia hasta que la concentración de sus iones en disolución sea la que permite su K_{ps} .

5.2. Relación entre solubilidad y producto de solubilidad

Se trata de determinar si existe una relación directa entre la solubilidad de una sustancia y su producto de solubilidad, es decir, si podemos afirmar que, cuanto mayor sea el valor de la K_{ps} de una sustancia, esta será más soluble. Fíjate en los siguientes ejemplos y observa cómo la relación entre la K_{ps} y la solubilidad de un compuesto (s) depende de su estequiometría.

$\text{AgCl (s)} \rightleftharpoons \underset{s}{\text{AgCl (aq)}} \rightarrow \underset{s}{\text{Ag}^+ \text{ (aq)}} + \underset{s}{\text{Cl}^- \text{ (aq)}}$	$K_{ps} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}_2^-]$ $K_{ps} = s \cdot s = s^2$
$\text{PbI}_2 \text{ (s)} \rightleftharpoons \underset{s}{\text{PbI}_2 \text{ (aq)}} \rightarrow \underset{s}{\text{Pb}^{2+} \text{ (aq)}} + \underset{2s}{2 \text{ I}^- \text{ (aq)}}$	$K_{ps} = [\text{Pb}^{2+}][\text{I}^-]^2$ $K_{ps} = s(2s)^2 = 4s^3$
$\text{Fe(OH)}_3 \text{ (s)} \rightleftharpoons \underset{s}{\text{Fe(OH)}_3 \text{ (aq)}} \rightarrow \underset{s}{\text{Fe}^{3+} \text{ (aq)}} + \underset{3s}{3 \text{ OH}^- \text{ (aq)}}$	$K_{ps} = [\text{Fe}^{3+}][\text{OH}^-]^3$ $K_{ps} = s(3s)^3 = 27s^4$
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \text{ (s)} \rightleftharpoons \underset{s}{\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \text{ (aq)}} \rightarrow \underset{3s}{3 \text{ Ca}^{2+} \text{ (aq)}} + \underset{2s}{2 \text{ PO}_4^{3-} \text{ (aq)}}$	$K_{ps} = [\text{Ca}^{2+}]^3[\text{PO}_4^{3-}]^2$ $K_{ps} = (3s)^3(2s)^2 = 108s^5$

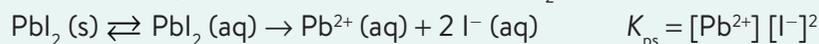
5.3. Solubilidad en presencia de un ion común

En ocasiones hay que disolver una sustancia en un medio que ya contiene otras sustancias disueltas. Si en el medio existe algún ion de los que intervienen en el equilibrio de solubilidad de la sustancia que tratamos de disolver, su solubilidad se verá alterada. Es lo que se denomina **efecto del ion común**.

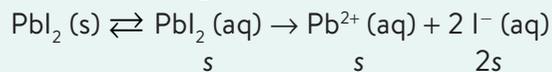
Ejercicio resuelto

X A 25 °C, la K_{ps} para el PbI_2 es $9,8 \cdot 10^{-9}$. Determina el valor de su solubilidad en agua pura y compáralo con el que tendrá en una disolución de KI con una concentración 0,5 M de esa sustancia, también a 25 °C.

Planteamos el equilibrio de solubilidad del PbI_2 :

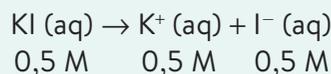


- Cuando se disuelven en agua pura, los únicos iones en la disolución son los que proceden del PbI_2 ; por tanto:



$$K_{ps} = [\text{Pb}^{2+}][\text{I}^-]^2 = s(2s)^2 = 4s^3; 9,8 \cdot 10^{-9} = 4s^3 \Rightarrow s = 1,35 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

- En la disolución de yoduro de potasio, a los iones I^- que procedan de la disolución de PbI_2 se añaden los que ya estaban en el agua. Determinamos su concentración teniendo en cuenta que el KI está totalmente disociado:



$$K_{ps} = [\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{I}^-]^2 = s(2s + 0,5)^2 \approx s \cdot 0,5^2 \Rightarrow s = \frac{K_{ps}}{0,5^2} = \frac{9,8 \cdot 10^{-9}}{0,5^2} = 3,9 \cdot 10^{-8} \text{ M}$$

Nota: Cuando hay tres o más órdenes de magnitud de diferencia entre la K_{ps} y la concentración del ion común, se puede despreciar la contribución procedente de la solubilidad de la sustancia poco soluble.

De acuerdo con el principio de Le Châtelier, un aumento en la concentración de los productos hace que el sistema se desplace hacia los reactivos. En el caso que estamos analizando, la solubilidad en la disolución que contiene iones I^- (disolución de KI) ha de ser mucho menor que antes; así pues, puede despreciarse la concentración de iones I^- que proceden del PbI_2 frente a la concentración de iones I^- procedentes de la disolución del KI.

Aunque la solubilidad de una sustancia se suele expresar en g/L o en g/100 mL, todas las concentraciones que aparecen en una constante de equilibrio se deben expresar en mol/L.

Compuesto	K_{ps} (25 °C)
AgCl	$1,8 \cdot 10^{-10}$
AgBr	$5,4 \cdot 10^{-13}$
AgI	$7,9 \cdot 10^{-17}$
Ag_2CO_3	$8,5 \cdot 10^{-12}$
Ag_2CrO_3	$1,1 \cdot 10^{-12}$
Ag_2S	$6,0 \cdot 10^{-51}$
BaF_2	$1,8 \cdot 10^{-6}$
BaCO_3	$2,6 \cdot 10^{-9}$
BaCrO_4	$1,2 \cdot 10^{-10}$
BaSO_4	$1,1 \cdot 10^{-10}$
CaCO_3	$3,4 \cdot 10^{-9}$
CaF_2	$3,5 \cdot 10^{-11}$
CaSO_4	$4,9 \cdot 10^{-5}$
Ca(OH)_2	$5,0 \cdot 10^{-6}$
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	$2,1 \cdot 10^{-33}$
CuCl	$1,7 \cdot 10^{-7}$
CuBr	$6,3 \cdot 10^{-9}$
CuS	$6,0 \cdot 10^{-34}$
Fe(OH)_2	$4,9 \cdot 10^{-17}$
Fe(OH)_3	$2,8 \cdot 10^{-39}$
FeCO_3	$3,1 \cdot 10^{-11}$
FeS	$6,0 \cdot 10^{-20}$
Mg(OH)_2	$5,6 \cdot 10^{-12}$
PbF_2	$3,3 \cdot 10^{-8}$
PbCl_2	$1,7 \cdot 10^{-5}$
PbBr_2	$6,6 \cdot 10^{-6}$
PbI_2	$9,8 \cdot 10^{-9}$
PbS	$3,0 \cdot 10^{-7}$
Pb(OH)_2	$1,4 \cdot 10^{-16}$
PbCO_3	$7,4 \cdot 10^{-14}$
PbSO_4	$2,5 \cdot 10^{-8}$

Tabla 7.2. K_{ps} de algunas sustancias.

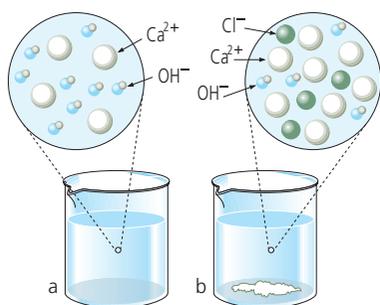


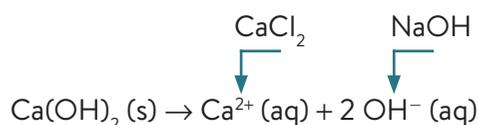
Figura 7.18. La solubilidad del Ca(OH)_2 disminuye al añadir una sustancia que aporte iones Ca^{2+} o iones OH^- .

5.4. Desplazamientos del equilibrio de solubilidad

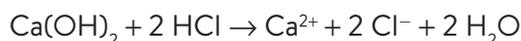
En la figura 7.16 se observó que en la mayoría de los casos se puede aumentar la solubilidad de una sustancia elevando la temperatura de la disolución y reducirla disminuyendo dicha temperatura. Además, también es posible incrementar o reducir la solubilidad de una sustancia añadiendo al medio otra sustancia que influya en su equilibrio de solubilidad. Esto es una aplicación del principio de Le Châtelier.

- Para reducir la solubilidad de una sustancia, hay que añadir al medio otra que aporte algún ion idéntico a los que resultan de su equilibrio de solubilidad; esto provocará que el equilibrio se desplace hacia la izquierda. Es lo que hemos denominado **efecto del ion común**.

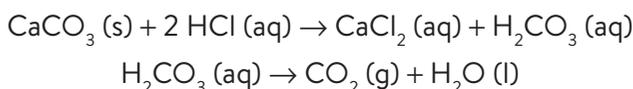
Por ejemplo, para reducir la solubilidad del Ca(OH)_2 , debe añadirse una sustancia que aporte iones Ca^{2+} (como el CaCl_2) o iones OH^- (como el NaOH) (figura 7.18).



- Para aumentar la solubilidad de una sustancia, hay que añadir al medio otra que retire alguno de los iones que resultan de su equilibrio de solubilidad. Esto provocará que el equilibrio se desplace hacia la derecha.
 - Si la sustancia es una base, podrá añadirse un ácido. En este ejemplo, si añadimos HCl , los protones del ácido se combinarán con los OH^- del compuesto insoluble y formarán agua.



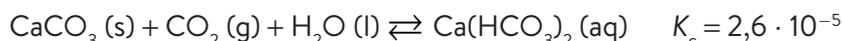
- Si la sustancia es una sal de un ácido débil (un sulfuro o carbonato), se puede añadir un ácido más fuerte. Por ejemplo, es posible solubilizar el CaCO_3 añadiendo HCl :



El ácido carbónico tiene la propiedad de descomponerse formando dióxido de carbono (gaseoso) y agua; si el gas se libera, contribuye al desplazamiento del equilibrio hacia la derecha y, en consecuencia, a que se disuelva el precipitado.

La formación de estalactitas y estalagmitas

Estas formaciones, que originan cuevas de gran belleza, son el resultado de un proceso químico cuyo equilibrio se puede desplazar en un sentido o en otro según las condiciones ambientales. Las cuevas se producen en lugares en los que existen rocas calizas. El agua de lluvia arrastra el CO_2 , con lo que se vuelve ligeramente ácida. Cuando se encuentra con una roca caliza, disuelve el CaCO_3 y forma el hidrogenocarbonato de calcio, que es soluble en agua.



Con el tiempo, el CaCO_3 disuelto produce una oquedad en la roca. En la próxima ocasión en la que el agua de lluvia arrastre CO_2 , atraviese la roca caliza y disuelva CaCO_3 , caerán desde el techo gotas de $\text{Ca(HCO}_3)_2$ disuelto. En el hueco, se puede evaporar parte del agua y liberarse el CO_2 que, por ser gas, se elimina; entonces, el equilibrio se desplaza hacia la izquierda y se vuelve a formar $\text{CaCO}_3(\text{s})$, que se deposita en el suelo.

Tras muchos años de sucesivas deposiciones, se forman columnas que crecen hacia arriba (las estalagmitas). Si el hueco es grande, el proceso tiene lugar también en la parte superior de la cueva, donde se forman estalactitas.

Estalactitas y estalagmitas en España

Investiga en qué lugares de España hay cuevas con estalactitas y estalagmitas. Si hay alguna cerca del lugar en que vives, trata de conocer su nombre, tamaño, salas disponibles, etc. Si te es posible, visítala.



Figura 7.19. Cueva de Campanet (Mallorca).

6 Reacciones de precipitación



Figura 7.20. Si se vierte una disolución de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ sobre otra de KI , aparece un precipitado amarillo de PbI_2 .

Un modo de expresar la concentración de sustancias muy diluidas es utilizando la abreviatura **ppm** que indica *partes por millón*. Para disoluciones acuosas equivale, aproximadamente, a mg/L .

Son reacciones de precipitación aquellas en las que, al mezclar sustancias disueltas, se forma un producto insoluble que precipita; este se denomina precipitado y se representa con una flecha hacia abajo, \downarrow , o con (s). Esto es lo que sucede, por ejemplo, al mezclar una disolución de KI con una de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. Sin embargo, no siempre que se mezclan las disoluciones se forma el precipitado; para que aparezca el sólido, las concentraciones de los iones que lo van a formar deben superar el nivel permitido por la K_{ps} del compuesto insoluble, es decir, la Q debe ser mayor que la K_{ps} .

Así pues, conocer el equilibrio de solubilidad de una sustancia es fundamental para determinar si se va a formar o no un precipitado cuando se mezclen dos disoluciones. Esto es útil, por ejemplo, en la industria, en medicina, así como en técnicas de análisis químico en las que es esencial controlar si una sustancia precipita o se mantiene disuelta.

6.1. Aplicación analítica de las reacciones de precipitación. Análisis de cloruros

El agua potable contiene diversas sales cuyo contenido depende de su manantial de procedencia y del tratamiento que haya recibido; la mayoría son NaCl , KCl , CaCl_2 , MgCl_2 , etc. Algunas aportan un cierto sabor al agua; así, la notaremos salada cuando la concentración de NaCl llegue a 250 ppm, mientras que en el caso del CaCl_2 o MgCl_2 apreciaremos un sabor característico si su concentración pasa de los 1000 ppm. Con estas concentraciones de sal, el agua no representa un problema de salud, pero su sabor puede no ser agradable; por ello, el límite máximo admisible de iones cloruro en el agua potable es de 250 ppm.

Además del efecto que las sales puedan tener en el sabor del agua, un contenido elevado de Cl^- puede hacer que el agua sea corrosiva, lo que provoca daños en las instalaciones industriales y domésticas. Por ello, se realizan frecuentes análisis para determinar el contenido de Cl^- en el agua.

Análisis de cloruros

Uno de los métodos empleados para analizar el contenido de iones cloruro en un agua se basa en la formación de un compuesto insoluble con ion plata (AgCl). Para determinar el momento en que se ha completado la precipitación de los iones cloruro, se utiliza un indicador de iones cromato, que forma con la plata un compuesto menos insoluble que el cloruro (Ag_2CrO_4). Imagina el experimento:



Figura 7.21.a.



Figura 7.21.b.

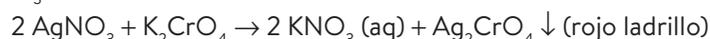


Figura 7.21.c.

1. En un erlenmeyer, se coloca una cierta cantidad del agua que vamos a analizar. Le añadimos unas gotas de disolución de K_2CrO_4 al 5 %.
2. En la bureta ponemos una disolución 0,01 M de AgNO_3 y la vamos vertiendo en el erlenmeyer. Se irá formando un precipitado blanco, que es AgCl .
3. Cuando el medio se vuelve de color rojo ladrillo, dejamos de añadir AgNO_3 . La valoración ha concluido, ya que empieza a formarse el precipitado de Ag_2CrO_4 .

La reacción que tiene lugar es la siguiente: $\text{Cl}^- + \text{AgNO}_3 \rightarrow \text{AgCl} \downarrow (\text{blanco}) + \text{NO}_3^-$

Cuando ya no hay iones Cl^- , el AgNO_3 sobrante reacciona con el indicador:

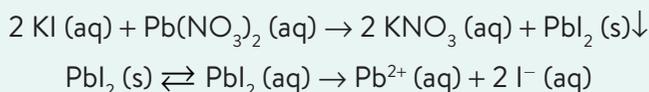


Ejercicio resuelto

XII Determina si se forma precipitado al añadir 10 mL de una disolución de KI 0,01 M a 500 mL de disolución 0,1 M de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$.

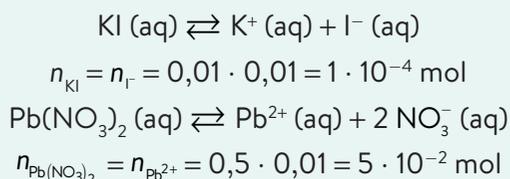
Datos: K_{ps} del PbI_2 a 25 °C = $9,8 \cdot 10^{-9}$

Escribimos la reacción que da lugar al precipitado y planteamos el equilibrio de solubilidad de esa sustancia:



Determinamos el valor de Q y lo comparamos con la K_{ps} : $Q = [\text{Pb}^{2+}] [\text{I}^-]^2$

A partir de los datos de las disoluciones iniciales, calculamos los moles de cada ion. Además, hay que tener en cuenta la estequiometría de los compuestos que se disuelven:



El volumen de la disolución es de 510 mL; por tanto:

$$Q = [\text{Pb}^{2+}] [\text{I}^-]^2 = \left[\frac{5 \cdot 10^{-2}}{0,51} \right] \cdot \left[\frac{1 \cdot 10^{-4}}{0,51} \right]^2 = 3,8 \cdot 10^{-9}$$

Como $Q < K_{ps}$, no se forma precipitado.

PARA ESTUDIAR UNA REACCIÓN DE PRECIPITACIÓN

1. Se escribe el proceso ajustado y se detecta la sustancia insoluble.

2. Se plantea el equilibrio de solubilidad de la sustancia insoluble.

3. Se calculan las concentraciones de los iones que forman el compuesto insoluble.

4. Se halla el valor de Q para el compuesto insoluble y se compara con la K_{ps} .

Si $Q < K_{ps}$, no precipita.

Si $Q > K_{ps}$, precipita.

Si $Q = K_{ps}$, el sistema está en equilibrio.

Actividades

33 \square Sabiendo que la K_{ps} del PbI_2 , a 25 °C, es $9,8 \cdot 10^{-9}$, calcula qué cantidad de KI habrá que añadir a 500 mL de una disolución 0,1 M de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ para que se forme el precipitado. Se supone que el volumen de la mezcla no varía al adicionar el KI. **S:** 13 mg

34 \square ¿Se formará cromato de plata sólido si se disuelven $2,7 \cdot 10^{-5}$ g de AgNO_3 en 15 mL de K_2CrO_4 de concentración $4 \cdot 10^{-4}$ M? Usa la tabla 7.2.

35 \square En un vaso se disuelven 5 g de CaCl_2 en 50 mL de agua destilada. En otro vaso se disuelven 5 g de Na_2CO_3 en 50 mL de agua destilada. Una vez preparadas las dos disoluciones, se mezclan.

- Escribe el proceso que tiene lugar.
- Teniendo en cuenta los datos de la tabla 7.2, determina si se formará o no el precipitado y, en caso afirmativo, cuál será su fórmula.

36 \square Para determinar la cantidad de cloruro que hay en un agua potable se valora una muestra de 25 mL de la misma con AgNO_3 0,01 M, utilizando K_2CrO_4 como indicador. El color rojo ladrillo aparece cuando se han adicionado 15 mL de la sal de plata. Calcula el contenido de Cl^- en el agua y justifica si es apta para el consumo.

Dato: límite máximo de Cl^- en agua potable: 250 ppm.

S: $6 \cdot 10^{-3}$ M

37 \square Utilizando los datos adecuados de la tabla 7.2, determina la solubilidad en agua del AgCl y del Ag_2CrO_4 y justifica por qué se utiliza el K_2CrO_4 como indicador en la valoración de cloruros en el agua potable.

38 \square Debido a su abundancia en el agua del mar, donde se encuentra principalmente en forma de cloruro, el magnesio es un elemento prácticamente inagotable.

En el mar Muerto, por ejemplo, cuyas aguas tienen un elevado contenido de sales minerales, la concentración de Mg^{2+} es de $44,0 \text{ g L}^{-1}$.

A 25 °C se añade, gota a gota, a 1 L de agua procedente del mar Muerto, una disolución concentrada de NaOH con el fin de obtener una $[\text{OH}^-] = 10^{-2}$ M.

- Considerando que el volumen de la disolución no cambia, calcula la molaridad del ion Mg^{2+} en estas condiciones y la masa de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ que habrá precipitado.
- Explica de qué manera se podría disolver, mediante procedimientos químicos, un precipitado de hidróxido de magnesio. Escribe la reacción correspondiente.

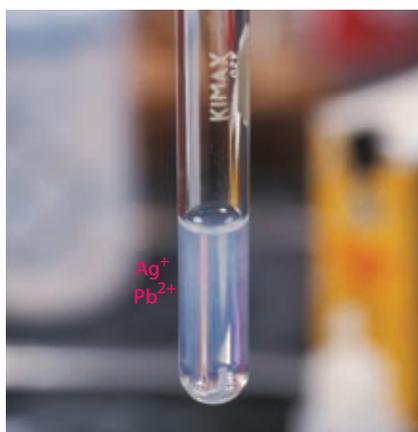
Datos: K_{ps} del $\text{Mg}(\text{OH})_2$ a 25 °C = $3,4 \cdot 10^{-11}$

S: a) $3,4 \cdot 10^{-7}$ M; 105,56 g de $\text{Mg}(\text{OH})_2$

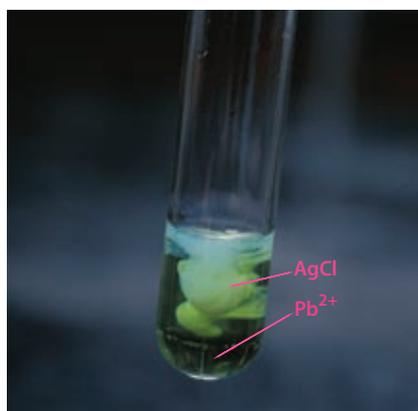
6.2. Precipitación fraccionada

Podemos aprovechar las reacciones de precipitación para separar mezclas de iones en disolución. Los cationes de una mezcla se separan añadiendo a la misma un anión que forme con ellos compuestos de solubilidad muy distinta. De forma complementaria, una mezcla de aniones se separa haciendo que reaccionen con un catión. Este procedimiento tiene gran interés como técnica de análisis y se denomina **precipitación fraccionada**.

Imaginemos una disolución que contenga una mezcla de cationes Ag^+ y Pb^{2+} , por ejemplo. Para separarlos, podemos añadir otra disolución que contenga un anión que forme, con cada uno de estos, compuestos de solubilidad muy distinta (por ejemplo, Cl^-). Añadiendo, poco a poco, esta segunda disolución sobre la que contiene la mezcla, obtendremos primero el precipitado de la sustancia más insoluble (el AgCl) y, sucesivamente, los demás en orden inverso a su solubilidad.



↓ HCl



↓ K_2CrO_4

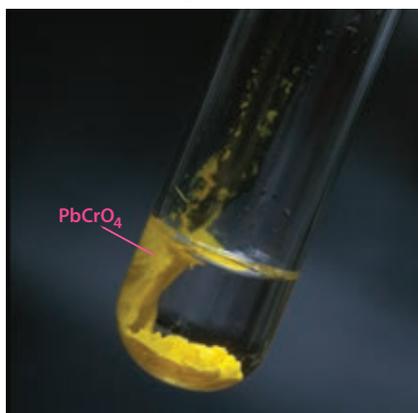


Figura 7.22. Para separar una mezcla de iones Ag^+ y Pb^{2+} , puede añadirse HCl. Se formará entonces el cloruro del catión más insoluble (AgCl), que se puede separar por filtración. Si, a continuación, se añade K_2CrO_4 , esta sal reaccionará con el catión Pb^{2+} y se formará el PbCrO_4 , que es muy insoluble.

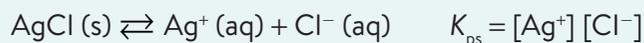
Ejercicio resuelto

XIII Una disolución contiene iones Ag^+ y Pb^{2+} en una concentración $2 \cdot 10^{-2}$ M. Para separarlos, se añade una disolución de HCl.

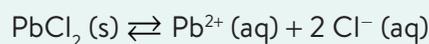
- ¿Qué ion precipitará primero?
- ¿Qué concentración debe alcanzar el ion cloruro para que empiece a precipitar el ion del apartado anterior?
- ¿Cuál es la máxima concentración que puede alcanzar el ion cloruro antes de que empiece a precipitar el segundo ion?
- ¿Qué cantidad del ion que precipita en primer lugar queda en disolución cuando comienza a precipitar el segundo?

Datos: $K_{ps}(\text{AgCl}) = 1,8 \cdot 10^{-10}$; $K_{ps}(\text{PbCl}_2) = 1,7 \cdot 10^{-5}$

Escribimos el equilibrio de solubilidad de cada una de las sustancias insolubles y, después, calculamos la cantidad de Cl^- que puede estar en equilibrio con cada uno de los cationes presentes:



$$[\text{Cl}^-] = \frac{K_{ps}}{[\text{Ag}^+]} = \frac{1,8 \cdot 10^{-10}}{2 \cdot 10^{-2}} = 9 \cdot 10^{-9} \text{ M}$$



$$K_{ps} = [\text{Pb}^{2+}][\text{Cl}^-]^2$$

$$[\text{Cl}^-] = \sqrt{\frac{K_{ps}}{[\text{Pb}^{2+}]}} = \sqrt{\frac{1,7 \cdot 10^{-5}}{2 \cdot 10^{-2}}} = 3 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

- La sustancia que precipita primero es el AgCl .
- El AgCl sólido aparece cuando $[\text{Cl}^-] = 9 \cdot 10^{-9}$ M.
- La máxima concentración que puede alcanzar el ion cloruro antes de que empiece a precipitar el ion Pb^{2+} es $3 \cdot 10^{-2}$ M.
- La concentración de iones Ag^+ que queda en disolución cuando comienza a precipitar el ion Pb^{2+} es:

$$[\text{Ag}^+] = \frac{K_{ps}}{[\text{Cl}^-]} = \frac{1,8 \cdot 10^{-10}}{3 \cdot 10^{-2}} = 6 \cdot 10^{-9} \text{ M}$$

Esto quiere decir que podremos reducir la concentración del ion Ag^+ en disolución desde $2 \cdot 10^{-2}$ hasta $6 \cdot 10^{-9}$, antes de que comience a precipitar el PbCl_2 . En la práctica, significa que se puede separar totalmente el ion Ag^+ , que ha precipitado, del Pb^{2+} , que permanece en disolución.

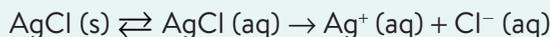
Ejercicio resuelto

XIV Se añade AgNO_3 a 1 L de una disolución que contiene 0,1 mol de Cl^- y 0,1 mol de PO_4^{3-} . Suponiendo que el volumen de la disolución es siempre de 1 L, determina:

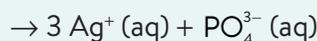
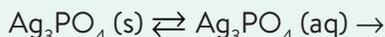
- Qué cantidad, en gramos, de AgNO_3 tenemos que añadir para que aparezca un precipitado.
- Cuál es el primer precipitado que aparece.
- La máxima cantidad de AgNO_3 que podemos añadir a la disolución sin que aparezca un segundo precipitado.

Datos: $K_{ps}(\text{AgCl}) = 1,8 \cdot 10^{-10}$; $K_{ps}(\text{Ag}_3\text{PO}_4) = 2,6 \cdot 10^{-18}$

1. Estudiamos el equilibrio de solubilidad de las sustancias que se forman al añadir Ag^+ a una disolución con Cl^- y PO_4^{3-} :



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



$$K_{ps} = [\text{Ag}^+]^3 [\text{PO}_4^{3-}]$$

2. Calculamos la $[\text{Ag}^+]$ en equilibrio con cada anión:
En equilibrio con Cl^- :

$$[\text{Ag}^+] = \frac{K_{ps \text{ AgCl}}}{[\text{Cl}^-]} = \frac{1,8 \cdot 10^{-10}}{0,1}$$

$$[\text{Ag}^+] = 1,8 \cdot 10^{-9} \text{ M}$$

En equilibrio con PO_4^{3-} :

$$[\text{Ag}^+] = \sqrt[3]{\frac{K_{ps \text{ Ag}_3\text{PO}_4}}{[\text{PO}_4^{3-}]}} = \sqrt[3]{\frac{2,6 \cdot 10^{-18}}{0,1}}$$

$$[\text{Ag}^+] = 2,96 \cdot 10^{-6} \text{ M}$$

3. La primera sustancia que precipita es el AgCl , que aparece al añadir $[\text{Ag}^+] = 1,8 \cdot 10^{-9} \text{ M}$.

Como $M(\text{AgNO}_3) = 169,9 \text{ g/mol}$:

$$[\text{Ag}^+] = [\text{AgNO}_3] = 1,8 \cdot 10^{-9} \text{ mol/L} \cdot 169 \text{ g/mol}$$

$$[\text{Ag}^+] = 3,06 \cdot 10^{-7} \text{ g/L}$$

Podemos añadir AgNO_3 sin riesgo de que aparezca un precipitado distinto hasta que $[\text{Ag}^+] = 2,96 \cdot 10^{-6} \text{ M}$, lo que hace:

$$[\text{Ag}^+] = [\text{AgNO}_3] = 2,96 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L} \cdot 169 \text{ g/mol}$$

$$[\text{Ag}^+] = 5,03 \cdot 10^{-4} \text{ g/L}$$

Actividades

39 Una disolución contiene una mezcla de iones Ag^+ y Pb^{2+} que queremos separar. Con los datos de la tabla 7.2, indica si es más adecuado añadir a la mezcla HCl , HBr o H_2S .

40 Se tiene una disolución de 0,1 M en NaCl , 0,1 M en NaBr y 0,1 M en NaI . Para separar los aniones, se añade AgNO_3 . Utilizando la tabla 7.2, determina:

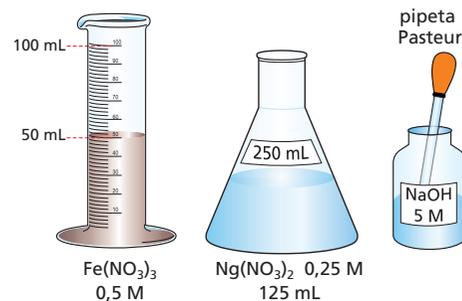
- a) Qué anión precipitará primero, cuál lo hará en segundo lugar y cuál será el tercero.
- b) Qué cantidad del anión que precipita primero quedará en disolución cuando empiece a precipitar el segundo y qué cantidad del segundo quedará cuando comience a precipitar el tercero.

S: b) $[\text{I}^-] = 1,46 \cdot 10^{-5} \text{ M}$; $[\text{Br}^-] = 3 \cdot 10^{-4} \text{ M}$

41 Una disolución contiene una mezcla de iones Cl^- y Br^- , ambos con una concentración 0,5 M, que queremos separar. Utilizando los datos que se recogen en la tabla 7.2, contesta las siguientes preguntas:

- a) Indica si es más adecuado añadir a la mezcla AgNO_3 o $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$.
- b) ¿Qué ion precipita primero? ¿Qué cantidad queda de ese ion en disolución justo antes de que comience a precipitar el segundo?

42 Se mezclan 50 mL de una disolución 0,5 M de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ con 125 mL de una disolución de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 0,25 M y al conjunto se le añade NaOH .



Calcula:

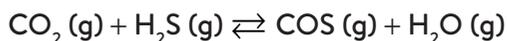
- a) Qué ion precipita primero.
- b)Cuál es la máxima concentración que puede alcanzar el NaOH antes de que comience a precipitar el segundo ion.
- c) Qué cantidad del ion que ha precipitado en primer lugar queda en la disolución cuando empieza a precipitar el segundo.

Nota: Se supone que al añadir NaOH no varía la concentración de los iones existentes en la mezcla. Toma los datos que precisas de la Tabla 7.2

S: a) Fe^{+3} ; b) $5,6 \cdot 10^{-6} \text{ M}$; c) $1,6 \cdot 10^{-23}$

Cálculos en equilibrios de reacción

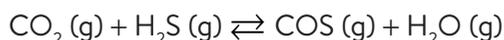
- 1 El CO_2 reacciona rápidamente con el H_2S a altas temperaturas, según la reacción:



En una vasija de 2,5 L, a 337 °C, se colocan 4,4 g de CO_2 y una cantidad tal de H_2S que la presión total en el equilibrio es de 10 atm. En el equilibrio hay 0,01 mol de agua. Determina los moles de cada especie en estado de equilibrio, el valor de K_c y el de K_p .

ESTRATEGIA DE RESOLUCIÓN

1. Se escribe la ecuación ajustada de la reacción:



2. Después, se plantea el esquema de la evolución del sistema hasta alcanzar el equilibrio:

	$\text{CO}_2(\text{g})$	$\text{H}_2\text{S}(\text{g})$	$\text{COS}(\text{g})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$
Inicial	0,1 mol	x mol	0 mol	0 mol
Reacciona	-y	-y	→ y	y
Equilibrio	0,1 - y	x - y	y	y = 0,01 mol
Equilibrio	0,09 mol	x - 0,01	0,01 mol	0,01 mol

3. Se estudia el estado de equilibrio. Como todas las sustancias son gases, todas ejercen una presión dada por $pV = nRT$.

$$n_T = \frac{pV}{RT} = \frac{10 \cdot 2,5}{0,082 \cdot (273 + 337)} = 0,5 \text{ mol}$$

$$n_T = n(\text{CO}_2) + n(\text{H}_2\text{S}) + n(\text{COS}) + n(\text{H}_2\text{O})$$

$$0,5 = 0,09 + (x - 0,01) + 0,01 + 0,01 = 0,1 + x$$

$$x = 0,4 \text{ mol de H}_2\text{S en el inicio}$$

$$x - 0,01 = 0,39 \text{ mol de H}_2\text{S en el equilibrio}$$

4. Finalmente, se calculan K_c y K_p :

$$K_c = \frac{[\text{COS}][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CO}_2][\text{H}_2\text{S}]} = \frac{\frac{0,01}{2,5} \cdot \frac{0,01}{2,5}}{\frac{0,09}{2,5} \cdot \frac{0,39}{2,5}} = 2,85 \cdot 10^{-3}$$

Podemos hallar K_p por su relación con K_c , o bien, directamente:

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n} = K_c (RT)^0 = 2,85 \cdot 10^{-3}$$

$$p(\text{COS}) = p(\text{H}_2\text{O}) = \frac{0,01 \cdot 0,082 \cdot (273 + 337)}{2,5} = 0,2 \text{ atm}$$

$$p(\text{CO}_2) = \frac{0,09 \cdot 0,082 \cdot (273 + 337)}{2,5} = 1,8 \text{ atm}$$

$$p(\text{H}_2\text{S}) = \frac{0,39 \cdot 0,082 \cdot (273 + 337)}{2,5} = 7,8 \text{ atm}$$

$$K_p = \frac{p_{\text{COS}} \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{CO}_2} \cdot p_{\text{H}_2\text{S}}} = \frac{0,2 \cdot 0,2}{1,8 \cdot 7,8} = 2,85 \cdot 10^{-3}$$

Alteración del estado de equilibrio

- 2 Al calentar yodo en una atmósfera de dióxido de carbono, se produce monóxido de carbono y pentaoxido de diyodo:



Señala el efecto que tendrán los cambios que se proponen sobre las cantidades indicadas:

Cambio	Cantidad
Disminución del volumen	K_c
Disminución del volumen	Cantidad de CO
Aumento de la temperatura	K_c
Adición de I_2	Cantidad de CO_2
Adición de I_2O_5	Cantidad de I_2
Retirada del CO_2	Cantidad de I_2
Aumento de la presión	Cantidad de CO
Reducción de la temperatura	Cantidad de CO_2
Adición de CO_2	Cantidad de I_2O_5

ESTRATEGIA DE RESOLUCIÓN

De acuerdo con el principio de Le Châtelier.

Cambio	Efecto
Disminución del volumen	K_c : no varía. La K_c solo depende de la temperatura.
Disminución del volumen	Cantidad de CO: aumenta. El sistema evoluciona hacia donde hay menos partículas gaseosas.
Aumento de la temperatura	K_c : aumenta, por ser un proceso endotérmico.
Adición de I_2	Cantidad de CO_2 : disminuye. El equilibrio se desplaza hacia la derecha.
Adición de I_2O_5	Cantidad de I_2 : no varía. Por ser una sustancia sólida, la variación de su cantidad no influye en el equilibrio gaseoso.
Retirada del CO_2	Cantidad de I_2 : aumenta. El equilibrio se desplaza hacia la izquierda.
Aumento de la presión	Cantidad de CO: aumenta. El sistema evoluciona hacia donde hay menos partículas gaseosas.
Reducción de la temperatura	Cantidad de CO_2 : aumenta. El sistema evoluciona hacia la izquierda, es decir, en el sentido del proceso exotérmico.
Adición de CO_2	Cantidad de I_2O_5 : aumenta. El sistema evoluciona hacia la derecha.



Equilibrio de solubilidad

3 La solubilidad del hidróxido de níquel $[\text{Ni}(\text{OH})_2]$ en agua destilada es $1,94 \cdot 10^{-5} \text{ g}/100 \text{ mL}$ a 25°C . Determina su solubilidad a esta temperatura si a 1 L de una disolución saturada de este compuesto se le añade:

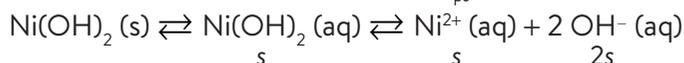
- 1 g de cloruro de níquel (NiCl_2).
- 1 g de hidróxido de sodio (NaOH).

Razona si, para que precipite el $\text{Ni}(\text{OH})_2$ en un medio, es más útil añadirle NiCl_2 o NaOH .

Nota: Se supone que tanto el NiCl_2 como el NaOH añadidos se disuelven totalmente en agua y que el volumen de la disolución no varía al añadirlos.

ESTRATEGIA DE RESOLUCIÓN

1. Se escribe el equilibrio de solubilidad del $\text{Ni}(\text{OH})_2$ en agua y se relaciona con su K_{ps} .



$$M_{\text{Ni}(\text{OH})_2} = 58,7 + (16 + 1) \cdot 2 = 92,7 \text{ g/mol}$$

$$s = 1,94 \cdot 10^{-5} \frac{\text{g}}{100 \text{ mL}} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{92,7 \text{ g}} \cdot \frac{10^3 \text{ mL}}{1 \text{ L}} = 2,09 \cdot 10^{-6} \text{ M}$$

$$K_{ps} = [\text{Ni}^{2+}] [\text{OH}^-]^2 = s (2s)^2 = 3,65 \cdot 10^{-17}$$

2. Se estudia la solubilidad del $\text{Ni}(\text{OH})_2$ al añadir 1 g/L de NiCl_2 , que está totalmente disociado. Calculamos la concentración de sus iones ($M_{\text{NiCl}_2} = 129,7 \text{ g/mol}$):

$$[\text{NiCl}_2] = 1 \text{ g/L} \cdot 1 \text{ mol}/129,7 \text{ g} = 7,71 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

	$\text{NiCl}_2 (\text{aq})$	\rightleftharpoons	$\text{Ni}^{2+} (\text{aq})$	+	$2 \text{ Cl}^- (\text{aq})$
[]	$7,71 \cdot 10^{-3} \text{ M}$		$7,71 \cdot 10^{-3} \text{ M}$		$2 \cdot 7,71 \cdot 10^{-3} \text{ M}$

El ion Cl^- no influye en el equilibrio de solubilidad del $\text{Ni}(\text{OH})_2$, pero el ion Ni^{2+} sí lo hace, pues es común a ambos compuestos:

$$K_{ps} = [\text{Ni}^{2+}] [\text{OH}^-]^2 = (s + 7,71 \cdot 10^{-3}) \cdot (2s)^2$$

Según el principio de Le Châtelier, la solubilidad del $\text{Ni}(\text{OH})_2$ en una disolución con un ion común es aún menor que en agua: $s + 7,71 \cdot 10^{-3} \approx 7,71 \cdot 10^{-3}$

$$3,65 \cdot 10^{-17} = (7,71 \cdot 10^{-3}) \cdot (2s)^2; s = 3,44 \cdot 10^{-8} \text{ M}$$

3. Se estudia la solubilidad del $\text{Ni}(\text{OH})_2$ al añadir 1 g/L de NaOH , que estará totalmente disociado. Se calcula la concentración de sus iones ($M_{\text{NaOH}} = 40 \text{ g/mol}$):

$$[\text{NaOH}] = 1 \text{ g/L} \cdot 1 \text{ mol}/40 \text{ g} = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

	$\text{NaOH} (\text{aq})$	\longrightarrow	$\text{Na}^+ (\text{aq})$	+	$\text{OH}^- (\text{aq})$
[]	$2,5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$		$2,5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$		$2,5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$

El Na^+ no influye en el equilibrio de solubilidad del $\text{Ni}(\text{OH})_2$, pero el OH^- sí, al ser un ion común a ambos compuestos:

$$K_{ps} = [\text{Ni}^{2+}] [\text{OH}^-]^2 = s \cdot (2s + 2,5 \cdot 10^{-2})^2$$

Según el principio de Le Châtelier, la solubilidad del $\text{Ni}(\text{OH})_2$ en una disolución con un ion común es aún menor que en agua: $2s + 2,5 \cdot 10^{-2} \approx 2,5 \cdot 10^{-2}$

$$3,65 \cdot 10^{-17} = s (2,5 \cdot 10^{-2})^2; s = 5,84 \cdot 10^{-14} \text{ M}$$

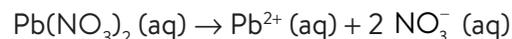
4. Se comparan los dos resultados. Es más útil añadir NaOH para que precipite el $\text{Ni}(\text{OH})_2$, que NiCl_2 , ya que la concentración del ion común está elevada al cuadrado en el equilibrio de solubilidad del $\text{Ni}(\text{OH})_2$.

4 En el laboratorio se mezclan 150 mL de una disolución de nitrato de plomo(II) 0,04 M con 50 mL de carbonato de sodio 0,01 M. Razona si precipitará el carbonato de plomo(II) en el recipiente en el que se ha hecho la mezcla. ¿Qué sucedería si esta mezcla se acidifica con una disolución de ácido nítrico? Escribe la reacción correspondiente.

Datos: $K_{ps} (\text{PbCO}_3)$ a $25^\circ\text{C} = 1,5 \cdot 10^{-15}$. Supón que la temperatura siempre es 25°C , que los volúmenes son aditivos y que el H_2CO_3 es un ácido débil.

ESTRATEGIA DE RESOLUCIÓN

La reacción que se produce al hacer la mezcla es:
 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 (\text{aq}) + \text{Na}_2\text{CO}_3 (\text{aq}) \rightarrow 2 \text{ NaNO}_3 (\text{aq}) + \text{PbCO}_3 \downarrow$
Para saber si se va a formar o no el precipitado, se determina la concentración de cada uno de los iones que están relacionados con su equilibrio de solubilidad y evaluamos la Q del sistema:



Concentración 0,04 M 0,04 M



Concentración 0,01 M 0,01 M

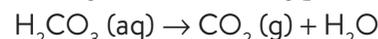
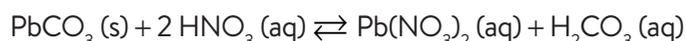
Como los volúmenes son aditivos:

$$n (\text{Pb}^{2+}) = 0,04 \text{ M} \cdot 0,15 \text{ L} = 6 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n (\text{CO}_3^{2-}) = 0,01 \text{ M} \cdot 0,05 \text{ L} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

$$Q = [\text{Pb}^{2+}] [\text{CO}_3^{2-}] = \frac{6 \cdot 10^{-3}}{0,2} \cdot \frac{5 \cdot 10^{-4}}{0,2} = 7,5 \cdot 10^{-5}$$

$Q > K$; por tanto, precipitará el PbCO_3 . Como el anión carbonato procede de un ácido débil, si se trata esta sal con un ácido fuerte, se produce la reacción:

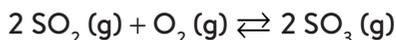


Si se libera el CO_2 , el equilibrio se desplaza hacia la derecha y acaba disolviéndose el precipitado de PbCO_3 .

Actividades de consolidación y síntesis

Constante de equilibrio y magnitudes termodinámicas

- 1 En una fase de la obtención del ácido sulfúrico, se oxida el dióxido de azufre según la reacción:

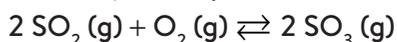


Como este proceso es muy lento a 25 °C, se trata de aumentar su velocidad elevando la temperatura.

Sabiendo que, para el proceso que hemos escrito, $\Delta G_{25^\circ\text{C}}^\circ = -141,6 \text{ kJ}$ y que $\Delta G_{700^\circ\text{C}}^\circ = -12,12 \text{ kJ}$, determina su K_e a cada una de estas temperaturas y justifica la conveniencia de trabajar a una o a otra.

S: $K_{e, 25^\circ\text{C}} = 6,97 \cdot 10^{24}$; $K_{e, 700^\circ\text{C}} = 4,48$

- 2 La K_e a 25 °C, del siguiente proceso, es $7 \cdot 10^{24}$:



Determina su valor a 700 °C, si ΔH° a 25 °C es $-197,8 \text{ kJ}$.

S: $K_{e, 700^\circ\text{C}} = 5,9$

- 3 El tetróxido de dinitrógeno se transforma, de manera reversible, en dióxido de nitrógeno, proceso que podemos representar mediante la ecuación: $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2 \text{NO}_2$

a) Determina la ΔH° y la ΔS° para esta reacción, sabiendo que K_p vale 0,17 a 30 °C y 0,70 a 50 °C.

b) Valora el interés de aumentar la temperatura para mejorar la eficacia de esta transformación.

S: a) $\Delta H^\circ = 57,6 \text{ kJ/mol}$; $\Delta S^\circ = 175,2 \text{ J/mol K}$

Procesos homogéneos

- 4 En un recipiente de 2 L se han colocado tres sustancias, A, B y C, en cuatro situaciones distintas a la misma temperatura. Las cantidades de A, B y C son las que se indican en la tabla. Sabiendo que las sustancias reaccionan de forma que $\text{A} + 1/2 \text{B} \rightleftharpoons 2 \text{C}$ y que, a esa temperatura, $K_c = 2,25$, indica en qué casos el sistema estará en equilibrio. Si no lo está, predice en qué sentido evolucionará para alcanzarlo.

	A (mol)	B (mol)	C (mol)
1	2	2	3
2	4	8	6
3	6	4	2
4	6	2	8

- 5 Se introducen 0,1 mol de SbCl_5 en un recipiente de 2 L, se calientan a 182 °C y se produce su disociación según la reacción: $\text{SbCl}_5(\text{g}) \rightleftharpoons \text{SbCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$. Al llegar al equilibrio, el número de moles de SbCl_5 es 0,083.

a) Calcula la constante de equilibrio K_c y K_p .

b) La presión total de la mezcla en equilibrio.

S: a) $K_c = 1,74 \cdot 10^{-3}$; $K_p = 6,5 \cdot 10^{-2}$; b) $p_T = 2,18 \text{ atm}$

- 6 El NO_2 es un compuesto que contribuye a la formación del *smog* fotoquímico en los procesos de contaminación urbana debido a que a temperaturas elevadas se descompone según la reacción:



Si en un recipiente de 2 L se añade NO_2 a 25 °C y 21,1 atm de presión y se calienta hasta 300 °C (a volumen constante) se observa que la presión en el equilibrio es de 50 atm. Calcula a 300 °C:

a) El grado de disociación del dióxido de nitrógeno.

b) El valor de K_c y K_p .

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

S: a) $\alpha = 0,465$; b) $K_c = 0,15$; $K_p = 7,12$

- 7 A 250 °C, el PCl_5 se descompone según el proceso:



cuya K_c vale $3,8 \cdot 10^{-2}$. Determina la composición del sistema en estado de equilibrio y el grado de disociación del PCl_5 , si:

a) En un matraz de 5 L introducimos 1 mol de PCl_5 y lo calentamos hasta 250 °C.

b) En un matraz de 5 L introducimos 1 mol de PCl_5 y 1 mol de PCl_3 y los calentamos hasta 250 °C.

S: a) $[\text{PCl}_3] = [\text{Cl}_2] = 0,07 \text{ M}$; $[\text{PCl}_5] = 0,13 \text{ M}$; $\alpha = 0,35$;

b) $[\text{PCl}_3] = 0,23 \text{ M}$; $[\text{Cl}_2] = 0,03 \text{ M}$; $[\text{PCl}_5] = 0,17 \text{ M}$; $\alpha = 0,14$

- 8 Cuando se calienta a 250 °C, el PCl_5 se descompone según el proceso:



En un recipiente de 1 L se introduce cierta cantidad de PCl_5 y se calienta hasta alcanzar los 250 °C. Al alcanzar el estado de equilibrio, se observa que la presión total del sistema es de 1 atm y que el 80 % del PCl_5 que se colocó inicialmente se ha transformado.

Determina:

a) La cantidad inicial de PCl_5 y su grado de disociación.

b) La K_p y la K_c para este proceso a esa temperatura.

S: a) 0,013 mol; $\alpha = 0,8$; b) $K_p = 1,8$; $K_c = 0,042$

- 9 A la temperatura de 35 °C disponemos, en un recipiente de 310 cm^3 de capacidad, de una mezcla gaseosa que contiene 1,660 g de N_2O_4 en equilibrio con 0,385 g de NO_2 . Dato: $R = 0,082 \text{ atm L/K mol}$

a) Calcula la K_c de disociación del N_2O_4 a 35 °C.

b) A 150 °C, el valor numérico de K_c es de 3,2. ¿Cuál debe ser el volumen del recipiente para que estén en equilibrio 1 mol de tetróxido y 2 mol de dióxido de nitrógeno?

S: a) $K_c = 12,57 \cdot 10^{-3}$; b) 1,25 L

Procesos heterogéneos

- 10 El CuBr_2 se descompone a $230\text{ }^\circ\text{C}$ según el proceso:
- $$\text{CuBr}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{s}) + \text{Br}_2(\text{g})$$

Se introducen 10 g de CuBr_2 en un recipiente de 10 L, se cierra y se eleva la temperatura hasta $230\text{ }^\circ\text{C}$. En el equilibrio, la presión es de 80 mmHg.

- a) Halla la cantidad de cada una de las sustancias presentes cuando se alcanza el equilibrio.
 b) En una experiencia idéntica a la anterior, colocamos 100 g de CuBr_2 . ¿Cuál sería ahora la cantidad de cada una de las sustancias presentes en el equilibrio?

S: a) 4,31 g de CuBr_2 ; 1,62 g de Cu y 4,07 g de Br_2 ;
 b) 94,3 g de CuBr_2 ; 1,62 g de Cu y 4,07 g de Br_2

- 11 El yodo sólido sublima por debajo de $114\text{ }^\circ\text{C}$. Un trozo de yodo sólido encuentra en un recipiente cerrado en equilibrio con su vapor a una temperatura para la que su presión de vapor es de 30 mmHg. De forma repentina y a temperatura constante, el volumen del recipiente se duplica:

- a) Cuál es la presión en el interior del recipiente una vez producida la variación de volumen.
 b) Qué debe ocurrir para reestablecer el equilibrio.
 c) Si la temperatura permanece constante durante todo el proceso, cuál será la presión en el interior del recipiente una vez reestablecido el equilibrio.

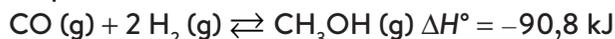
S: a) 15 mmHg; c) 30 mmHg

Principio de Le Châtelier

- 12 Predice el efecto que tendrá una disminución de la temperatura y una disminución del volumen del recipiente en los siguientes procesos:

- a) $\text{F}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{F}(\text{g}) \quad \Delta H^\circ > 0$
 b) $\text{C}_2\text{H}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CHO}(\text{g}) \quad \Delta H^\circ < 0$
 c) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}(\text{l}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \quad \Delta H^\circ < 0$
 d) $\text{C}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \quad \Delta H^\circ > 0$

- 13 El metanol (CH_3OH) se prepara industrialmente según el proceso:



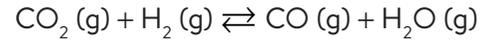
Razona cuál de las siguientes actuaciones producen un mayor rendimiento en el mismo:

- a) Aumentar la temperatura.
 b) Aumentar la presión.
 c) Trabajar con exceso de CO.
 d) Mantener todas las sustancias en el reactor hasta que se agoten los reactivos.
 e) Retirar del reactor el CH_3OH mientras se produce.

- 14 En un recipiente de 2 L se introduce, a $1800\text{ }^\circ\text{C}$, una mezcla en equilibrio formada por 0,9 mol de CO_2 y 0,4 mol de H_2 , 1,2 mol de CO y 1,2 mol de H_2O . A esa misma temperatura se añade a la mezcla 0,8 mol de H_2O .

Estudia cómo evoluciona el sistema y calcula la composición de la mezcla en el nuevo equilibrio.

Dato: El proceso que experimentan estas sustancias es:



S: 1,01 mol CO_2 ; 0,51 mol H_2 ; 1,09 mol CO y 1,89 mol H_2O

- 15 En un recipiente de 2 L se introducen 198 g de gas fosgeno (COCl_2) y se calientan hasta cierta temperatura. El fosgeno se descompone parcialmente, según el proceso:



Cuando se alcanza el equilibrio, la concentración de CO es 0,4 M. Sin variar la temperatura, se añade más COCl_2 y, cuando se restablece el equilibrio, la concentración de ese gas llega hasta 1,6 M. ¿Cuál será ahora la concentración de CO?

S: 0,65 M

Equilibrio de solubilidad

- 16 El sulfato de aluminio se utiliza en el tratamiento y en la clarificación de aguas y soluciones acuosas. Con esta finalidad, se disuelve el sulfato de aluminio en el agua y, a continuación, se adiciona hidróxido de sodio; se forma un precipitado gelatinoso de hidróxido de aluminio que hace que sedimenten la mayor parte de los contaminantes que se encuentran en suspensión.

- a) Escribe la reacción correspondiente al equilibrio de solubilidad del hidróxido de aluminio, $\text{Al}(\text{OH})_3$ y calcula la concentración que alcanzan los iones, OH^- en una disolución saturada de hidróxido de aluminio en agua.

- b) Razona como solubilizarías un precipitado de hidróxido de aluminio.

Datos: K_{ps} (hidróxido de aluminio, $25\text{ }^\circ\text{C}$) = $3,7 \cdot 10^{-15}$

S: a) $3,24 \cdot 10^{-4}\text{ M}$

- 17 A $25\text{ }^\circ\text{C}$, la solubilidad del fluoruro de bario en agua es $1,3\text{ g L}^{-1}$. Calcula a esta temperatura:

- a) La solubilidad del fluoruro de bario expresada en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

- a) La constante del producto de solubilidad (K_{ps}) del fluoruro de bario.

- b) La solubilidad del fluoruro de bario expresada en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, en una disolución acuosa de 0,5 M de fluoruro de sodio.

S: a) $7,42 \cdot 10^{-3}\text{ M}$; b) $K_{\text{ps}} = 1,63 \cdot 10^{-6}$; c) $6,52 \cdot 10^{-6}\text{ M}$

Agua apta para el consumo

Con frecuencia, el acto de abrir un grifo y coger un vaso de agua para beber es tan habitual que no reparamos en los controles que debe pasar el agua para que tenga las condiciones adecuadas para su consumo. Tanto si procede de un manantial como si lo hace de un río o lago, el agua es sometida a una serie de pruebas para asegurar que su ingestión no va a provocar problemas de salud a sus consumidores, ya sean personas o animales.

En su recorrido, el agua atraviesa distintos tipos de suelos y puede disolver algunos materiales. También puede incorporar filtraciones del terreno que lleguen de instalaciones agropecuarias o industriales. Todo ello le aporta sustancias. Las más nocivas son las que aumentan contenido en metales pesados, como plomo, mercurio, cromo o cadmio.

Las autoridades sanitarias internacionales determinan el valor máximo que puede alcanzar su concentración en las aguas de bebida. En España se establecen en el Real Decreto 140/2003.

Metal	Límite ($\mu\text{g/L}$)	Metal	Límite ($\mu\text{g/L}$)
Cu	2000	Pb	10
Cr	50	Cd	5
Hg	1	Ni	20

Existen diversos métodos de análisis y eliminación del exceso de estos metales. Uno de los más tradicionales comprende reacciones de precipitación que eliminan o reducen la presencia de ese metal hasta una proporción inocua.

Cuando la actividad de una industria conlleva eliminar aguas con exceso de metales pesados, esas aguas se suelen depositar en balsas. Allí se las somete a un proceso de eliminación de metales por precipitación y filtrado o decantación de sustancias insolubles. Una vez que los análisis revelan que su concentración está por debajo de los límites tolerables, se

pueden mezclar con las aguas convencionales de ríos, lagos, etc. La mayoría de las veces se sigue este procedimiento. Pero en ocasiones, bien por accidente o porque se cometen errores, se generan graves desastres ecológicos.

Ejemplo de ello es el desastre de Aznalcóllar. El 25 de abril de 1998 se produjo la rotura de la presa de contención de la balsa de decantación de la mina de pirita en Aznalcóllar. Esto provocó un vertido de residuos tóxicos con graves consecuencias para la región. Las aguas contaminadas invadieron la región externa del Parque Nacional de Doñana. Los vertidos tóxicos arrasaron cosechas, fauna, flora y suelos. La vida en el río quedó muy afectada. Se llegaron a recoger cerca de 30 000 kg de peces muertos y se batió el record mundial de concentración de metales pesados en las aves acuáticas.

Se vieron afectadas unas 4 000 hectáreas de terreno, de las cuales en unas 200 sigue sin crecer la vegetación a día de hoy. Y todo ello tras un arduo esfuerzo económico y personal al que contribuyeron científicos de diversas universidades de Andalucía.



Figura 7.23. Vertido a una balsa de los residuos de una explotación minera.

Desarrollo de competencias

Tras leer el texto, realizad la tarea en grupo.

El **objetivo** es conocer cómo se controla y se puede evitar el vertido de metales pesados al agua:

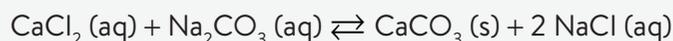
- 1 En el texto se habla de los metales pesados que pueden contaminar el agua con graves consecuencias para sus consumidores. Busca en la red cuál puede ser el efecto de su consumo para las personas.
- 2 Uno de los métodos para valorar la concentración de estos metales en el agua es utilizar reacciones de precipitación. Utiliza la tabla de K_{ps} y localiza, para cada metal, qué anión puedes utilizar para que forme un compuesto insoluble.
- 3 En el texto se habla del desastre de Aznalcóllar. Haz una investigación en la red que te permita conocer por qué se produjo, que consecuencias tuvo para el ecosistema y cuál es la situación actual de los terrenos que fueron contaminados en su día. Prepara una presentación sobre el mismo.

Estudio de un equilibrio de precipitación

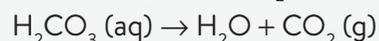
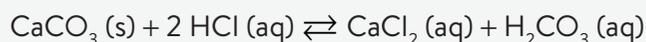
Para determinar si se va a formar o no un precipitado cuando se mezclen dos disoluciones es preciso conocer el equilibrio de solubilidad de una sustancia. Esto es útil en la industria química, en medicina y en técnicas de análisis químico en las que es esencial controlar si una sustancia precipita o se mantiene disuelta. Un procedimiento de gran interés como técnica de análisis es la precipitación fraccionada: aprovechar las reacciones de precipitación para separar mezclas de iones en disolución.

Objetivos

- Llevar a cabo una reacción de precipitación:



- Provocar un desplazamiento en el equilibrio obtenido a fin de disolver el precipitado:



Material necesario

- Balanza.
- Cuatro vasos de precipitados de 100 mL.
- Embudo de gravedad y papel de filtro.
- Equipo para filtrar al vacío (embudo Büchner, kitsatos, trompa de agua).
- Agua destilada.
- Frasco lavador, tubo de ensayo y pipeta.
- Varilla agitadora y espátula.
- Disolución de HCl 1 M, CaCl_2 y Na_2CO_3 .
- Estufa.

Procedimiento

Sigue estos pasos para obtener la **reacción de precipitación**:

1. En un vaso de precipitados, pesa 5 g de CaCl_2 y disuélvelos en 50 mL de agua destilada. En otro vaso pesa 5 g de Na_2CO_3 y disuélvelos en 50 mL de agua.
2. Utilizando el embudo de gravedad con un filtro de papel, filtra cada una de las disoluciones y asegúrate de que no hay partículas sin disolver.
3. Vierte una disolución sobre la otra. Verás que aparece un precipitado.
4. Deja que repose el precipitado, a ser posible hasta el día siguiente.
5. Dispón el equipo de filtración al vacío (figura 7.23). Asegúrate de que el papel de filtro tapa todos los agujeros del embudo Büchner y no forma arrugas.
6. Filtra el precipitado y lávalo tres veces con agua destilada para asegurarte de que no queden restos de la reacción.
7. Con cuidado, saca el papel de filtro del Büchner y ponlo en la estufa a 110 °C para que se seque (durante una noche). Pesa el precipitado que has obtenido.

A continuación, sigue estos pasos para **desplazar el equilibrio de precipitación**:

1. Con la espátula, coge un poco de precipitado y colócalo en el tubo de ensayo.
2. Arrástralo al fondo con agua del frasco lavador.
3. Con una pipeta, vierte 2 mL o 3 mL de HCl 1 M en el tubo de ensayo y agítalo suavemente. Observarás que se forma un burbujeo y desaparece el precipitado.



Figura 7.24. Montaje de una filtración al vacío.

Análisis de los resultados

- 1 Escribe la reacción química que se ha producido y calcula el rendimiento del proceso.
- 2 Escribe la reacción que se produce al añadir HCl sobre el precipitado de CaCO_3 . ¿Qué es el gas que burbujea?



Estado de equilibrio

- Un sistema se encuentra en estado de equilibrio químico cuando su composición no varía con el tiempo. Características:
 - El equilibrio químico es **reversible**.
 - El equilibrio químico es **dinámico**.

Constante de equilibrio

- Para el proceso genérico: $a A + b B \rightleftharpoons c C + d D$

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

- El valor de la constante depende de la temperatura y de los coeficientes estequiométricos con que esté definido el proceso.

Estudio del equilibrio

- Evolución hacia el equilibrio: $Q = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$;
 - Si $Q < K$, reactivos \rightarrow productos
 - Si $Q > K$, productos \rightarrow reactivos
 - Si $Q = K$, estado de equilibrio

- **Equilibrios homogéneos:** Todas las sustancias están en la misma fase y todas figuran en la K .

	$2 AB$	\rightleftharpoons	A_2	$+$	B_2
Inicial	c_i		0		0
Reacciona	$-2x$		x		x
Equilibrio	$c_i - 2x$		x		x

Grado de disociación:

$$\alpha = \frac{\text{cantidad de sustancia que reacciona}}{\text{cantidad de sustancia inicial}}; \quad \alpha = \frac{2x}{c_i}, \text{ donde } x \text{ indica concentración.}$$

- **Equilibrios heterogéneos:** No todas las sustancias que forman el sistema se encuentran en el mismo estado físico o en la misma fase. En la K solo se incluyen las sustancias que están en fase homogénea:



Principio de Le Châtelier

- Cuando un sistema en equilibrio experimenta una transformación, dicho sistema evoluciona para alcanzar un nuevo equilibrio en el sentido en que se opone a la transformación sufrida.

Equilibrio de solubilidad

- **Equilibrio de solubilidad:** Es el equilibrio que se establece entre una sustancia sólida y esa sustancia disuelta en una disolución saturada.
- **Solubilidad (s):** Es la concentración que alcanza un sólido en una disolución saturada. Se suele expresar en g/L o en g/100 mL. Su valor para una sustancia depende del disolvente y de la temperatura.
 - La solubilidad está relacionada con la constante del equilibrio de solubilidad (K_{ps}); la relación depende de la estequiometría del compuesto:
 - La solubilidad disminuye en presencia de un ion común.

GLOSARIO

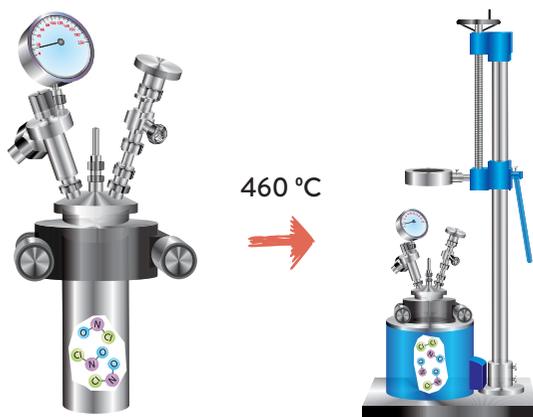
Elabora un glosario de términos científicos asociados a esta unidad: equilibrio químico, equilibrio reversible, equilibrio dinámico, constante de equilibrio, equilibrio homogéneo, equilibrio heterogéneo, grado de disociación, Principio de Le Châtelier, solubilidad, equilibrio de solubilidad, efecto de ion común. Añade alguno más que consideres necesario.



1 Analiza las siguientes afirmaciones relativas a la constante de equilibrio y razona cuál de ellas es falsa:

- Su valor depende siempre de que se exprese en función de la presión o de la concentración.
- Su valor depende siempre de la temperatura a la que se realiza el proceso.
- Su valor depende siempre de cómo se ajuste la ecuación química del proceso.
- Su valor puede ser cualquier número positivo.

2 En un recipiente de 500 mL se introduce cloruro de nitrosilo (NOCl), se calienta hasta 460 °C y se observa que se descompone formando cloro y monóxido de nitrógeno.



En un momento determinado se analiza la composición del sistema y se encuentra que hay:

- 0,15 mol de Cl_2
- 0,30 mol de NO
- 1,2 mol de NOCl

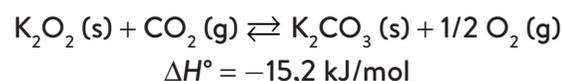
Sabiendo que la constante de equilibrio del proceso es 0,078 a esa temperatura, podemos decir, de forma razonada:

- El sistema se encuentra en equilibrio.
- El sistema todavía no ha alcanzado el equilibrio y el NOCl se seguirá transformando.
- El sistema ha rebasado el estado de equilibrio y se está formando más NOCl.
- Cuando se alcance el equilibrio la presión del sistema será menor que la presión que había inicialmente.

3 A 1500 °C, el gas BrF_5 se descompone en los gases bromo y flúor. En un recipiente de 10 L se introducen 0,1 mol de BrF_5 y se calientan a 1500 °C. Cuando se alcanza el equilibrio, la presión que se mide en el recipiente es 2,46 atm. Calcula:

- El grado de disociación del BrF_5 .
- La constante de equilibrio, especificando si se trata de K_c o K_p .

4 El peróxido de potasio se utiliza para eliminar el dióxido de carbono del ambiente mediante la siguiente reacción:



Indica razonadamente cómo afecta lo siguiente a la constante de equilibrio y a la composición del equilibrio. Enuncia el principio en el que te basas para justificarlo.

- Un aumento en la temperatura.
- Un aumento en la cantidad de K_2O_2 .
- Un aumento en la cantidad de CO_2 .
- Un aumento en la presión del sistema.
- Un aumento en el volumen del recipiente.

5 Al mezclar 50 mL de una disolución de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 0,5 M con 35 mL de KI 0,8 M, aparece un polvillo muy fino de color amarillo.

- Escribe la reacción e identifica el precipitado.
- Justifica, de forma numérica, por qué aparece el precipitado.
- Describe el material que utilizarías en el laboratorio para obtener el precipitado y explica cómo lo usarías.

Dato: K_{ps} del $\text{PbI}_2 = 9,8 \cdot 10^{-9}$

6 Determina:

- La solubilidad del cromato de plata en agua.
- La solubilidad del cromato de plata en una disolución de cromato de potasio 0,1 M.

Razona si para reducir la solubilidad del cromato de plata en agua es más efectivo el cromato de potasio o el nitrato de plata.

Dato: K_{ps} a 25 °C del cromato de plata = $2 \cdot 10^{-12}$