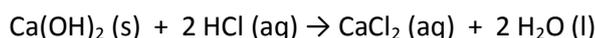


## TEMA 6: EQUILIBRIO QUÍMICO

### 1. Definición de equilibrio químico

Hasta ahora has trabajado con la idea de que al mezclar dos reactivos en unas condiciones favorables de presión y temperatura la reacción irá progresando hasta que se agote alguno de ellos. Este tipo de reacciones se denominan reacciones *irreversibles*, y ocurren en una única dirección. Tales reacciones se representan mediante una ecuación con una flecha ( $\rightarrow$ ). Un ejemplo es la reacción entre el hidróxido de calcio y el ácido clorhídrico:



Sin embargo, la experiencia pone de manifiesto que la mayoría de las reacciones químicas son reacciones *reversibles*. Estas reacciones transcurren en ambos sentidos como consecuencia de la posibilidad que tienen los productos para reaccionar entre sí formando de nuevo reactivos. El equilibrio químico se alcanza cuando los reactivos y los productos se consumen y se forman al mismo tiempo.

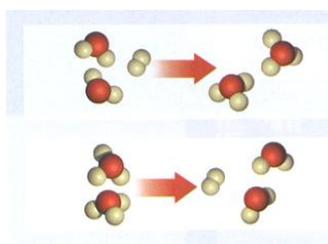
*Las reacciones reversibles son aquellas en las que los reactivos no se transforman totalmente en productos, ya que éstos vuelven a formar los reactivos, dando lugar así a un proceso de doble sentido que desemboca en el equilibrio químico.*

Las reacciones reversibles se representan con una doble flecha ( $\rightleftharpoons$ ) entre los dos miembros de la ecuación.

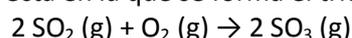
#### 1.1. Explicación cinética del equilibrio

Vamos a estudiar el equilibrio químico desde el punto de vista cinético, es decir, teniendo en cuenta las velocidades de reacción.

Supongamos un recipiente vacío en el que se introduce cierta cantidad de dióxido de azufre,  $\text{SO}_2$ , y oxígeno,  $\text{O}_2$ . Se cierra el recipiente y se eleva la temperatura hasta 1000 K, manteniéndola constante.



Comienza la reacción directa en la que se forma el trióxido de azufre,  $\text{SO}_3$ :



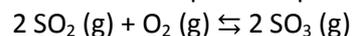
La velocidad de esta reacción,  $v_d$ , disminuye con el tiempo, a la vez que lo hacen las concentraciones de  $\text{SO}_2$  y  $\text{O}_2$ .

A su vez, el  $\text{SO}_3$  formado se descompone, produciendo  $\text{SO}_2$  y  $\text{O}_2$ . Esta es la reacción inversa, cuya velocidad,  $v_i$ , aumenta con la concentración de  $\text{SO}_3$ :



Al cabo de cierto tiempo  $t_e$ , las velocidades de las dos reacciones, directa e inversa, llegan a ser iguales. A partir de este momento, las concentraciones de las tres sustancias permanecen indefinidamente constantes (figuras 1 y 2)

De este modo se alcanza el estado de equilibrio químico.



*El estado de equilibrio químico de una reacción reversible es el estado final del sistema en el que las velocidades de reacción directa e inversa son iguales y las concentraciones de las sustancias que intervienen permanecen constantes.*

El equilibrio químico es un estado dinámico, ya que hay una incesante transformación química de las sustancias en los dos sentidos de la reacción reversible, a pesar de que las concentraciones de reactivos y productos se mantengan constantes, aunque no necesariamente iguales.

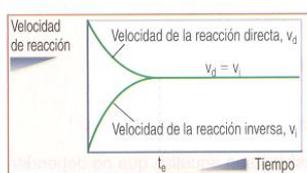


Fig. 1.

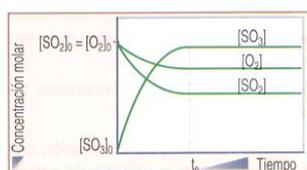
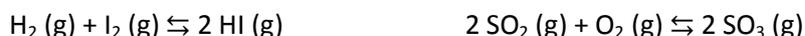


Fig. 2.

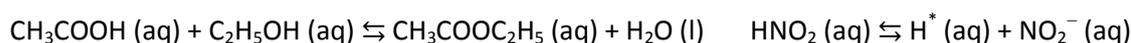
#### 1.2. Equilibrios homogéneos y heterogéneos

Una forma de clasificar los equilibrios es en función del estado de agregación en el que se encuentran los reactivos y los productos. Así tenemos equilibrios homogéneos y heterogéneos.

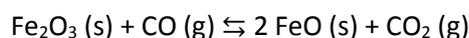
*Equilibrios homogéneos* son aquellos en los que reactivos y productos se encuentran en la misma fase, es decir, en el mismo estado físico. Por ejemplo reacciones entre sustancias en estado gaseoso:



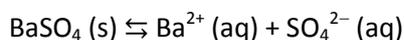
También reacciones en disolución:



*Equilibrios heterogéneos* son aquellos en los que reactivos y productos se encuentran en distinta fase, es decir, en distinto estado de físico. Por ejemplo, entre sustancias sólidas y gaseosas:



Y también entre una disolución saturada y su precipitado:



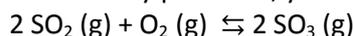
En la primera parte del tema nos centraremos en el estudio de los equilibrios homogéneos, y en la última parte iniciaremos el estudio de los equilibrios heterogéneos.

## 2. La constante de equilibrio $K_C$ . Ley de acción de masas

Las expresiones de las constantes de equilibrio son básicas para el estudio de los equilibrios químicos. Estudiaremos la constante de equilibrio  $K_C$  en función de la concentración y la constante  $K_P$  en función de la presión, y la relación entre ambas.

Una vez definido el estado de equilibrio de una reacción reversible, vamos a analizar experimentalmente la variación de las concentraciones de los reactivos y los productos a lo largo de un proceso.

Para ello realizamos tres experiencias, todas ellas a la misma temperatura, 1000 K. En la primera partimos solamente de reactivos; en la segunda, de reactivos y producto; y en la tercera, sólo de producto.



Experiencia	Concentración inicial ( $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )			Concentración en el equilibrio ( $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )			Relación en el equilibrio $\frac{[\text{SO}_3]^2}{[\text{SO}_2]^2 [\text{O}_2]}$
	$[\text{SO}_2]_0$	$[\text{O}_2]_0$	$[\text{SO}_3]_0$	$[\text{SO}_2]$	$[\text{O}_2]$	$[\text{SO}_3]$	
1	0,200	0,200	0,000	0,030	0,115	0,171	282,5 $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}$
2	0,205	0,082	0,346	0,125	0,042	0,430	281,8 $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}$
3	0,000	0,000	0,100	0,032	0,016	0,068	282,2 $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}$
						Valor medio	282,2 $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}$

La tabla muestra, además de las concentraciones iniciales, las concentraciones alcanzadas en el equilibrio en cada experiencia. Un estudio de los datos manifiesta que:

- El estado de equilibrio es independiente de la situación desde la que se parte.
- Las concentraciones, una vez alcanzado el equilibrio, permanecen constantes con el tiempo.
- Las concentraciones en el equilibrio de los reactivos y de los productos no son siempre las mismas; dependen de sus concentraciones iniciales.

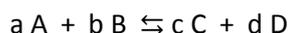
- El cociente entre las concentraciones de productos y reactivos en el equilibrio elevadas a sus respectivos coeficientes estequiométricos, a una temperatura dada, es constante, independientemente del valor de las concentraciones iniciales.

$$\frac{[SO_3]_{eq}^2}{[SO_2]_{eq}^2 [O_2]_{eq}} = 282,2 = cte$$

esta experiencia coincide con los resultados obtenidos por los químicos noruegos Guldberg y Waage, quienes efectuaron en 1870 la primera descripción cuantitativa del equilibrio, conocida como *ley de acción de masas*:

«En toda reacción química en equilibrio, para una temperatura determinada, el producto de las concentraciones molares de los productos dividido entre el producto de las concentraciones molares de los reactivos, elevadas cada una de ellas a su respectivo coeficiente estequiométrico, tiene un valor constante»

Así, para una reacción genérica del tipo:



la ley de acción de masas se expresa en la forma:

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

Los exponentes *a*, *b*, *c* y *d* son los coeficientes estequiométricos; y  $K_c$  es una constante, denominada *constante de equilibrio* que tiene un valor característico *para cada temperatura*. El subíndice  $K_c$  nos indica que, en esta forma de expresar la constante de equilibrio, las concentraciones vienen medidas en moles/litro.

En la expresión de la constante de equilibrio solo se incluyen las especies gaseosas y/o en disolución. Para las especies en estado sólido o líquido se consideran concentraciones constantes y, por tanto, se integran en la constante de equilibrio.

### 2.1. Significado del valor de la constante $K_c$

El valor numérico de la constante  $K_c$  es muy importante, ya que proporciona información acerca del progreso de la reacción y su rendimiento, en función de las cantidades relativas de los productos y los reactivos presentes en el equilibrio. Vamos a verlo con dos ejemplos:

- La reacción:  $2 NO_2 (g) \rightleftharpoons N_2O_4 (g)$  tiene una constante de equilibrio:  $K_{c=}(25^\circ C) = \frac{[N_2O_4]}{[NO_2]^2} = 216$  que es

un valor muy grande ( $K_c \gg 1$ ). Esto indica que, en la mezcla de  $N_2O_4$  y  $NO_2$  en equilibrio, es mayor la cantidad de  $N_2O_4$  que la de  $NO_2$ , puesto que  $N_2O_4$  es el numerador. O lo que es lo mismo, el *rendimiento* en la formación de  $N_2O_4$  es *grande*: *el equilibrio está desplazado hacia la derecha*.

- La reacción:  $I_2 (g) \rightleftharpoons 2 I (g)$  tiene una constante de equilibrio:  $K_c(727^\circ C) = \frac{[I]^2}{[I_2]} = 3,8 \cdot 10^{-5}$  que es un

valor muy pequeño ( $K_c \ll 1$ ). Esto indica que, en la mezcla en equilibrio, hay una pequeña cantidad de átomos I en comparación con la concentración de moléculas  $I_2$ . A la temperatura dada, el *rendimiento* en la reacción de disociación del yodo molecular es bajo: *el equilibrio está desplazado a la izquierda*.

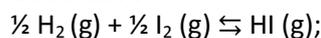
### 2.2. Relación entre $K_c$ y la ecuación ajustada

Es importante observar que *el valor de  $K_c$  depende de la formulación de la ecuación estequiométrica*, concretamente de los coeficientes estequiométricos y del orden de los dos miembros de la ecuación.

Veamos el caso de la reacción:  $H_2 (g) + I_2 (g) \rightleftharpoons 2 HI (g)$ ;  $K_c(229^\circ C) = \frac{[HI]^2}{[H_2] \cdot [I_2]} = 50$

- *Influencia de los coeficientes estequiométricos.*

Si multiplicamos por  $\frac{1}{2}$  los coeficientes de la reacción:

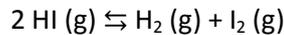


$$K'_c = \frac{[HI]}{[H_2]^{1/2} \cdot [I_2]^{1/2}} = K_c^{1/2} = 50^{1/2} = 7,07$$

Si los coeficientes de una reacción reversible se *multiplican* por un número *n*, el valor de la nueva constante que resulte es igual al de la anterior *elevado al exponente n*.

➤ *Influencia del orden de los dos miembros.*

Si escribimos la reacción en forma inversa:



$$K''_c = \frac{[H_2] \cdot [I_2]}{[HI]^2} = \frac{1}{K_c} = \frac{1}{50} = 0,02$$

Si se *invierte el orden de los reactivos* y de los productos de una reacción irreversible, la nueva constante de equilibrio es igual al *valor inverso* de la constante de equilibrio anterior.

A.1. Formula la expresión de  $K_c$  para las siguientes reacciones reversibles en equilibrio:

- a)  $2 NO (g) + Br_2 (g) \rightleftharpoons 2 NOBr (g)$
- b)  $2 SO_3 (g) \rightleftharpoons 2 SO_2 (g) + O_2 (g)$
- c)  $4 NH_3 (g) + 5 O_2 (g) \rightleftharpoons 4 NO (g) + 6 H_2O (g)$

A.2. La reacción de síntesis del amoníaco puede expresarse de varias formas:

- a)  $N_2 (g) + 3 H_2 (g) \rightleftharpoons 2 NH_3 (g)$ ; b)  $\frac{1}{2} N_2 (g) + \frac{3}{2} H_2 (g) \rightleftharpoons NH_3 (g)$ ; c)  $2 N_2 (g) + 6 H_2 (g) \rightleftharpoons 4 NH_3 (g)$

Escribe la constante de equilibrio de cada ecuación. Halla la relación existente entre la constante de la primera ecuación y las de b y c

### 2.3. Predicción del sentido de una reacción El cociente de reacción

La constante de equilibrio también se puede usar para predecir, dado cualquier valor de las concentraciones iniciales, en qué sentido avanzará una reacción; esto es, si evoluciona hacia la formación de más reactivos o hacia la formación de más productos.

En una reacción general del tipo:  $a A + b B \rightleftharpoons c C + d D$ , si las concentraciones iniciales de los reactivos y de los productos son tales que:

$$\frac{[C]_0^c \cdot [D]_0^d}{[A]_0^a \cdot [B]_0^b} = K_c$$

entonces, las concentraciones iniciales tienen que coincidir necesariamente con las concentraciones en el equilibrio.

Si, inicialmente, las concentraciones son tales que:

$$\frac{[C]_0^c \cdot [D]_0^d}{[A]_0^a \cdot [B]_0^b} < K_c$$

entonces, las concentraciones de los reactivos exceden a los valores correspondientes al equilibrio, y la reacción consumirá reactivos y formará productos hasta alcanzar el estado de equilibrio. El sistema avanzará desde la izquierda hacia la derecha.

Por otra parte, si:

$$\frac{[C]_0^c \cdot [D]_0^d}{[A]_0^a \cdot [B]_0^b} > K_c$$

las concentraciones iniciales de los productos exceden a los valores correspondientes al equilibrio, la reacción tenderá a alcanzar el equilibrio consumiendo productos y formando reactivos. El sistema avanzará de derecha a izquierda.

La sustitución en la constante de las concentraciones en el equilibrio por las concentraciones iniciales, da una cantidad que llamamos *cociente de reacción,  $Q_c$* :

$$Q_c = \frac{[C]_0^c \cdot [D]_0^d}{[A]_0^a \cdot [B]_0^b}$$

El valor del cociente de reacción, en un instante concreto, permitirá determinar si el sistema está en equilibrio o no, y predecir la tendencia del sistema. En resumen, si:

- $Q_c < K_c$ , la reacción se desplaza hacia la derecha.
- $Q_c = K_c$ , el sistema está en equilibrio
- $Q_c > K_c$ , la reacción se desplaza hacia la izquierda.

A.3. Para la reacción  $\text{PCl}_5(\text{g}) \rightleftharpoons \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$ ,  $K_c = 0,042$  a  $250^\circ\text{C}$ . Si se llena un recipiente con estos gases, de manera que las concentraciones iniciales sean  $[\text{PCl}_3] = 0,10\text{ M}$ ;  $[\text{Cl}_2] = 0,20\text{ M}$  y  $[\text{PCl}_5] = 5,50\text{ M}$ , manteniendo la temperatura a  $250^\circ\text{C}$  ¿En qué sentido tendrá lugar la reacción?

A.4. Al comienzo de una reacción en un reactor de  $3,5\text{ L}$  a una temperatura de  $200^\circ\text{C}$  existen  $0,249$  moles de  $\text{N}_2$ ,  $3,21 \cdot 10^{-2}$  moles de  $\text{H}_2$  y  $6,42 \cdot 10^{-4}$  moles de  $\text{NH}_3$ . Si el valor de la constante de equilibrio para el proceso de formación del amoníaco vale a esa temperatura  $K_c = 0,65$ , indica si el sistema se encuentra en equilibrio y, en caso contrario, ¿qué es lo que debería ocurrir para que el sistema alcance el equilibrio?

## 2.4. Grado de disociación

Al producirse una reacción de forma reversible, solo un porcentaje del reactivo habrá reaccionado, mientras el resto habrá quedado sin reaccionar.

La constante de equilibrio de una reacción se utiliza para calcular, a partir de cualquier composición inicial, las concentraciones de los reactivos y productos que estarán presentes en el equilibrio.

Una de las aplicaciones de la ley de equilibrio químico es, precisamente, el cálculo del rendimiento de una reacción química, es decir, el grado de desplazamiento del equilibrio hacia los productos, conocida  $K_c$ . Por ello, es importante definir el grado de disociación, en tanto por uno (o en tanto por ciento) de la siguiente forma:

*El grado de disociación en tanto por uno de un proceso químico es el cociente entre la cantidad de reactivo que ha reaccionado y la cantidad de reactivo inicial:*

$$\alpha = \frac{x}{n_0} = \frac{n^\circ \text{ moles que ha reaccionado}}{n^\circ \text{ moles iniciales}}$$

Como es lógico, los valores  $\alpha$  variarán entre 0 y 1. Los valores de  $\alpha$  próximos a 1 indican que hay poca cantidad de reactivo sin disociar, es decir, que el equilibrio tendrá un alto rendimiento hacia la derecha; lo que correspondería con altos valores de  $K_c$ . Mientras que los valores de  $\alpha$  próximos al 0 indican la situación opuesta; habrá reaccionado muy poca cantidad de reactivo, el rendimiento será muy pequeño y se corresponderá con valores pequeños de  $K_c$ .

Podemos expresar la constante de equilibrio en función del grado de disociación, pero no existe una fórmula para la expresión que relaciona  $K_c$  y  $\alpha$ , por lo que debe encontrarse para cada reacción.

A.5. Se introduce un mol de  $\text{PCl}_5$  en un recipiente de  $10\text{ L}$  y, a cierta temperatura, se alcanza el equilibrio:



cuando sólo quedan  $0,30$  moles de  $\text{PCl}_5$ . a) Calcula la concentración del resto de las especies; b) ¿Cuál es el valor de la constante  $K_c$  a esa temperatura?

A.6. En un recipiente de  $2\text{ L}$ , en el que previamente se ha hecho el vacío, se introducen  $0,1$  mol de  $\text{NO}$ ,  $0,05$  mol de  $\text{H}_2$  y  $0,1$  mol de agua. Se calienta hasta el equilibrio:  $2\text{ NO}(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2(\text{g}) + 2\text{ H}_2\text{O}(\text{g})$

Cuando se establece el equilibrio, la concentración de  $\text{NO}$  es  $0,031\text{ M}$ . a) Calcula la concentración del resto de las especies; b) ¿Cuál es el valor de la constante  $K_c$  a esa temperatura?

A.7. En un matraz de reacción de 2,00 L se han colocado 0,10 moles de  $N_2O_4$  a cierta temperatura y se alcanza el equilibrio  $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2 NO_2(g)$ . Sabiendo que la constante  $K_c$ , a la temperatura de la experiencia, vale 0,58, calcula las concentraciones de las sustancias en el equilibrio.

A.8. El equilibrio  $A + B \rightleftharpoons C + D$  tiene una  $K_c = 2 \cdot 10^{-2}$ . Inicialmente tenemos una mezcla de 1 mol de A; 2 mol de B; 0,2 mol de C y 0,3 mol de D en un recipiente de 2 L. Responde: a) ¿Está en equilibrio el sistema inicial? Razona la respuesta; b) Si no está en equilibrio, indica hacia dónde se desplazará; c) Calcula la concentración de cada compuesto en el equilibrio.

A.9. A cierta temperatura, la constante  $K_c$  del equilibrio  $PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$  vale 0,00793. Calcula el grado de disociación del  $PCl_5$  a la temperatura dada sabiendo que inicialmente el matraz de reacción de 1,00 L contenía 3,13 g de  $PCl_5$ .

### 3. La constante de equilibrio $K_p$

Hasta ahora hemos expresado la constante de equilibrio en función de las concentraciones molares de las sustancias en equilibrio, constante que hemos denominado  $K_c$ .

Ahora bien, cuando trabajamos con sustancias gaseosas en equilibrio, a veces puede ser dificultoso medir la concentración; resulta más fácil medir la presión parcial de cada gas. (Recordemos que la presión parcial de un gas en una mezcla de gases es *la presión que ejercería este gas si ocupara él solo todo el volumen de la mezcla, a la misma temperatura*).

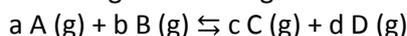
Si describimos la composición de una mezcla gaseosa en equilibrio químico mediante las presiones parciales de los componentes, hay que definir otra constante de equilibrio,  $K_p$ .

Su valor se puede expresar a partir de la ley de los gases ideales:

$$P_A \cdot V = n_A \cdot R \cdot T \Rightarrow P_A = \frac{n_A}{V} \cdot R \cdot T = [A] \cdot R \cdot T$$

donde:  $P_A$  = presión parcial del gas A;  $[A]$  = concentración molar del gas A;  $R$  = constante de los gases;  $T$  = temperatura absoluta.

En general, para un sistema en equilibrio homogéneo entre gases:



la constante de equilibrio en términos de las presiones parciales  $K_p$  se define del modo siguiente:

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

Como sucede con  $K_c$ , el valor de  $K_p$ :

- Es *característico de cada equilibrio*, pero depende de los coeficientes estequiométricos de la reacción.
- *Varía con la temperatura*.
- *Es independiente de las cantidades iniciales* de reactivos y productos.

#### 3.1. Relación entre las constantes $K_c$ y $K_p$

Para el sistema en equilibrio  $a A(g) + b B(g) \rightleftharpoons c C(g) + d D(g)$ , las constantes  $K_c$  y  $K_p$  se expresan, respectivamente, de la forma siguiente:

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

Veamos la relación que existe entre ellas. Si consideramos cada uno de los gases A, B, C y D como ideales, se cumple que, a la temperatura constante T, las presiones parciales correspondientes valen:

$$\begin{aligned} P_A &= \frac{n_A}{V} RT = [A]RT & P_B &= \frac{n_B}{V} RT = [B]RT \\ P_C &= \frac{n_C}{V} RT = [C]RT & P_D &= \frac{n_D}{V} RT = [D]RT \end{aligned}$$

Si sustituimos estos valores en la expresión de  $K_p$ , obtenemos:

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

Si de la expresión anterior despejamos  $K_C$ , obtendremos:

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

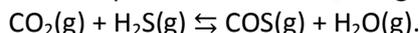
En ambas expresiones,  $\Delta n = (c + d) - (a + b)$ , es decir,  $\Delta n$  es la *diferencia entre la suma de los coeficientes estequiométricos de los productos y la de los reactivos en la ecuación ajustada*.

En el caso de que  $\Delta n = 0$ , entonces  $K_C = K_p$

A.10. En un recipiente de 5 L se introducen 3,2 g de  $\text{COCl}_2$ . A 300 K se establece el equilibrio:  $\text{COCl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$ , siendo el valor de la presión total del equilibrio de 180 mmHg. Calcule, en las condiciones del equilibrio:

- Las presiones parciales de los componentes del equilibrio.
- Las constante de equilibrio  $K_C$  y  $K_p$

A.11. El  $\text{CO}_2$  reacciona rápidamente a altas temperaturas con el  $\text{H}_2\text{S}$ , según la reacción:



En un experimento se colocaron 4,4 g de  $\text{CO}_2$  en una vasija de 2,5 L, a 337° C, y una cantidad suficiente de  $\text{H}_2\text{S}$  para que la presión total una vez alcanzado el equilibrio, fuese de 10 atm. En la mezcla que se obtuvo, una vez alcanzado el equilibrio, existían 0,01 moles de agua. Determina: a) El número de moles de cada una de las especies en estado de equilibrio; b) Los valores de  $K_C$  y  $K_p$ . (Sol.: 0,09, 0,39; 0,01; 0,01;  $2,85 \cdot 10^{-3}$ ;  $2,85 \cdot 10^{-3}$ )

A.12. Al calentarse, el  $\text{SO}_3$  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  $\text{SO}_3$  en un recipiente de 2 L, a 800° C, se alcanza el equilibrio a 1,25 atm. Calcula el grado de disociación del  $\text{SO}_3$  y el valor de  $K_C$  y  $K_p$  en esas condiciones. (Sol.: 0,84; 0,12; 10,3)

### 3.2. Estudio termodinámico del equilibrio químico

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

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad \Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$$

Si tenemos una reacción del tipo: Reactivos  $\rightarrow$  Productos, la variación de la energía libre estándar, al ser una función de estado, vendrá dada por la ecuación:  $\Delta G^0 = G^0(\text{productos}) - G^0(\text{reactivos})$ , donde  $\Delta G^0$  representa la variación de energía libre de los reactivos cuando se encuentran en estado estándar y se convierten en productos, también en estado estándar.

La relación existente entre ambas magnitudes es:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln Q, \text{ donde:}$$

R = constante de los gases (8,31 J/mol K); T = temperatura absoluta de reacción; Q = cociente de reacción expresado en función de las presiones parciales.

Se observa que la variación de energía libre de la reacción depende de dos valores,  $\Delta G^0$  y  $RT \ln Q$ . Para una reacción dada a una determinada temperatura T, el valor de  $G^0$  es fijo, pero el valor de  $RT \ln Q$  no lo es, porque varía la composición de la mezcla reaccionante en cada instante.

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

$$0 = \Delta G^0 + RT \ln K_p \quad \rightarrow \quad \Delta G^0 = - RT \ln K_p$$

La ecuación anterior es una de las ecuaciones más importantes de la termoquímica, pues relaciona la constante de equilibrio de una reacción con el cambio de energía libre estándar; de esta manera, se puede calcular  $K_p$  si se conoce  $\Delta G^0$ , y viceversa, y además se deduce que, cuanto mayor sea la disminución de energía libre, mayor será la constante de equilibrio.

De acuerdo con lo dicho, la relación existente entre la variación de la energía libre en un proceso químico y la constante de equilibrio la podemos expresar por la ecuación:

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

De esta ecuación se deduce que tanto  $\Delta G$  como  $K_p$  dependen de la temperatura de reacción, por tanto operando a dos temperaturas distintas, tenemos:

$$\text{Temperatura } T_1: \ln K_{p1} = \frac{1}{R} \left( \Delta S - \frac{\Delta H}{T_1} \right) \quad \text{Temperatura } T_2: \ln K_{p2} = \frac{1}{R} \left( \Delta S - \frac{\Delta H}{T_2} \right)$$

Restando ambas expresiones y haciendo operaciones resulta:

$$\ln \frac{K_{p1}}{K_{p2}} = -\frac{\Delta H}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

Esta ecuación es conocida como ecuación de Van't Hoff y nos permite conocer la  $K_p$  de una reacción a una temperatura si conocemos para esa misma reacción la  $K_p$  a otra temperatura, conociendo además la variación de entalpía del proceso.

A.13. Sabiendo que la  $K_p$  a 25° C para la formación del amoníaco vale  $5 \cdot 10^5$ , calcula el valor de la nueva constante de equilibrio para una temperatura de 200° C sabiendo que para ese proceso  $\Delta H$  vale  $-92$  kJ.

#### 4. Equilibrios heterogéneos

Una reacción se dice que es *homogénea* cuando todos los reactivos y productos se mezclan uniformemente formando una *única fase*. Los equilibrios químicos entre gases son homogéneos, ya que todos los gases son miscibles y se mezclan uniformemente entre sí. Existen también muchos equilibrios en los que todos los reactivos y productos se encuentran disueltos en una sola fase líquida.

Una reacción, sin embargo, se denomina *heterogénea* cuando en la mezcla de reacción pueden distinguirse varias fases, físicamente diferenciadas.

La combustión de un trozo de madera o la corrosión de una plancha de hierro son dos ejemplos importantes de reacciones heterogéneas.

Si calentamos carbonato de calcio sólido en un recipiente cerrado, se alcanza el estado de equilibrio entre esta sustancia y los productos de su descomposición térmica, el sólido óxido de calcio y el gas dióxido de carbono:



Estas sustancias constituyen un sistema químico heterogéneo. Para expresar las constantes  $K_c$  y  $K_p$  en este tipo de equilibrios, hay que tener en cuenta que en el transcurso de una reacción *la concentración molar de los sólidos y de los líquidos, a una determinada temperatura, es constante*, ya que sólo depende de su densidad. Como ésta es una magnitud intensiva, la concentración molar también lo es, por lo que no depende de la cantidad de sustancia que contiene.

De acuerdo con la ley de acción de masas, podemos escribir la constante de equilibrio en función de las concentraciones molares de este modo:

$$K'_c = \frac{[\text{CaO}] \cdot [\text{CO}_2]}{[\text{CaCO}_3]}$$

Las concentraciones de CaO y CaCO<sub>3</sub> son constantes, dado que son sólidos. Por ello, podemos definir una constante  $K_c$  más sencilla, asociando estas concentraciones a  $K'_c$ :

$$K_c = K'_c \frac{[\text{CaCO}_3]}{[\text{CaO}]} = [\text{CO}_2]$$

La expresión  $K_c = [\text{CO}_2]$  quiere decir que el valor de  $K_c$  a una determinada temperatura no depende de las concentraciones de CaCO<sub>3</sub> ni de CaO, aunque estas sustancias han de estar presentes en alguna cantidad en el equilibrio.

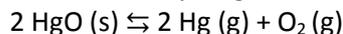
De modo semejante, la constante de equilibrio  $K_p$  en función de las presiones parciales sólo incluye la presión parcial del CO<sub>2</sub> y se expresa en la forma:

$$K_p = P_{\text{CO}_2}$$

Si medimos la presión parcial del CO<sub>2</sub> en el recipiente, obtenemos el valor de  $K_p$  a la misma temperatura. Ésta es independiente de las cantidades de CaCO<sub>3</sub> y de CaO presentes en el equilibrio.

Generalizando para cualquier equilibrio heterogéneo: *en las expresiones de las constantes  $K_c$  y  $K_p$  no se incluye, respectivamente, las concentraciones molares ni las presiones parciales de las sustancias presentes como sólidos o como líquidos puros.*

A.14. Cuando el óxido de mercurio (sólido),  $\text{HgO (s)}$ , se calienta en un recipiente cerrado en el que se hecho el vacío, se disocia reversiblemente en vapor de mercurio y oxígeno, de acuerdo con el equilibrio:



Si tras alcanzar el equilibrio, la presión total fue de 0,185 atm a 380 °C. Calcule:

- Las presiones parciales de cada uno de los componentes gaseosos y el valor de  $K_p$ .
- Las concentraciones molares de los mismos y el valor de  $K_p$ .

A.15. A 427°C el cloruro amónico,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , se descompone parcialmente según la siguiente ecuación:



Se introduce una cierta cantidad de  $\text{NH}_4\text{Cl(s)}$  en un recipiente cerrado de 5 litros en el que previamente se ha hecho el vacío; se calienta a 427°C y, cuando se alcanza el equilibrio a la temperatura citada, se observa que la presión en el interior del recipiente es de 4560 mmHg.

- Calcule el valor de  $K_p$  y de  $K_c$ .
- Si inicialmente hay 10,0 g de  $\text{NH}_4\text{Cl (s)}$  calcule en este caso la cantidad que se habrá descompuesto.

## 5. Alteraciones del equilibrio. Principio de Le Chatelier

Cuando se establece un *equilibrio químico* a determinada temperatura, las *concentraciones molares* y las *presiones parciales* de los reactivos y de los productos permanecen indefinidamente *constantes*, a no ser que desde el exterior del sistema se produzca alguna alteración que perturbe el estado de equilibrio.

Estas alteraciones pueden consistir en cambios de las *concentraciones*, de la *presión* o de la *temperatura*.

La temperatura es la única variable que afecta al valor de la constante de equilibrio.

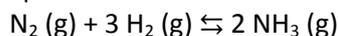
Una vez alterado el equilibrio, el *sistema evoluciona hasta que se logra un nuevo estado de equilibrio* bajo las nuevas condiciones. Para predecir cuál será el sentido del desplazamiento del sistema utilizamos el *principio de Le Chatelier*, que enunciamos de esta forma:

«*Cuando en un sistema en equilibrio se altera algún factor externo, se produce una modificación de las variables que lo determinan, y el equilibrio evoluciona de forma que tiende a contrarrestar dicha variación, es decir, se produce un desplazamiento del equilibrio para restablecer las condiciones iniciales*».

### 5.1. Variación de la concentración de uno de los componentes del equilibrio

Si añadimos o eliminamos cierta cantidad de cualquiera de los componentes que intervienen en el equilibrio, ejercemos una acción externa sobre el mismo, que no afecta a la constante  $K_c$ , pero modifica las concentraciones de todas las sustancias.

Supongamos, por ejemplo, el sistema en equilibrio:



Para analizar el comportamiento del sistema ante una variación de las concentraciones de las sustancias presentes, podemos recurrir al *principio de Le Chatelier* o al *análisis del cociente de reacción*.

#### Aplicación del principio de Le Chatelier

Si aumenta la concentración de  $\text{H}_2$ , el sistema lo contrarresta consumiendo algo de  $\text{H}_2$  y de  $\text{N}_2$  y produciendo  $\text{NH}_3$  hasta lograr un nuevo estado de equilibrio: *el sistema se desplaza hacia la derecha*.

Si por el contrario, aumenta la concentración de  $\text{NH}_3$ , el sistema consumirá algo de  $\text{NH}_3$  y producirá  $\text{H}_2$  y  $\text{N}_2$  hasta alcanzar un nuevo equilibrio: *el sistema se desplaza hacia la izquierda*.

En general, podemos decir:

- Si *aumenta* la concentración de una sustancia, el sistema se desplaza en el sentido en que se *consume* dicha sustancia.

- Si *disminuye* la concentración de una sustancia, el sistema se desplaza en el sentido en que se *produce* dicha sustancia.

### Análisis del cociente de reacción

$$Q_c = \frac{[NH_3]^2}{[N_2] \cdot [H_2]^3}$$

Si aumenta  $[H_2]$ ,  $Q_c$  resulta menor que  $K_c$ . Para restablecer el equilibrio, debe aumentar  $[NH_3]$ : el sistema se desplazará a la derecha hasta que  $Q_c = K_c$ .

Si aumenta  $[NH_3]$ ,  $Q_c$  resulta mayor que  $K_c$ . Para restablecer el equilibrio, deben aumentar  $[N_2]$  y  $[H_2]$ : el sistema se desplazará a la izquierda hasta que  $Q_c = K_c$ .

En general, para un sistema del tipo  $A + B \rightleftharpoons C + D$ :

- Si aumenta  $[C]$  o  $[D]$ , o disminuye  $[A]$  o  $[B] \rightarrow Q_c > K_c$ . El sistema se desplaza hacia la izquierda.
- Si disminuye  $[C]$  o  $[D]$ , o aumenta  $[A]$  o  $[B] \rightarrow Q_c < K_c$ . El sistema se desplaza hacia la derecha.

### 5.2. Cambios de presión por variación de volumen

A diferencia de los sólidos y de los líquidos, que son prácticamente incompresibles, los gases experimentan una gran variación de su volumen al cambiar la presión aplicada.

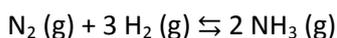
A partir de la ecuación de los gases ideales, observamos que la presión  $P$  y la concentración molar  $n/V$  son directamente proporcionales:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \Rightarrow P = \frac{n}{V} \cdot R \cdot T$$

En la expresión anterior vemos que, dado que  $n$ ,  $R$  y  $T$  son constantes, una variación de la presión afecta al volumen y, por tanto, a la concentración molar. De igual forma, una variación de volumen afectará a la concentración molar y a la presión.

La presión total de los gases en un sistema en equilibrio puede variarse modificando el volumen ocupado por el sistema. Esto se consigue, por ejemplo, desplazando un pistón móvil del que puede estar provisto el recipiente, o bien pasando la mezcla de reacción a otro recipiente de diferente volumen.

Veamos cómo afectará al equilibrio de la síntesis del amoníaco un aumento de la presión total si se disminuye el volumen del recipiente que contiene el sistema y el sentido en que progresará para alcanzar un nuevo equilibrio bajo las nuevas condiciones.



Para ello aplicaremos el *principio de Le Chatelier* o bien analizaremos el *cociente de reacción Q*.

### Aplicación del principio de Le Chatelier

El *aumento de la presión*, a temperatura constante, supone una *disminución del volumen* y un aumento de la concentración molar de los gases. En consecuencia, se incrementará el número de moléculas por unidad de volumen.

Ante esta perturbación del equilibrio, el sistema lo restablecerá haciendo reaccionar las moléculas de  $N_2$  y de  $H_2$  para que, al formar  $NH_3$ , disminuya el número de moléculas por unidad de volumen. El sistema se desplazará *hacia la derecha*.

- Si *aumenta* la presión, el sistema se desplaza en el sentido en que hay *disminución del número de moles de gas* y, por tanto, de moléculas.
- Si *disminuye* la presión, el sistema se desplaza en el sentido en que hay *aumento del número de moles de gas* y, por tanto, de moléculas.

Si el número de moléculas fuera el mismo en los dos miembros de la ecuación ( $\Delta n = 0$ ), *el cambio de volumen no afectará al equilibrio*.

### Análisis del cociente de reacción

$$Q_c = \frac{[NH_3]^2}{[N_2] \cdot [H_2]^3} = \frac{\left(\frac{n(NH_3)}{V}\right)^2}{\left(\frac{n(N_2)}{V}\right) \cdot \left(\frac{n(H_2)}{V}\right)^3} = \frac{n^2(NH_3)}{n(N_2) \cdot n^3(H_2)} \cdot V^2$$

- El aumento de la presión disminuye el valor de V y, por tanto, el de  $Q_c$  de modo que será  $Q_c < K_c$ . Para que  $Q_c$  sea igual a  $K_c$ , debe aumentar el cociente:

$$\frac{n^2(NH_3)}{n(N_2) \cdot n^3(H_2)}$$

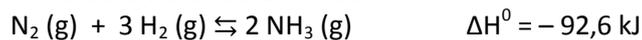
Esto se consigue incrementando el número de moléculas de  $NH_3$  y disminuyendo el de  $N_2$  y  $H_2$ . El sistema se desplazará *hacia la derecha*.

- Si *disminuyera la presión* por aumento de V, aumentaría  $Q_c$ , de modo que sería  $Q_c > K_c$ . Para restablecer el equilibrio y que sea  $Q_c = K_c$ , debe disminuir el número de moléculas de  $NH_3$  y aumentar el de  $N_2$  y  $H_2$ . El sistema se desplazará *hacia la izquierda*.

### 5.3. Cambios de temperatura

La variación de la temperatura afecta profundamente a los sistemas en equilibrio, ya que modifica el valor de las constantes  $K_c$  y  $K_p$ .

Consideremos de nuevo el sistema de síntesis del amoníaco:



Esta variación de entalpía indica que la *reacción directa*, hacia la derecha, es *exotérmica*; por tanto, la *reacción inversa*, hacia la izquierda, será *endotérmica*, con una variación de entalpía igual a la anterior en valor absoluto.

Veamos cómo afectará al sistema la variación de la temperatura, a presión constante, y en qué sentido se desplazará para restablecer el equilibrio.

#### Aplicación del principio de Le Chatelier

Si se *proporciona calor al sistema*, éste tiende a restablecer el estado de equilibrio absorbiendo el calor suministrado; para ello realizará preferentemente la reacción *endotérmica*. El sistema se desplazará *hacia la izquierda*.

Si se *absorbe calor* del sistema disminuyendo la temperatura de éste, el sistema contrarrestará esta acción desprendiendo calor; para ello realizará la reacción *exotérmica*. El sistema se desplazará *hacia la derecha*.

En general, podemos decir:

- Si *aumenta la temperatura*, el sistema se desplaza en el sentido de la reacción *endotérmica*.
- Si *disminuye la temperatura*, el sistema se desplazará en el sentido de la reacción *exotérmica*.

#### Análisis del cociente de reacción

$$Q_c = \frac{[NH_3]^2}{[N_2] \cdot [H_2]^3}$$

Se sabe experimentalmente que, al elevar la temperatura, la constante  $K_c$  aumenta si la reacción directa es endotérmica, y disminuye si la reacción directa es exotérmica.

En el equilibrio de la síntesis del amoníaco, la reacción directa es *exotérmica*, en cuyo caso:

- Si *aumenta la temperatura*,  $K_c$  se hará menor que  $Q_c$ , por lo que éste debe disminuir. Para que esto ocurra, debe disminuir  $[NH_3]$  y aumentar  $[N_2]$  y  $[H_2]$ . Este sistema lo logra desplazándose *hacia la izquierda*.
- Si *disminuye la temperatura*,  $Q_c$  deberá aumentar, para lo cual tiene que aumentar  $[NH_3]$  y disminuir  $[N_2]$  y  $[H_2]$ . El sistema se desplazará *hacia la derecha*.

#### 5.4. La presencia de catalizadores

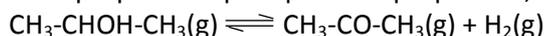
Los catalizadores son sustancias que modifican la velocidad de una reacción química, pero ¿cómo afectará la presencia de catalizadores al equilibrio?

*Los catalizadores no alteran el estado del equilibrio químico* ni modifican la constante de equilibrio, ya que al disminuir la energía de activación del proceso, aumenta la velocidad de reacción directa en la misma proporción que la de la inversa. Por tanto, al añadir un catalizador a unas sustancias que no están en equilibrio, llegamos al mismo estado de equilibrio que en ausencia de catalizador, pero *alcanzamos las concentraciones de equilibrio en menos tiempo*.

Como resumen podemos establecer la siguiente tabla:

Si aumenta la concentración de una sustancia	El sistema evoluciona en el sentido en que	Se consume esa sustancia
Si disminuye la concentración de una sustancia		Aumenta esa sustancia
Si aumenta la presión del sistema o disminuye su volumen		Disminuye el número de partículas gaseosas
Si disminuye la presión del sistema o aumenta su volumen		Aumenta el número de partículas gaseosas
Si aumenta la temperatura		Tiene lugar el proceso endotérmico
Si disminuye la temperatura		Tiene lugar el proceso exotérmico

A.16. A 650 K, la deshidrogenación del propan-2-ol para producir propanona, según la reacción:



es una reacción endotérmica. Indique, razonadamente, si la constante de equilibrio de esta reacción:

- Aumenta al elevar la temperatura.
- Aumenta cuando se utiliza un catalizador.
- Aumenta al elevar la presión total, manteniendo constante la temperatura.

A.17. Suponga el siguiente sistema en equilibrio:



Explique hacia donde se desplaza el equilibrio cuando:

- Se adiciona  $\text{UO}_2(\text{s})$  al sistema.
- Se elimina  $\text{HF}(\text{g})$ .
- Se aumenta la capacidad del recipiente de reacción.

A.18. Dado el equilibrio:  $\text{A}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{A}(\text{g}) \quad \Delta H = 86 \text{ kJ}$

Conteste razonadamente a las cuestiones siguientes:

- ¿Cómo hay que variar la temperatura para favorecer un desplazamiento del equilibrio hacia la derecha?
- ¿Cómo influiría un aumento de presión en el valor de la constante  $K_p$ ?
- ¿Cómo afectaría un aumento de presión en la disociación de  $\text{A}_2$ ?

#### 6. Equilibrio de solubilidad

Cuando tratamos 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 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 las que vuelven al sólido partículas disueltas.

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.

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

La solubilidad es una función de la polaridad de los solutos y de los disolventes. Así, los disolventes apolares ( $\text{CCl}_4$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$ , gasolina, aceite...) no disolverán las sustancias iónicas o muy polares. En cambio, estas sustancias si se disolverán en disolventes polares ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{NH}_3$ ...)

La mayoría de disoluciones de sustancias sólidas son procesos endotérmicos y de aumento de entropía. Al

disolverse una sustancia sólida, se produce una ruptura de enlaces (energía reticular) que casi nunca se compensa con la energía de solvatación.

Por otro lado, la destrucción de la estructura ordenada del sólido y la redistribución de las moléculas del disolvente alrededor de los iones del soluto comporta un aumento de entropía. Como  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ , resulta que la espontaneidad del proceso se favorece con unos  $\Delta H$  negativos y unos  $\Delta S$  positivos. Por tanto: La solubilidad de la mayoría de las sustancias sólidas aumenta con la temperatura. (Aunque en algunos casos no es así). En cambio, la disolución de un líquido en un líquido y de un gas en un líquido no supone la destrucción de estructuras demasiado estables, ni un aumento de desorden sustancial, ni, en muchos casos, una ruptura de enlaces, por ello la mayoría de los gases son más solubles a bajas temperaturas.

No hay ninguna sustancia *totalmente insoluble*, cualquiera que sea el disolvente, porque siempre habrá algunos átomos, iones o moléculas que pasarán a la disolución.

Se acostumbra a clasificar las sustancias en solubles o insolubles. En general, se puede decir que una sustancia en un determinado disolvente

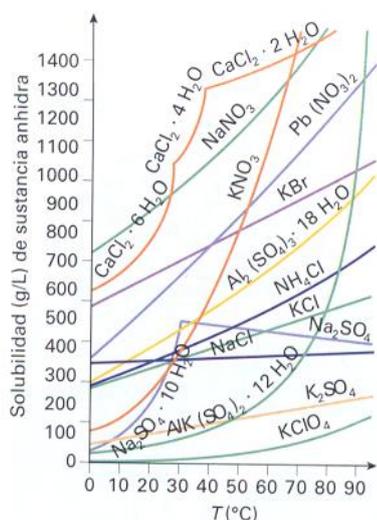


Figura 5.37. La solubilidad de la mayoría de las sales crece con la temperatura.

es:

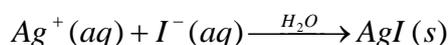
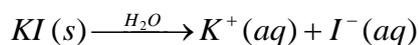
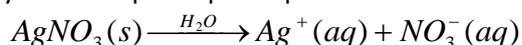
- *Soluble* si su solubilidad es igual o superior a 0,1 M
- *Poco soluble* si su solubilidad se sitúa entre 0,1 y 0,001 M.
- *Insoluble* si su solubilidad no llega a 0,001 M.

### 6.1. Producto de solubilidad

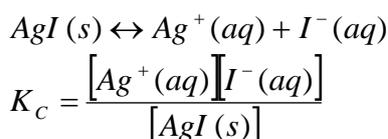
Reciben el nombre de *reacciones de precipitación* aquellas reacciones que tienen lugar entre iones en disolución para formar sustancias insolubles.

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

Por ejemplo, si mezclamos dos disoluciones compuestas por nitrato de plata y yoduro de potasio, observamos un precipitado blanco lechoso de yoduro de plata que se produce al instante:



Este precipitado de yoduro de plata está en equilibrio con sus iones  $\text{I}^-$  y  $\text{Ag}^+$ , de modo que la concentración de estos en la disolución acuosa dependerá de su solubilidad. Se puede demostrar que la relación entre la solubilidad del sólido y sus iones en la disolución es un equilibrio químico. De esta manera, aplicando la ley del equilibrio químico estudiada anteriormente a este equilibrio, tenemos:



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

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



A.20. Escribe la relación que existirá entre la solubilidad y el producto de solubilidad en los siguientes compuestos: hidróxido de aluminio  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , carbonato de cinc ( $\text{ZnCO}_3$ ) y sulfuro de plata  $\text{Ag}_2\text{S}$ .

A.21. Calcula la solubilidad del cromato de plata,  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ , sabiendo que su producto de solubilidad a  $25^\circ\text{C}$  es  $1 \cdot 10^{-12}$ .

A.22. La solubilidad del carbonato de plata a  $25^\circ\text{C}$  es de  $0,0032\text{ g}/100\text{ mL}$ .

a) Calcule el producto de solubilidad de dicha sal.

b) Si se mezclan  $30\text{ mL}$  de una disolución de carbonato de sodio  $0,8\text{ M}$  con  $450\text{ mL}$  de una disolución de nitrato de plata  $0,5\text{ M}$ , ¿se formará precipitado? En caso afirmativo, ¿qué cantidad de sólido precipitará?

### 6.3. Desplazamientos del equilibrio de solubilidad

Cuando hablamos del equilibrio de solubilidad vimos una gráfica donde se observaba 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 Chatelier.

- 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 provoca que el equilibrio se desplace hacia la izquierda. Es lo que se conoce como **efecto del ion común**.

Por ejemplo, para reducir la solubilidad del  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , debe añadirse una sustancia que aporte iones  $\text{Ca}^{2+}$  (como  $\text{CaCl}_2$ ) o iones  $\text{OH}^-$  (como  $\text{NaOH}$ )

- 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.

Por ejemplo, si la sustancia es una base, como  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , podrá añadirse un ácido, como por ejemplo  $\text{HCl}$ .

A.23. A  $25^\circ\text{C}$ , la  $K_s$  para el  $\text{PbI}_2$  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  $\text{KI}$  con una concentración  $0,5\text{ M}$  de esa sustancia, también a  $25^\circ\text{C}$ .

A.24. Una disolución saturada de cloruro de plomo (II) contiene, a  $25^\circ\text{C}$ , una concentración de  $\text{Pb}^{2+}$  de  $1,6 \cdot 10^{-2}\text{ M}$

a) Calcule la concentración de  $\text{Cl}^-$  de esta disolución.

b) Calcule  $K_s$  a dicha temperatura y razone el aumento o disminución de la solubilidad del  $\text{PbCl}_2$  con la adición de  $\text{NaCl}$ .