

EQUILIBRIO QUÍMICO

Todos los procesos químicos evolucionan desde los reactivos hasta la formación de productos a una velocidad que cada vez es menor, ya que a medida que transcurren, hay menos cantidad de reactivos. Por otro lado, según van apareciendo moléculas de los productos, estas pueden reaccionar entre sí y dar lugar nuevamente a reactivos, y lo hacen a una velocidad mayor, porque cada vez hay más.

El proceso continúa hasta que la velocidad de formación de los productos es igual a la velocidad de descomposición de estos para formar nuevamente los reactivos. Es decir, se llega a la formación de un estado dinámico en el que las concentraciones de todas las especies reaccionantes (reactivos y productos) permanecen constantes. Ese estado se conoce como «equilibrio químico».



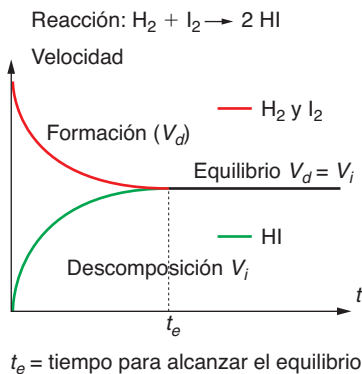


Fig. 5.1. Velocidades de formación y descomposición del HI.

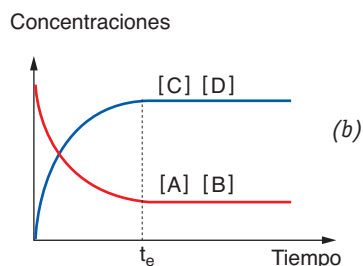
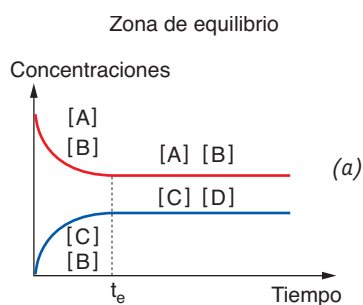
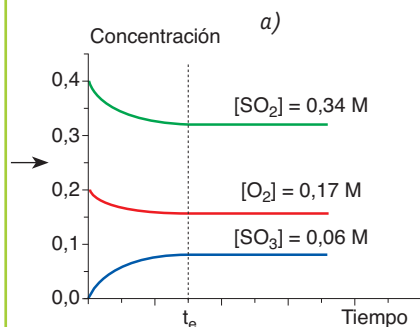


Fig. 5.2. Representación de un sistema en equilibrio cuando predominan los reactivos (a) o los productos (b).

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



A continuación variamos las concentraciones de partida y realizamos otra experiencia. Partimos ahora de 0,4 moles de SO_3 en el mismo recipiente, sin añadir ni SO_2 ni O_2 . Al alcanzarse el equilibrio, en las mismas condiciones anteriores, 1000 °C, comprobamos que las concentraciones de las especies que intervienen en la reacción son las mismas que las obtenidas anteriormente [ver Figura 5.3.b].

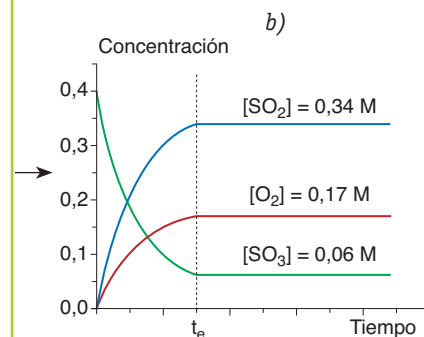


Fig. 5.3. Representación del equilibrio para la formación del SO_3 a) y para la descomposición del SO_3 b).

5.1 Introducción

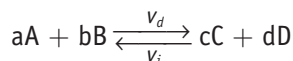
El **equilibrio químico** es un estado de un sistema reaccionante en el que no se observan cambios a medida que transcurre el tiempo, a pesar de que siguen reaccionando entre sí las sustancias presentes.

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

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

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

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



v_d = velocidad de formación de los productos (velocidad directa)

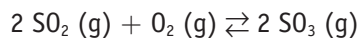
v_i = velocidad de descomposición de los productos (velocidad inversa)

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

Se puede deducir que el sistema evolucionará cinéticamente, en uno u otro sentido, con el fin de adaptarse a las condiciones energéticas más favorables. Cuando estas se consigan, diremos que se ha alcanzado el equilibrio, esto es, $\Delta G = 0$ (ver el Apartado 5.9 de esta Unidad).

En un sistema en equilibrio se dice que el mismo se encuentra desplazado hacia la derecha si hay más cantidad de productos (C y D) presentes en el mismo que de reactivos (A y B), y se encontrará desplazado hacia la izquierda cuando ocurra lo contrario. Se podrían tener, por tanto, las dos situaciones representadas en la Figura 5.2.

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



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

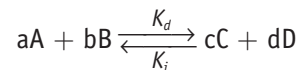
El hecho de que las concentraciones de reactivos y productos coincidan en ambos casos es casual y se debe a que se han tomado cantidades estequiométricas en los dos casos estudiados. Si las cantidades hubieran sido otras cualesquiera, lo único que permanecería constante sería la K_{eq} que estudiaremos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

5.2 Constante de equilibrio

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

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

Así pues, si tenemos un equilibrio de la forma:



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

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

Mientras que para la reacción inversa vale:

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

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

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

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

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

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

$$\frac{K_d}{K_i} = K_c$$

y por tanto:

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

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

Ahora se puede comprender por qué K es siempre constante, independientemente de las concentraciones de las sustancias reaccionantes en el equilibrio. Siempre es igual a $\frac{K_d}{K_i}$, el cociente de dos cantidades que en sí mismas son constantes a una temperatura dada. Como las constantes de velocidad dependen de la temperatura —como ya vimos en la Unidad anterior—, se deduce que la constante de equilibrio debe variar también con la temperatura.

Importante



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

Más datos



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

Las demás están incluidas en la constante.



Vocabulario

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

Recuerda

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

De todas maneras, si en un ejercicio te piden que calcules sus unidades, debes hacerlo.

Ley de acción de masas, LAM:

«En un proceso elemental, el producto de las concentraciones en el equilibrio de los productos elevadas a sus respectivos coeficientes estequiométricos, dividido por el producto de las concentraciones de los reactivos en el equilibrio elevadas a sus respectivos coeficientes estequiométricos, es una constante para cada temperatura, llamada constante de equilibrio».

La magnitud K_c nos informa sobre la proporción entre reactivos y productos en el equilibrio químico, así:

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

EJEMPLO 1

Si consideramos el equilibrio estudiado anteriormente: $2 \text{SO}_2 (\text{g}) + \text{O}_2 (\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{SO}_3 (\text{g})$
 Moles/L en el equilibrio: $0,34 \text{ M} \quad 0,17 \text{ M} \quad 0,06 \text{ M}$

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

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

EJEMPLO 2

En el sistema $\text{N}_2\text{O}_4 (\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2 (\text{g})$ a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ se encuentra que las concentraciones en el equilibrio son $0,0457$ de NO_2 y $0,448$ de N_2O_4 , ambas expresadas en moles/L. ¿Cómo será el rendimiento de esa reacción?

Solución

Si sustituimos ambos valores en la expresión del equilibrio tenemos:

$$K_c = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]} = \frac{(0,0457)^2}{0,448} = 4,65 \cdot 10^{-3}$$

Este valor indica que la reacción a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ está desplazada hacia la izquierda; por tanto, el rendimiento será bajo.

ACTIVIDADES

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



A. Predicción del sentido de una reacción. Cociente de reacción

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

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

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

Este concepto de cociente de reacción es de gran utilidad, pues puede compararse la magnitud Q con la K_c para una reacción en las condiciones de presión y temperatura a que tenga lugar, con el fin de prever si la reacción se desplazará hacia la derecha (aumentando la concentración de reactivos) o hacia la izquierda.

Así, por ejemplo, si en un momento determinado $Q < K_c$, como el sistema tiende por naturaleza al equilibrio, la reacción hacia la derecha se producirá en mayor medida que la que va hacia la izquierda.

Al contrario, cuando $Q > K_c$, la reacción predominante será la inversa, es decir, de derecha a izquierda, hasta alcanzar el equilibrio.



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



EJEMPLO 3

Al comienzo de una reacción en un reactor de 3,5 L a una temperatura de 200 °C existen 0,249 moles de N_2 , $3,21 \cdot 10^{-2}$ moles de H_2 y $6,42 \cdot 10^{-4}$ moles de 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?

Solución

El cociente de reacción para este sistema en ese momento vale:

$$Q_c = \frac{[NH_3]^2}{[N_2][H_2]^3} = \frac{\left[\frac{6,42 \cdot 10^{-4} \text{ mol}}{3,5 \text{ L}} \right]^2}{\left[\frac{0,249 \text{ mol}}{3,5 \text{ L}} \right] \left[\frac{3,21 \cdot 10^{-2} \text{ mol}}{3,5 \text{ L}} \right]^3} = 0,61$$

Como Q_c es menor que la constante de equilibrio K_c (0,65), el sistema no está en equilibrio. Como lo que ha de ocurrir es que aumente el valor de Q_c de 0,61 a 0,65 para igualarse con K_c , el equilibrio se deberá desplazar hacia la formación del NH_3 , es decir hacia la derecha.

Recuerda



Si:

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



B. Aplicaciones de la constante de equilibrio

Acabamos de ver la forma de calcular el valor de K_c a partir de unos datos de concentraciones en equilibrio de las especies que intervienen en la reacción. Una vez conocido ese valor de la constante, el proceso puede invertirse para calcular las concentraciones en equilibrio a partir del valor de la constante de equilibrio. Con frecuencia son conocidas las concentraciones iniciales, y lo que deseamos saber es la cantidad de cada reactivo y de cada producto cuando se alcance el equilibrio.

EJEMPLO 4

Para la reacción: $A + B \rightleftharpoons C + D$, el valor de la constante de equilibrio a una determinada temperatura es $K_c = 50$. Si inicialmente se ponen 0,4 moles de A y 0,4 moles de B en un recipiente de 2,0 litros, ¿cuál será la concentración de todas las especies cuando se alcance el equilibrio a esa misma temperatura?

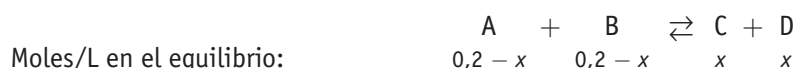
Solución

Las concentraciones al inicio serán: $[A] = [B] = \frac{0,4}{2} = 0,2 \text{ M}$; $[C] = 0$; $[D] = 0$.

Sabemos que la reacción solo puede transcurrir hacia la derecha, pero también podríamos averiguarlo aplicando:

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

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



Moles/L en el equilibrio:

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

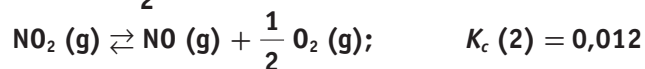
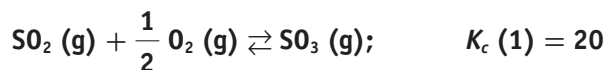
$$K_c = \frac{[C][D]}{[A][B]} = \frac{x \cdot x}{(0,2 - x) \cdot (0,2 - x)} = 50 ; \text{ resolviendo queda } x = 0,175$$

Así pues: $[A] = [B] = (0,200 - 0,175) = 0,025 \text{ M}$; $[C] = [D] = 0,175 \text{ M}$

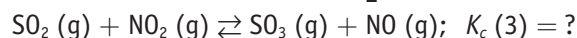
Se comprueba que las concentraciones en el equilibrio de los productos son mucho mayores que la de los reactivos, ya que K_c es considerablemente mayor que la unidad.

EJEMPLO 5

Consideremos las siguientes reacciones efectuadas a $800 \text{ }^\circ\text{C}$:



Si se suman estas dos ecuaciones, el $\frac{1}{2}$ de $\text{O}_2(\text{g})$ se cancela y obtenemos:



Según la regla que acabamos de enunciar: $K_c(3) = K_c(1) \cdot K_c(2)$

$$K_c(3) = 20 \cdot 0,012 = 0,24$$

Si queremos comprobar la validez de la regla estudiada, se puede comprobar fácilmente, pues:

$$\frac{[\text{SO}_3]}{[\text{SO}_2][\text{O}_2]^{\frac{1}{2}}} \cdot \frac{[\text{NO}][\text{O}_2]^{\frac{1}{2}}}{[\text{NO}_2]} = \frac{[\text{SO}_3][\text{NO}]}{[\text{SO}_2][\text{NO}_2]}$$



Importante

Una propiedad muy útil de la constante de equilibrio K_c es la expresada por los equilibrios múltiples, de manera que si podemos decir que una reacción se puede expresar como la suma de otras dos o más, entonces la K_c de la reacción global es el producto de las constantes de equilibrio de las reacciones individuales.

Reacción 3 = reacción 1 + reacción 2

$$K_c(3) = K_c(1) \cdot K_c(2)$$



C. Características del equilibrio

De lo anteriormente visto se puede deducir:

1. El estado de equilibrio se caracteriza porque sus propiedades macroscópicas (concentración de reactivos y productos, presión de vapor, etc.) no varían con el tiempo.
2. El estado de equilibrio no intercambia materia con el entorno. Si la descomposición del carbonato cálcico [trioxocarbonato (IV) de calcio], $\text{CaCO}_3 (s) \rightleftharpoons \text{CaO} (s) + \text{CO}_2 (g)$, la hiciéramos en un recipiente abierto, como vemos en la Figura 5.4, nunca se alcanzaría el equilibrio, pues el $\text{CO}_2 (g)$ se escaparía.

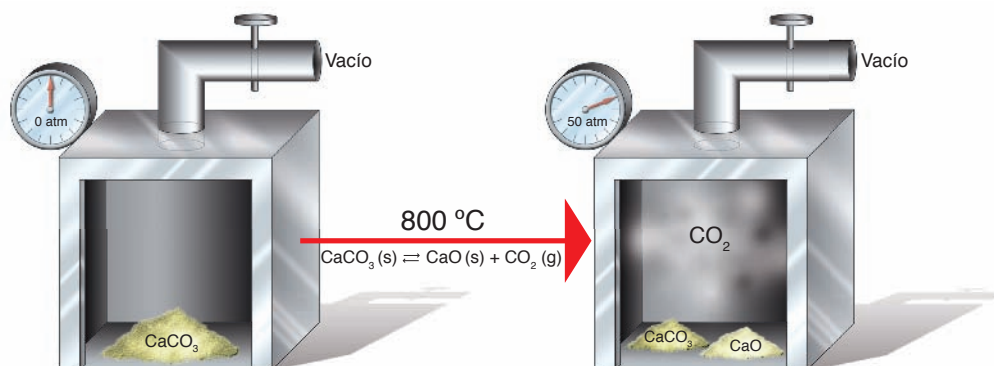


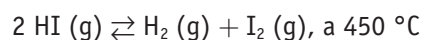
Fig. 5.4. Horno para estudiar el equilibrio: $\text{CaCO}_3 (s) \rightleftharpoons \text{CaO} (s) + \text{CO}_2 (g)$.

3. El equilibrio es un estado dinámico en el que se producen continuas transformaciones, en ambos sentidos, a la misma velocidad, y por eso no varían sus propiedades macroscópicas. Así, si en el ejemplo de la descomposición del CaCO_3 , sustituimos una pequeña parte del CO_2 , por otra igual pero marcada con ^{14}C (al ser radiactivo podemos hacer un seguimiento de en qué moléculas se encuentra), al cabo de cierto tiempo observaremos la existencia de $\text{Ca}^{14}\text{CO}_3$.
4. La temperatura es la variable fundamental que controla el equilibrio. Así, por ejemplo, a 450 °C la constante de equilibrio para la formación del HI es 57, sea cual fuere la concentración de las especies reaccionantes, y a 425 °C vale 54,5.
5. La K_c corresponde al equilibrio expresado de una forma determinada, de manera que si se varía el sentido del mismo, o su ajuste estequiométrico, cambia también el valor de la nueva constante, aunque su valor esté relacionado con la anterior.

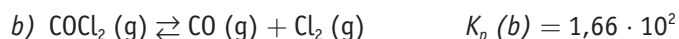
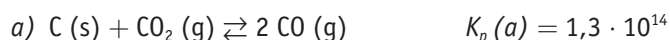
ACTIVIDADES

2> Se coloca una mezcla de 0,500 moles de H_2 y 0,500 moles de I_2 en un recipiente de acero inoxidable de 1,0 litros de capacidad a 430 °C . Calcula las concentraciones de H_2 , I_2 y HI en el equilibrio. La constante de equilibrio para la reacción $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{HI}$ es de 54,3 a esa temperatura.

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



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



Calcula a la misma temperatura la K_p para la reacción:





D. La constante de equilibrio en función de la presión

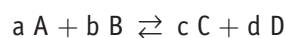
Existen otras formas para expresar la constante de equilibrio. Hasta ahora, hemos utilizado la expresión de K_c para relacionar las concentraciones de las sustancias que participan en el equilibrio.

La presión de un gas es proporcional al número de moles de cada litro, ya que a partir de la ecuación de los gases:

$$pV = nRT$$

Se puede expresar según: $p = \frac{n}{V}RT$, o lo que es lo mismo: $p = cRT$

Con ella se puede representar el cambio necesario para establecer el equilibrio en términos de presiones, en aquellas reacciones cuyos componentes son gaseosos, en función de la presión parcial de las sustancias gaseosas que intervienen en el equilibrio. A esta nueva constante la llamaremos K_p . Si en la reacción:



las especies intervinientes son gases, obtenemos:

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

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

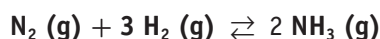
Más datos

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



EJEMPLO 6

Escribe la K_p para el equilibrio siguiente:



$$K_p = \frac{p_{\text{NH}_3}^2}{p_{\text{N}_2} \cdot p_{\text{H}_2}^3}$$

Donde p_{NH_3} , p_{N_2} y p_{H_2} son las presiones parciales del amoníaco, nitrógeno e hidrógeno, respectivamente, en el equilibrio.



EJEMPLO 7

Escribe la K_p para los equilibrios siguientes:



a) $K_p = \frac{p_{\text{COCl}_2}^2}{p_{\text{CO}_2} \cdot p_{\text{Cl}_2}^2}$

b) $K_p = [\text{CO}_2]$

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



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



Recuerda

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

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

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



El **grado de disociación** en tanto por uno de un proceso químico es el cociente entre el número de moles disociados dividido entre el número total de moles iniciales.

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

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

Tipos de reacción

	$A \rightleftharpoons 2B$	$A \rightleftharpoons B + C$	$2A \rightleftharpoons B + C$	$2A + B \rightleftharpoons 2C$
N.º moles/L iniciales	c 0	c 0 0	c 0 0	c c 0
N.º moles/L equilibrio	$c(1 - \alpha)$ $2c\alpha$	$c(1 - \alpha)$ $c\alpha$ $c\alpha$	$c(1 - \alpha)$ $c\alpha/2$ $c\alpha/2$	$c(1 - 2\alpha)$ $c(1 - \alpha)$ $2c\alpha$
	$c - x$ $2x$	$c - x$ x x	$c - x$ $x/2$ $x/2$	$c - 2x$ $c - x$ $2x$
Ejemplo	$\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})$	$\text{PCl}_5 \rightleftharpoons \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$	$2\text{HI}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g})$	$2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{SO}_3(\text{g})$

Tabla 5.1. Ejemplos teóricos que relacionan el grado de disociación con las concentraciones en el equilibrio; c y x expresan el número de moles de las especies en el equilibrio.

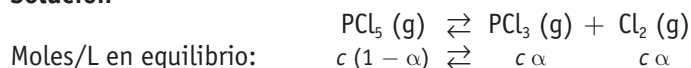


EJEMPLO 9

El equilibrio $\text{PCl}_5(\text{g}) \rightleftharpoons \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$, se alcanza calentando 3 gramos de PCl_5 hasta 300 °C en un recipiente de 0,5 litros, siendo la presión final de 2 atm.

Calcula el grado de disociación del PCl_5 .

Solución



Moles/L en equilibrio: $c(1 - \alpha) \rightleftharpoons c\alpha \quad c\alpha$

$$n_T = c(1 - \alpha) + c\alpha + c\alpha = c(1 + \alpha)$$

$$M(\text{PCl}_5) = 208,5; \quad c = \frac{3}{208,5} = 0,0144 \text{ moles}$$

$$p \cdot V = n_T \cdot R \cdot T = c(1 + \alpha)RT, \text{ de donde: } \alpha = \frac{2 \cdot 0,5}{0,0144 \cdot 0,082 \cdot 573} - 1 = 0,48$$



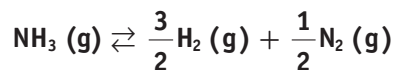
ACTIVIDADES

- 7> La K_p para la reacción de descomposición del $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ en $\text{NO}_2(\text{g})$ vale 0,32 a 308 K. Calcula la presión a la cual el $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ se halla disociado en un 25%.



EJEMPLO 10

A 400 °C y 1 atm de presión, el amoníaco se encuentra disociado un 40 % en nitrógeno e hidrógeno gaseosos, según la reacción:

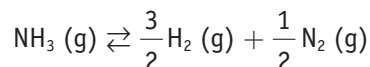


Calcula:

- a) La presión parcial de cada uno de los gases en el equilibrio. c) K_p .
 b) El volumen de la mezcla si se parte de 170 gramos de amoníaco. d) K_c .

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

Solución



Moles iniciales: $n \quad 0 \quad 0$

Moles que reaccionan: $n \alpha$

Moles equilibrio: $n(1 - \alpha) \quad \frac{3}{2} n \alpha \quad \frac{1}{2} n \alpha$

a) Calculamos el número total de moles en el equilibrio:

$$n(1 - \alpha) + \frac{3}{2} n \alpha + \frac{1}{2} n \alpha = n(1 + \alpha)$$

A continuación calculamos

las fracciones molares en el equilibrio:

La presión parcial es: $p = \chi \cdot P_T$

$$\chi(\text{NH}_3) = \frac{n(1 - \alpha)}{n(1 + \alpha)} = \frac{(1 - \alpha)}{(1 + \alpha)}$$

$$p(\text{NH}_3) = \frac{(1 - \alpha)}{(1 + \alpha)} \cdot P_T = \frac{0,6}{1,4} \cdot 1 = 0,43 \text{ atm}$$

$$\chi(\text{H}_2) = \frac{\frac{3}{2} n \alpha}{n(1 + \alpha)} = \frac{3\alpha}{2(1 + \alpha)}$$

$$p(\text{H}_2) = \frac{3\alpha}{2 \cdot (1 + \alpha)} \cdot P_T = \frac{3 \cdot 0,4}{2 \cdot 1,4} \cdot 1 = 0,43 \text{ atm}$$

$$\chi(\text{N}_2) = \frac{\frac{1}{2} n \alpha}{n(1 + \alpha)} = \frac{\alpha}{2(1 + \alpha)}$$

$$p(\text{N}_2) = \frac{\alpha}{2 \cdot (1 + \alpha)} \cdot P_T = \frac{0,4}{2 \cdot 1,4} \cdot 1 = 0,14 \text{ atm}$$

b) Si partimos de 170 gramos de NH_3 , como sabemos que $M \text{ NH}_3 = 17$

$$n = \frac{g}{M} = \frac{170}{17} = 10 \text{ moles de NH}_3$$

A 10 moles de NH_3 le corresponden en el equilibrio $10(1 + \alpha) = 10(1 + 0,4) = 14$ moles totales, por lo que si aplicamos la ecuación de Clapeyron:

$$pV = nRT \quad 1 \cdot V = 14 \cdot 0,082 \cdot 673 \quad \rightarrow \quad V = 772,6 \text{ L}$$

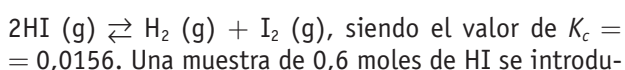
$$c) K_p = \frac{p_{\text{H}_2}^{3/2} \cdot p_{\text{N}_2}^{1/2}}{p_{\text{NH}_3}} = \frac{0,43^{3/2} \cdot 0,14^{1/2}}{0,43} = 0,25$$

$$d) K_c = K_p(RT)^{-\Delta n} = 0,25(0,082 \cdot 673)^{-1} = 4,5 \cdot 10^{-3}$$

ACTIVIDADES



8> El yoduro de hidrógeno se descompone a 400 °C de acuerdo con la ecuación:



cen en un matraz de 1 L y parte del HI se descompone hasta que el sistema alcanza el equilibrio. Calcula:

- a) La concentración de cada especie en el equilibrio,
 b) La K_p y la presión total en el equilibrio.



5.5 Relación entre la K_p y la temperatura

En el Apartado 5.9 de esta Unidad se deduce que existe una relación entre la constante de equilibrio K_p y la variación de energía libre en un proceso químico (ΔG), esta relación viene establecida por la ecuación:

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

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

$$\text{Temperatura } T_1 \qquad \ln K_{p_1} = \frac{1}{R} \left(\Delta S - \frac{\Delta H}{T_1} \right)$$

$$\text{Temperatura } T_2 \qquad \ln K_{p_2} = \frac{1}{R} \left(\Delta S - \frac{\Delta H}{T_2} \right)$$

Restando ambas expresiones y haciendo operaciones resulta:

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

Esta ecuación es conocida como la 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 ΔH .

CD Y CEO

En tu CD puedes resolver test y numerosos problemas relacionados con el equilibrio químico.



EJEMPLO 11

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 ΔH para ese proceso vale -92 kJ.

Dato: $R = 8,31$ J/mol K.

Solución



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

$$\ln \frac{5 \cdot 10^5}{K_{p_2}} = \frac{-92 \cdot 10^3}{8,31} \left(\frac{1}{473} - \frac{1}{298} \right);$$

$$\ln \frac{5 \cdot 10^5}{K_{p_2}} = 13,28$$

tomando antilogaritmos: $\frac{5 \cdot 10^5}{K_{p_2}} = 5,85 \cdot 10^5$

De donde: $K_p = 8,54 \cdot 10^{-1}$

5.6 Factores que modifican el equilibrio. Ley de Le Chatelier

Existen diversos factores capaces de modificar el estado de equilibrio en un proceso químico, entre los que destacan la temperatura, la presión, el volumen y las concentraciones. Esto significa que si en una reacción química en equilibrio se modifican la presión, la temperatura o la concentración de uno o varios de los reactivos o productos, la reacción evolucionará en uno u otro sentido hasta alcanzar un nuevo estado de equilibrio. Esto se utiliza habitualmente para aumentar el rendimiento de un proceso químico deseado o, por el contrario, disminuirlo si es una reacción indeseable (que interfiere o lentifica la reacción que nos interesa).

La influencia de los tres factores señalados anteriormente se puede predecir de una manera cualitativa por el **Principio de Le Chatelier**, que dice lo siguiente:

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

A. Efecto de la temperatura

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

EJEMPLO 12

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

Solución



Cuando aumenta la temperatura, el sistema evoluciona hacia la izquierda en el sentido en que la reacción se hace endotérmica, es decir, se produce menos NH_3 . El valor de la constante disminuye a medida que aumenta la temperatura.

B. Efecto de la presión y del volumen

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

Si aumenta p , el sistema se desplazará hacia donde exista menor número de moles gaseosos (según la estequiometría de la reacción) para así contrarrestar el efecto de disminución de V , y viceversa.

Si se trata de un sistema heterogéneo, el efecto de estas magnitudes sobre el desplazamiento del equilibrio solo depende del n **gaseosos o disueltos** que se produzca.

En Internet



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

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

Más datos



Como ya hemos indicado, es importante que te des cuenta de que la variación de temperatura modifica (y de hecho casi siempre lo hace) el valor de la constante. Solo en las reacciones donde $\Delta H = 0$, o sea, que no fueran ni endo ni exotérmicas, se mantiene invariable el valor de la constante al variar la temperatura.

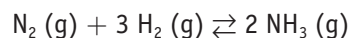
La variación de presión, volumen y/o concentración de las distintas sustancias no modifica los valores de K_p y K_c , pero sí puede modificar el valor de cada concentración para que aquellas permanezcan constantes.



EJEMPLO 13

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

Solución



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

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

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

Como K_c solo depende de la temperatura, es evidente que al aumentar la presión disminuye el volumen y, por tanto, para que K permanezca constante debe aumentar en la misma proporción el término:

$$\frac{n_{\text{NH}_3}^2}{n_{\text{N}_2} \cdot n_{\text{H}_2}^3}$$

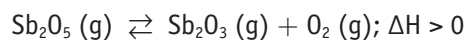
lo que se consigue incrementando el número de moles de NH_3 , así disminuye el número de moles de N_2 y de H_2 .

Queda así perfectamente claro que un aumento de presión favorecerá la obtención del amoníaco y, por tanto, su rendimiento.



ACTIVIDADES

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



Explica razonadamente dos formas de aumentar la cantidad de Sb_2O_3 y qué le sucede a la constante de equilibrio si se eleva la temperatura.

10> Al calentar el dióxido de nitrógeno se disocia, en fase gaseosa, en monóxido de nitrógeno y oxígeno.

a) Formula la reacción que tiene lugar.

b) Escribe la K_p para esta reacción.

c) Explica el efecto que producirá una disminución de la presión total sobre el equilibrio.

d) Explica cómo se verá afectada la constante de equilibrio al disminuir la temperatura sabiendo que la reacción es endotérmica.

11> En el equilibrio: $2 \text{NOBr} (\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NO} (\text{g}) + \text{Br}_2 (\text{g})$

Razona cómo variará el número de moles de Br_2 en el recipiente si:

a) Se añade NOBr .

b) Se aumenta el volumen del recipiente.

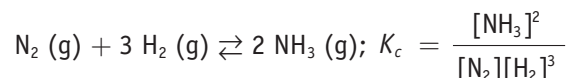
c) Se añade NO .

d) Se pone un catalizador.



C. Efecto de las concentraciones

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

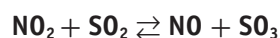


Una disminución del NH_3 , retirándolo a medida que se va obteniendo, hará que el equilibrio se desplace hacia la derecha y se produzca más NH_3 , con el fin de que K_c siga permaneciendo constante.



EJEMPLO 14

En un reactor de 1 L, a temperatura constante, se establece el equilibrio:



Siendo las concentraciones molares en el equilibrio:

$$[\text{NO}_2] = 0,2; [\text{SO}_2] = 0,6; [\text{NO}] = 4,0; [\text{SO}_3] = 1,2$$

a) Calcula el valor de K_c .

b) ¿Cuál será la nueva concentración de reactivos y productos cuando se restablezca de nuevo el equilibrio, si se añaden 0,4 moles de NO_2 ?

Solución

$$a) K_c = \frac{[\text{NO}][\text{SO}_3]}{[\text{NO}_2][\text{SO}_2]} = \frac{4 \cdot 1,2}{0,2 \cdot 0,6} = 40$$

	NO_2	+	SO_2	\rightleftharpoons	NO_2	+	SO_3
b) Moles iniciales:	0,2		0,6		4,0		1,2
Moles en el nuevo equilibrio:	$(0,2 + 0,4 - x)$		$0,6 - x$		$4 + x$		$1,2 + x$

$$40 = \frac{(4 + x) \cdot (1,2 + x)}{(0,6 - x) \cdot (0,6 - x)}; \text{ de donde } x = 0,214$$

$$[\text{NO}] = 4,214 \text{ M}; [\text{NO}_2] = 0,386 \text{ M}; [\text{SO}_3] = 1,414 \text{ M}; [\text{SO}_2] = 0,386 \text{ M}$$

Observa



Observa que para resolver el problema solo trabajamos con los moles.

Pero es evidente que deberíamos referirnos a concentración.

El «supuesto» fallo está en que el enunciado dice que el volumen es de 1 L, por lo que el número de moles y la concentración coinciden.

Esto no siempre será así, por lo que tienes que tener mucho cuidado con el volumen, y no «olvidarte» de él.

En los casos en los que Δn es nulo, se puede no tener en cuenta el volumen, aunque lo desconozcamos. El resultado no depende de V.



EJEMPLO 15

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

a) Se añade 1 mol/L de cloro.

b) Se duplica el volumen respecto del caso inicial.

c) Se duplica la presión respecto del caso inicial.

Solución

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

(Continúa)

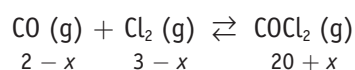


CD Y CEO

En tu CD encontrarás documentación interesante sobre los laboratorios químicos.

(Continuación)

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



Aplicamos de nuevo la LAM para calcular x :

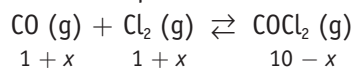
$$K_c = \frac{[\text{COCl}_2]}{[\text{Cl}_2][\text{CO}]} = \frac{(20 + x)}{(2 - x) \cdot (3 - x)} = 5$$

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

$$[\text{Cl}_2] = 3 - 0,42 = 2,58 \text{ mol/L}$$

$$[\text{COCl}_2] = 20 + 0,42 = 20,42 \text{ mol/L}$$

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



Aplicamos de nuevo la LAM para calcular x :

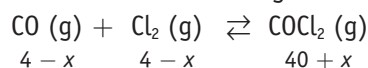
$$K_c = \frac{[\text{COCl}_2]}{[\text{Cl}_2][\text{CO}]} = \frac{(10 - x)}{(1 + x) \cdot (1 + x)} = 5$$

Despejando resulta $x = 0,39$, por lo que: $[\text{CO}] = 1 + 0,39 = 1,39 \text{ mol/L}$

$$[\text{Cl}_2] = 1 + 0,39 = 1,39 \text{ mol/L}$$

$$[\text{COCl}_2] = 10 - 0,39 = 9,61 \text{ mol/L}$$

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



Aplicamos de nuevo la LAM para calcular x :

$$K_c = \frac{[\text{COCl}_2]}{[\text{Cl}_2][\text{CO}]} = \frac{(40 + x)}{(4 - x) \cdot (4 - x)} = 5$$

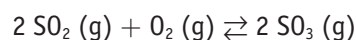
Despejando, resulta $x = 1,13$, por lo que:

$$[\text{CO}] = [\text{Cl}_2] = 4 - 1,13 = 2,87 \text{ mol/L}$$

$$[\text{COCl}_2] = 40 + 1,13 = 41,13 \text{ mol/L}$$

ACTIVIDADES

12> Dada la siguiente reacción de equilibrio, razona si las afirmaciones son verdaderas o falsas:



- Un aumento de la presión conduce a una mayor formación de SO_3 .
- Una vez alcanzado el equilibrio, dejan de reaccionar las moléculas de SO_2 y O_2 .
- El valor de K_p es superior al de K_c a temperatura ambiente.
- La expresión de la constante de equilibrio en función de las presiones parciales es:

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



5.7 Equilibrios heterogéneos sólido-líquido

A continuación vamos a aplicar las leyes del equilibrio químico a un equilibrio heterogéneo, que es aquel que consta de dos fases: una sólida y otra en disolución acuosa que contiene iones que están presentes en la fase sólida.

Una gran parte de los análisis químicos, tanto cualitativos como cuantitativos, se realizan por precipitación de sales poco solubles en un determinado disolvente, normalmente agua.

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



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

Aunque se pueden estudiar procesos de disolución de compuestos en diversos disolventes, en nuestro caso trataremos de compuestos iónicos disueltos en agua.

En esta parte de la Unidad se estudiarán los principios básicos que siguen los procesos de separación por precipitación. Se contestarán preguntas clave para un químico, como son: ¿cuándo deja de formarse el precipitado?, ¿cuánto se forma?, etc.

A. Solubilidad



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

Existen dos tipos de sales:

- **Solubles:** son aquellas que están totalmente dissociadas en sus iones correspondientes. Como todas las sustancias son más o menos solubles y ninguna es soluble hasta el infinito, consideramos poco solubles aquellas sustancias que, en disolución acuosa saturada, tienen disuelto menos de 0,01 moles/L.
- **Poco solubles:** aquellas que alcanzan un equilibrio, expresado mediante la K_s que estudiaremos a continuación. Llamaremos sustancias solubles a las que pueden mantener, en disolución acuosa saturada, una cantidad mayor de 0,01 moles disueltos por litro.

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

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

- **Temperatura**

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

Vocabulario

a, b, c

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

Vocabulario

a, b, c

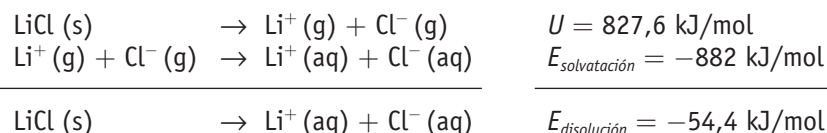
El término *insoluble* en química no existe. De manera que cuando se dice que una sal es insoluble se quiere expresar que es muy poco soluble.



• Factor energético

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

Por ejemplo, para la disolución del LiCl:



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

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

• Factor entrópico

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

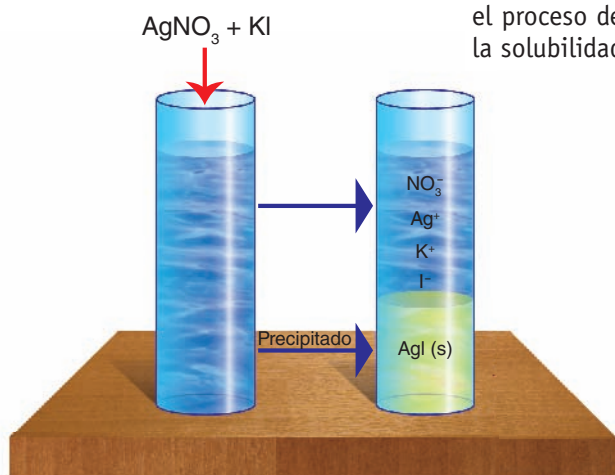


Fig. 5.5. Precipitación de AgI .

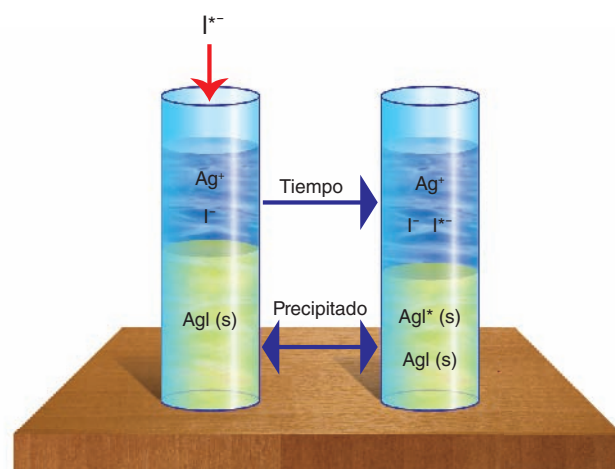
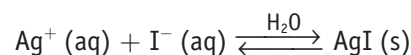
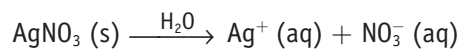


Fig. 5.6. Demostración con I^* de que la solubilidad es un equilibrio dinámico.

C. Producto de solubilidad

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

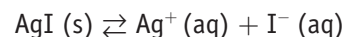
Por ejemplo, si mezclamos dos disoluciones compuestas por nitrato de plata [trioxonitrato (V) de plata] y yoduro potásico, observamos un precipitado blanco lechoso de yoduro de plata que se produce al instante, como observamos en la Figura 5.5.



Este precipitado de yoduro de plata está en equilibrio con sus iones I^- y 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.

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

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



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

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

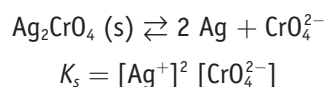
Y, por tanto, la expresión anterior toma la siguiente forma: $K_s = [\text{Ag}^+ (\text{aq})] [\text{I}^- (\text{aq})]$.

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

Ahora, pueden ocurrir dos circunstancias:

1. $[\text{Ag}^+ (\text{aq})] [\text{I}^- (\text{aq})] < K_s$. En ese caso no se producirá precipitado y, por tanto, no existirá equilibrio.
2. $[\text{Ag}^+ (\text{aq})] [\text{I}^- (\text{aq})] > K_s$. En este caso se producirá precipitado de AgI hasta que se igualen ambos términos; entonces se mantendrá el equilibrio entre los iones en disolución acuosa y el precipitado, cumpliéndose la ecuación: $K_s = [\text{Ag}^+] [\text{I}^-]$.

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



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

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

Tabla 5.2. Productos de solubilidad de algunas sustancias.

Más datos



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

En Internet



http://enciclopedia.us.es/index.php/Equilibrio_de_solubilidad

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

ACTIVIDADES

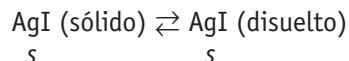


- 13> Escribe la expresión del producto de solubilidad, K_s , de las siguientes sales: PbI₂; Ca₃(PO₄)₂; Al(OH)₃; Ag₂S.



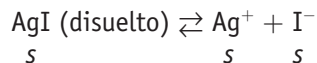
D. Relación entre solubilidad y producto de solubilidad

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

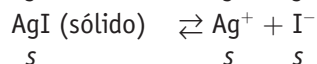


Esta «s» representa la cantidad de sólido que se ha disuelto.

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



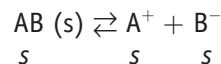
Con lo que:



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

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

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



La solubilidad, s , de la sal nos va a dar la misma concentración de iones A^+ y de iones B^- .

Con lo que: $s = [\text{A}^+] = [\text{B}^-]$, y por tanto: $K_s = [\text{A}^+] [\text{B}^-] = s \cdot s = s^2$

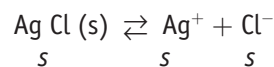
$$s = \sqrt{K_s}$$



EJEMPLO 16

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

Solución



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

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

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

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

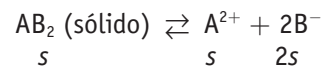
$$[\text{Cl}^-] = \frac{0,1}{1,1} = 9,1 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$$

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

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



- Sal del tipo AB_2 , como $ZnCl_2$:



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

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

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

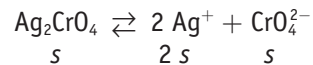
$$s = \sqrt[3]{\frac{K_s}{4}}$$



EJEMPLO 17

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

Solución

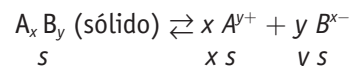


$$K_s = [Ag^{+}]^2 \cdot [CrO_4^{2-}] = (2s)^2 s = 4s^3$$

De donde:

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

- Caso general: A_xB_y



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

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

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

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

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

ACTIVIDADES

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

15> Escribe la relación que existirá entre la solubilidad y el producto de solubilidad en los siguientes compuestos: hidróxido de aluminio, carbonato de cinc y sulfuro de plata.



5.8 Factores que afectan a la solubilidad de precipitados. Aplicaciones analíticas

En cualquier proceso analítico el químico necesita disolver precipitados para poder continuar con su análisis químico o provocar que precipite todo el producto para determinar la composición del mismo en la muestra. Ello nos obliga a utilizar convenientemente las leyes que regulan el equilibrio para conseguir los resultados deseados.

Hay cuatro efectos que nos van a ayudar en este cometido, como son: el efecto de ion común, el efecto de la acidez de la disolución, la formación de complejos estables y los equilibrios redox que se estudiarán a continuación.

A. Efecto de ion común

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

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



EJEMPLO 18

A 298 K la solubilidad del bromuro de calcio es de $2,0 \cdot 10^{-4}$ mol/dm³. Calcula:

a) El K_s del bromuro de calcio a esa temperatura.

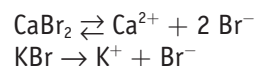
b) Justifica cualitativamente qué efecto cabe esperar si a 1 L de disolución saturada de bromuro cálcico se le añaden 10 cm³ de una disolución de bromuro potásico de la misma concentración.

Solución

a) El equilibrio de solubilidad es: $\text{CaBr}_2 \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + 2 \text{Br}^-$

$$K_s = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{Br}^-]^2 = s \cdot (2s)^2 = 4s^3; K_s = 4 \cdot (2,0 \cdot 10^{-4})^3 = 3,2 \cdot 10^{-11}$$

b) Si tenemos 1 L de disolución saturada de CaBr_2 y añadimos 10 cm³ de KBr de la misma concentración tiene lugar un efecto de ion común. El ion Br^- en exceso, procedente del KBr, desplazará el equilibrio anterior hacia la izquierda, disminuyendo la solubilidad de esta sal.



La $[\text{Br}^-]$ del CaBr_2 es $2s = 4,0 \cdot 10^{-4}$ mol/L, es decir, en 1 L habrá $4 \cdot 10^{-4}$ moles.

La $[\text{Br}^-]$ del KBr es $= 2 \cdot 10^{-4}$ mol/L, en 10 cm³ habrá $2 \cdot 10^{-4} \cdot 0,01 = 2 \cdot 10^{-6}$ moles.

$$\text{La nueva concentración de } [\text{Br}^-] = \frac{4 \cdot 10^{-4} + 2 \cdot 10^{-6}}{1,01} = 3,98 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$\text{La concentración de iones } \text{Ca}^{2+} \text{ será: } [\text{Ca}^{2+}] = \frac{2 \cdot 10^{-4}}{1,01} = 1,98 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$$

Como $[\text{Ca}^{2+}] [\text{Br}^-]^2 = 1,98 \cdot 10^{-4} \cdot (3,98 \cdot 10^{-4})^2 < K_s$, no se formará precipitado.

A pesar de que este resultado parece que contradice el efecto de ion común, date cuenta de que la adición de KBr de una concentración tan baja contribuye a que, en vez de aumentar las concentraciones, disminuyan por lo que el efecto conseguido es el contrario.

El problema sería distinto si hubiera precipitado en el fondo del matraz, ya que parte se disolvería.

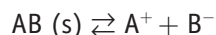


B. Efecto de la acidez (pH)

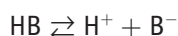
Si se disminuye la concentración de algunos o de todos los iones que forman el precipitado, hasta el punto de que el producto de sus concentraciones no supere el producto de solubilidad, el precipitado se disolverá. Esta concentración puede disminuir por:

Formación de un ácido débil

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



Al aumentar la acidez se producirá el equilibrio:

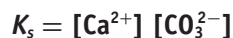
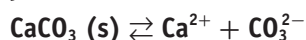


Si la constante de disociación del ácido es lo suficientemente pequeña, el anión B^- desaparecerá de la disolución como HB no disociado, lo que originará un desplazamiento del equilibrio de precipitación hacia la derecha hasta alcanzar un nuevo equilibrio:



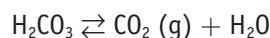
EJEMPLO 19

Si queremos disolver un precipitado de carbonato cálcico, añadiremos un ácido fuerte (HCl, H_2SO_4 , etc.) para formar el ácido carbónico de $K_a = 4,3 \cdot 10^{-7}$.

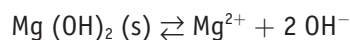


Al añadir un ácido fuerte: $CO_3^{2-} + 2 H^+ \rightleftharpoons H_2CO_3$, que está poco disociado como indica su K_a , con lo que la $[CO_3^{2-}]$ ha disminuido, y el equilibrio se desplaza hacia la derecha disolviéndose el precipitado de $CaCO_3$.

Además, el H_2CO_3 se volatiliza según la reacción:



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



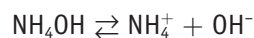
al añadir el ácido fuerte se forma:



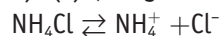
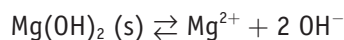
de constante de disociación muy baja y por tanto retira los iones OH^- , con lo que el equilibrio de precipitación siguiendo la Ley de Le Chatelier se desplazará hacia la derecha, disolviéndose el precipitado.

Formación de una base débil

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



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



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



C. Formación de un ion complejo estable

Otro método bastante utilizado para disolver precipitados es mediante la formación de iones complejos estables. De esta forma se pueden disolver precipitados de AgCl, AgI, etc.

Complejo	Nombre	K_f	Complejo	Nombre	K_f
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$	Ion diaminoplatá	$1 \cdot 10^8$	$[\text{Pb}(\text{OH})_3]^-$	Ion trihidroxoplumbato (II)	$8 \cdot 10^{21}$
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	Ion tetramincobre (II)	$1 \cdot 10^{12}$	$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$	Ion dicianotargentato	$1 \cdot 10^{21}$
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	Ion tetramin níquel (II)	$6 \cdot 10^8$	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	Ion hexacianoferrato (III)	$1 \cdot 10^{31}$
$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	Ion tetramincinc	$5 \cdot 10^8$	$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$	Ion tetracianoníquelato (II)	$1 \cdot 10^{30}$
$[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$	Ion tetraoxidoaluminato	$2 \cdot 10^{28}$	$[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$	Ion tetracianozincato	$5 \cdot 10^{16}$

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

EJEMPLO 20

A 1 L de disolución de nitrato de plata de concentración $1,0 \cdot 10^{-4}$ mol/L se le añade gota a gota, una disolución 0,001 M de cloruro de sodio. Cuando se han adicionado $1,8 \text{ cm}^3$ de esta disolución, aparece un precipitado.

- Escribe la reacción que tiene lugar y especifica el compuesto que precipita.
- Calcula la constante del producto de solubilidad del precipitado que se ha formado.
- Explica qué se observará si se añade amoníaco a la disolución que contiene el precipitado.

Solución:

a) $\text{AgNO}_3 + \text{NaCl} \rightleftharpoons \text{AgCl} \downarrow + \text{NaNO}_3$ precipitará el cloruro de plata.

b) El volumen total de la mezcla es: $1 + 0,0018 = 1,0018 \text{ L}$

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

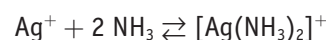
A partir de las concentraciones de cada sal soluble, se determinan las concentraciones reales de ambos iones que forman la sal insoluble.

$$[\text{Ag}^+] = \frac{1 \cdot 10^{-4}}{1,0018} = 0,998 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$[\text{Cl}^-] = \frac{1,8 \cdot 10^{-3} \cdot 0,001}{1,0018} = 1,79 \cdot 10^{-6}$$

$$K_s = 0,998 \cdot 10^{-4} \cdot 1,79 \cdot 10^{-6} = 1,8 \cdot 10^{-10}$$

- c) Si adicionamos NH_3 se formará un ion complejo estable entre el catión central plata y el ligando NH_3 , por lo que el precipitado se redisolverá. El NH_3 y la plata Ag^+ , forman un complejo de coordinación $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ según la reacción:



Aplicando la constante de equilibrio:

$$K_f = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+}{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{NH}_3]^2}$$

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

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

el precipitado se disolverá.

D. Proceso redox

El efecto de los sistemas redox en la solubilidad de los precipitados se debe a que algunos de los iones que forman parte de estos pueden experimentar oxidaciones o reducciones; con lo que su concentración en la disolución disminuirá, desplazándose el equilibrio de precipitación para mantener la constante de equilibrio K_s .

EJEMPLO 21

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



Al precipitar el S^0 , se desplaza el equilibrio hasta su total disolución.

5.9 Estudio termodinámico del equilibrio químico

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

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

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

Si tenemos una reacción del tipo: Reactivos \rightarrow Productos, la variación de la energía libre estándar, al ser esta una *variable de estado*, vendrá dada por la ecuación: $\Delta G^\circ = G^\circ(\text{productos}) - G^\circ(\text{reactivos})$

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

La relación existente entre ambas magnitudes es:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + R T \ln Q$$

Donde:

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

T = temperatura absoluta de la reacción.

Q = cociente de reacción expresado en función de presiones.

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

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

$$0 = \Delta G^\circ + R T \ln K_p$$

$$\Delta G^\circ = -R T \ln K_p$$

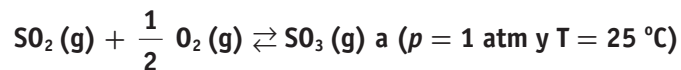
La ecuación anterior es una de las ecuaciones más importantes de la termoquímica, pues relaciona la constante de equilibrio de una reacción con el cambio de energía libre estándar; de esta manera, se puede calcular K_p si se conoce ΔG° , y viceversa.

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



EJEMPLO 22

Calcula la constante de equilibrio K_p correspondiente a la reacción:



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

Solución

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

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

$$\Delta G^\circ = R T \ln K_p$$

$$\ln K_p = \frac{\Delta G^\circ}{R T} = \frac{70\,000 \text{ J/mol}}{8,31 \frac{\text{J}}{\text{mol K}} \cdot 298 \text{ K}} = 28,26$$

$$\ln K_p = 28,3 \quad K_p = 1,77 \cdot 10^{12}$$

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



Importante

Quando la reacción Reactivos \rightarrow Productos comienza las condiciones estándar desaparecen, pues la concentración de los reactivos [concentración 1 M, T = 25 °C y p = 1 atm] variarán al evolucionar dicha reacción, por lo que debemos relacionar la nueva variación de ΔG con ΔG° , ya que en condiciones distintas a las estándar se utiliza ΔG .

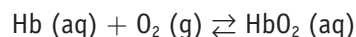


Importancia de la ley de Le Chatelier en la vida de los alpinistas

La fisiología del cuerpo humano está muy influida por las condiciones del medio ambiente. Así, por ejemplo, cuando los alpinistas pretenden escalar montañas como el Everest o el famoso K2, picos de la cordillera del Himalaya, necesitan estar varias semanas aclimatándose a la altitud, pues de lo contrario pueden sufrir fuertes dolores de cabeza, náuseas, cansancio extremo y, en casos graves, la víctima puede entrar en coma y sobrevenirle la muerte.

Sin embargo, los habitantes del lugar pueden vivir normalmente, de ahí que las expediciones vayan siempre acompañadas de sherpas. Esto se debe a un proceso de hipoxia, que en definitiva no es más que un déficit elevado de oxígeno en los tejidos del organismo.

La combinación del oxígeno con la molécula de hemoglobina (Hb) que lo transporta en la sangre es una reacción compleja que a los efectos de esta lectura la vamos a representar según la reacción siguiente:



Donde HbO₂ es la oxihemoglobina, complejo oxigenado de la hemoglobina que es el responsable del transporte de oxígeno a los tejidos. La constante de equilibrio es:

$$K_c = \frac{[\text{HbO}_2]}{[\text{Hb}][\text{O}_2]}$$

A una altura de 7 000 metros la presión parcial del oxígeno es de 0,07 atm frente a las 0,2 atm al nivel del mar.

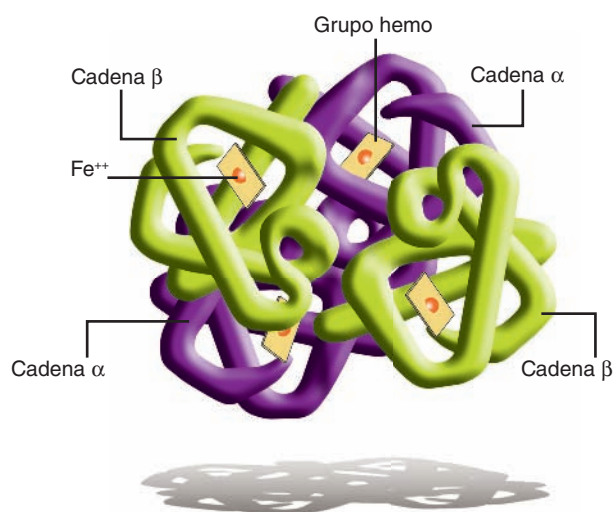


Fig. 5.7. Estructura de la hemoglobina.

El principio de Le Chatelier nos dice que una disminución en la concentración de oxígeno desplazará el equilibrio hacia la izquierda, es decir hacia la producción de menos oxihemoglobina; es precisamente este cambio brusco el causante de la hipoxia.

Si por el contrario, le damos el tiempo suficiente de aclimatación a la altura, el organismo puede compensar este cambio brusco produciendo más moléculas de hemoglobina.

El equilibrio anterior se desplazará entonces de forma gradual de nuevo de izquierda a derecha produciendo más moléculas de oxihemoglobina. El aumento de hemoglobina se lleva a cabo muy lentamente y requiere de tres a cuatro semanas para desarrollarse.

Se ha demostrado que los habitantes de las zonas de gran altitud tienen hasta un 50% más de hemoglobina en sangre que los habitantes de zonas a nivel del mar.

Muchos atletas de élite recurren a otros procedimientos para aumentar su rendimiento deportivo; tal es el caso de los ciclistas y corredores de atletismo. Para ello suelen tomar la llamada EPO o eritropoyetina, que es una sustancia que, en síntesis, genera más glóbulos rojos o eritrocitos encargados de llevar más oxígeno a los músculos, consiguiendo por este procedimiento un aumento en su rendimiento deportivo, bien haciendo más fácil la escalada o consiguiendo grandes marcas de velocidad en atletismo.

El uso de la EPO como droga de dopaje en el deporte está prohibido. El efecto «positivo» de la EPO se debe a que aumenta la masa eritrocitaria (elevando el hematocrito) permitiendo un mejor rendimiento del deportista en actividades aeróbicas. De esta forma se aumenta la resistencia al ejercicio físico.

La eritropoyetina o EPO es una hormona glucoproteica que en los seres humanos, es producida principalmente por el riñón (90%); el resto se procesa en el hígado.

La producción de eritropoyetina es estimulada por la reducción de tensión de oxígeno en los tejidos (hipoxia tisular). La noradrenalina, la adrenalina y varias prostaglandinas estimulan la producción de EPO. La eritropoyetina producida en el riñón estimula a las células madre de la médula ósea para que aumente la producción de eritrocitos.



El entrenamiento de altura puede aumentar la resistencia del deportista

Sin embargo, cualquier entrenador ha buscado siempre mejorar este parámetro. La forma más habitual ha sido el entrenamiento en altura. Como ya hemos comentado, a grandes altitudes la riqueza del aire en oxígeno es menor que a nivel del mar. Por ello, el organismo responde secretando EPO y aumentando el número de eritrocitos circulando en sangre. Así, la persona que ha estado cierto tiempo viviendo a gran altura puede encontrarse, cuando baje a nivel del mar, con una mayor resistencia física, ya que su sangre transportará más fácilmente el oxígeno necesario a sus músculos.

Esta es una de las razones por la que muchos equipos ciclistas españoles realizan su pretemporada en Sierra Nevada, los ciclistas colombianos tienen tanta fama de buenos escaladores, o por qué los atletas criados a los pies del Kilimanjaro, en las mesetas de Kenia, ocupan las primeras plazas en las pruebas de fondo de cualquier mundial u olimpiada.

Esta técnica se ha mostrado bastante eficaz y segura. En realidad, corresponde a una adaptación fisiológica, realizada lentamente, y que apenas pone en peligro la integridad del deportista, ya que además del aumento de glóbulos rojos aparecen otros cambios que impiden un aumento excesivo del hematocrito y de la viscosidad de la sangre.

El abuso de la EPO

Si bien la EPO se produce de forma natural en el organismo, su utilización sobre un sujeto sano puede tener graves consecuencias. La EPO administrada a un sujeto sano incrementa

el número de glóbulos rojos en la sangre. Si se combina con la pérdida de líquidos causada por el esfuerzo físico el hematocrito puede llegar al 70%. Esto aumenta la viscosidad de la sangre. Al ser más espesa y viscosa, el esfuerzo del corazón para bombearla por todo el organismo también aumenta, al igual que la posibilidad de que se produzcan trombos. En resumen, las posibilidades de que se produzcan fallos cardiacos, trombosis pulmonares o infartos de miocardio o cerebrales aumentan peligrosamente.

Aunque no están totalmente demostradas, varias de las muertes ocurridas entre futbolistas italianos y ciclistas que habían corrido el Tour se relacionan con el uso de la EPO. Y se ha llegado a afirmar que cuando un atleta está en tratamiento con EPO, está continuamente conectado a un pulsómetro para identificar inmediatamente cualquier problema que pudiera aparecer.



Fig. 5.8. Eritrocitos.

Cuestiones

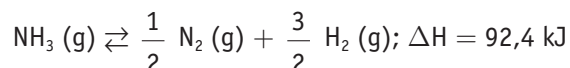
- 1> Suponiendo que la relación en la que se combinan la molécula de hemoglobina con oxígeno para formar la oxihemoglobina es una relación endotérmica, ¿cuál crees que será la estación más idónea para acometer la escalada del monte Everest?
 - a) Primavera.
 - b) Verano.
 - c) Otoño.
 - d) Invierno.
- 2> Investiga y averigua el efecto que produce un aumento de la presión sanguínea, debido al ejercicio físico, en la liberación del oxígeno hacia los tejidos del organismo.
- 3> ¿Por qué crees que se permite mejorar el porcentaje de EPO a los deportistas si la fabrican ellos entrenando en altura y no si se lo inyectan?
 - a) Porque se permite solo lo que es natural y no lo que es artificial.
 - b) Porque se produce más lentamente y el cuerpo se aclimata correctamente a la cantidad de EPO.
 - c) Porque daría ventaja a los deportistas con mayores recursos económicos que otros.
 - d) Porque está prohibido usar jeringuillas para evitar la transmisión del VIH en deportistas.



Cuestiones y problemas

1> Dado el equilibrio:

PAU

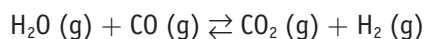


Justifica si son verdaderas o falsas las siguientes afirmaciones:

- Al aumentar la temperatura se favorece la formación de NH_3 .
- Un aumento de la presión favorece la formación de H_2 .
- Esta reacción será espontánea a cualquier temperatura.
- Si disminuimos la cantidad de N_2 , el equilibrio se desplaza hacia la derecha.

2> Tenemos el siguiente equilibrio:

PAU

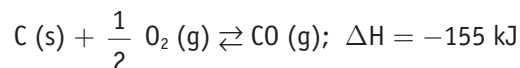


Y sabemos que el valor de K_c a 900°C es 0,003, mientras que a 1200°C el valor de K_c es 0,2. Responde de forma razonada a las siguientes cuestiones:

- ¿Cuál es la temperatura más adecuada para favorecer la producción de CO_2 ?
- ¿Cómo afectaría a la reacción un aumento de la presión?
- Si se elimina H_2 a medida que se va formando, ¿hacia dónde se desplaza el equilibrio?
- Dado que al aumentar la temperatura la reacción se desplaza hacia la formación de CO_2 , ¿la reacción será exotérmica o endotérmica?

3> Sea el sistema en equilibrio:

PAU



Indica razonadamente cómo modifica el equilibrio:

- Aumentar la temperatura.
- Disminuir la presión.
- Disminuir la cantidad de carbono.
- Añadir un catalizador.

4> Sea el equilibrio:

PAU



Contesta razonadamente cómo modifica el equilibrio:

- Disminuir la cantidad de carbono.
- Aumentar la cantidad de dióxido de carbono.
- Disminuir la temperatura.
- Aumentar la presión.

5>

PAU

El gas de síntesis (mezcla de CO e H_2) es un producto industrial de múltiples aplicaciones y que se obtiene a partir de la siguiente reacción:



Responde de forma razonada si son verdaderas o falsas las siguientes cuestiones:

- Se favorece la producción de hidrógeno (H_2) al aumentar la temperatura.
- Un aumento de la presión desplaza el equilibrio hacia la izquierda.
- Si disminuimos la concentración de monóxido de carbono (CO) el equilibrio se desplazará hacia la izquierda.
- La reacción es espontánea a cualquier temperatura.

6>

PAU

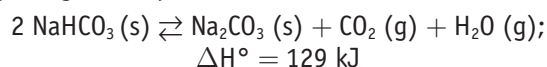
Dado el equilibrio: $2 \text{NO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$, responde de forma razonada a las siguientes cuestiones:

- ¿Cómo le afectaría un aumento de la presión?
- Si se elimina O_2 a medida que se va formando, ¿hacia dónde se desplaza el equilibrio?
- Dado que al aumentar la temperatura el equilibrio se desplaza hacia la formación de NO , ¿la reacción será exotérmica o endotérmica?
- ¿Afectaría la adición de un catalizador al valor de la constante de este equilibrio?

7>

PAU

La descomposición del hidrogenocarbonato sódico tiene lugar según el equilibrio:



Contesta razonadamente si favorecen la descomposición los siguientes factores:

- El aumento de la temperatura.
- El aumento de la presión.
- La adición de más hidrogenocarbonato sódico.
- La retirada de dióxido de carbono y vapor de agua.

8>

PAU

Teniendo en cuenta que la oxidación de la glucosa es un proceso exotérmico:



indica el desplazamiento del equilibrio si llevamos a cabo las siguientes modificaciones:

- Aumento de la concentración de CO_2 .
- Disminución a la mitad de la concentración de glucosa.
- Aumento de la presión.
- Aumento de la temperatura.



Cuestiones y problemas



- 9>** Dado el equilibrio: $A_2(g) \rightleftharpoons 2 A(g)$; $\Delta H = 86 \text{ kJ/mol}$, contesta razonadamente a las cuestiones siguientes:
- ¿Es estable la molécula A_2 ?
 - ¿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 K_p ?
 - ¿Cómo afectaría un aumento de presión en la disociación de A_2 ?
- 10>** Para los siguientes equilibrios:
- $2 N_2O_5(g) \rightleftharpoons 4 NO_2(g) + O_2(g)$
 - $N_2(g) + 3 H_2(g) \rightleftharpoons 2 NH_3(g)$
 - $H_2CO_3(aq) \rightleftharpoons H^+(aq) + HCO_3^-(aq)$
 - $CaCO_3(s) \rightleftharpoons CaO(s) + CO_2(g)$
- Escribe las expresiones de K_c y K_p .
 - Razona qué sucederá en los equilibrios 1.º y 2.º si se aumenta la presión a temperatura constante.
- 11>** En un recipiente cerrado tiene lugar la reacción:
- $$\frac{1}{2} H_2(g) + \frac{1}{2} F_2(g) \rightleftharpoons HF(g),$$
- con un $\Delta H^0 = -270,9 \text{ kJ/mol}$, justifica qué le ocurrirá al equilibrio si se efectúan las modificaciones siguientes:
- Se añade un mol de F_2 , permaneciendo constantes la temperatura y el volumen del recipiente.
 - Se disminuye el volumen del recipiente.
 - Se introduce un mol de He sin variar la temperatura ni el volumen del recipiente.
 - Se eleva la temperatura, manteniendo la presión constante.
- 12>** Justifica si estas afirmaciones son ciertas o falsas:
- Un valor negativo de una constante de equilibrio significa que la reacción inversa es espontánea.
 - Para una reacción exotérmica, se produce un desplazamiento hacia la formación de productos al aumentar la temperatura.
 - A una reacción a temperatura constante con igual número de moles gaseosos de reactivos y productos, no se produce desplazamiento del equilibrio si se modifica la presión.
 - Para una reacción a temperatura constante donde únicamente son gases los productos, el valor de la constante de equilibrio disminuye cuando disminuimos el volumen del recipiente.
- 13>** La reacción de obtención de polietileno a partir de eteno, $n CH_2=CH_2(g) \rightleftharpoons [-CH_2-CH_2-]_n(s)$; $\Delta H < 0$.
- Escribe la expresión de la K_p .
 - ¿Qué tipo de reacción de polimerización se produce?
 - ¿Cómo afecta un aumento de la temperatura a la obtención de polietileno?
 - ¿Cómo afecta un aumento de la presión total del sistema a la obtención de polietileno?
- 14>** La reacción $2 H_2O(l) \rightleftharpoons 2 H_2(g) + O_2(g)$ no es espontánea a $25^\circ C$. Justifica si las siguientes afirmaciones son verdaderas o falsas.
- La variación de entropía es positiva porque aumenta el número de moles gaseosos.
 - Se cumple que $\frac{K_p}{K_c} = RT$.
 - Si se duplica la presión de H_2 , a temperatura constante, el valor de K_p aumenta.
 - La reacción es endotérmica a $25^\circ C$.
- 15>** Para la reacción: $N_2(g) + 3 H_2(g) \rightleftharpoons 2 NH_3(g)$; $K_p = 4,3 \cdot 10^{-3}$ a $300^\circ C$.
- ¿Cuál es el valor de K_p para la reacción inversa?
 - ¿Qué pasaría a las presiones en el equilibrio de N_2 , H_2 y NH_3 si añadimos un catalizador?
 - ¿Qué pasaría a la K_p , si aumentamos el volumen?
- S:** a) $K'_p = 232,5$; b) Nada. c) Se reduciría.
- 16>** Para la siguiente reacción en equilibrio:
- $$4 HCl(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2 H_2O(g) + 2 Cl_2(g); \Delta H < 0$$
- Razona cuál es el efecto sobre la concentración del HCl en el equilibrio en los siguientes casos:
- Aumentar la concentración de O_2 .
 - Disminuir la concentración de H_2O .
 - Aumentar el volumen.
 - Reducir la temperatura.
 - Añadir un gas inerte como He.
 - Introducir un catalizador.
- S:** a) Se desplaza a la derecha. b) Se desplaza a la derecha. c) Se desplaza a la izquierda. d) Se desplaza a la derecha. e) Según, f) Nada.



Cuestiones y problemas

17> La constante de equilibrio de la reacción que se indica, vale 0,022 a 200 °C y 34,2 a 500 °C.

PAU

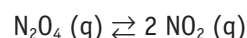


- Indica si el PCl_5 es más estable, es decir, si se descompone más o menos, a temperatura baja.
- ¿La reacción de descomposición del PCl_5 es endotérmica o exotérmica?
- ¿Corresponderá mayor o menor energía de activación a la descomposición o a la formación de PCl_5 ?

S: a) Si T aumenta el equilibrio irá hacia la derecha. b) Endotérmica. c) E_a mayor hacia la derecha.

18> Se introducen 0,60 moles de tetraóxido de dinitrógeno (N_2O_4) en un recipiente de 10 litros a 348,2 K, estableciéndose el siguiente equilibrio:

PAU



Si la presión en el equilibrio es de 2 atm, calcula:

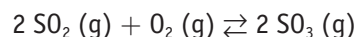
- El grado de disociación.
- El número de moles de cada sustancia en el equilibrio.
- El valor de K_p a esa temperatura.

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

S: $\alpha = 0,16$; $n\text{N}_2\text{O}_4 = 0,504$; $n\text{NO}_2 = 0,192$; $K_p = 0,146$

19> En un recipiente de 5 litros se introduce 1 mol de SO_2 y 1 mol de O_2 y se calienta a 1000 °C, estableciéndose el siguiente equilibrio:

PAU



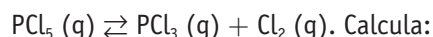
Una vez alcanzado el equilibrio se encuentran 0,15 moles de SO_2 . Se pide:

- Composición de la mezcla en el equilibrio.
- El valor de K_c y K_p .

S: a) $n\text{SO}_2 = 0,15$, $n\text{O}_2 = 0,575$, $n\text{SO}_3 = 0,85$
b) $K_c = 279,2$, $K_p = 2,67$

20> En un recipiente de 1,5 litros se introducen 3 moles de pentacloruro de fósforo (PCl_5). Cuando se alcanza el equilibrio a 390 K, el pentacloruro de fósforo se ha disociado un 60% según el siguiente equilibrio:

PAU



- Las concentraciones de cada una de las especies en equilibrio.
- K_c y K_p .

S: a) $[\text{PCl}_5] = 0,8 \text{ M}$; $[\text{PCl}_3] = [\text{Cl}_2] = 1,2 \text{ M}$, b) $K_c = 1,8$, $K_p = 57,56$

21> En un recipiente cerrado vacío de 2 litros se introduce una cantidad de carbonato de plata. Se eleva la temperatura a 110 °C y el carbonato de plata se descompone según el equilibrio:

PAU



Cuando se alcanza el equilibrio se han descompuesto 176,6 mg de carbonato de plata. Calcula:

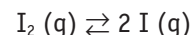
- El valor de K_p y K_c para el equilibrio a 110 °C.
- La presión total en el equilibrio.
- La masa de dióxido de carbono en el equilibrio.

Datos: masas atómicas: C = 12; O = 16; Ag = 108, $R = 0,082 \text{ atm L/K mol}$

S: a) $K_c = 3,19 \cdot 10^{-4}$, $K_p = 0,01$;
b) $P_T = 0,01$,
c) 28,1 mg

22> En un recipiente cerrado y vacío de 5 litros se introducen 5,08 g de yodo. Se eleva la temperatura a 900 °C y se alcanza el equilibrio:

PAU



El valor de K_c para este equilibrio es de $5,2 \cdot 10^{-4}$. Calcula:

- El valor de K_p para el equilibrio a 900 °C.
- El grado de disociación del yodo.
- La presión parcial del yodo sin disociar en el equilibrio.

Datos: $M(\text{I}) = 127$, $R = 0,082 \text{ atm L/K mol}$.

S: a) $K_p = 5,0 \cdot 10^{-2}$; b) $\alpha = 0,164$; c) $p_{\text{I}_2} = 0,317 \text{ atm}$

23> En un recipiente cerrado de 0,5 litros, en el que se ha hecho el vacío, se introducen 2,3 gramos de tetraóxido de dinitrógeno, y a la temperatura de 35 °C se alcanza el equilibrio:

PAU



El valor de K_c para este equilibrio a 35 °C es 0,01. Calcula:

- El valor de K_p para este equilibrio a 35 °C.
- El grado de disociación del tetraóxido de dinitrógeno.
- La presión total en el equilibrio.

Datos: masas atómicas: N = 14; O = 16. $R = 0,082 \text{ atm L/mol K}$.

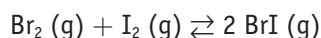
S: a) $K_p = 0,252$; b) $\alpha = 0,2$; c) $P_T = 8,42 \text{ atm}$



Cuestiones y problemas



- 24>** PAU En un recipiente cerrado y vacío de 400 mL se introducen 1,280 g de bromo y 2,032 g de yodo. Se eleva la temperatura a 150 °C y se alcanza el equilibrio:



El valor de K_c para este equilibrio a 150 °C es 280.

Calcula:

- El valor de K_p para este equilibrio a 150 °C.
- La presión total en el equilibrio.
- Los gramos de yodo en el equilibrio.

Datos: $M(\text{Br}) = 80$; $M(\text{I}) = 127$, $R = 0,082 \text{ atm L/mol K}$.

S: a) $K_p = 280$; b) $P_T = 3,46 \text{ atm}$; c) 0,305 g I_2

- 25>** PAU En un recipiente de 2 litros se introducen 0,020 moles de N_2O_4 . Una vez cerrado y calentado a 30 °C, el N_2O_4 gaseoso se disocia parcialmente en NO_2 según la reacción: $\text{N}_2\text{O}_4 (\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NO}_2 (\text{g})$

En el equilibrio existen 0,012 moles de NO_2 .

- ¿Qué porcentaje de N_2O_4 se ha disociado (expresar como porcentaje en moles)?
- Calcula la constante K_c a la temperatura indicada.

$M(\text{H}) = 1,0$; $S = 32,1$; $\text{O} = 16,0$; $\text{Na} = 23,0$; $\text{Cl} = 35,5$.

S: $\alpha = 30\%$; b) $K_c = 5,14 \cdot 10^{-3}$

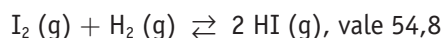
- 26>** PAU El yoduro de hidrógeno se descompone a 400 °C de acuerdo con la ecuación: $2 \text{HI} (\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2 (\text{g}) + \text{I}_2 (\text{g})$, siendo el valor de $K_c = 0,0156$. Una muestra de 0,6 moles de HI se introduce en un matraz de 1 L y parte del HI se descompone hasta que el sistema alcanza el equilibrio.

- ¿Cuál es la concentración de cada especie en el equilibrio?
- Calcula K_p .
- Calcula la presión total en el equilibrio.

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

S: a) $[\text{HI}] = 0,48 \text{ M}$, $[\text{H}_2] = [\text{I}_2] = 0,06 \text{ M}$;
b) $K_p = 0,0156$, c) $P_T = 33,11 \text{ atm}$

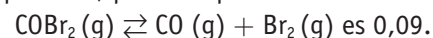
- 27>** PAU A 425 °C la K_c para el equilibrio:



- ¿Cómo afecta al equilibrio una disminución de la presión del sistema y una disminución de volumen?
- Calcula las concentraciones en el equilibrio si al reactor de 20 litros de capacidad se le introducen 15 moles de yodo, 2 moles de hidrógeno y 25 moles de yoduro de hidrógeno.

S: $[\text{I}_2] = 0,688 \text{ M}$, $[\text{H}_2] = 0,038 \text{ M}$, $[\text{HI}] = 1,374 \text{ M}$

- 28>** PAU Se introducen 2 moles de COBr_2 en un recipiente de 2 L y se calienta hasta 73 °C. El valor de la constante K_c , a esa temperatura, para el equilibrio:



Calcula en dichas condiciones:

- El número de moles de las tres sustancias en el equilibrio.
- La presión total del sistema.
- El valor de la constante K_p .

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

S: a) $n_{\text{COBr}_2} = 1,484$, $n_{\text{CO}} = n_{\text{Br}_2} = 0,516$;
c) $K_p = 2,55$

- 29>** PAU En un recipiente de 25 L se introducen dos moles de hidrógeno, un mol de nitrógeno y 3,2 moles de amoníaco. Cuando se alcanza el equilibrio a 400 °C, el número de moles de amoníaco se ha reducido a 1,8. Para la reacción, $3 \text{H}_2 (\text{g}) + \text{N}_2 (\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NH}_3 (\text{g})$. Calcula:

- El número de moles de H_2 y de N_2 en el equilibrio.
- Los valores de las constantes de equilibrio K_c y K_p .

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

S: a) $n_{\text{NH}_3} = 0,7$; $n_{\text{N}_2} = 1,7$; $n_{\text{H}_2} = 4,1$;
b) $K_c = 17,28$, $K_p = 5,67 \cdot 10^{-3}$

- 30>** PAU Una muestra que contiene 2,00 moles de yoduro de hidrógeno (HI) se introduce en un matraz de 1,00 litro y se calienta hasta 628 °C. A dicha temperatura, el yoduro de hidrógeno se disocia formando hidrógeno (H_2) y yodo (I_2). Sabiendo que la constante de equilibrio vale $3,80 \cdot 10^{-2}$, se pide:

- ¿Cuál es el porcentaje de disociación en estas condiciones?
- ¿Cuál es la concentración de los componentes del equilibrio?

S: a) $\alpha = 0,28$; b) $[\text{HI}] = 1,44 \text{ M}$, $[\text{H}_2] = [\text{I}_2] = 0,28 \text{ M}$

- 31>** PAU Para el equilibrio: $\text{N}_2\text{O}_4 (\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NO}_2 (\text{g})$ a 25 °C, el valor de K_c es 0,04.

- Calcula el valor de K_p a la misma temperatura.
- ¿Cómo influye la presión en este equilibrio?
- El tetraóxido de dinitrógeno es una sustancia sin color, mientras que el dióxido tiene un color rojo muy peculiar. Si una mezcla de los dos gases se mete en un tubo de gases, y se introduce en un baño de agua y hielo, la mezcla queda incolora. Por el contrario, si se mete el tubo en un baño a 90 °C, la mezcla toma color rojo. Justifica si el equilibrio indicado al comienzo es una reacción endotérmica o exotérmica.

Datos: $R = 8,314 \text{ J/K mol} = 0,082 \text{ atm L/K mol}$.

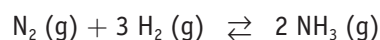
S: a) $K_p = 0,97$. b) Lo desplaza hacia la izquierda.
c) Exotérmica.



Cuestiones y problemas

32> La constante de equilibrio K_p para la reacción:

PAU



a 400 °C es $1,67 \cdot 10^{-4}$, expresando la presión atm.

Un recipiente de 2,0 litros contiene, a 25 °C, 0,01 moles de N_2 , 0,02 moles de H_2 , 0,03 moles de NH_3 .

Se calienta la mezcla gaseosa hasta 400 °C, en presencia de un catalizador.

a) Explica razonadamente si la mezcla está en equilibrio a 400 °C. Si no está en equilibrio, ¿en qué sentido transcurrirá la reacción?

b) Una vez alcanzado el equilibrio, justifica qué pasará si:

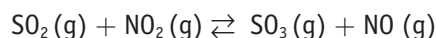
1. Introducimos nitrógeno en el sistema.
2. Disminuimos la presión del sistema.

Datos: $R = 0,082 \text{ atm L/K mol} = 8,31 \text{ J/K mol}$

S: a) No, hacia la derecha. b) 1. Derecha. 2. Izquierda.

33> La constante de equilibrio K_c para la reacción:

PAU



es igual a 3 a una temperatura determinada.

a) Justifica por qué no está en equilibrio, a la misma temperatura, una mezcla formada por 0,4 moles de SO_2 , 0,4 moles de NO_2 , 0,8 moles de SO_3 y 0,8 moles de NO (en un recipiente de un litro).

b) Determina la cantidad que habrá de cada especie en el momento de alcanzar el equilibrio.

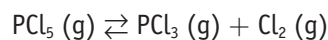
c) Justifica hacia dónde se desplazará el equilibrio si se incrementa el volumen del recipiente a 2 L.

S: a) $Q > K_c$.

b) $[\text{SO}_2] = [\text{NO}_2] = 0,44$, $[\text{SO}_3] = [\text{NO}] = 0,76 \text{ mol/L}$

34> A 473 K y 2 atm de presión, el PCl_5 se disocia un 50% según la siguiente reacción:

PAU



a) ¿Cuánto valdrán K_c y K_p ?

b) Calcula las presiones parciales de cada gas en el equilibrio.

c) Justifica cómo influiría en el grado de disociación un aumento de la presión.

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

S: $K_c = 0,017$, $K_p = 0,66$, $p\text{PCl}_3 = p\text{PCl}_5 = p\text{Cl}_2 = 0,66 \text{ atm}$

35> En un recipiente se mezclan 5 moles de metano y 3 de monóxido de carbono, que ejercen sobre las paredes una presión total de 3 atm.

PAU

- Calcula la presión parcial de cada gas.
- Calcula la temperatura si el volumen del recipiente es de 80 L.
- Si en el recipiente se introducen 11 g de monóxido de carbono, sin variar la temperatura, calcula la presión final de la mezcla y justifica cómo variará la presión parcial del metano.

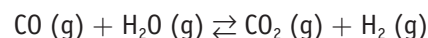
$M(\text{C}) = 12$, $O = 16$, $H = 1$;

$R = 0,082 \text{ atm L/(mol K)} = 8,31 \text{ J / (mol K)}$

S: a) $p\text{CH}_4 = 1,875$, $p\text{CO} = 1,125$; b) $T = 365,85 \text{ K}$;
c) $P_T = 3,09 \text{ atm}$

36> Para la siguiente reacción:

PAU



Los valores de la constante de equilibrio K_p a las temperaturas de 690 K y 800 K son, respectivamente, 10 y 3,6. En un recipiente de 10 litros de capacidad, a 690 K, se introduce 1 mol de CO y un mol de H_2O .

- Determina la composición del sistema una vez alcanzado el equilibrio.
- Justifica cómo afecta al equilibrio un cambio de la presión total del sistema.
- Razona si la reacción es exotérmica o endotérmica. Dato: $R = 8,31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

S: a) $[\text{CO}_2] = [\text{H}_2] = 0,076 \text{ M}$, $[\text{CO}] = [\text{H}_2\text{O}] = 0,024 \text{ M}$.
b) No afecta, pues $\Delta n = 0$. c) Exotérmica.

37> La solubilidad del nitrato de potasio en agua varía con la temperatura, según se indica en la tabla:

PAU

T °C	10	20	30	40	50	60	70
s	20	32	48	65	85	108	132

Donde «s» representa los gramos de nitrato de potasio que se disuelven en 100 gramos de agua.

- Haz una gráfica que represente la variación de la solubilidad con la temperatura.
- Calcula, aproximadamente, la solubilidad del nitrato de potasio a 35 °C.
- A 50 °C, una disolución de nitrato de potasio al 30%, ¿es saturada?
- ¿Qué cantidad de precipitado habrá a 50 °C en una disolución preparada con 200 gramos de nitrato de potasio en 200 gramos de agua?



Cuestiones y problemas



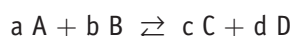
- 38>** PAU A temperatura ambiente una disolución saturada de cloruro de plomo (II) contiene 1,004 g de la sal en 250 mL de disolución.
- a) Calcula el producto de solubilidad del cloruro de plomo (II).
- b) Determina si se producirá precipitación al mezclar 10 cm³ de disolución de cloruro de sodio 0,1 M con 30 cm³ de disolución de nitrato de plomo (II) 0,01 M.
- Masas atómicas: Cl = 35,5; Pb = 207,2.
- S:** a) $K_s = 1,2 \cdot 10^{-5}$. b) No.
- 39>** PAU El yoduro de plomo (II) es una sal de color rojo, muy soluble en el agua fría, que es posible obtener mezclando disoluciones de nitrato de plomo (II) y yoduro de potasio.
- a) Escribir la reacción de precipitación que tiene lugar.
- b) Si mezclamos un litro de disolución 0,1 M de nitrato de plomo 2 con un litro de disolución 0,1 M de yoduro de potasio, calcula los gramos de yoduro de plomo 2 que se obtendrán (supón que es totalmente soluble).
- c) Explica qué procedimiento seguirías en el laboratorio para preparar las disoluciones anteriores a partir de los productos sólidos y para separar el precipitado formado.
- M (N) = 14 ; O = 16 ; K = 39 ; I = 127 ; Pb = 207
- S:** b) 23,05 g.
- 40>** PAU A 25 °C, 1 L de agua disuelve $1,31 \cdot 10^{-5}$ moles de cloruro de plata, calcula:
- a) El producto de solubilidad del cloruro de plata a esa temperatura.
- b) La solubilidad del cloruro de plata (en g L⁻¹) en una disolución 10⁻² M de cloruro de sodio.
- Datos: masas atómicas Ag = 108, Cl = 35,5.
- S:** a) $1,72 \cdot 10^{-10}$; b) $2,46 \cdot 10^{-8}$ g/L.
- 41>** PAU Se tiene una disolución saturada de fosfato de plata [tetraoxofosfato (V) de plata]. Calcula:
- a) La solubilidad de dicha sal expresada en g L⁻¹.
- b) El volumen de disolución que sería preciso evaporar para obtener un residuo de 11,8 mg de dicha sal.
- Datos: K_s [Ag₃PO₄] = $1,0 \cdot 10^{-18}$, (M) Ag = 108, P = 31, O = 16
- S:** a) $s = 5,8 \cdot 10^{-3}$ g L⁻¹; b) $V = 2,0$ L
- 42>** PAU ¿Qué volumen de disolución saturada de cloruro de plomo (II) se puede preparar con 1 gramo de dicha sal? Datos: K_s (PbCl₂) = $1,70 \cdot 10^{-5}$. (M) Cl = 35,5; Pb = 208.
- S:** 221 mL
- 43>** PAU A 627 °C la K_p para la descomposición del etano en eteno e hidrógeno es 0,051.
- Calcula la fracción de etano descompuesto (transformado) en presencia de un catalizador, sabiendo que la presión total en el equilibrio es de 0,75 atmósferas.
- S:** 25,2%
- 44>** PAU El COCl₂ gaseoso se disocia a 1 000 K según la reacción:
- $$\text{COCl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$$
- a) Calcula K_p cuando la presión de equilibrio es 1 atm y el porcentaje de disociación es del 49,2%.
- b) Si la energía libre estándar (25 °C y 1 atm) del equilibrio de disociación es $\Delta G^\circ = +73,1$ KJ, calcula las constantes K_c y K_p para el equilibrio anterior a 25 °C.
- S:** a) $K_p = 0,318$; b) $K_p = 0,97$, $K_c = 0,039$.
- 45>** PAU La oxidación del cloruro de hidrógeno a 423 K tiene la siguiente reacción de equilibrio:
- $$4 \text{HCl}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{H}_2\text{O}(\text{g}) + 2 \text{Cl}_2(\text{g}); \Delta H < 0$$
- Inicialmente disponemos de 3,6 moles de HCl y 2 moles de oxígeno en un recipiente de 2 litros, y al llegar al equilibrio quedan 1,4 moles de oxígeno sin reaccionar.
- a) Calcula el valor de K_c a 423 K.
- b) Justifica cómo evoluciona el equilibrio cuando se aumenta la temperatura del sistema y cuando se aumenta la presión.
- S:** a) $K_c = 1,428$. b) Se desplazará hacia la derecha.
- 46>** PAU En un recipiente cerrado y vacío de 2 litros se introducen 2,62 g de cloruro de nitrosilo NOCl. Se eleva la temperatura a 350 °C y cuando se establece el equilibrio:
- $$\text{NOCl}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{NO}(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{Cl}_2(\text{g})$$
- La presión en el recipiente es de 1,33 atm. Calcula:
- a) El valor de K_c y K_p para este equilibrio a 350 °C.
- b) La concentración molar de cloro en el equilibrio.
- Datos: masas atómicas: N = 14; O = 16; Cl = 35,5. R = 0,082 atm L/ mol K.
- S:** a) $K_c = 0,116$; b) $[\text{Cl}_2] = 6 \cdot 10^{-3}$ M



Conceptos básicos

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

En el equilibrio:



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

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

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

Expresión que se conoce como **ley de acción de masas** (LAM).

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

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

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

A la expresión:

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

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

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

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

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

K_c y K_p se encuentran relacionadas por la ecuación:

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

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

- c) **Entropía.** Cuanto mayor es el aumento de entropía o desorden de una sustancia al disolverse, mayor es su solubilidad.

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

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

llamada **producto de solubilidad**.

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

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

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

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