

NōS

Oposiciones

FÍSICA Y QUÍMICA

TEMA 54. Equilibrio químico. Constante de equilibrio. Modificaciones externas de los equilibrios. Equilibrios heterogéneos.

www.nosoposicions.com

www.espazonos.com

ÍNDICE DE CONTENIDOS

1. INTRODUCCIÓN
2. EQUILIBRIO QUÍMICO
3. CONSTANTE DE EQUILIBRIO.
 - 3.1. Cinética química y constante de equilibrio
 - 3.2. Termodinámica y constante de equilibrio
 - 3.3. Constante de equilibrio, actividades y fugacidades
 - 3.4. Relación entre K_p y K_c
 - 3.5. Grado de disociación
4. MODIFICACIONES EXTERNAS DE LOS EQUILIBRIOS
 - 4.1. Variación de la constante de equilibrio con la temperatura
 - 4.2. Principio de Le Chatelier
 - 4.3. Análisis mediante cocientes de reacción
5. EQUILIBRIOS HETEROGÉNEOS
 - 5.1. Solubilidad y producto de solubilidad
 - 5.2. Factores que influyen en los equilibrios de solubilidad
 - 5.2.1. Efecto del ion común
 - 5.2.2. Efecto salino
 - 5.2.3. Cambio de disolvente
 - 5.2.4. Precipitación fraccionada
 - 5.2.5. Disolución de precipitados
 - 5.2.6. Formación de complejos
6. BIBLIOGRAFÍA.

| 1. INTRODUCCIÓN

Existen un gran número de reacciones químicas que transcurren hasta que se agota uno de los reactivos (reactivo limitante). Son las llamadas reacciones irreversibles. Pero también existen otro gran número de reacciones químicas que evolucionan sin llegar a consumirse completamente los reactivos, hasta una situación que llamamos de equilibrio.

Decimos que un sistema químico se encuentra en equilibrio cuando no se observan cambios químicos durante un intervalo de tiempo transcurrido. Cuando una reacción química se encuentra en estado de equilibrio, las concentraciones de reactivos y de productos se mantiene constante, sin que se aprecien cambios en los mismos. Sin embargo, a nivel molecular existe una gran actividad debido a que las moléculas de reactivos siguen reaccionando para dar lugar a los productos (reacción directa), y de forma simultánea los productos reaccionan entre sí para dar lugar a los reactivos (reacción inversa). Las velocidades de las reacción directa e inversa son idénticas, por eso decimos que no se aprecian cambios y que el sistema se encuentra en equilibrio dinámico.

Los sistemas químicos que se encuentran o alcanzan un estado de equilibrio químico son especialmente interesantes por su reversibilidad, además de ser ampliamente estudiadas las leyes que regulan los equilibrios químicos y su rendimiento.

| 2. EQUILIBRIO QUÍMICO

Considérese una reacción química formulada en su sentido exotérmico, cuya ecuación estequiométrica es:



donde A, B, ... son las fórmulas químicas de las especies reactivas, y C, D, ... las de los productos de la reacción. Las letras a, b, ... y las c, d, ... son los correspondientes coeficientes estequiométricos.

El sistema reactivo, que en principio se supone homogéneo, o sea formado por una sola fase (mezcla de gases o disolución), está constituido por los reactivos R, los productos P y otras posibles sustancias o especies que no intervienen en la reacción, pero que pueden estar presentes, como gases diluyentes, disolvente, impurezas, catalizadores que actúan por presencia, etc., y que de forma general se designan como especies S.

Si el sistema se encuentra en estado de equilibrio, está caracterizado por:

- a) Coexisten reactivos y productos
- b) Es estable mientras no se modifican las condiciones externas (temperatura, volumen, concentración, presión, ...)
- c) Es un proceso de equilibrio dinámico
- d) La situación de equilibrio depende del valor de la temperatura
- e) Se puede alcanzar la situación de equilibrio tanto si partimos de los reactivos R como si partimos de los productos P.

3. CONSTANTE DE EQUILIBRIO.

Estudiando numerosas reacciones, Guldberg y Waage encontraron que para cualquier equilibrio homogéneo como el descrito anteriormente:



las concentraciones molares en el equilibrio cumplen que: $K_c = \frac{C^c D^d}{A^a B^b}$

Esta expresión matemática se conoce como **ley de acción de masas**, siendo K_c un valor que se mantiene constante y que recibe el nombre de constante de equilibrio. El subíndice c indica que han de utilizarse concentraciones expresadas en molaridad. Su valor numérico nos indica qué lado del equilibrio es más favorable.

Así si:

- $K_c \gg 1$, la reacción está desplazada hacia los productos, pues $C^c D^d \gg A^a B^b$
- $K_c \ll 1$, la reacción está desplazada hacia los reactivos, pues $C^c D^d \ll A^a B^b$

Así definida la K_c , puede tener unidades. Sin embargo, no suelen escribirse las unidades, ya que como veremos, las auténticas constantes de equilibrio, que son de naturaleza termodinámica, no las tienen.

3.1. Cinética química y constante de equilibrio

En numerosos libros de texto preuniversitarios, especialmente en aquellos libros de Química de 2º de bachillerato, se deduce la constante de equilibrio químico de forma errónea, mediante una deducción en casos particulares, y extendiendo posteriormente esa situación particular a una más general.

Cabe indicar que en los niveles educativos de los que hablamos, puede ser difícil deducir la constante de equilibrio de forma termodinámica, y puede incluso entenderse que se use la cinética química para intentar explicar y entender la obtención de dicha constante. Pero es importante en estos casos, resaltar que sólo sería correcta dicha deducción a los casos particulares que mencionaremos.

En general decimos que, para un sistema en equilibrio, tal y como ya se ha comentado, las velocidades de la reacción directa e inversa son iguales. Veamos:



La velocidad de la reacción directa viene dada por $v_d = k_d \cdot [A]^\alpha [B]^\beta$, y si se trata de un proceso elemental, tanto α como β coinciden con sus coeficientes estequiométricos correspondientes, es decir, a y b.

La velocidad de la reacción inversa, por su parte, viene dada por $v_i = k_i \cdot [C]^c [D]^d$, aplicando el mismo criterio de que el proceso sea elemental.

Si se igualan las velocidades al llegar a la situación de equilibrio: $v_d = v_i$, por tanto $k_d \cdot [A]^\alpha [B]^\beta = k_i \cdot [C]^c [D]^d$

Y la constante de equilibrio se define como la relación entre ellas, es decir:

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

Insistimos en que cabe tener en cuenta que esta aproximación cinética a la constante de equilibrio tiene varios puntos débiles: **a)** las unidades de las constantes cinéticas, que pueden provocar que no coincidan con la resolución final de la constante en función de las concentraciones si no tienen el mismo orden de reacción la directa y la inversa; **b)** la deducción parte de la premisa de que las reacciones son elementales y se puede aproximar el orden de reacción con su estequiometría en cada caso, pero es bien sabido que esto es más bien una excepción que una norma.

Eso sí, como vemos, la constante que deducimos a partir de la interpretación cinética, teniendo en cuenta estas consideraciones, coincide con la constante de equilibrio definida anteriormente y que se podría deducir de forma general mediante termodinámica.

3.2. Termodinámica y constante de equilibrio

Recordemos que, en termodinámica, la variación de la energía libre de Gibbs se puede calcular en función de las variables termodinámicas entalpía y entropía de forma que:

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

Por otra parte, vamos a deducir la relación entre la energía libre de Gibbs y la constante de equilibrio. Sea la reacción $aA + bB + \dots \rightleftharpoons cC + dD + \dots$

Supongamos que tanto reactivos como productos son gases con comportamiento ideal, y que le proceso transcurre sin variar presión ni temperatura.

$$\Delta G_{p,T} = \sum \Delta G_{\text{productos}} - \sum \Delta G_{\text{reactivos}}$$

Además,

$$\begin{aligned} \sum \Delta G_{\text{productos}} &= cG_c^0 + c \cdot RT \cdot \ln P_c + dG_d^0 + d \cdot RT \cdot \ln P_d \\ \sum \Delta G_{\text{reactivos}} &= aG_A^0 + a \cdot RT \cdot \ln P_A + bG_B^0 + b \cdot RT \cdot \ln P_B \end{aligned}$$

Es decir, que:

$$\Delta G_{p,T} = \Delta G^0 + RT \cdot \ln \frac{P_c^c \cdot P_d^d}{P_A^a \cdot P_B^b} = \Delta G^0 + RT \cdot \ln K_p$$

Como vemos, tendríamos una ecuación que relaciona la variación de la energía libre de Gibbs con la constante de equilibrio en función de las presiones parciales de la mezcla gaseosa. De forma similar, podríamos deducir la relación entre la variación de la energía libre de Gibbs y la constante de equilibrio en función de las concentraciones.

De forma que, a partir de datos termodinámicos, podemos calcular el valor de la constante de reacción. Tal y como ya comentamos anteriormente, la constante termodinámica no tiene unidades.

| 3.3. Constante de equilibrio, actividades y fugacidades

Estrictamente hablando, la constante de equilibrio, tanto en función de las concentraciones como de las presiones, solamente son válidas para disoluciones diluidas ideales o para gases ideales.

En realidad, como los sistemas químicos reaccionantes no están formados por sustancias que se comporten idealmente, la constante de equilibrio K_c no es absolutamente invariable, pues depende algo de las concentraciones de las sustancias que intervienen en la reacción, y para sistemas gaseosos, la constante K_p varía también, aunque muy poco, con la presión total ejercida sobre el sistema. Las concentraciones ideales que hacen realmente constante el valor de K_c reciben el nombre de actividades (A) y las presiones parciales ideales que mantienen invariable el valor de K_p se conocen como fugacidades (F).

Así pues, la forma más correcta de expresar las constantes de equilibrio sería en función de actividades y fugacidades. En disoluciones diluidas, las actividades y las concentraciones de las sustancias son prácticamente idénticas y por ello, el valor de K_c hallado en función de las concentraciones es casi invariable y únicamente en los equilibrios en los que intervienen iones es significativa la discrepancia entre ambas magnitudes y con ella, la variación de K_c con la concentración.

En el caso de los gases, la fugacidad es prácticamente igual a la presión pues sólo diverge apreciablemente de ella a elevadas presiones por lo cual, el valor de K_p es sensiblemente constante y únicamente a presiones altas puede observarse la variación de K_p con la presión.

3.4. Relación entre K_p y K_c

Cuando el equilibrio se produce en fase gaseosa, podemos expresar la constante de equilibrio en función de las concentraciones de reactivos y productos, o podemos expresar la constante de equilibrio en función de las presiones parciales de cada uno de ellos, de forma que:

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

Tomando el valor de $K_p = \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b}$ y aplicando a cada gas la ecuación de los gases ideales de forma que $P_i = \frac{n_i}{V} \cdot R \cdot T$, tendríamos que $K_p = K_c \cdot RT^{\Delta n}$, donde Δn es la variación del número de moles totales entre reactivos y productos.

Es interesante observar que para una reacción en fase gas en la que no cambie el número de moles los valores de ambas constantes coincidirán, ya que $\Delta n = 0$ y por tanto $K_c = K_p$.

Finalmente hemos de indicar que desde un punto de vista estricto las constantes de equilibrio antes definidas solamente son válidas para disoluciones diluidas o gases ideales. En sistemas químicos reales para que la constante de equilibrio sea realmente invariable ha de estar definida en función de otras magnitudes, como son las actividades en el caso de las disoluciones reales o las fugacidades, en el caso de sistemas gaseosos. Ambos conceptos, actividad y fugacidad, se relacionan matemáticamente con la concentración y la presión mediante una serie de coeficientes, cuyo valor tiende a 1 cuando el sistema se comporta de forma ideal.

En este apartado cabe señalar también que se podría calcular la constante de equilibrio en función de las fracciones molares, llamada K_x .

$$K_x = \frac{X_C^c \cdot X_D^d}{X_A^a \cdot X_B^b}$$

Siendo, por lo tanto, X_i la fracción molar de cada producto y/o reactivo en la disolución. Los valores de K_x y de K_p están relacionados, en este caso, a través de la ley de Dalton de las presiones parciales ($P_i = P_T \cdot X_i$). Substituyendo en la ecuación de K_p :

$$K_p = \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b} = \frac{(X_C P_T)^c \cdot (X_D P_T)^d}{(X_A P_T)^a \cdot (X_B P_T)^b} = \frac{X_C^c \cdot X_D^d}{X_A^a \cdot X_B^b} \cdot P_T^{\Delta n} = K_x \cdot P_T^{\Delta n}$$

$$K_p = K_x \cdot P_T^{\Delta n}$$

3.5. Grado de disociación

En las reacciones reversibles, o sistemas químicos en equilibrio, la conversión de reactivos en productos no se lleva a cabo completamente, sino que tan sólo ocurre en un cierto porcentaje. Teniendo como dato el valor de la constante de equilibrio para un proceso químico, podemos conocer (calcular) la fracción de reactivos que acaban en forma de productos. Así, para una reacción en fase gas dada: $A \leftrightarrow B + 2C$

	A	$\leftrightarrow$	B	+	2 C
Inicial	1		0		0
Reaccionan	x		x		2 x
Equilibrio	1-x		x		2 x

Podemos escribir la constante de equilibrio, para un volumen total de 1 litro, como

$$K_c = \frac{[B] \cdot [C]^2}{[A]} = \frac{x \cdot (2x)^2}{1-x}$$

Pero además, en alguna ocasión, podemos expresar la fracción de reactivos transformada a través de una nueva magnitud llamada grado de disociación, que se representa por la letra α , y que se expresa en tanto por ciento o en tanto por uno.

Así pues, el grado de disociación se calcula como $\alpha = \frac{\text{moléculas disociadas}}{\text{moléculas iniciales}}$

Podríamos solucionar este ejercicio directamente así.

	A	$\leftrightarrow$	B	+	2 C
Inicial	1		0		0
Reaccionan	α		α		2α
Equilibrio	$1-\alpha$		α		2α

Como vemos, al partir de un mol y de una especie con estequiometría relativa 1, no hay diferencia entre el grado de disociación y el número de moles disociados. Pero si el equilibrio fuese: $2A \leftrightarrow B + 2C$

	2 A	$\leftrightarrow$	B	+	2 C
Inicial	1		0		0
Reaccionan	2x		x		2x
Equilibrio	1-2x		x		2x

Podríamos calcular el grado de disociación según la ecuación:

$$\alpha = \frac{\text{moléculas disociadas}}{\text{moléculas iniciales}} = \frac{2x}{1}$$

También se podría escribir, directamente, como:

	2 A	$\leftrightarrow$	B	+	2 C
Inicial	1		0		0
Reaccionan	α		$\alpha/2$		α
Equilibrio	$1-\alpha$		$\alpha/2$		α

Y si en lugar de empezar en un mol, partiéramos de una concentración inicial n_i , tendríamos:

	2 A	$\leftrightarrow$	B	+	2 C
Inicial	n_i		0		0
Reaccionan	$n_i \cdot \alpha$		$n_i \cdot \alpha/2$		$n_i \cdot \alpha$
Equilibrio	$n_i (1-\alpha)$		$n_i \cdot \alpha/2$		$n_i \cdot \alpha$

Para finalizar el apartado correspondiente a las constantes de equilibrio, hemos de indicar que:

- Las constantes de equilibrio son independientes de las concentraciones (o presiones) iniciales, pero sí depende de la temperatura, como veremos en los próximos apartados.
- Las expresiones de las constantes de equilibrio dependen de la formulación concreta de una determinada reacción. Por ejemplo, si multiplicamos por dos una determinada ecuación química, su constante se elevará al cuadrado.
- Las constantes de las reacciones inversa y directa guardan la siguiente relación:

$$K_d = \frac{1}{K_i}$$

4. MODIFICACIONES EXTERNAS DE LOS EQUILIBRIOS.

4.1. Variación de la constante de equilibrio con la temperatura

Según se ha podido comprobar en apartados anteriores, la constante de equilibrio, cualquiera que sea el sistema considerado, se relaciona con la variación de la energía libre normal de la reacción mediante la ecuación:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K \quad \text{o bien} \quad \ln K = -\Delta G^0 / RT$$

Teniendo ΔG^0 y K diferentes definiciones según el sistema a que se refieran.

Por otra parte, sabemos que $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \cdot \Delta S^0$, así que podemos escribir:

$$\Delta H^0 - T \cdot \Delta S^0 = -RT \cdot \ln K$$

Escrito de otra forma: $\ln K = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT}$

Para dos temperaturas dadas, tendremos que $\ln K_1 = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT_1}$ y $\ln K_2 = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT_2}$

Si dividimos miembro a miembro, tendremos que: $\ln \frac{K_1}{K_2} = \frac{\Delta H^0}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$

Esta es la famosa ecuación de Van't Hoff que relaciona los valores de las constantes de equilibrio a varias temperaturas dadas. Hay que tener en cuenta, en este caso, que se considera que la variación de entalpía es constante en el intervalo de temperaturas seleccionado. Si no fuese constante, habría que resolver las ecuaciones termodinámicas para poder calcular el nuevo valor de las constantes a las temperaturas dadas.

4.2. Principio de Le Chatelier

Henry Le Chatelier, en el año 1884, estableció un principio experimental que permite predecir de forma cualitativa el sentido en el que se verá desplazado el equilibrio. El llamado **Principio de Le Chatelier** se enuncia diciendo que **un sistema en equilibrio, cuando se somete a una perturbación, responde de una forma que tiende a contrarrestar el efecto de la perturbación.**

Efectivamente, cuando en un sistema en equilibrio a presión constante se provoca un aumento de temperatura, el efecto que se produce contrarresta este aumento enfriando el sistema de manera que si la reacción es endotérmica el equilibrio se desplaza hacia los productos y si es exotérmica, hacia los reactivos.

Una interpretación similar puede hacerse en el caso de las variaciones isotérmicas de presión, con la variación de volumen, con la modificación de la concentración o al añadir un catalizador

- Si aumenta la **presión** de un sistema gaseoso en equilibrio, disminuye el volumen, entonces el sistema se desplaza hacia donde hay menor número de moles. Si la **presión** de un sistema gaseoso en equilibrio disminuye, el volumen aumenta, entonces el sistema se desplaza hacia donde hay mayor número de moles.
- Si disminuye el **volumen** de un sistema gaseoso en equilibrio, el sistema se desplaza hacia donde hay menor número de moles. Si aumenta el **volumen** de un sistema gaseoso en equilibrio, el sistema se desplaza hacia donde hay mayor número de moles.
- Cuando aumenta la **concentración** de una sustancia que se encuentra en un sistema en equilibrio, el sistema se desplazará de modo que utiliza parcialmente la sustancia que se adicionó. La disminución de la **concentración** de una sustancia que se encuentra en un sistema en equilibrio, ocasionará que el sistema se desplace en el sentido que le permita reemplazar parcialmente la sustancia que se removió.
- **Un catalizador** actúa sobre la rapidez con la que se alcanza el equilibrio, pero no modifica la composición de la mezcla, por lo tanto, no afecta el valor de la constante de equilibrio.

4.3. Análisis mediante cocientes de reacción

A una temperatura dada, el equilibrio sólo se alcanza para unos valores determinados de las concentraciones. Fuera de estos valores, el sistema no está en equilibrio, y evolucionará en el sentido que le permita alcanzar dicho equilibrio, hacia los reactivos o hacia los productos.

Este aspecto se resuelve definiendo una magnitud denominada cociente de reacción, Q , que tiene la misma expresión que la constante de equilibrio, pero donde las concentraciones no son las de equilibrio. Para una reacción del tipo $aA + bB + \dots \rightleftharpoons cC + dD + \dots$, Q_c será:

$$Q_c = \frac{[C]_{no\ eq}^c \cdot [D]_{no\ eq}^d}{[A]_{no\ eq}^a \cdot [B]_{no\ eq}^b}$$

Donde el subíndice "no eq" indica que no están en el equilibrio.

Si partimos de reactivos puros, al iniciarse la reacción no hay productos. Q vale cero, pues $[C] = [D] = 0$. A medida que transcurre la reacción, el valor de Q aumenta, hasta alcanzar el valor de la constante de equilibrio e igualarse a ella.

Si partimos de los productos, como $[A] = [B] = 0$, $Q = \infty$. Al irse formando los reactivos, el valor de Q irá disminuyendo, hasta que se iguale al de la constante de equilibrio.

Podemos resumir diciendo que:

Si $Q < K_c$, Q debe aumentar, para lo cual el equilibrio se desplazará hacia los productos.

Si $Q > K_c$, Q debe disminuir, por lo que el equilibrio se desplazará hacia el lado de los reactivos.

Si $Q = K_c$, el sistema está en equilibrio.

Partiendo de esta base podemos analizar cómo afectan al equilibrio cambios de diferentes variables tales como la concentración, la presión y el volumen, mediante ejemplos concretos.

Cambios en la concentración:

Por ejemplo, en la reacción siguiente: $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2 HI(g)$

Si aumentamos la concentración del producto HI provocaremos un aumento del cociente de reacción, pues aumentará el valor del numerador ya que:

$$Q_c = \frac{[HI]_{no\ equ}^2}{[H_2]_{no\ equ} [I_2]_{no\ equ}}$$

entonces se cumplirá que: $Q_c > K_c$

Y por tanto el sistema evolucionará hacia los reactivos, aumentando las concentraciones de H_2 y I_2 y, de forma que Q disminuya hasta igualarse al valor de K_c .

Lo contrario sucedería si aumentáramos la concentración de algún reactivo. Para que se cumpla lo anterior no debe variar el volumen total, pues ello implicaría la variación de las concentraciones de las otras sustancias.

Cambios en la presión al variar el volumen (o viceversa)

Por ejemplo, en la reacción:



Imaginemos que las sustancias están dentro de un cilindro acoplado a un émbolo móvil. Si aumentamos la presión provocando una disminución del volumen comprimiendo el gas, la presión aumenta. La expresión del Q_c será:

$$Q_c = \frac{[NO_2]_{no\ equ}^2}{[N_2O_4]_{no\ equ}} = \frac{\frac{n_{NO_2}^2}{V^2}}{\frac{n_{N_2O_4}}{V}} = \frac{n_{NO_2}^2}{n_{N_2O_4}} \cdot \frac{1}{V}$$

Si la presión aumenta V disminuye y por tanto Q se hará mayor que K_c . Para que el valor de Q disminuya igualándose a K_c ha de aumentar el número de moles de $[N_2O_4]$ con lo que el equilibrio se desplazará hacia la izquierda.

Si en una reacción no varía el número total de moles, es decir, si $n=0$ el equilibrio no se verá afectado por cambios de presión (variación del volumen), ya que el valor de V no aparecerá en la expresión final de Q_c .

Cambios en la presión sin variar el volumen

Sería el caso de adicionar a un recipiente de reacción con volumen fijo (paredes fijas) un gas no reactivo (inerte), manteniendo constante la temperatura.

En el caso de la reacción anterior, como Q_c depende del valor de V y éste no cambia aunque aumente la presión, Q_c se mantendrá invariable, y el equilibrio no se alterará.

Cambios en el volumen sin variar la presión

Sería por ejemplo el caso de la adición de un gas inerte en la mezcla reactiva anterior, pero situada dentro de un émbolo (pared móvil). Dicha adición provoca un aumento del volumen a presión constante (e igual a la presión externa), ya que el émbolo o asciende libremente. Según la expresión anteriormente deducida para Q , si V aumenta, Q disminuye. El equilibrio se desplazará hacia los productos para que Q aumente hasta igualarse con K_c .

5. EQUILIBRIOS HETEROGÉNEOS.

Hasta ahora se han considerado reacciones químicas que se producen en sistemas de una sola fase. Un equilibrio que se alcanza en esas condiciones recibe el nombre de equilibrio homogéneo. Sin embargo, muchas reacciones tienen lugar en sistemas que incluyen varias fases ocasionando así equilibrios que se denominan heterogéneos; un ejemplo de reacción de este tipo es aquella en la que participan gases y fases condensadas puras como es el caso de la reacción.



Aplicando la definición de constante de equilibrio, cabría esperar la siguiente expresión para K_c :

$$K_c = \frac{[\text{CO}_2]_{eq} \cdot [\text{CaO}]_{eq}}{[\text{CaCO}_3]_{eq}}$$

pero, experimentalmente, se observa que la concentración de CO_2 en el equilibrio es independiente de la cantidad de los sólidos presentes, mientras los haya. Esto es debido a que la concentración de un sólido puro, o de un líquido puro no depende de la cantidad de sustancia presente, y por tanto es constante. Por esta razón, las concentraciones de CaCO_3 y CaO son constantes. Reordenando la expresión de la constante de equilibrio, queda:

$$K_c = [\text{CO}_2]_{eq}$$

Donde $[\text{CaCO}_3]$ y $[\text{CaO}]$ quedan incluidas en el valor de la constante de equilibrio. Análogamente, K_p tomaría la forma $K_p = (P_{\text{CO}_2})_{eq}$

Generalizando lo anterior podemos establecer que en la expresión de la constante de equilibrios heterogéneos, no se incluyen ni los sólidos ni los líquidos puros.

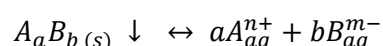
5.1. Solubilidad y producto de solubilidad

Las reacciones de precipitación son importantes en distintos ámbitos de la vida social y económica. En la preparación de muchos reactivos industriales, como el carbonato de sodio, o en la formación de estalactitas y estalagmitas, aparece una reacción química relacionada con la solubilidad: la precipitación.

Por otra parte, son muchas las reacciones de solubilidad que llevamos a cabo en nuestro día a día desde primera hora de la mañana, al pretender disolver una gran cantidad de Colacao en un vaso de leche.

En general, las reacciones de precipitación y la solubilidad son términos que, como se verá a continuación, se producen en equilibrios heterogéneos: existe una fase sólida y otra fase líquida (en disolución).

Para un compuesto de fórmula general A_aB_b , el equilibrio de solubilidad puede representarse así:



Donde la flecha indica la presencia de un precipitado. Al ser un equilibrio heterogéneo, su constante sólo dependerá de las concentraciones de los iones en disolución.

Según vimos anteriormente, se escribiría de la siguiente forma: $K_c = [A^{n+}]^a \cdot [B^{m-}]^b$

En este caso, como vemos, es una constante en función de las concentraciones de los iones, en la que no aparece, como ya vimos, el reactivo sólido. Pero ya no le llamaremos K_c , sino K_{ps} . Es la denominada constante del producto de solubilidad, y se escribe de la siguiente forma:

$$K_{ps} = [A^{n+}]^a \cdot [B^{m-}]^b$$

Como cualquier constante, K_{ps} sólo depende de la temperatura. Mediante el concepto de cociente de reacción podemos establecer en qué condiciones se dará el proceso de precipitación. Si $Q_C < K_{ps}$ no se formará precipitado y el equilibrio estará desplazado hacia la derecha; Si $Q_C > K_{ps}$ sí se formará precipitado y el equilibrio estará desplazado hacia la izquierda; Si $Q_C = K_{ps}$ el sistema estará en equilibrio.

Asimismo, la solubilidad s del compuesto A_aB_b será la máxima concentración de dicho compuesto presente en disolución. A la vista de la anterior expresión, podemos expresar las concentraciones en el equilibrio en función de la solubilidad:

	$A_aB_b(s) \downarrow$	$\leftrightarrow$	aA_{aq}^{n+}	+	bB_{aq}^{m-}
Inicial	C_0		0		0
Reaccionan	s		$a \cdot s$		$b \cdot s$
Equilibrio	$C_0 - s$		$a \cdot s$		$b \cdot s$

Sustituyendo en la expresión de la constante, nos queda:

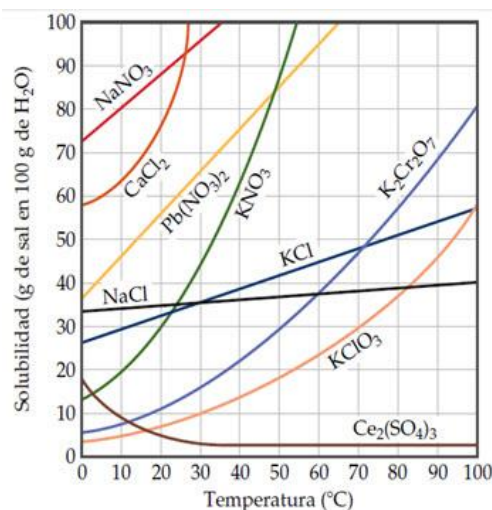
$$K_{ps} = [A^{n+}]^a \cdot [B^{m-}]^b = a^a s^a b^b s^b$$

Expresión que nos relaciona la constante de solubilidad con la solubilidad de la sustancia, y que será la base para la resolución de cualquier problema de solubilidades. Como puede apreciarse, una sustancia con una K_s muy pequeña tendrá una solubilidad muy baja.

5.2. Factores que influyen en los equilibrios de solubilidad

Los equilibrios de solubilidad son, como acabamos de ver, un caso concreto de equilibrios heterogéneos con especialmente importancia tanto a nivel industrial como social. Pueden ser tratados, por lo tanto, como equilibrios normales con alguna especificidad, como el hecho de que hay una fase sólida. Por tanto, los factores que afecta a todos los equilibrios, también afectan a equilibrios de solubilidad.

Por ejemplo, recordemos que la temperatura es un factor determinante en cualquier equilibrio (modifica los valores de la constante de equilibrio, y guardan relación con entre éstas y la temperatura a través de la Ecuación de Van't Hoff). Y, por supuesto, la temperatura afecta a la solubilidad de una sustancia. Veamos el siguiente gráfico de solubilidad de varias sustancias respecto a la temperatura:



Importante resaltar que la mayoría de sustancias aumentan la solubilidad con la temperatura, pero no siempre es así, como vemos con el $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$.

Pero vamos a describir aquí ejemplos de efectos que varían la solubilidad de las sustancias en disoluciones:

5.2.1. Efecto del ión común:

Consiste en adicionar a una disolución de un electrolito poco soluble en agua otro electrolito soluble que tenga un ión ya presente en la disolución, llamado ión común. Sería el caso por ejemplo de una disolución de AgCl a la que le añadimos NaCl. La presencia de los iones Cl⁻ procedentes de la disolución del electrolito soluble desplaza el equilibrio de solubilidad del AgCl hacia la formación del precipitado. Este proceso será interesante para recuperar iones costosos, como por ejemplo el Ag⁺. Como vemos, la solubilidad de un sólido es menor en una disolución de una sal que tenga un ión común con el sólido que en agua pura.

Para realizar cálculos, es importante que tengamos en cuenta que no hay variación de la temperatura, por lo tanto, el valor del producto de solubilidad (K_{ps}) es constante. Veamos:

Imaginemos que tenemos la solubilidad del PbI₂ en agua pura (a una temperatura dada), y que su valor es 0,7 g/L. Y queremos calcular el producto de solubilidad y la solubilidad del PbI₂ a esa temperatura en una disolución 0,1 M de KI. Masas atómicas: I = 127 uma; Pb = 207 uma.

	PbI _{2(s)} ↓	↔	Pb _{aq} ²⁺	+	2I _{aq} ⁻
Inicial	-				
Reaccionan	-		s		2s
Equilibrio	-		s		2s

El producto de solubilidad será $K_{ps} = [Pb^{2+}] \cdot [I^-]^2$, y además sabemos el valor de la solubilidad, aunque hay que sustituirla en unidades del Sistema Internacional: 1,51 · 10⁻³ mol/L. Así pues, $K_{ps} = 1,37 \cdot 10^{-8}$.

¿Qué sucede si ahora calculamos la solubilidad en una disolución de KI, y no en agua pura? El equilibrio será:

	PbI _{2(s)} ↓	↔	Pb _{aq} ²⁺	+	2I _{aq} ⁻
Inicial	-				0,1
Reaccionan	-		s		0,1-2s
Equilibrio	-		s		0,1-2s

Podemos considerar que $[I^-] = 0,1 - 2s$ es prácticamente igual a 0,1 M. Y ahora, la solubilidad se calcula como:

$K_{ps} = s \cdot (0,1)^2$. Por lo tanto, $s = 1,37 \cdot 10^{-6}$ mol/L. Claramente menor al valor de la misma en agua pura.

5.2.2. Efecto salino:

Al añadir una disolución saturada a otra disolución saturada en la que no existen iones comunes, aumenta la solubilidad de la sal, debido a que aumenta la fuerza iónica del medio (se modifican los factores de actividad, a través de la ecuación de Debye Hückel, que exceden del contenido de este tema). Es decir, las atracciones interiónicas se hacen más importantes y por eso aumenta la solubilidad de la sal.

5.2.3. Cambio de disolvente:

Es conocido que la solubilidad de una sal viene determinada por diversos factores, y uno de ellos es, precisamente, el disolvente elegido. Modificar el disolvente utilizado provocará una modificación de la solubilidad (y por lo tanto precipitará más o menos precipitado) según el disolvente utilizado.

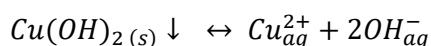
5.2.4. Precipitación fraccionada:

Es una técnica en la que dos o más iones en disolución, todos ellos capaces de precipitar con un reactivo común, se separan mediante reactivo: un ion precipita mientras que el otro o los otros, con propiedades semejantes, permanecen en disolución. La condición principal para una buena precipitación fraccionada es que haya una diferencia significativa en las solubilidades de la sustancia que se van a separar (normalmente una diferencia significativa en sus valores de Kps).

Es necesario agregar lentamente la adición de la disolución concentrada del reactivo precipitante a disolución donde debe producirse la precipitación. A partir de los productos de solubilidad es posible predecir cuál de los iones precipita primero y si esta precipitación es completa cuando empieza a precipitar el segundo ión. Dicho de otra forma, es posible deducir si pueden separarse cuantitativamente dos iones por precipitación fraccionada.

5.2.5. Disolución de precipitados:

Es el proceso contrario al efecto del ión común. Consiste en provocar el desplazamiento de un equilibrio de solubilidad hacia la derecha provocando una disminución en la concentración de uno de los dos iones (y con ello una disminución del Qc). Por ejemplo, en el caso del $\text{Cu}(\text{OH})_2$



Podemos eliminar los grupos OH^- mediante la formación de un ácido débil, el agua. Ello se consigue adicionando HCl , de forma que los iones H^+ reaccionan con los OH^- . Con ello se consigue la solubilización del precipitado.

5.2.6. Formación de complejos:

Otra forma de provocar el desplazamiento de un equilibrio de solubilidad hacia la derecha para disolver el precipitado sería mediante la formación de compuestos muy estables denominados complejos o compuestos de coordinación. Por ejemplo, podríamos disminuir la concentración de Cu^{2+} del ejemplo anterior adicionando NH_3 , que forma compuestos muy estables con el Cu.

| 6. BIBLIOGRAFÍA.

- **Sanz Pedrero, P.:** Fisicoquímica para Farmacia y Biología. Ed. Masson-Salvat Medicina. Barcelona, 1992