

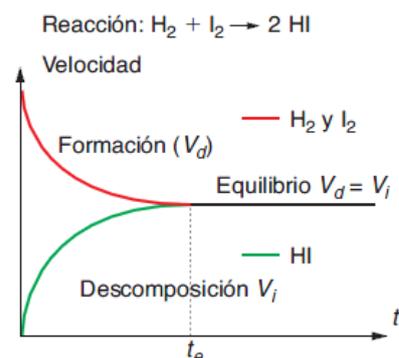
**TEMA 4: EQUILIBRIO QUÍMICO. EQUILIBRIOS HETEROGÉNEOS. SOLUBILIDAD.**

1	Introducción .....	115
2	Constante de equilibrio .....	116
2.1	Predicción del sentido de una reacción. Cociente de reacción .....	118
2.2	La constante de equilibrio en función de la presión .....	119
2.3	Propiedades de la constante de equilibrio .....	120
2.4	Características del equilibrio .....	121
3	Grado de disociación .....	121
4	Relación entre la $K_p$ y la temperatura .....	122
5	Factores que modifican el equilibrio. Principio de Le Chatelier .....	123
5.1	Efecto de la temperatura .....	123
5.2	Efecto de las concentraciones .....	124
5.3	Efecto de la presión y del volumen .....	124
5.4	Efecto de un catalizador .....	125
6	Equilibrios heterogéneos .....	125
6.1	Equilibrios heterogéneos sólido-líquido. Equilibrio disolución-precipitación .....	126
6.2	Revisión de conceptos .....	127
6.3	Factores de los que depende la solubilidad de los compuestos iónicos .....	128
6.4	Producto de solubilidad .....	130
6.5	Relación entre solubilidad y producto de solubilidad .....	131
7	Factores que afectan a la solubilidad de precipitados .....	132
	EJERCICIOS DE LA PAU CYL 2007-17 .....	133

**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.

La mayoría de las reacciones químicas (al menos en las que transcurren en un **recipiente cerrado**, si involucran a gases, o en disolución, de tal forma que los productos no escapen y estén en contacto con los reactivos) son **reversibles**, es decir, **pueden ocurrir en ambos sentidos, de reactivos a productos y viceversa** (se indican con el símbolo  $\leftrightarrow$ ). Existen muchas que, o bien por el tipo de reacción (combustión, por ejemplo), o porque los productos se escapan del matraz de reacción, no son reversibles. Al inicio de un proceso reversible, la reacción lleva a la formación de productos. Tan pronto como se forman algunas moléculas de producto, comienza el proceso inverso: estas moléculas reaccionan y vuelven a formar moléculas de reactivo. El equilibrio químico se alcanza cuando las



velocidades de las reacciones en un sentido y en otro se igualan, y las **concentraciones de los reactivos y productos permanecen constantes**. El equilibrio, a pesar de esta invariancia, es un proceso **dinámico**, ya que continuamente se producen, a igual velocidad, las dos reacciones, la directa y la inversa.

**Si lo miramos desde el punto de vista cinético**, cuando ambas **velocidades se igualan**, se considera que el sistema está en equilibrio. **Desde el punto de vista termodinámico**, recordaremos aquí que se alcanza el equilibrio cuando  $\Delta G = 0$ .

Un **equilibrio químico**<sup>1</sup> muy estudiado es el avance de esta reacción



ya que el  $\text{N}_2\text{O}_4$  es un gas incoloro, en tanto que el  $\text{NO}_2$  tiene un color marrón oscuro que a veces es visible en el aire contaminado. Si inyectamos  $\text{N}_2\text{O}_4$  en un matraz al vacío el color marrón que aparece de inmediato indica que se han formado moléculas de  $\text{NO}_2$ . El color se vuelve más intenso a medida que se disocia más  $\text{N}_2\text{O}_4$  hasta que se logra el equilibrio. Más allá de este punto no hay cambios evidentes de color porque las concentraciones de  $\text{N}_2\text{O}_4$  y  $\text{NO}_2$  permanecen constantes. También es posible alcanzar un estado de equilibrio partiendo de  $\text{NO}_2$  puro. En la medida que algunas moléculas de  $\text{NO}_2$  se combinan para formar  $\text{N}_2\text{O}_4$ , el color se desvanece. Otra forma de crear un estado de equilibrio es comenzar con una mezcla de  $\text{NO}_2$  y  $\text{N}_2\text{O}_4$  y seguir el curso de la reacción hasta que el color ya no cambie. Una representación de las concentraciones de ambas sustancias partiendo de cada una de las 3 situaciones puede verse en la Figura 1.

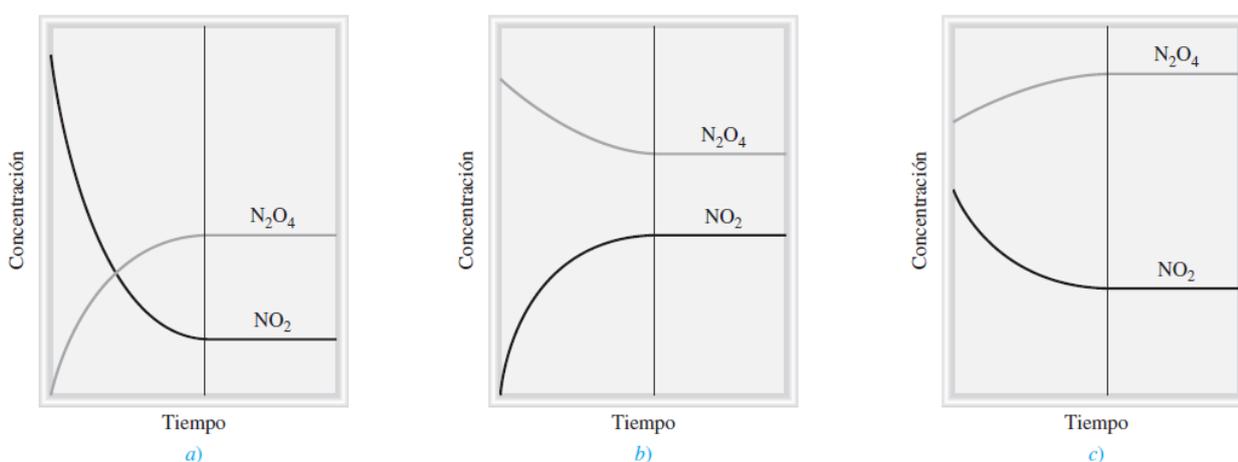


Figura 1: Variación de las concentraciones  $\text{N}_2\text{O}_4/\text{NO}_2$  dependiendo de las concentraciones iniciales.

## 2 Constante de equilibrio

Vamos a hacer un doble acercamiento al equilibrio: desde un punto de vista experimental y desde un punto de vista cinético.

<sup>1</sup> El equilibrio entre dos fases de la misma sustancia se denomina equilibrio físico porque los cambios que suceden son procesos físicos. La evaporación de agua en un recipiente cerrado a una temperatura determinada es un ejemplo de equilibrio físico. En este caso, el número de moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  que dejan la fase líquida y las que vuelven a ella es el mismo:  $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ . La existencia de esa fase gaseosa se puede medir cuantitativamente mediante la llamada presión de vapor.

Desde el punto de vista experimental, a continuación tenemos una tabla (Chang, Raymond. *Química*) para la reacción  $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \leftrightarrow 2\text{NO}_2(\text{g})$ , a 25°C, partiendo de distintas condiciones iniciales.

Vemos que el cociente entre la concentración de las especies, elevado a sus respectivos coeficientes estequiométricos, tiene un valor constante en el equilibrio, independientemente de las condiciones iniciales.

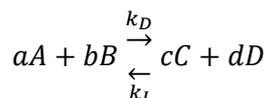
Concentraciones iniciales (M)		Concentraciones en el equilibrio (M)		Relación entre las concentraciones en equilibrio	
[NO <sub>2</sub> ]	[N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ]	[NO <sub>2</sub> ]	[N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ]	$\frac{[\text{NO}_2]}{[\text{N}_2\text{O}_4]}$	$\frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]}$
0,000	0,670	0,0547	0,643	0,0851	$4,65 \cdot 10^{-3}$
0,0500	0,446	0,0457	0,448	0,102	$4,66 \cdot 10^{-3}$
0,0300	0,500	0,0475	0,491	0,0967	$4,60 \cdot 10^{-3}$
0,0400	0,600	0,0523	0,594	0,0880	$4,60 \cdot 10^{-3}$
0,200	0,000	0,0204	0,0898	0,227	$4,63 \cdot 10^{-3}$

Es decir, cuando se alcanza el equilibrio, el cociente entre las

concentraciones de producto y reactivo, elevadas a sus coeficientes estequiométricos respectivos, permanece constante, independientemente de las condiciones iniciales:

$$\frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]} = 4,6 \cdot 10^{-3} \text{ a } 25^\circ\text{C}$$

Si nos acercamos al problema desde el punto de vista cinético llegaremos a la misma conclusión. En general, si tenemos un equilibrio de la forma:



La velocidad de la **reacción directa o hacia la derecha**, si es un proceso elemental (es decir, si la reacción transcurre tal y como está escrita, sin otro mecanismo de reacción oculto), será proporcional a las concentraciones (representadas por []) de los reactivos elevadas a sus respectivos coeficientes estequiométricos:

$$v_D = k_D[A]^a[B]^b$$

Mientras que para la reacción inversa vale:

$$v_I = k_I[C]^c[D]^d$$

Obsérvese que la velocidad de la reacción inversa es proporcional a la concentración de sus "reactivos", que son los productos de la reacción directa.

En el equilibrio, ambas velocidades serán iguales, cumpliéndose:

$$v_D = k_D[A][B] = v_I = k_I[C][D]$$

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

Esta constante, <sup>2</sup> $K_C$ , es la que se denomina **constante de equilibrio**.  $K_C$  es siempre constante, independientemente de las concentraciones de las sustancias reaccionantes en el equilibrio. Siempre es

<sup>2</sup> Aunque hemos hecho un acercamiento cinético al problema suponiendo que las reacciones eran elementales, se obtiene el mismo resultado con argumentos termodinámicos, sea o no elemental la reacción.

igual a  $k_b/k_f$ , el cociente de dos cantidades que en sí mismas son constantes a una temperatura dada. Como las constantes de velocidad dependen de la temperatura **se deduce que la constante de equilibrio debe variar también con la temperatura.**

La ecuación anterior es la expresión matemática de la **ley de acción de masas**, propuesta por los químicos noruegos Cato **Guldberg** y Peter **Waage** (a veces se la denomina ley de Guldberg y Waage) en 1864. Esta ley establece que: **“para una reacción reversible en equilibrio y a una temperatura constante, la relación entre las concentraciones de productos y reactivos en el equilibrio elevadas a sus respectivos coeficientes estequiométricos tiene un valor constante  $K_c$  (la constante de equilibrio)”**.

## 2.1 Predicción del sentido de una reacción. Cociente de reacción

Se define el **cociente de reacción,  $Q$** , de una reacción del tipo:  $a A + b B \leftrightarrow c C + d D$ , como

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

siendo [ ] las concentraciones de las sustancias que participan en la reacción en un instante dado. **Si el sistema está en equilibrio  $Q=K_c$ . Si lo anterior no ocurre indicará que el sistema no está en equilibrio (es decir, si  $Q \neq K_c$ ).** En este caso el valor de  $Q$  (en comparación con  $K_c$ ) nos indicará hacia donde evolucionará el sistema.

- Si  $Q < K_c$ , eso significa que las concentraciones del denominador (reactivos) son mayores de las del equilibrio o las del numerador (productos) menor que las del equilibrio. Sea como fuere, 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. Diremos que la **reacción se desplaza hacia la derecha**.
- Al contrario, cuando  $Q > K_c$ , habrá mayor concentración de producto que la del equilibrio o menor concentración de reactivo que la del equilibrio, por lo que la reacción predominante será la inversa, es decir, de derecha a izquierda, hasta alcanzar el equilibrio. Diremos que la **reacción se desplazará hacia la izquierda**.

**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.**

La manera habitual de calcular el valor de  $K_c$  para una reacción reversible y a una temperatura dada, es 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 podemos usarla para calcular las concentraciones en equilibrio a partir de unas condiciones iniciales y el valor de la constante de equilibrio. Generalmente son conocidas las concentraciones iniciales, y lo que queremos saber es la cantidad de cada reactivo y de cada producto cuando se alcance el equilibrio. Para nuestros cálculos podremos usar, como variables, el número de moles o la concentración (o las presiones parciales, como veremos luego), según nos resulte más sencillo según los datos de los que dispongamos. Veamos esto con un ejemplo:

EJEMPLO PAU CLM 09. En un recipiente de 2 litros se ponen inicialmente 0,7 mol de  $N_2O_4(g)$ . Este gas se calienta hasta 298 K y, transcurrido un cierto tiempo, en el recipiente hay 0,69 moles de  $N_2O_4(g)$  y 0,02 moles de  $NO_2(g)$ . El valor de la constante  $K_c$  para el equilibrio a 298 K:  $N_2O_4(g) \leftrightarrow 2 NO_2(g)$  es  $4,85 \cdot 10^{-3}$ .

- Indica razonadamente si la mezcla anterior se encuentra en equilibrio.
- Calcula el nº de moles y la concentración del  $NO_2(g)$  y del  $N_2O_4(g)$  en el equilibrio a 298 K.
- Calcula la presión total en el equilibrio a 298 K. Datos:  $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{l/k} \cdot \text{mol}$

**Solución:**

a) Calculamos  $Q = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]} = \frac{(\frac{0,02}{2})^2}{(\frac{0,69}{2})} = 2,899 \cdot 10^{-3}$ . Como  $Q$  es menor que  $K_c$ , no hemos llegado al equilibrio (por muy poco). El sistema se sigue desplazando hacia la derecha.

b) Vamos a plantearlo de 2 formas diferentes. **En primer lugar usaremos como variable el nº de moles**

Nº moles, n	$N_2O_4(g)$	$\leftrightarrow$	$2 NO_2(g)$
Iniciales	0,7		-
Gastado	x		-
Formados	-		2x
<b>Equilibrio=I-G+F</b>	<b>0,7-x</b>		<b>2x</b>

$$K_c = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]} = \frac{(\frac{2x}{2})^2}{(\frac{0,7-x}{2})} = \frac{2x^2}{0,7-x} = 4,85 \cdot 10^{-3} \quad \text{Operando nos}$$

queda la siguiente ecuación:

$$2x^2 + 4,85 \cdot 10^{-3}x - 3,395 \cdot 10^{-3} = 0, \text{ cuyas soluciones son:}$$

$x_1 = -0,042$  (imposible, no se puede perder  $NO_2$ , no habiendo al principio.  $x$  debe ser  $>0$ )

$x_2 = 0,0400$  moles. Esta es la solución correcta.  $[N_2O_4] = 0,66$  moles y  $[NO_2] = 0,08$  moles

**Podemos plantearlo también usando como variable la concentración.** Ahora la concentración inicial de  $N_2O_4$

Concentración [ ]	$N_2O_4(g)$	$\leftrightarrow$	$2 NO_2(g)$
Iniciales	0,35		-
Gastado	x'		-
Formados	-		2x'
<b>Equilibrio=I-G+F</b>	<b>0,35-x'</b>		<b>2x'</b>

será  $0,7/2 = 0,35$  moles/L, la concentración consumida será  $x/2$  y la formada de  $NO_2$   $2x/2$ . Si al cociente  $x/2$  le llamamos ahora  $x'$ , la concentración de  $NO_2$  sería  $2x'$  y la tabla nos quedaría así. **Como vemos la estequiometría ha servido igual para el nº de moles que para la concentración.** Si usamos  $x$  en vez de  $x'$ :

$$K_c = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]} = \frac{(2x)^2}{(0,35-x)} = \frac{4x^2}{0,35-x} = 4,85 \cdot 10^{-3}. \text{ Operando nos quedaría:}$$

$$4x^2 + 4,85 \cdot 10^{-3}x - 1,6975 \cdot 10^{-3} = 0, \text{ cuyas soluciones son:}$$

$x_1 = -0,021$  (imposible, no se puede perder  $NO_2$ , no habiendo al principio.  $x$  debe ser  $>0$ )

$x_2 = 0,020$  M. La solución correcta. Las concentraciones en el equilibrio son  $[N_2O_4] = 0,33$  M y  $[NO_2] = 0,04$  M, que coinciden con las cantidades en moles calculadas antes dividido entre 2, el volumen total.

c) Si hemos usado el primer procedimiento, número de moles, la presión total se puede calcular sumando todos los moles  $= 0,7 - x + 2x = 0,7 + x = 0,74$  y hallando la presión que generarían todos esos moles  $p = nRT/V = 0,74 \cdot 0,082 \cdot 298 / 2 = 9,04$  atm.

Si lo hemos hecho mediante concentraciones, hallaríamos la concentración total  $= 0,35 - x + 2x = 0,35 + x = 0,37$  M y usaríamos la expresión  $p = nRT/V = c_{total}RT = 9,04$  atm.



EJERCICIOS AL FINAL DEL TEMA (Apartado 7.1 de la página 133)

## 2.2 La constante de equilibrio en función de la presión

Sea el equilibrio:  $aA + bB \leftrightarrow cC + dD$ , donde todas las especies son gaseosas. Para ese equilibrio  $K_c$  valdrá:

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

Según la ecuación general de los gases perfectos, la presión parcial de un gas (la que ejercería si estuviese sólo en el recipiente) en la mezcla vale:

$$p_i = \frac{n_i}{V} RT = c_i RT$$

Siendo  $c_i$  la concentración del gas  $i$ , representada hasta ahora por  $[i]$ . Podemos definir una nueva constante de equilibrio basada en las presiones parciales. La llamaremos  $K_p$ .

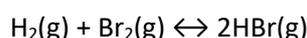
$$K_p = \frac{p_C^c p_D^d}{p_A^a p_B^b}$$

La relación entre esta nueva constante  $K_p$  y  $K_c$  se halla fácilmente, usando la ecuación anterior de las presiones parciales:

$$K_p = \frac{p_C^c p_D^d}{p_A^a p_B^b} = \frac{c_C^c c_D^d}{c_A^a c_B^b} (RT)^{c+d-a-b} = K_c RT^{\Delta n}$$

siendo  $\Delta n$ =moles de productos gaseosos-moles de reactivos gaseosos y  $R=0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

En general,  $K_p$  y  $K_c$  serán distintas (aunque para resolver los problemas de equilibrio podemos usar cualquiera de las 2, la que más nos convenga, según los datos disponibles, presiones o concentraciones), salvo cuando  $\Delta n=0$ , como en la mezcla en equilibrio de hidrógeno molecular, bromo molecular y bromuro de hidrógeno:



En este caso, la ecuación anterior se escribe como  $K_p = K_c(0,082\cdot T)^0 = K_c$

### SOLUCIÓN AL EJEMPLO MEDIANTE $K_p$

Para este ejemplo es el modo más enrevesado, pues no sabemos  $K_p$ , aunque tiene relación directa con  $K_c$  y podemos calcularla  $K_p=K_c(RT)^{\Delta n}=0,1185$ .

Si partimos de la tabla que expresa el equilibrio en función del nº de moles y multiplicamos todos sus términos por  $RT/V$  habremos convertido todas las magnitudes a presiones parciales. ( $p_i=n_iRT/V$ ). La presión inicial de  $\text{N}_2\text{O}_4$  sería  $p_0=0,7\cdot 0,082\cdot 298/2=8,5526 \text{ atm}$ . Si al producto  $xRT/V$  le llamamos ahora  $x'$ , el producto  $2xRT/V$  sería  $2x'$  y en el equilibrio la presión de  $\text{N}_2\text{O}_4$  sería  $(0,7-x)RT/V=0,7RT/V-xRT/V=p_0-x'$ . Si lo reflejamos en un cuadro tendremos (donde hemos eliminado la prima 'a la  $x$ , para simplificar. Ahora  $x$  es una presión)

presión	$\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$	$\leftrightarrow$	$2 \text{NO}_2(\text{g})$
Iniciales	8,5526		-
Gastado	$x$		-
Formados	-		$2x$
Equilibrio=I-G+F	$8,5526-x$		$2x$

$$K_p = \frac{p(\text{NO}_2)^2}{p(\text{N}_2\text{O}_4)} = \frac{(2x)^2}{(8,5526-x)^2} = \frac{4x^2}{8,5526-x^2} = 0,1185$$

Simplificando nos queda  $4x^2+0,1185x-1,0135=0$ , cuyas soluciones son:

$x_1=-0,51$  (imposible) y  $x_2=0,4888 \text{ atm}$ . Esta es la solución correcta.

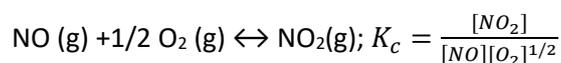
Las presiones parciales será  $p(\text{N}_2\text{O}_4)=8,0638 \text{ atm}$  y  $p(\text{NO}_2)=0,9776 \text{ atm}$ . La presión total se podría calcular sumando la presiones parciales en el equilibrio= $8,5526-x+2x=8,5526+x=8,5526+0,4888=9,04 \text{ atm}$

EJERCICIOS AL FINAL DEL TEMA (Apartado 7.2 de la página 133)

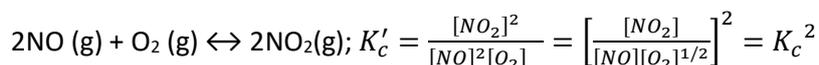


### 2.3 Propiedades de la constante de equilibrio

Una de las cosas más peculiares de la constante de equilibrio (de las 2,  $K_c$  o  $K_p$ ) es que su valor depende de cómo este escrita la ecuación química que representa la reacción. Pongamos un ejemplo:



Si multiplicamos por 2 a la reacción anterior (por ejemplo, para evitar el  $1/2$  del  $\text{O}_2$ )

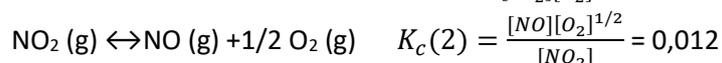
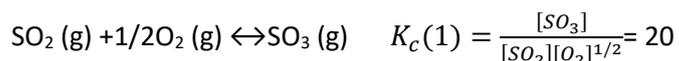


La ecuación de la constante de equilibrio, y por tanto, su valor, queda elevado al cuadrado. **Al multiplicar una reacción, se eleva al mismo factor la  $K_c$ .**

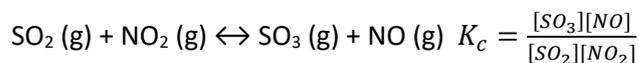
Podemos comprobar fácilmente que:

- Si invertimos la reacción (es decir, colocamos los productos como reactivos y éstos como productos), la  $K_c$  de esta reacción será la inversa de la de la reacción original.
- Si una reacción se puede expresar como la suma de dos o más reacciones, la constante de equilibrio para la reacción global estará dada por el producto de las constantes de equilibrio de

las reacciones individuales. Por ejemplo, si disponemos de las constante de equilibrio de estas 2 reacciones:



Podemos calcular en función de ellas la constante de equilibrio de la siguiente reacción, que es suma de las 2 anteriores:



Es muy fácil comprobar que la expresión de ésta última constante de equilibrio es el producto de las 2 reacciones anteriores, por lo que su valor será  $K_c = K_c(1) \cdot K_c(2) = 20 \cdot 0,012 = 0,24$

## 2.4 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 (**sistema cerrado**). Si la descomposición de carbonato cálcico,  $\text{CaCO}_3 (\text{s}) \leftrightarrow \text{CaO} (\text{s}) + \text{CO}_2 (\text{g})$ , la hiciéramos en un recipiente abierto nunca se alcanzaría el equilibrio, pues el  $\text{CO}_2 (\text{g})$  se escaparía.
3. El equilibrio es un estado **dinámico** en el que se producen continuas transformaciones, en ambos sentidos, a la misma velocidad, y por eso no varían sus propiedades macroscópicas. Así, si en el ejemplo de la descomposición del  $\text{CaCO}_3$ , sustituimos una pequeña parte del  $\text{CO}_2$ , por otra igual pero marcada con  $^{14}\text{C}$  (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  $450^\circ\text{C}$  la constante de equilibrio para la formación del HI es 57, sea cual fuere la concentración de las especies reaccionantes, y a  $425^\circ\text{C}$  vale 54,5. La variación de la  $K_c$  con la temperatura, la ecuación de Van't Hoff, la estudiaremos más adelante.
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.
6. Una última nota culta: habrás visto que en el valor de la constante de equilibrio no incluimos unidades. En termodinámica,  $K$  se define en términos de **actividades**<sup>3</sup> en vez de concentraciones. Para un sistema ideal, la actividad de una sustancia es la proporción de su concentración (o presión parcial) en relación con un valor estándar, el cual es 1 M (o 1 atm). Este procedimiento elimina todas las unidades pero no modifica la magnitud de la concentración o de la presión.



EJERCICIOS AL FINAL DEL TEMA (Apartado 7.3 de la página 134)

## 3 Grado de disociación

Una de las aplicaciones de la ley del equilibrio químico es el cálculo del rendimiento de una reacción química, es decir, el grado de conversión de reactivos a productos.

<sup>3</sup> [http://es.wikipedia.org/wiki/Constante\\_de\\_equilibrio](http://es.wikipedia.org/wiki/Constante_de_equilibrio) y [http://es.wikipedia.org/wiki/Actividad\\_qu%C3%ADmica](http://es.wikipedia.org/wiki/Actividad_qu%C3%ADmica)

De modo cualitativo se puede predecir que valores grandes de  $K_c$  implican un gran desplazamiento del equilibrio hacia los productos (mayor valor del cociente implica mayor valor del numerador y menor del denominador, productos y reactivos respectivamente) y valores bajos de  $K_c$  implican lo contrario, que el equilibrio se encuentra desplazado hacia los reactivos. Para poder establecer el grado de progreso de la reacción, la cantidad de reactivo que se ha transformado en producto en relación con la cantidad inicial de reactivos, se define 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.

$$\alpha = \frac{n^\circ \text{ de moles que se han disociado}}{n^\circ \text{ de moles iniciales}} = \frac{x \text{ (moles)}}{n_0} = \frac{x/V}{n_0/V} = \frac{x \text{ (Molar)}}{c_0} = \frac{x \cdot RT}{c_0 \cdot RT} = \frac{x \text{ (atm)}}{p_0}$$

En el ejemplo anterior, podríamos calcular  $\alpha$  en función del número de moles, la concentración o la presión y nos saldría lo mismo en los 3 casos.

$$\alpha = x(\text{moles})/n_0 = 0,0400/0,7 = \mathbf{0,057}; \alpha = x(\text{Molar})/c_0 = 0,020/0,35 = \mathbf{0,057}; \alpha = x(\text{presión})/p_0 = 0,4888/8,5526 = \mathbf{0,057}$$

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

	A	↔	2B	A	↔	B	+	C	2A	↔	B	+	C
<b>Ejemplo</b>	N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (g)	↔	2NO <sub>2</sub> (g)	PCl <sub>5</sub> (g)	↔	PCl <sub>3</sub> (g)	+	Cl <sub>2</sub> (g)	2HI(g)	↔	H <sub>2</sub> (g)	+	I <sub>2</sub> (g)
<b>I=Inicial</b>	c <sub>0</sub>		-	c <sub>0</sub>		-		-	c <sub>0</sub>		-		-
<b>G=Gastado</b>	x		-	x		-		-	x		-		-
<b>F=Formado</b>	-		2x	-		x		x	-		x/2		x/2
<b>Equilibrio=I+F-G</b>	c <sub>0</sub> -x		2x	c <sub>0</sub> -x		x		x	c <sub>0</sub> -x		x/2		x/2
	c <sub>0</sub> (1-α)		2c <sub>0</sub> α	c <sub>0</sub> (1-α)		c <sub>0</sub> α		c <sub>0</sub> α	c <sub>0</sub> (1-α)		c <sub>0</sub> α/2		c <sub>0</sub> α/2

En algunos textos se habla también del caso  $2A + B \leftrightarrow 2C$ , pero estrictamente hablando no se puede considerar una disociación, ya que no hay un único compuesto en el lado de los reactivos. Si se desea medir el avance de la reacción en este último caso se llama x a lo descompuesto de B ( $c_0(1-\alpha)$  en el equilibrio), para evitar las fracciones. Lo descompuesto de A será  $2x$  ( $c_0(1-2\alpha)$  en el equilibrio) y lo formado de C,  $2x$  ( $2c_0\alpha$  en el equilibrio).



EJERCICIOS AL FINAL DEL TEMA ( Apartado 7.4 de la página 135)

## 4 Relación entre la $K_p$ y la temperatura

Ya hemos insistido en que el valor de la constante de equilibrio sólo depende de la temperatura, no de las condiciones iniciales. La ecuación que nos indica como varía la  $K_p$  con la temperatura se conoce con el nombre de **ecuación de Van't Hoff** (fue propuesta por primera vez por el químico neerlandés Jacobus Henricus Van 't Hoff (1852-1911) en 1884) 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** y la **entalpia estándar de la reacción  $\Delta H^\circ$** .

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

Siendo  $K_{p1}$  y  $K_{p2}$  las constantes de equilibrio a las temperaturas absolutas  $T_1$  y  $T_2$ ,  $\Delta H^\circ$  la variación de entalpia estándar de la reacción y  $R$  la constante de los gases ( $8,31 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ ).

Podemos ver las predicciones de esta ecuación en cuanto al aumento o disminución de  $K_p$  con la temperatura (y por tanto del desplazamiento del equilibrio) teniendo en cuenta si la reacción es exo- o endotérmica:

- Si la reacción es endotérmica ( $\Delta H > 0$ ) cuando calentamos,  $T_2 > T_1$ ,  $1/T_2 < 1/T_1$  y su diferencia será negativa, que multiplicado por una fracción positiva nos dará negativo, es decir,  $K_{p1} < K_{p2}$ . En resumen, cuando **calentamos en una reacción endotérmica aumenta la constante de equilibrio** y por tanto éste se desplaza hacia la formación de productos (hacia la derecha), hacia el lado donde se absorbe el calor que estamos aportando.
- Si la reacción es exotérmica ( $\Delta H < 0$ ) cuando calentamos,  $T_2 > T_1$ ,  $1/T_2 < 1/T_1$  y su diferencia será negativa, que multiplicado por una fracción negativa nos dará positivo, es decir,  $K_{p1} > K_{p2}$ . En resumen, cuando **calentamos en una reacción exotérmica disminuye la constante de equilibrio** y por tanto éste se desplaza hacia la formación de reactivos (hacia la izquierda), hacia el lado donde se absorbe el calor que estamos aportando (al ser exotérmica, en sentido inverso será endotérmica).

Luego estudiaremos una regla muy sencilla para recordar lo anterior, el principio de Le Chatelier.

-  1.- Sabiendo que la  $K_p$  a 25 °C para la formación del amoníaco vale  $6,8 \cdot 10^5$ , calcula el valor de la nueva constante de equilibrio para una temperatura de 450 °C sabiendo que  $\Delta H$  para ese proceso vale  $-92$  kJ. Dato:  $R = 8,31$  J/mol K. *ojo a los kJ y los J.*

**S:  $2,23 \cdot 10^{-4}$ . Ha disminuido enormemente**

## 5 Factores que modifican el equilibrio. Principio de Le Chatelier

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, enunciado por el químico francés Henri Louis Le Chatelier en 1888, 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.

Veremos cómo se aplica este principio a una reacción típica de ejemplo, la síntesis del amoníaco (denominada proceso de Haber-Bosch). Esta reacción, de enorme importancia industrial (es la fuente de nitrógeno de la industria), es un claro ejemplo del compromiso cinética-equilibrio. La reacción es:  $N_2(g) + 3 H_2(g) \leftrightarrow 2 NH_3(g)$ . El nitrógeno se obtiene por destilación fraccionada del aire líquido y el hidrógeno haciendo reaccionar metano (principal componente del gas natural) con vapor de agua, lo que produce  $CO_2$  e Hidrógeno ( $CH_4(g) + 2H_2O(g) \rightarrow CO_2(g) + 4H_2(g)$ ).

### 5.1 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.

Por ejemplo:  $N_2(g) + 3 H_2(g) \leftrightarrow 2 NH_3(g)$   $\Delta H = -46 \text{ kJ/mol}$ . Si T aumenta la reacción se desplazará en el sentido donde absorbe el aumento de temperatura, el sentido endotérmico, hacia la izquierda. El problema cinético del proceso Haber es que a baja temperatura la reacción es muy lenta. A 25º y presión atmosférica la constante de equilibrio  $K_p$  vale  $6,8 \cdot 10^5$  y favorece la producción de  $NH_3$ , pero la velocidad de reacción es casi nula. A 450ºC  $K_p$  vale  $7,8 \cdot 10^{-5}$ , pero esa temperatura es la empleada para hacerlo ya que la velocidad de reacción (usando como catalizadores<sup>4</sup> el  $K_2O$ ,  $Fe^{3+}$  y  $Al_2O_3$ ) es apreciable.

## 5.2 Efecto de las concentraciones

La variación de la concentración de cualquiera de las especies que intervienen en el equilibrio no afecta al valor de la constante de equilibrio, pero si hace que la situación de equilibrio se modifique. Así, volviendo al equilibrio anterior:

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

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. En el proceso Haber se enfrían los gases al final del proceso y el amoníaco se licua, reciclando el resto de gases para producir más amoníaco.

## 5.3 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 y hay variación en el número de moles ( $\Delta n_{\text{gaseosos}} \neq 0$ ).

Si aumenta p y se produce una disminución del volumen V total de la mezcla, el sistema se desplazará hacia donde exista menor número de moles gaseosos (según la estequiometría de la reacción) ya que, al haber menor nº de moléculas habrá menor nº de moles y menor presión. El sistema absorberá ese aumento de presión. Si disminuye la presión y aumenta el volumen del sistema, el equilibrio se desplazará intentando contrarrestar esa disminución, es decir, hacia el lado donde halla, según la estequiometría de la reacción, mayor nº de moléculas que contrarresten la disminución de  $p^5$ .

2. **(183-J15)** Se introducen 100 g de  $PCl_5$  en un recipiente cerrado de 5 L de capacidad en el que previamente se ha hecho el vacío. Cuando se calienta a 300 °C se establece el siguiente equilibrio:  $PCl_5(g) \leftrightarrow PCl_3(g) + Cl_2(g)$ . Calcule:
- Los valores de las constantes  $K_c$  y  $K_p$  si la presión total en el equilibrio es de 5 atmósferas. (1,5 puntos)
  - ¿Hacia dónde se desplazaría el equilibrio si aumentara la presión total por introducción de un gas inerte? (0,5 puntos)

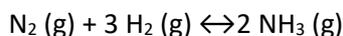
**S:  $K_p=0,059$  ;  $K_c=1,25 \cdot 10^{-3}$  ; No influye**

<sup>4</sup> [http://es.wikipedia.org/wiki/Proceso\\_de\\_Haber](http://es.wikipedia.org/wiki/Proceso_de_Haber)

<sup>5</sup> Si aumentamos la presión parcial de uno de los gases que interviene en la reacción será equivalente a aumentar la concentración de ese componente, como ya se ha visto. Cuando hablamos de "aumento de presión" en realidad nos referimos a "disminución de volumen". Podemos aumentar la presión de un sistema en equilibrio sin cambiar su volumen, ni la concentración de reactivos o productos, mediante la adición de un gas inerte a la mezcla, pero si T=cte y V=cte, no se modificarán las presiones parciales de dichos gases (aumenta la P total del sistema pero disminuyen las fracciones molares) y por lo tanto el cociente de reacción se mantendrá constante. Como consecuencia no se alterará el equilibrio. Ejemplo: Si tenemos un sistema formado por 1 atm de  $H_2$  y 2 atm de  $O_2$ ,  $p_{\text{total}}=3$ ,  $X(H_2)=1/3$  y  $X(O_2)=2/3$ . Si añado 2 atm de He, la  $p_{\text{total}}=5$  y las  $X(H_2)=1/5$  y  $X(O_2)=2/5$ , pero la  $p(H_2)=1$  atm y  $p(O_2)=2$  atm. Lo explica muy bien <https://goo.gl/qPeVX7>

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

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



Según el principio de Le Chatelier, al aumentar la presión total disminuye el volumen, y el equilibrio se desplazara 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. También podemos demostrar dicho desplazamiento escribiendo la expresión de  $K_c$ :

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

Como  $K_c$  solo depende de la temperatura, es evidente que al aumentar la presión disminuye el volumen y, por tanto, para que  $K_c$  permanezca constante debe aumentar en la misma proporción el término  $\frac{n_{\text{NH}_3}^2}{n_{\text{N}_2} n_{\text{H}_2}^3}$ , lo que se consigue incrementando el número de moles de  $\text{NH}_3$ , así disminuye el número de moles de  $\text{N}_2$  y de  $\text{H}_2$ . En el proceso Haber se emplean presiones de entre 150 y 300 atmósferas.

También podemos justificar el desplazamiento hacia la derecha al aumentar la presión total usando  $K_p$  y escribiendo ésta en función de la presión total y las fracciones molares (Ley de Dalton,  $p_i = p_{\text{Total}} \cdot X_i$ . En este caso:

$$K_p = \frac{p_{\text{NH}_3}^2}{p_{\text{N}_2} \cdot p_{\text{H}_2}^3} = \frac{X_{\text{NH}_3}^2 \cdot p_{\text{Total}}^2}{X_{\text{N}_2} \cdot p_{\text{Total}} \cdot X_{\text{H}_2}^3 \cdot p_{\text{Total}}^3} = \frac{X_{\text{NH}_3}^2}{X_{\text{N}_2} \cdot X_{\text{H}_2}^3} \cdot \frac{1}{p_{\text{Total}}^2}$$

En esta ecuación vemos que si aumenta la presión total, como  $K_p$  será constante, al disminuir el término  $\frac{1}{p_{\text{Total}}^2}$  el otro término del segundo miembro,  $\frac{X_{\text{NH}_3}^2}{X_{\text{N}_2} \cdot X_{\text{H}_2}^3}$ , debe aumentar, por lo que la reacción se desplazará hacia la derecha. El término  $\frac{X_{\text{NH}_3}^2}{X_{\text{N}_2} \cdot X_{\text{H}_2}^3}$  se denomina a veces  $K_x$ , pero debemos tener en cuenta que no es una verdadera constante de equilibrio. De hecho, acabamos de ver que cambia al cambiar la presión total, cosa que no les ocurre a las verdaderas constantes de equilibrio  $K_c$  o  $K_p$  (que sólo cambian con la temperatura).

#### 5.4 Efecto de un catalizador

Un catalizador acelera por igual las reacciones directa e inversa, por lo que hace que el equilibrio **se alcance antes**, pero no modifica ni la constante de equilibrio ni la composición del sistema en el equilibrio.



EJERCICIOS AL FINAL DEL TEXTO (Apartado 7.5 de la página 135)

## 6 Equilibrios heterogéneos

Todos los equilibrios vistos hasta ahora eran **equilibrios homogéneos**, es decir, equilibrios en los que todas las sustancias que participan en el mismo, reactivos y productos, están en la misma fase, en el mismo **estado de agregación**. En todas las reacciones anteriores tanto reactivos como productos eran gases y por tanto todos aparecían en las distintas constantes de equilibrio,  $K_c$  y  $K_p$ .

Ahora vamos a estudiar los **equilibrios heterogéneos**, que se producen cuando tenemos una reacción reversible en la que intervienen reactivos y productos en distintas fases, en distintos estados de agregación (sólido, líquido o gas). Por ejemplo, cuando el carbonato de calcio se calienta en un recipiente cerrado, se establece el siguiente equilibrio:



Los dos sólidos y el gas constituyen tres fases distintas. La constante de equilibrio se puede expresar como

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

(Usamos la prima en la constante de equilibrio,  $K_c'$  para distinguirla de la forma final de esa misma constante que se obtendrá más adelante). Sin embargo, la **"concentración" de un sólido o líquido puro**, como pueden ser el  $\text{CaCO}_3$  (s) o el  $\text{CaO}$  (s), al igual que su densidad, es una propiedad intensiva y no depende de la cantidad de sustancia presente. Por ejemplo, la "concentración molar" del carbonato de calcio  $\text{CaCO}_3$  sólido (densidad a  $25^\circ\text{C} = 2,711 \text{ g/cm}^3$  y masa molar,  $M_m$  de  $100,07 \text{ g/mol}$ . Datos de <https://goo.gl/yDrBK4>) es la misma, ya sea para 1 gramo o 1 tonelada del metal. La podemos hallar usando como únicos datos los anteriores:

$$[\text{CaCO}_3] = \frac{2,711 \text{ g}}{1 \text{ cm}^3} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{100,07 \text{ g}} \cdot \frac{1000 \text{ cm}^3}{1 \text{ L}} = 27,09 \frac{\text{mol}}{\text{L}} = 27,09 \text{ M}$$

Es importante que nos demos cuenta de que no hemos usado una cantidad concreta de  $\text{CaCO}_3$ , la concentración de esa sustancia pura sólida no va a cambiar aunque se vaya gastando o produciendo durante el equilibrio. Por esta razón, los términos  $[\text{CaCO}_3]$  y  $[\text{CaO}]$  son en sí mismos constantes y se pueden combinar con la constante de equilibrio. El  $\text{CO}_2$ , en cambio, ocupará siempre todo el volumen de recipiente y dependiendo del nº de moles que haya de él su concentración será mayor o menor, por lo que no será constante. En esta forma, la ecuación se simplifica así

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

**donde  $K_c$** , la "nueva" constante de equilibrio, queda expresada en términos de una sola concentración, la de  $\text{CO}_2$ . Observar que el valor de  $K_c$  no depende de la cantidad de  $\text{CaCO}_3$  y  $\text{CaO}$  presentes, **siempre y cuando algo de cada uno de éstos se encuentre en el equilibrio** (recipiente cerrado).

En general, en un equilibrio heterogéneo, **si un reactivo o producto es líquido o sólido puro**, lo podemos **omitir en la expresión de la constante de equilibrio** (ojo: si todos son líquidos, por ejemplo, ya no es heterogéneo).

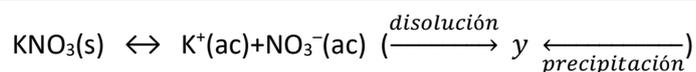
En este último caso en la  $K_p$  solo intervienen las especies en **estado gaseoso** y  $K_p = p(\text{CO}_2)$  y la relación  $K_c$  y  $K_p$  será, como siempre,  $K_c = K_p(\text{RT})^{-1}$  ( $\Delta n = \text{variación en el nº de moles gaseosos} = 1$  en este caso)



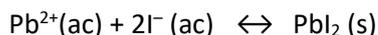
#### EJERCICIOS AL FINAL DEL TEXTO (Apartado 7.6 de la página 136)

### 6.1 Equilibrios heterogéneos sólido-líquido. Equilibrio disolución-precipitación.

A continuación vamos a estudiar un **equilibrio heterogéneo muy particular** que ocurre muchas veces en química cuando disolvemos una sustancia en un disolvente o se produce un precipitado al combinar 2 disoluciones. **Ambas reacciones, la disolución y la precipitación**, son procesos inversos el uno del otro. Así, cuando disolvemos  $\text{KNO}_3(\text{s})$  en el agua (mejor si es agua caliente, por lo que veremos ahora) la reacción es:



La contraria, la precipitación, la podemos encontrar si enfriamos la disolución anterior (el  $\text{KNO}_3$  varía su solubilidad de 140 g en cada 100 de agua a  $70^\circ\text{C}$  a unos 40 g/100 g de agua a unos  $40^\circ\text{C}$ ). Al enfriar la disolución baja la solubilidad y el sobrante precipita. (<http://goo.gl/ValUQ4>). Otra forma de conseguir una precipitación es si, por ejemplo, mezclamos dos disoluciones compuestas por nitrato de plomo y yoduro potásico. Ambas sales son muy solubles, pero al mezclarlas observamos un precipitado, de color amarillo intenso, de yoduro de plomo (II), muy insoluble en frío, que se produce al instante<sup>6</sup>



Podemos pensar que en ambos casos, disolución y precipitación, tenemos un equilibrio que consta de dos fases: una sólida y otra en disolución acuosa, que contiene hidratados los mismos iones que están presentes en la fase sólida. Son, por tanto, **equilibrios heterogéneos** en los que el sólido puro (sea sin disolver, sea un precipitado) no aparecerá en la expresión de la constante de equilibrio, como veremos luego.

## 6.2 Revisión de conceptos

Vamos a hacer una revisión de algunos conceptos que ya se han estudiado en cursos anteriores, pero que conviene tener muy en cuenta en el presente tema.

### Disolución, soluto y disolvente

**Una disolución es un sistema material que es una mezcla homogénea de 2 o más componentes.** Los componentes de la disolución que existen en menor proporción se denominan **solutos** y el que interviene en mayor proporción **disolvente**. En las disoluciones en las que está presente el agua se le suele asignar a ella el papel de disolvente, aunque no sea el mayoritario (la disolución comercial de ácido sulfúrico, de concentración 96% en masa, contiene 4 g de agua y 96 de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  por cada 100 g de disolución, que evidentemente será nuestro soluto, a pesar de ser el mayoritario)

### Disolución saturada, solubilidad

Al ir añadiendo un compuesto iónico a una cierta cantidad de agua se disuelve, pero llega un momento en el que el agua ya no puede seguir disolviendo más cantidad de soluto y todo lo que se agregue de soluto precipita en el fondo del vaso. Se dice que la disolución está **saturada**, pues no admite más cantidad de soluto.

Entre el sólido precipitado en el fondo del vaso y los iones presentes en la disolución se establece, como hemos visto, un equilibrio disolución-precipitación que, como tal, tiene un carácter dinámico.

### COMPUESTO IÓNICO (SÓLIDO) $\leftrightarrow$ IONES (DISOLUCIÓN ACUOSA)

<sup>6</sup> Esta práctica se hacía en el laboratorio de 4º. Si calentamos la disolución con el precipitado se disuelve gran parte de él y al enfriar lentamente se forma unos cristales amarillos de  $\text{PbI}_2$ , la denominada "lluvia de oro".

Se entiende por **solubilidad** la concentración de soluto presente en la disolución **saturada**. Es por tanto la máxima cantidad que puede existir de soluto disuelto en un volumen determinado de disolución, a una temperatura dada.

Por ejemplo, la sal, el NaCl (s) tiene una solubilidad en agua, a 0 °C, de 37,5 g por cada 100 mL de H<sub>2</sub>O. Con esa cantidad de sal haríamos una disolución saturada. Aunque en cursos anteriores hemos empleado frecuentemente esa medida para la solubilidad, gramos de soluto en 100 g de agua, en este curso emplearemos preferiblemente la **solubilidad molar, s**, que será el nº de moles de soluto disuelto en 1 L de disolución saturada de ese soluto, a una temperatura dada (la concentración de una disolución saturada, vamos).

### Compuestos iónicos solubles e insolubles:

**Todos los compuestos iónicos se disuelven en el agua**, pero no existen sustancias iónicas solubles en cualquier proporción, ya que en todos los casos llegará un momento en el que se alcanzará la saturación; tampoco existen sustancias iónicas que sean totalmente insolubles en agua, pues algo, aunque sea muy poco, se disolverá. No obstante, teniendo en cuenta lo anterior, se dice (de forma más o menos arbitraria) que son:

- Compuestos iónicos **solubles** aquellos que tienen una solubilidad  $s \geq 2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$  (0,02 M)
- Compuestos iónicos **poco solubles** los que tienen una solubilidad  $s$ , tal que  $10^{-5} \text{ M} \leq s \leq 2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$
- Compuestos iónicos **insolubles** los que tienen una solubilidad  $s \leq 10^{-5} \text{ M}$

La solubilidad de los compuestos en agua se puede resumir en la siguiente tabla (<http://goo.gl/VxeLI1>):

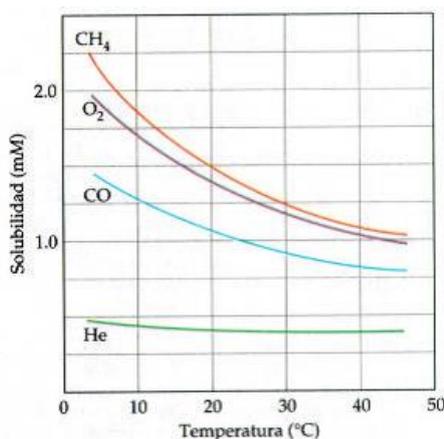
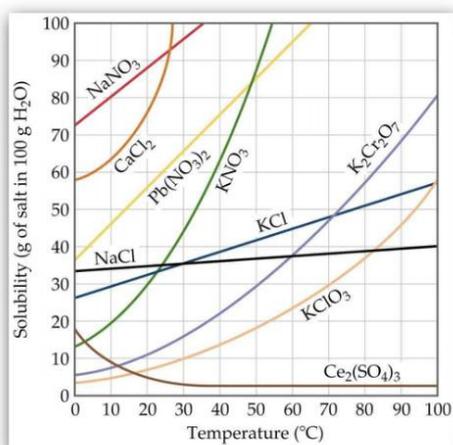
	REGLAS DE LA SOLUBILIDAD	EXCEPCIÓN
<b>SOLUBLES</b>	Los nitratos y acetatos son solubles	El acetato de plata es insoluble.
	Los compuestos de metales alcalinos son solubles y también los de amonio.	No hay.
	Yoduros, cloruros y bromuros son solubles	Los de Ag, Pb y Hg son insolubles.
	Los sulfatos son solubles	Los de Sr, Ba, Pb y Hg son insolubles y Ca y Ag poco solubles.
<b>INSOLUBLES</b>	Sulfitos $\text{SO}_3^{2-}$ y carbonatos $\text{CO}_3^{2-}$ son insolubles	Los alcalinos y los de amonio son solubles.
	Los sulfuros $\text{S}^{2-}$ son insolubles	Los alcalinos y los de amonio son solubles.
	Los fosfatos $\text{PO}_4^{3-}$ son insolubles	Los alcalinos y los de amonio son solubles.
	Los cromatos $\text{CrO}_4^{2-}$ son insolubles	Los alcalinos y los de Ca (poco), Sr y Ba.
	Los hidróxidos $\text{OH}^-$ y óxidos son insolubles	Los alcalinos y los de Ca, Sr y Ba.

### 6.3 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

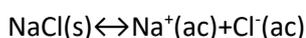
El aumento de temperatura proporciona una energía al cristal que favorece los procesos de vibraciones de sus iones, de manera que las fuerzas entre iones que mantienen a los átomos unidos están debilitadas, por lo que resulta más sencillo para el disolvente vencerlas. Aquí tienes una gráfica de como varia la solubilidad de varias sales en agua (suele aumentar con la temperatura= y varios gases en agua (suelen disminuir con t).



### Factor energético

Los compuestos iónicos se disuelven preferentemente en los disolventes muy polares (agua, amoníaco líquido, ácido sulfúrico), propiedad que en química se recuerda con la frase "**semejante disuelve a semejante**": sustancia polar o iónica con disolvente polar y sustancia apolar (como las orgánicas, en general) con disolventes apolares (el tetracloruro de carbono,  $\text{CCl}_4$ , es muy usado). Esto es así porque para disolver un compuesto es necesario que las fuerzas nuevas que aparecen entre él y el líquido disolvente deben ser al menos de la misma magnitud, del mismo tipo, que las que existen entre las partículas del sólido entre sí.

El proceso de disolución:



Supone la destrucción de la red cristalina y la recolocación de los iones rodeados de las moléculas de agua a su alrededor. Aunque ambos procesos ocurren simultáneamente los podemos dividir mentalmente en 2 procesos que ocurrirían consecutivamente:

- En primer lugar, se debe romper la red cristalina y separarse en los iones que constituyen el sólido iónico. Esta energía será justo **la contraria a la energía reticular**,  $-U$ , será un proceso fuertemente endotérmico (la formación del cristal,  $U$ , era exotérmico) y lo podríamos representar así:



- A continuación, esos iones (que estén en estado gaseoso no significa que estén "volando", sino que se han separado hasta una distancia a la que su interacción es nula, como en un gas) se ven rodeados por las moléculas de agua (lo que se indica con el **símbolo (ac)**), que se disponen a su alrededor con la polaridad adecuada, por lo que esas fuerzas de atracción eléctrica liberan energía, la llamada **entalpía de solvatación**,  $\Delta H_s$ . Este proceso sería:



La suma de los 2 procesos es la **entalpía de disolución**. Se define entalpía o **calor de disolución**,  $\Delta H_{\text{disolución}}$ , de una sustancia como la energía intercambiada cuando 1 mol de dicha sustancia se disuelve por completo en una cantidad suficiente de disolvente, de forma que por posterior dilución no se produzca ningún intercambio energético. Por ejemplo, para la disolución del LiCl:



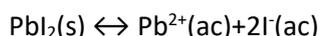
En este caso, el proceso de disolución es **exotérmico y por tanto favorable**. Pero, **en general**, la  $U$  es mayor, en valor absoluto, que la  $\Delta H_{\text{solvatación}}$  y el balance es positivo, **siendo la disolución un proceso endotérmico**, absorbiendo calor del medio. Es por ello que cuando aumentamos la temperatura de la disolución el equilibrio se desplaza hacia el lado donde absorbe calor, el proceso de disolución, favoreciendo el aumento de temperatura dicho proceso (lo más habitual). A pesar de ser en general un proceso endotérmico ocurre porque siempre aumenta su entropía, como veremos ahora.

### Factor entrópico

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.

### 6.4 Producto de solubilidad

Si recordamos la precipitación del  $\text{PbI}_2$  al mezclar las 2 disoluciones de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  y  $\text{KI}$ , para estudiar en qué condiciones se va a producir la misma podemos partir del equilibrio de disolución del propio  $\text{PbI}_2$ .



$$K_c' = \frac{[\text{Pb}^{2+}(\text{ac})][\text{I}^-(\text{ac})]^2}{[\text{PbI}_2(\text{s})]}$$

Como **la concentración de la sal sin disolver no cambia en el proceso de disolución**<sup>7</sup> decimos que:  $K_c'[\text{PbI}_2] = K_c$  y por tanto, la expresión anterior toma la siguiente forma:

$$K_c = [\text{Pb}^{2+}(\text{ac})][\text{I}^-(\text{ac})]^2$$

**A la constante  $K_c$  en este tipo de equilibrios de disolución/precipitación se la denomina producto de solubilidad de la sal y se la suele representar por  $K_{\text{PS}}$  o  $K_s$ .** Como decíamos es una constante de equilibrio

heterogéneo y por tanto no aparecen las sustancias puras sólidas o líquidas, sólo aparecen las concentraciones de los iones elevados a sus coeficientes estequiométricos.

Compuesto	$K_s$	Compuesto	$K_s$
$\text{AgI}$	$8,3 \cdot 10^{-17}$	$\text{BaSO}_4$	$1,1 \cdot 10^{-10}$
$\text{AgCl}$	$1,7 \cdot 10^{-10}$	$\text{BaCO}_3$	$1,6 \cdot 10^{-9}$
$\text{AgBr}$	$5,2 \cdot 10^{-13}$	$\text{BaF}_2$	$1,7 \cdot 10^{-6}$
$\text{Ag}_2\text{S}$	$5,5 \cdot 10^{-51}$	$\text{Al}(\text{OH})_3$	$2,0 \cdot 10^{-33}$
$\text{CaF}_2$	$3,4 \cdot 10^{-11}$	$\text{Cu}(\text{OH})_2$	$1,0 \cdot 10^{-19}$
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	$8,0 \cdot 10^{-6}$	$\text{CuS}$	$4,0 \cdot 10^{-38}$
$\text{CaSO}_4$	$2,5 \cdot 10^{-5}$	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	$1,1 \cdot 10^{-36}$
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	$1,3 \cdot 10^{-32}$	$\text{FeS}$	$1,0 \cdot 10^{-19}$
$\text{Mg}(\text{OH})_2$	$1,2 \cdot 10^{-11}$	$\text{Hg}_2\text{Cl}_2$	$2,0 \cdot 10^{-18}$
$\text{MgCO}_3$	$2,6 \cdot 10^{-5}$	$\text{HgS}$	$2,0 \cdot 10^{-52}$
$\text{Zn}(\text{OH})_3$	$1,8 \cdot 10^{-14}$	$\text{PbSO}_4$	$2,0 \cdot 10^{-8}$
$\text{ZnS}$	$4,0 \cdot 10^{-24}$	$\text{PbS}$	$1,0 \cdot 10^{-29}$
$\text{ZnCO}_3$	$2,0 \cdot 10^{-10}$	$\text{PbCl}_2$	$1,6 \cdot 10^{-5}$
$\text{Ag}_2\text{CrO}_4$	$1,0 \cdot 10^{-12}$	$\text{PbBr}_2$	$5,0 \cdot 10^{-6}$
$\text{BaCrO}_4$	$1,9 \cdot 10^{-12}$	$\text{Ni}(\text{OH})_2$	$1,0 \cdot 10^{-16}$
$\text{PbI}_2$	$1,0 \cdot 10^{-8}$	—	—

<sup>7</sup> Como ya vimos al tratar los equilibrio heterogéneos, y este es uno de ellos, la concentración del compuesto puro en estado sólido o líquido es constante, ya que su concentración será en todo momento:

$$\left[ \right] = \frac{n^{\circ} \text{ moles}}{\text{Volumen}} = \frac{n}{V} = \frac{\text{masa}}{\text{Masa molar} \cdot V} = \frac{m}{M_m \cdot V} = \frac{m}{M_m \cdot V} = \frac{1}{M_m} \cdot \frac{m}{V} = \frac{1}{M_m} \cdot d = \frac{d}{M_m}$$

Y como ni la densidad ni la masa molar de la sustancia cambia su concentración será constante. En el caso del  $\text{PbI}_2$  su  $M_m=461,01 \text{ g/mol}$  y la densidad  $6,16 \text{ g/cm}^3$  su concentración será  $0,013362 \text{ mol/cm}^3$  o  $13,36 \text{ mol/L}$ , sea cual sea la cantidad de  $\text{PbI}_2$  sin disolver o precipitar.

Como en cualquier equilibrio, podemos usar la variable Q (cociente de reacción) para poder predecir hacia donde se desplaza el equilibrio.  $Q = [\text{Pb}^{2+}(\text{ac})][\text{I}^{-}(\text{ac})]^2$

- Si  $Q = [\text{Pb}^{2+}(\text{ac})][\text{I}^{-}(\text{ac})]^2 < K_{ps}$  el equilibrio se desplazará hacia la **producción de más iones**, hacia la derecha, **hacia la disolución**, si ello es posible, si hay sal sin disolver. Si no la hay sin disolver, pues simplemente **no habremos alcanzado el equilibrio y será una disolución no saturada**.
- Si  $Q = [\text{Pb}^{2+}(\text{ac})][\text{I}^{-}(\text{ac})]^2 = K_{ps}$ . **Estamos en el equilibrio**. Tenemos una disolución **saturada** y no habrá cambios si no hay cambios en la temperatura.
- Si  $Q = [\text{Pb}^{2+}(\text{ac})][\text{I}^{-}(\text{ac})]^2 > K_{ps}$  el equilibrio se desplazará hacia la **desaparición de los iones**, hacia la izquierda, **hacia la precipitación** (sería, durante unos instantes, una disolución sobresaturada). En este caso se producirá precipitado de  $\text{PbI}_2$  hasta que se cumpla que  $Q = K_{ps} = [\text{Pb}^{2+}(\text{ac})][\text{I}^{-}(\text{ac})]^2$ .

Si el sólido que precipita/disuelve tuviera otra fórmula, el producto de solubilidad  $K_{ps}$  se expresaría, siguiendo la LAM del equilibrio, como, por ejemplo:  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4(\text{s}) \leftrightarrow 2\text{Ag} + \text{CrO}_4^{2-}$

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

## 6.5 Relación entre solubilidad y producto de solubilidad

Si añadimos una cantidad de una sal a nuestro disolvente de tal forma que la concentración inicial,  $c_0$ , sea mayor que su solubilidad ( $s$ ), parte de la sal, concretamente  $s$ , se disolverá, y el resto,  $c_0 - s$ , quedará sin disolver, en equilibrio. Podemos hacer nuestra característica tabla para estudiar el equilibrio:

[ ] moles/L (M)	$\text{AgI}(\text{sólido}) \leftrightarrow \text{Ag}^+(\text{ac}) + \text{I}^-(\text{ac})$		
Inicial	$c_0$	-	-
balance	$-s$	$+s$	$+s$
equilibrio	$c_0 - s$	$s$	$s$

Con la tabla anterior y recordando que el producto de solubilidad  $K_{ps}$  sólo aparecen las concentraciones de los iones disueltos, elevados a sus coeficientes estequiométricos, podemos escribir:

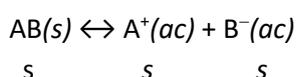
$$K_{ps} = [\text{Ag}^+(\text{ac})][\text{I}^-(\text{ac})] = s \cdot s = s^2. \text{ Para la sal AgI, la relación entre } K_{ps} \text{ y } s \text{ (molar) es } K_{ps} = s^2.$$

Vuelvo a recalcar que la solubilidad  $s$  de la expresión anterior es la **solubilidad molar**, que es la **solubilidad expresada en moles/L**. En ocasiones nos pedirán o dispondremos de la solubilidad en otras unidades muy habituales, como mg de soluto en 100 mL de disolución. Podremos convertir de una a otra con los factores adecuados, pero debemos recordar que en la expresión anterior y en todas las que siguen que relacionan  $K_{ps}$  con  $s$ , la  $s$  es solubilidad molar.

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

- **Sal de tipo AB (ej: AgI)**

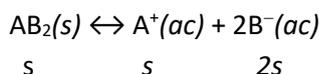
Ya lo hemos visto. En un electrolito de tipo AB el equilibrio de solubilidad viene determinado por:



La constante de equilibrio tiene la expresión:

$$K_{PS} = [A^+][B^-] = s \cdot s; s = \sqrt{K_{PS}}$$

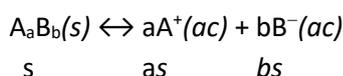
- **Sal de tipo AB<sub>2</sub> (ej: ZnCl<sub>2</sub>)**



La constante de equilibrio tiene la expresión:

$$K_{PS} = [A^+][B^-]^2 = s \cdot 4s^2 = 4s^3; s = \sqrt[3]{\frac{K_{PS}}{4}}$$

- **Sal de tipo general A<sub>a</sub>B<sub>b</sub> (ej: Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)**



$$K_{PS} = [A^+]^a [B^-]^b = (as)^a \cdot (bs)^b = a^a b^b s^{a+b}; s = \sqrt[a+b]{\frac{K_{PS}}{a^a b^b}}$$



EJERCICIOS AL FINAL DEL TEXTO (Apartado 7.7 de la página 137)

## 7 Factores que afectan a la solubilidad de precipitados.

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 varios efectos que nos van a ayudar en este cometido, de los que ahora estudiaremos sólo uno, **el efecto de ion común**.

La manera más sencilla de entender este efecto es, partiendo de la disolución que usábamos para establecer la relación entre el producto de solubilidad, K<sub>s</sub> y la solubilidad molar, s. Si suponemos que cuando añadimos el AgI al agua, ésta ya contiene, como concentración inicial c<sub>0</sub>' uno de los iones comunes a nuestra sal (supondremos Ag<sup>+</sup>, por ejemplo, procedente de haber disuelto en esa agua previamente AgNO<sub>3</sub>), entonces nuestros cálculos del equilibrio se ven modificados de la siguiente manera:

[ ] moles/L (M)	AgI (sólido)	↔	Ag <sup>+</sup> (ac)	+	I <sup>-</sup> (ac)
Inicial	c <sub>0</sub>		[Ag <sup>+</sup> ] <sub>0</sub>		-
gastado	s'		-		-
formado	-		s'		s'
equilibrio	c <sub>0</sub> -s'		[Ag <sup>+</sup> ] <sub>0</sub> +s'		s'

Ahora, el K<sub>s</sub> del AgI, que valdrá lo mismo, se expresará como:

$$K_s = ([Ag^+]_0 + s') \cdot s'$$

Como K<sub>s</sub> no cambia, es evidente que la solubilidad ahora, s, debe ser menor que si no hubiera ese ion común. Recordemos que si [Ag<sup>+</sup>]<sub>0</sub>=0 (agua pura, sin ion común), K<sub>s</sub>=s<sup>2</sup> y ahora hay un término, [Ag<sup>+</sup>]<sub>0</sub>>0, que hace que s'<s. La solubilidad disminuye por el hecho de que en la disolución haya un ion común. Este efecto es el que se conoce como **efecto de ion común**.

Podemos llegar a este mismo resultado, pero observándolo de manera distinta. Podemos suponer que tenemos disuelta la máxima cantidad de AgI posible, la solubilidad molar,  $s$ , y añadimos una cierta cantidad de  $\text{AgNO}_3$  que aumentará la concentración de  $\text{Ag}^+$ . Como hemos visto hasta ahora, la solubilidad de AgI disminuirá a un valor  $s' < s$ . ¿Qué podemos esperar? Que parte del AgI que se había disuelto previamente precipite ahora, al añadir el 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.

Podemos ver también el efecto del ion común como una consecuencia del principio de Le Chatelier. Al añadir más producto, en este caso el ion común, el equilibrio se desplaza hacia los reactivos, hacia la precipitación. También es importante darse cuenta de que, cuando tenemos como ion común el catión plata  $[\text{Ag}^+]$ , por ejemplo, ya no coinciden  $[\text{Ag}^+]$  con la de  $[\text{Cl}^-]$  en el equilibrio, sino que  $[\text{Ag}^+] > [\text{Cl}^-]$ .

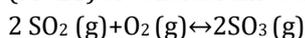


EJERCICIOS AL FINAL DEL TEMA (Apartado 7.8 de la página 139)

## EJERCICIOS DE LA PAU CYL 2007-17

### 7.1 Constante de equilibrio. Cociente de reacción:

3.- (MGE1) Si consideramos el equilibrio:



0,34 M 0,17 M 0,06 M (en el equilibrio). Halla  $K_c$

4.- (MGE4) Para la reacción:  $\text{A} + \text{B} \leftrightarrow \text{C} + \text{D}$ , 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?

**S:  $[\text{A}] = [\text{B}] = 0,025 \text{ M}$ ;  $[\text{C}] = [\text{D}] = 0,175 \text{ M}$ . Desplazado hacia la derecha ( $K_c \gg 1$ )**

5. (198-S15) Para la reacción:  $\text{N}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2(\text{g}) \leftrightarrow 2 \text{NH}_3(\text{g})$  a  $720^\circ\text{C}$  se encontró que las concentraciones en el equilibrio son:  $[\text{N}_2] = 0,683 \text{ M}$ ;  $[\text{H}_2] = 8,80 \text{ M}$  y  $[\text{NH}_3] = 1,05 \text{ M}$ . Si en esta situación se añade amoníaco hasta que su concentración sea 3,65 M:

a. Prediga teóricamente hacia dónde se desplaza la reacción para alcanzar de nuevo el equilibrio. (1,0 puntos)

b. Prediga cuantitativamente, mediante el cálculo del cociente de reacción y su comparación con la constante de equilibrio, hacia dónde se desplaza la reacción para alcanzar de nuevo el equilibrio. (1,0 puntos)

**S: a. Le Chatelier. b.  $K_c = 2,37 \cdot 10^{-3}$   $Q = 0,0286 > K_c$ . Se desplaza hacia la izquierda**

6. (77-JE10) En un recipiente de 1,41 litros de capacidad a la temperatura de 600 K, se introduce 1 gramo de cada una de las siguientes especies en estado gaseoso: CO,  $\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{H}_2$ . Calcule una vez alcanzado el equilibrio y para todas las especies presentes:

a) Los gramos presentes de cada uno de los componentes en la mezcla, al alcanzarse el equilibrio. (1,0 puntos).

b) La presión total del sistema. (0,5 puntos).

c) ¿Qué opinaría Lavoisier si hubiera tenido la ocasión de resolver este problema. (0,5 puntos).

**DATOS:**  $\text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \leftrightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$   $K_c = 23,2$ .

**S: a) CO = 0,3977 g; H<sub>2</sub>O = 0,6128 g; CO<sub>2</sub> = 0,9465 g; H<sub>2</sub> = 1,0430 g b)  $p_T = 20,63 \text{ atm}$ .**

### 7.2 Equilibrio con gases. $K_p$ . Relación con $K_c$ .

7. (128-J12) La constante de equilibrio  $K_p$  para la reacción  $\text{PCl}_5(\text{g}) \leftrightarrow \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$  es de 1,05 a la temperatura de  $250^\circ\text{C}$ . La reacción se inicia con una mezcla de  $\text{PCl}_5$ ,  $\text{PCl}_3$  y  $\text{Cl}_2$  cuyas presiones parciales son 0,177 atm, 0,223 atm y 0,111 atm respectivamente. Determine:

a) El valor de  $K_c$  a dicha temperatura. (0,5 puntos)

b) Las concentraciones de todas las especies presentes una vez alcanzado el equilibrio. (1,5 puntos)

**S:  $K_c = 0,0245$ ;  $[\text{PCl}_5] = 1,61 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ;  $[\text{PCl}_3] = 7,72 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ;  $[\text{Cl}_2] = 5,11 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ .**

8. (13-S07) El  $\text{SO}_3$  se obtiene por reacción de  $\text{SO}_2$  y  $\text{O}_2$ . Una mezcla de 0,80 moles de  $\text{SO}_2$  y 0,80 moles de  $\text{O}_2$ , se introducen en un recipiente vacío de 4 L a la temperatura de 727 °C. Una vez alcanzado el equilibrio un análisis de la mezcla indica que la concentración de  $\text{SO}_3$  es 0,17 M. Calcular  $K_c$  y  $K_p$  a la temperatura de 727 °C. (1,5 y 0,5 puntos)

**S: para la reacción  $2 \text{SO}_2 + \text{O}_2 \leftrightarrow 2 \text{SO}_3$   $K_c = 279,23$ ;  $K_p = 3,41$**

- 9.- (MGE8) La constante de equilibrio a una temperatura de 800 °C para la reacción:  
 $\text{CH}_4(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \leftrightarrow \text{CO}(\text{g}) + 3 \text{H}_2(\text{g})$  vale,  $K_c = 18$ . Calcula:

a) El valor de  $K_p$  para la misma reacción.

b) Si las presiones parciales del metano y del vapor de agua valen 15 atmósferas al comienzo del proceso, ¿cuáles serán las presiones parciales de todas las especies cuando se alcance el equilibrio?

**S:  $K_p = 1,4 \cdot 10^5$ ;  $p(\text{CH}_4) = p(\text{H}_2\text{O}) = 2 \text{ atm}$ ;  $p(\text{CO}) = 13 \text{ atm}$ ;  $p(\text{H}_2) = 39 \text{ atm}$**

- 10.- (MGA6) En un reactor de 2,5 litros se introducen 72 gramos de  $\text{SO}_3$ . Cuando se alcanza el equilibrio:  $\text{SO}_3(\text{g}) \leftrightarrow \text{SO}_2(\text{g}) + 1/2 \text{O}_2(\text{g})$ , y a 200 °C, se observa que la presión total del recipiente es de 18 atmósferas. Calcula  $K_c$  y  $K_p$  para el equilibrio anterior a 200 °C.

**S: 2,7 y 0,43**

### 7.3 Cálculos con las constantes de equilibrio.

11. (172-S14) En un matraz de 1 litro de capacidad se introducen 0,5 moles de HI y parte del mismo se descompone según la reacción:  $2\text{HI}(\text{g}) \leftrightarrow \text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g})$ . Si cuando se alcanza el equilibrio a una temperatura de 400 °C, el valor de  $K_c$  es  $1,56 \cdot 10^{-2}$ , calcule:

a. El valor de  $K_p$ . (0,5 puntos)

b. La concentración de cada especie en el equilibrio. (1,0 puntos)

c. La presión total en el equilibrio. (0,5 puntos)

**S: 0,4425, 0,0278 y 0,0278 respectivamente;  $K_p = K_c = 1,56 \cdot 10^{-2}$ ;  $p_{\text{total}} = 27,6 \text{ atm}$**

12. (48-J09) a. La reacción  $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \leftrightarrow 2 \text{NO}_2(\text{g})$  transcurre a 150 °C con una  $K_c = 3,20$ . ¿Cuál debe ser el volumen del reactor en la que se realiza la reacción para que estén en equilibrio 1 mol de  $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$  con 2 moles de  $\text{NO}_2(\text{g})$ ? (1,0 punto)

b. Responda, razonadamente, si la siguiente proposición es cierta o falsa: "Un cambio de presión en cualquier reacción química en equilibrio modifica siempre las concentraciones de los componentes" (1,0 punto)

**S: 1,25 L; Falsa**

13. (168-J14) Dentro de un recipiente de 10 litros de capacidad se hacen reaccionar 0,50 moles de  $\text{H}_2(\text{g})$  y 0,50 moles de  $\text{I}_2(\text{g})$  según la reacción  $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \leftrightarrow 2 \text{HI}(\text{g})$ . A 448 °C, la constante  $K_c$  del equilibrio es 50. Calcule:

a. El valor de  $K_p$  a esa temperatura. (0,6 puntos)

b. Los moles de yodo que quedan sin reaccionar cuando se ha alcanzado el equilibrio. (0,6 puntos)

c. Si partimos inicialmente de 0,25 moles de  $\text{H}_2(\text{g})$ , 0,25 moles de  $\text{I}_2(\text{g})$  y 4 moles de HI (g), ¿cuántos moles de yodo habrá ahora en el equilibrio a la misma temperatura? (0,8 puntos)

**S:  $K_p = K_c = 50$ ; moles de  $\text{I}_2 = 0,11$  moles;  $Q = 256 > K_c$ . Se desplaza hacia reactivos. Moles de  $\text{I}_2 = 0,5$  moles**

14. (225-J17) Para la reacción:  $\text{A}(\text{g}) \leftrightarrow \text{B}(\text{g}) + \text{C}(\text{g})$ ; cuando el sistema está en equilibrio a 200 °C, las concentraciones son:  $[\text{A}] = 0,3 \text{ M}$ ;  $[\text{B}] = [\text{C}] = 0,2 \text{ M}$ .

a. Si manteniendo la temperatura a 200 °C se aumenta repentinamente el volumen al doble; ¿cómo se restablece el equilibrio? (0,5 puntos)

b. Calcule las nuevas concentraciones de equilibrio para el apartado anterior. (1,5 puntos)

**S:  $K_c = 2/15$ ; al duplicar V,  $Q = 0,066$ , se desplaza hacia  $\rightarrow$ ;  $[\text{A}] = 0,122 \text{ M}$ ,  $[\text{B}] = [\text{C}] = 0,128 \text{ M}$**

- 15.- (MGE14) En un reactor de 1 L, a temperatura constante, se establece el equilibrio:  $\text{NO}_2 + \text{SO}_2 \leftrightarrow \text{NO} + \text{SO}_3$ . 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  $\text{NO}_2$ ?

**S: 40;  $[\text{NO}] = 4,214 \text{ M}$ ;  $[\text{NO}_2] = 0,386 \text{ M}$ ;  $[\text{SO}_3] = 1,414 \text{ M}$ ;  $[\text{SO}_2] = 0,386 \text{ M}$**

- 16.- (MGE15) En el sistema en equilibrio  $\text{CO (g)} + \text{Cl}_2 \text{(g)} \leftrightarrow \text{COCl}_2 \text{(g)}$ , 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:
- Se añade 1 mol/L de cloro.
  - Se duplica el volumen respecto del caso inicial.
  - Se duplica la presión respecto del caso inicial.
- S: a)  $[\text{CO}] = 1,58 \text{ M}$ ;  $[\text{Cl}_2] = 2,58 \text{ M}$ ;  $[\text{COCl}_2] = 20,42 \text{ M}$ ; b)  $[\text{CO}] = 1,39 \text{ M}$ ;  $[\text{Cl}_2] = 1,39 \text{ M}$  y  $[\text{COCl}_2] = 9,61 \text{ M}$ ; c)  $[\text{CO}] = [\text{Cl}_2] = 2,87 \text{ M}$  y  $[\text{COCl}_2] = 41,13 \text{ M}$**

#### 7.4 Constante de equilibrio: grado de disociación.

17. (63-J10) En un matraz de 4 litros se introducen 4 moles de  $\text{N}_2$  y 12 moles de  $\text{H}_2$ , calentándose la mezcla hasta  $371 \text{ }^\circ\text{C}$ . A esta temperatura se establece el equilibrio:  $\text{N}_2 \text{(g)} + 3 \text{H}_2 \text{(g)} \rightleftharpoons 2 \text{NH}_3 \text{(g)}$ . Si la reacción tiene lugar en un 60 %, calcule:
- La concentración de cada especie en el equilibrio. (0,6 puntos).
  - Las constantes  $K_c$  y  $K_p$  para ese equilibrio. (1,0 puntos).
  - ¿Cómo afecta al equilibrio un aumento de la presión? Justifique la respuesta. (0,4 puntos).
- S: a)  $[\text{N}_2] = 0,4 \text{ M}$ ;  $[\text{H}_2] = 1,2 \text{ M}$ ;  $[\text{NH}_3] = 1,2 \text{ M}$ ; b)  $K_c = 2,08$ ;  $K_p = 7,47 \cdot 10^{-4}$ ; c) Hacia la derecha**
- 18.- (MGE9) El equilibrio  $\text{PCl}_5 \text{(g)} \leftrightarrow \text{PCl}_3 \text{(g)} + \text{Cl}_2 \text{(g)}$ , se alcanza calentando 3 gramos de  $\text{PCl}_5$  hasta  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  en un recipiente de 0,5 litros, siendo la presión final de 2 atm. Calcula el grado de disociación del  $\text{PCl}_5$ .
- S:  $\alpha = 0,48$**
- 19.- (MGA7) 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 %.
- S:  $p_0 = 0,96 \text{ atm}$  y  $p_{\text{equilibrio}} = 1,2 \text{ atm}$**
- 20.- (MGE10) A  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  y 1 atm de presión, el amoníaco se encuentra disociado un 40 % en nitrógeno e hidrógeno gaseosos, según la reacción:  $2\text{NH}_3 \text{(g)} \leftrightarrow 3\text{H}_2 \text{(g)} + \text{N}_2 \text{(g)}$ . Calcula:
- La presión parcial de cada uno de los gases en el equilibrio.
  - El volumen de la mezcla si se parte de 170 gramos de amoníaco.
  - $K_p$ .
  - $K_c$ . Dato:  $R = 0,082 \text{ atm L/mol K}$
- S:  $0,43, 0,43$  y  $0,14 \text{ atm}$ ;  $777 \text{ L}$ ;  $K_p = 0,061$  y  $K_c = 2 \cdot 10^{-5}$**

#### 7.5 Principio de Le Chatelier:

- 21.- (MGA9) En un recipiente con volumen constante, se establece el equilibrio siguiente:  $\text{Sb}_2\text{O}_5 \text{(g)} \leftrightarrow \text{Sb}_2\text{O}_3 \text{(g)} + \text{O}_2 \text{(g)}$ ;  $\Delta H > 0$ . Explica razonadamente dos formas de aumentar la cantidad de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  y qué le sucede a la constante de equilibrio si se eleva la temperatura.
22. (222-J17) Razone el efecto que tendría sobre la siguiente reacción en equilibrio, cada uno de los cambios que se indican:  $\text{CO (g)} + 3 \text{H}_2 \text{(g)} \leftrightarrow \text{CH}_4 \text{(g)} + \text{H}_2\text{O (g)}$   $\Delta H^\circ = -115 \text{ kJ}$
- Disminución de la temperatura a presión constante. (0,5 puntos)
  - Aumento de la presión total a temperatura constante. (0,5 puntos)
  - Adición de hidrógeno. (0,5 puntos)
  - Eliminación parcial de vapor de agua. (0,5 puntos)
- S: Todas hacia la derecha**
23. (237-S17) En un cilindro metálico cerrado, se tiene el siguiente proceso químico en equilibrio:  $2 \text{A (g)} + \text{B (s)} \leftrightarrow 2 \text{C (s)} + 2 \text{D (g)}$   $\Delta H^\circ < 0 \text{ kJ/mol}$ . Justifique de un modo razonado el sentido hacia donde se desplazará el equilibrio si:
- Se duplica la presión en el sistema. (0,6 puntos)
  - Se reduce a la mitad la cantidad de las especies B y C. (0,7 puntos)
  - Se incrementa la temperatura. (0,7 puntos)
- S: a) no influye; b) no influye; c) hacia la izquierda**
24. (71-JE10) Responda razonadamente a las siguientes cuestiones:
- En la reacción exotérmica  $2 \text{A (g)} \leftrightarrow 2 \text{B (g)} + \text{C (g)}$ , indique cuatro formas de aumentar la concentración de C en el equilibrio. (1,2 puntos).
  - Indique los valores posibles de los números cuánticos n, l, m y s para un electrón situado en un orbital 4f. (0,8 puntos).

25. (58-S09) Para el equilibrio:  $2 \text{H}_2\text{S}(\text{g}) + 3 \text{O}_2(\text{g}) \leftrightarrow 2 \text{H}_2\text{O}(\text{g}) + 2 \text{SO}_2(\text{g})$   $\Delta H = -1036 \text{ kJ}$ . Predecir hacia donde se desplazará el equilibrio si:
- Aumentamos el volumen del recipiente a temperatura constante. (0,4 puntos)
  - Extraemos  $\text{SO}_2(\text{g})$ . (0,4 puntos)
  - Aumentamos la temperatura. (0,4 puntos)
  - Absorbemos el vapor de agua. (0,4 puntos)
  - Añadimos 10 moles de helio. (0,4 puntos)

**S: I; D; I; D; No se desplaza**

26. (130-J12) El tricloruro de fósforo reacciona con cloro para dar pentacloruro de fósforo según la siguiente reacción:  $\text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \leftrightarrow \text{PCl}_5(\text{g})$   $\Delta H^\circ = -88 \text{ kJ/mol}$ . Una vez alcanzado el equilibrio químico, explique cómo se modificará el mismo si:
- Se aumenta la temperatura. (0,5 puntos)
  - Se disminuye la presión total. (0,5 puntos)
  - Se añade gas cloro. (0,5 puntos)
  - Se introduce un catalizador adecuado. (0,5 puntos)
27. (137-S12) Para el proceso de equilibrio:  $2 \text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \leftrightarrow 2 \text{SO}_3(\text{g})$ ;  $\Delta H < 0$ ; explique razonadamente:
- ¿Hacia qué lado se desplazará el equilibrio cuando se aumente la temperatura? (0,5 puntos)
  - ¿Hacia qué lado se desplazará el equilibrio cuando se disminuya la presión total? (0,5 puntos)
  - ¿Cómo afectará a la cantidad de producto obtenido la presencia de un catalizador? (0,5 puntos)
  - ¿Cómo afectará a la cantidad de producto obtenido la adición de oxígeno? (0,5 puntos)
28. (157-S13) En un matraz vacío se introducen igual número de moles de  $\text{H}_2$  y  $\text{N}_2$ , que reaccionan según la ecuación:  $\text{N}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2(\text{g}) \leftrightarrow 2 \text{NH}_3(\text{g})$ . Justifique si, una vez alcanzado el equilibrio, las siguientes afirmaciones son verdaderas o falsas:
- Hay doble número de moles de amoníaco de los que había inicialmente de  $\text{N}_2$ . (0,7 puntos)
  - La presión parcial de nitrógeno será mayor que la presión parcial de hidrógeno. (0,7 puntos)
  - La presión total será igual a la presión de amoníaco elevada al cuadrado. (0,6 puntos)
29. (178-S14) Para el proceso  $\text{N}_2\text{O}(\text{g}) + 3/2 \text{O}_2(\text{g}) \leftrightarrow 2 \text{NO}_2(\text{g})$  a 298 K, calcule:
- La entalpía de reacción indicando si es un proceso exotérmico o endotérmico. (Hasta 0,5 puntos)
  - La variación de entropía y energía libre. Indique si se trata de un proceso espontáneo en estas condiciones, y en qué intervalo de temperaturas lo será (suponga que la entalpía y la entropía no varían con la temperatura). (1,0 puntos)
  - En qué sentido se desplazaría el equilibrio si:
    - Se aumentase la temperatura a presión constante.
    - Se disminuyese la presión total a temperatura constante. (0,5 puntos)
- Datos:  $\Delta H^\circ_f \text{N}_2\text{O} = 81,6 \text{ kJ/mol}$ ;  $\Delta H^\circ_f \text{NO}_2 = 33,2 \text{ kJ/mol}$

$$S^\circ \text{N}_2\text{O} = 220,1 \text{ J/mol} \cdot \text{K}; S^\circ \text{NO}_2 = 240,1 \text{ J/mol} \cdot \text{K}; S^\circ \text{O}_2 = 205,2 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$$

## 7.6 Equilibrios homogéneos y heterogéneos.

- 30.- (MGE7) Escribe la  $K_p$  para los equilibrios siguientes:
- $\text{C}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g}) + 2 \text{Cl}_2(\text{g}) \leftrightarrow 2 \text{COCl}_2(\text{g})$
  - $\text{CaCO}_3(\text{s}) \leftrightarrow \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$
- S:  $K_p = p(\text{COCl}_2)^2 / p(\text{CO}_2) \cdot p(\text{Cl}_2)^2$ ;  $K_p = p(\text{CO}_2)$**
- 31.- (CHE14.5) Escriba las expresiones de las constantes de equilibrio  $K_c$  y  $K_p$  que correspondan a cada uno de los siguientes sistemas heterogéneos:
- $(\text{NH}_4)_2\text{Se}(\text{s}) \leftrightarrow 2 \text{NH}_3(\text{g}) + \text{H}_2\text{Se}(\text{g})$
  - $\text{AgCl}(\text{s}) \leftrightarrow \text{Ag}^+(\text{ac}) + \text{Cl}^-(\text{ac})$
  - $\text{P}_4(\text{s}) + 6 \text{Cl}_2(\text{g}) \leftrightarrow 4 \text{PCl}_3(\text{l})$
- S:  $K_c = [\text{NH}_3]^2 [\text{H}_2\text{Se}]$ ;  $K_p = p^2(\text{NH}_3)p(\text{H}_2\text{Se})$ ;  $K_c = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$ ; no hay  $K_p$ ;  $K_c = 1/[\text{Cl}_2]^6$ ;  $K_p = 1/p(\text{Cl}_2)^6$**
- 32.- (CHE14.6) En el siguiente equilibrio heterogéneo:  $\text{CaCO}_3(\text{s}) \leftrightarrow \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$ . La presión de  $\text{CO}_2$  es de 0.236 atm a 800°C. Calcule: a)  $K_p$  y b)  $K_c$  para la reacción a esta temperatura.

$$S: K_p = 0,236; K_c = 2,68 \cdot 10^{-3}$$

33. (3-J07) En un cilindro metálico cerrado, se tiene el siguiente proceso químico en equilibrio:  
 $2 A (g) + B (s) \leftrightarrow 2 C (s) + 2 D (g)$   $\Delta H^0 < 0$  kJ/mol.  
 Justifique de un modo razonado el sentido hacia donde se desplazará el equilibrio si:  
 a) Se duplica la presión en el sistema. (0,6 puntos)  
 b) Se reduce a la mitad la concentración de los reactivos B y C. (0,7 puntos)  
 c) Se incrementa la temperatura. (0,7 puntos)  
**S: a) No se desplazará ( $\Delta n=0$ ); b) No se desplazará (sólidos); c) I**
34. (170-J14) La descomposición del hidrogenocarbonato sódico tiene lugar según la reacción:  
 $2 NaHCO_3 (s) \leftrightarrow Na_2CO_3 (s) + CO_2 (g) + H_2O (g)$ ;  $\Delta H^0 = 129$  kJ. Conteste razonadamente:  
 a. Si la presión no varía ¿favorece la descomposición un aumento de la temperatura? (0,5 puntos)  
 b. ¿Favorece la descomposición un aumento de la presión? (0,5 puntos)  
 c. ¿Favorece la descomposición la adición de más  $NaHCO_3$ ? (0,5 puntos)  
 d. ¿Favorece la descomposición la retirada de  $CO_2$  y  $H_2O$ ? (0,5 puntos)
35. (18-S07) El yodo sólido sublima por debajo de 114 °C. Un trozo de yodo sólido se encuentra en un recipiente cerrado en equilibrio con su vapor a una temperatura para la que su presión de vapor es de 30 mm Hg. De forma repentina y a temperatura constante, el volumen del recipiente se duplica:  
 a) Cuál es la presión en el interior del recipiente una vez producida la variación de volumen. (0,6 puntos)  
 b) Qué cambio ha de ocurrir para que se reestablezca el equilibrio. (0,7 puntos)  
 c) Si la temperatura permanece constante durante todo el proceso, cuál será la presión en el interior del recipiente una vez reestablecido el equilibrio. (0,7 puntos)  
**S: a)  $p/2=15$  mm Hg; b) sublimar más  $I_2$ ; c) 30 mm Hg**

### 7.7 Solubilidad. Producto de solubilidad:

- 36.- (MGA13) Escribe la expresión del producto de solubilidad,  $K_s$ , de las siguientes sales:  $PbI_2$ ;  $Ca_3(PO_4)_2$ ;  $Al(OH)_3$ ;  $Ag_2S$ .
- 37.- (MGA15) 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.
- 38.- (MGE16) 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  $NaCl$ .  
**S: como  $Q = 8,3 \cdot 10^{-4} > 1,7 \cdot 10^{-10}$  precipitará**
39. (233-S17) Sabiendo que la  $K_{ps}$  del cromato de plata ( $Ag_2CrO_4$ ) es  $1,1 \cdot 10^{-12}$  a 25 °C, calcule la cantidad máxima de dicha sal que se podría disolver en 250 mL de agua a dicha temperatura. Justifique cualquier suposición realizada. (2,0 puntos)  
**S: 5,39 mg de  $Ag_2CrO_4$ . Hemos supuesto que 250 mL agua dan lugar a 250 mL de disolución**
40. (62-J10) Responda razonadamente a las siguientes cuestiones:  
 a) Escriba la configuración electrónica de las siguientes especies; H, He<sup>+</sup>, Li<sup>2+</sup>, F, Na, Se, Cs y I. (0,8 puntos).  
 b) A 25 °C la solubilidad del bromuro de plata es  $5,74 \cdot 10^{-7}$  mol·L<sup>-1</sup>. Calcule el producto de solubilidad de dicha sal a esa temperatura. (1,2 puntos).  
**S:  $K_{ps} = 3,295 \cdot 10^{-13}$**
41. (173-S14) A 25 °C, el valor de la constante del producto de solubilidad del bromuro de plata es de  $7,7 \cdot 10^{-13}$ . a. Calcule la solubilidad del bromuro de plata en agua pura a esa temperatura, expresada en mg/L. (1,0 puntos). b. Explique cómo afectaría a la solubilidad de la misma, la adición de bromuro de sodio sólido. (1,0 puntos)
42. (90-S10) A 10 mL de una disolución de sulfato de cromo(III),  $Cr_2(SO_4)_3$ , 0,3 M, se le añaden 50 mL de cloruro cálcico,  $CaCl_2$ , 0,1 M para formar un precipitado de sulfato cálcico,  $CaSO_4$ .  
 a. Escriba la reacción que tiene lugar. (0,4 puntos).  
 b. Calcule la cantidad en gramos de sulfato cálcico que se obtienen. (0,8 puntos).  
 c. Determine la concentración de los iones que permanecen disueltos, suponiendo que los volúmenes son aditivos, después de tener lugar la reacción de precipitación. (0,8 puntos).  
**S: a)  $Cr_2(SO_4)_3 + 3CaCl_2 \rightarrow 3CaSO_4 + 2CrCl_3$ ; b) 0,68 g  $CaSO_4$ ; c)  $[Cr^{3+}] = 0,1$  M;  $[SO_4^{2-}] = 0,066$  M;  $[Cl^-] = 0,17$  M.**
43. (119-S11) La constante del producto de solubilidad del hidróxido de cobre (II) a 25 °C es  $2,1 \cdot 10^{-20}$ . Determine la solubilidad del compuesto en agua y exprese el resultado en g/L. (2,0 puntos)  
**S:  $s = 1,7 \cdot 10^{-5}$  g·L<sup>-1</sup>.**

44. (133-S12) Si a 25 °C el producto de solubilidad del ZnS es  $1,1 \cdot 10^{-21}$ , explique, razonando la respuesta, si las siguientes propuestas son verdaderas o falsas para una disolución acuosa de ZnS:
- En el equilibrio, la concentración del ión  $Zn^{2+}$  será igual que la del ión  $S^{2-}$  si no existe ninguna otra sal disuelta. (0,5 puntos)
  - El número de moles de ZnS que puede haber disueltos en un litro de agua será, como máximo,  $3,3 \cdot 10^{-11}$ . (0,5 puntos)
  - Si se adicionan iones  $Zn^{2+}$  a la disolución, aumentará la solubilidad del ZnS. (0,5 puntos)
  - Si se aumenta la temperatura se disolverá mayor cantidad de ZnS. (0,5 puntos)

**S: a) V; b) V; c) F; d) depende del signo de  $\Delta H_{\text{disolución}}$ , que suele ser  $>0$  (endotérmica)**

45. (160-S13) Conteste a las siguientes cuestiones:

- Calcule los gramos de sulfato de sodio,  $Na_2SO_4$ , que se necesitan para preparar 100 mL de una disolución 0,01 M. Indique el material que utilizaría y describa las operaciones a realizar en el laboratorio para preparar dicha disolución. (1,0 puntos)
- Justifique si se producirá precipitado cuando se mezclan 80 cm<sup>3</sup> de una disolución 0,01 M de sulfato de sodio,  $Na_2SO_4$ , con 120 cm<sup>3</sup> de otra disolución 0,02 M de nitrato de bario,  $Ba(NO_3)_2$ . Suponga que los volúmenes son aditivos. (1,0 puntos) Dato:  $K_{ps} BaSO_4 = 1,1 \cdot 10^{-10}$

**S: 0,142 g de  $Na_2SO_4$ ;  $[Ba^{2+}][SO_4^{2-}] = 4,8 \cdot 10^{-5} > K_{ps}$ . Precipitará**

Ahora vienen una sucesión de problemas que usan el concepto de pH que veremos en el próximo tema. Para realizarlos sólo debes saber, por ahora, que el pH se define como el menos logaritmo decimal de la concentración de  $H^+$ ,  $pH = -\log [H^+]$ , por lo que  $[H^+] = 10^{-pH}$ . También se define el pOH de la misma manera como  $pOH = -\log [OH^-]$ , por lo que  $[OH^-] = 10^{-pOH}$ . Ya veremos que  $[OH^-]$  y  $[H^+]$  en una disolución acuosa no son independientes, sino que su producto, a 25°C, es  $10^{-14}$ , o sea,  $[H^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14}$ . Si aplicamos logaritmos a esa expresión llegaremos a  $-\log [H^+] - \log [OH^-] = -14$ , o sea que  $pH + pOH = 14$ . **Con estas expresiones podremos calcular la concentración de esos 2 iones tan importantes en disoluciones acuosas.**

46. (76-JE10) El producto de solubilidad del hidróxido de hierro(II) es  $1,6 \cdot 10^{-14}$ . Calcule:
- La solubilidad molar del hidróxido de hierro(II) en agua. (1,0 puntos)
  - El pH de una disolución saturada de esta sal. (1,0 puntos)
- S: a)  $s = 1,59 \cdot 10^{-5}$ ; b)  $pH = 9,5$ .**
47. (82-S10) La solubilidad del  $Cr(OH)_3$  es 0,13 mg/100 mL:
- Determine la constante de solubilidad  $K_s$  del hidróxido de cromo. (1,0 puntos)
  - Se tiene una disolución de  $CrCl_3$  de concentración  $10^{-2}$  M y se añade NaOH sólido hasta que el pH es igual a 6,5. Calcule si precipitará  $Cr(OH)_3$  suponiendo que el volumen de la disolución permanece constante. (1,0 puntos)
- S: a)  $K_{ps} = 6,85 \cdot 10^{-19}$ ; b) No hay precipitado.**
48. (97-SE10) El producto de solubilidad del hidróxido de plomo,  $Pb(OH)_2$  es igual a  $2,5 \cdot 10^{-13}$ . Calcule:
- La solubilidad del hidróxido de plomo, expresada en g/L. (1,0 puntos)
  - El pH de la disolución saturada. (1,0 puntos)
- S: a)  $S = 9,57 \cdot 10^{-3} g \cdot L^{-1}$ ; b)  $pH = 9,6$ .**
49. (109-J11) Un residuo industrial que contiene una concentración de  $Cd^{2+}$  de 1,1 mg/L se vierte en un depósito, con objeto de eliminar parte del  $Cd^{2+}$  precipitándolo con un hidróxido, en forma de  $Cd(OH)_2$ . Calcule:
- El pH necesario para iniciar la precipitación. (1,2 puntos)
  - La concentración de  $Cd^{2+}$ , en mg/L, cuando el pH es igual a 12. (0,8 puntos)
- Datos:  $K_s Cd(OH)_2 = 1,2 \cdot 10^{-14}$
- S: a)  $pH \geq 9,544$ ; b)  $1,35 \cdot 10^{-7} mg \cdot L^{-1}$**
50. (127-J12) Para una disolución saturada de hidróxido de cinc, calcule:
- El pH de dicha disolución saturada. (1,0 puntos)
  - La solubilidad en g/L de dicho hidróxido. (1,0 puntos)
- Datos:  $K_s [Zn(OH)_2] = 1,8 \cdot 10^{-14}$
- S: a)  $pH = 9,52$ ; b)  $1,64 \cdot 10^{-3} g \cdot L^{-1}$**

51. (149-J13) La constante del producto de solubilidad del hidróxido de magnesio  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  es  $K_s = 1,5 \cdot 10^{-11}$ . Calcule:
- La solubilidad del hidróxido de magnesio. (0,8 puntos)
  - El pH de una disolución saturada de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . (0,6 puntos)
  - La concentración máxima de  $\text{Mg}^{2+}$  en una disolución de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , si el pH es igual a 9. (0,6 puntos)
- S: a)  $S = 1,55 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ ; b)  $\text{pH} = 9,5$ ; c)  $[\text{Mg}^{2+}] = 0,15 \text{ M}$ .**
52. (199-S15) La constante del producto de solubilidad del  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ , a 25 °C, tiene un valor de  $2,20 \cdot 10^{-20}$ .
- ¿Cuál es la solubilidad del  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  en agua, a 25 °C? (1,0 puntos)
  - ¿Cuál será la concentración máxima de  $\text{Cu}^{2+}(\text{ac})$  en la sangre si su pH es 7,4? (1,0 puntos)
- S:  $s = 1,765 \cdot 10^{-7} \text{ M}$ ;  $[\text{Cu}^{2+}] = 3,487 \cdot 10^{-7} \text{ M}$**

### 7.8 Factores que afectan a la solubilidad.

- 53.- (184-J15) A 25 °C, el producto de solubilidad del  $\text{PbI}_2$  es de  $1,4 \cdot 10^{-8}$ :
- Calcule la solubilidad de dicha sal y exprésela en mg/L. (1,0 puntos)
  - Calcule las concentraciones molares de los iones  $\text{I}^-$  y  $\text{Pb}^{2+}$  en una disolución saturada de  $\text{PbI}_2$ . (0,5 puntos)
  - Explique, cualitativamente, cómo afectaría a la solubilidad de dicha sal la adición de NaI. (0,5 puntos)
- S: 709 mg/L;  $[\text{Pb}^{2+}] = 1,52 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ;  $[\text{I}^-] = 3,04 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ; disminuirá la solubilidad (ion común)**
54. (209-J16) La constante del producto de solubilidad del AgBr es  $7,7 \cdot 10^{-13}$  a 25 °C. Calcule la solubilidad del AgBr, en g/L:
- En agua pura. (0,8 puntos)
  - En una disolución de bromuro sódico  $10^{-3} \text{ M}$ . (1,0 puntos)
  - Compare los valores obtenidos y justifique la diferencia encontrada. (0,2 puntos)
55. (220-S16) A 1 L de disolución de nitrato de plata ( $\text{AgNO}_3$ ) de concentración  $1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  se le añade, gota a gota, una disolución 0,001 M de cloruro de sodio. Cuando se han añadido 1,8 cm<sup>3</sup> de esta disolución, comienza a precipitar un compuesto. Considere que los volúmenes son aditivos.
- Escriba la reacción que tiene lugar y especifique el compuesto que ha precipitado. (0,8 puntos)
  - Calcule la constante del producto de solubilidad del compuesto que ha precipitado. (1,2 puntos)
- S:  $K_{ps} = 9,98 \cdot 10^{-10}$**

### 7.9 Resto de ejercicios de la PAU 2007-17

56. (102-J11) En un recipiente de 5 L, se produce la reacción  $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \leftrightarrow 2\text{HI}(\text{g})$ . A 397 °C se encuentran en equilibrio 0,02 moles de  $\text{H}_2$ , 0,02 moles de  $\text{I}_2$  y 0,16 moles de HI. Calcule y responda razonadamente:
- Las constantes de equilibrio  $K_c$  y  $K_p$ . (0,8 puntos)
  - La presión parcial de cada componente en el equilibrio. (0,4 puntos)
  - ¿Cómo evoluciona el equilibrio al aumentar la presión total del sistema, si mantenemos constante la temperatura? (0,4 puntos)
  - ¿Cómo evoluciona el sistema al añadir hidrógeno, suponiendo constante la temperatura? (0,4 puntos)
- S: a)  $K_c = K_p = 64$ ; b)  $p(\text{H}_2) = p(\text{I}_2) = 0,22 \text{ atm}$ ;  $p(\text{HI}) = 1,76 \text{ atm}$ .**
57. (148-J13) La constante de equilibrio,  $K_c$ , a 0 °C para la reacción  $\text{PCl}_5(\text{g}) \leftrightarrow \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$  es 0,015. En un recipiente cerrado de 10 L se introducen, a dicha temperatura, 5 moles de  $\text{PCl}_5$  y 1 mol de  $\text{PCl}_3$ . El sistema evoluciona hasta alcanzar el equilibrio a la misma temperatura. Calcule:
- Las concentraciones de cada especie en el equilibrio. (1,2 puntos)
  - El valor de  $K_p$ . (0,4 puntos)
  - La presión total en el equilibrio. (0,4 puntos)
- S: a)  $[\text{PCl}_5] = 0,45 \text{ M}$ ;  $[\text{PCl}_3] = 0,1465 \text{ M}$ ;  $[\text{Cl}_2] = 0,0465 \text{ M}$ ; b)  $K_p = 0,34$ ; c) 14,46 atm.**
- 58.- (CHE16.12) Calcule la solubilidad de cloruro de plata (en g/L) en una disolución de nitrato de plata  $6,5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ . DATO:  $K_{ps} = 1,7 \cdot 10^{-10}$
- S:  $s = 2,5 \times 10^{-8} \text{ M}$ ;  $s = 3,3 \cdot 10^{-6} \text{ g/L}$ , en agua pura es  $1,9 \cdot 10^{-3} \text{ g/L}$**